

Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones

“Técnicas neutrónicas para la ciencia argentina y latinoamericana”



Ministerio de Ciencia,
Tecnología e Innovación
Argentina



Comisión Nacional
de Energía Atómica

Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones
"Técnicas neutrónicas para la ciencia argentina y latinoamericana"

Casos Científicos presentados durante el
III Congreso Argentino de Técnicas Neutrónicas

Octubre, 2023

Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones : técnicas neutrónicas para la ciencia argentina y latinoamericana / Gabriela Aurelio ... [et al.] ; Contribuciones de Karina Alejandra Pierpauli ... [et al.] ; Compilación de Gabriela Aurelio ; Coordinación general de Gabriela Aurelio ; Editado por Gabriela Aurelio ; Ilustrado por Natalia Gorbarán ; Gabriela Aurelio ; Prefacio de Gabriela Aurelio. - 1a edición especial - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : Comisión Nacional de Energía Atómica - CNEA, 2023. Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online
Edición para COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
ISBN 978-987-1323-88-3

1. Técnicas de Laboratorio. 2. Centros de Investigación. 3. Proyectos de Investigación. I. Aurelio, Gabriela II. Pierpauli, Karina Alejandra, colab. III. Aurelio, Gabriela, comp. IV. Aurelio, Gabriela, coord. V. Aurelio, Gabriela, ed. VI. Gorbarán, Natalia, ilus. VII. Aurelio, Gabriela, ilus. VIII. Aurelio, Gabriela, pref.
CDD 530.02

Para solicitar copias contactar a lahn@cnea.gov.ar

Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones

"Técnicas neutrónicas para la ciencia argentina y latinoamericana"

Autores

Karina Pierpauli

Directora Ejecutiva

Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina.

Javier Santisteban

Director Científico

Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina.

Rolando Granada

Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina.

Javier Campo

Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón
Zaragoza, España.

Gabriel J. Cuello

Instituto Laue Langevin
Grenoble, Francia.

Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones

"Técnicas neutrónicas para la ciencia argentina y latinoamericana"

Edición General y Coordinación

Gabriela Aurelio

Responsable del Área de Vinculación Nacional e Internacional
Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones.
Comisión Nacional de Energía Atómica.
Argentina.

Asistencia en Edición

Astrid Bengtsson

Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones.
Comisión Nacional de Energía Atómica.
Argentina.

Maquetación y Diseño

Natalia Gorbarán

Instituto de Nanociencia y Nanotecnología
(CNEA/CONICET). Argentina.

Colaboración en Glosario

Javier H. Lohr

Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones,
Comisión Nacional de Energía Atómica.
Argentina.

Coordinación Técnica

Mariel A. López

Instituto de Investigaciones de la Facultad de Ciencias Sociales
CONICET/Universidad Católica Argentina,
Argentina.

Nadia Álvarez

Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones,
Comisión Nacional de Energía Atómica.
Argentina.

Elisa V. Pannunzio Miner

CICTerra CONICET/Universidad Nacional de Córdoba.
Argentina.

Loreto del Pilar Troncoso Aguilera

Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias de la Ingeniería. Chile.

Sergio Soria

Comisión Nacional de Energía Atómica.
Argentina.

Javier Ellena

Universidad de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos. Brasil.

Guillermo Copello

Universidad de Buenos Aires, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Departamento de Ciencias Químicas. Argentina.

Alejandro Wolosiuk

Instituto de Nanociencia y Nanotecnología
(CNEA/CONICET). Argentina.

César Sobrero

Universität Kassel
Kassel, Alemania/Universidad Nacional de Rosario. Argentina.

Leandro C. Gaetano

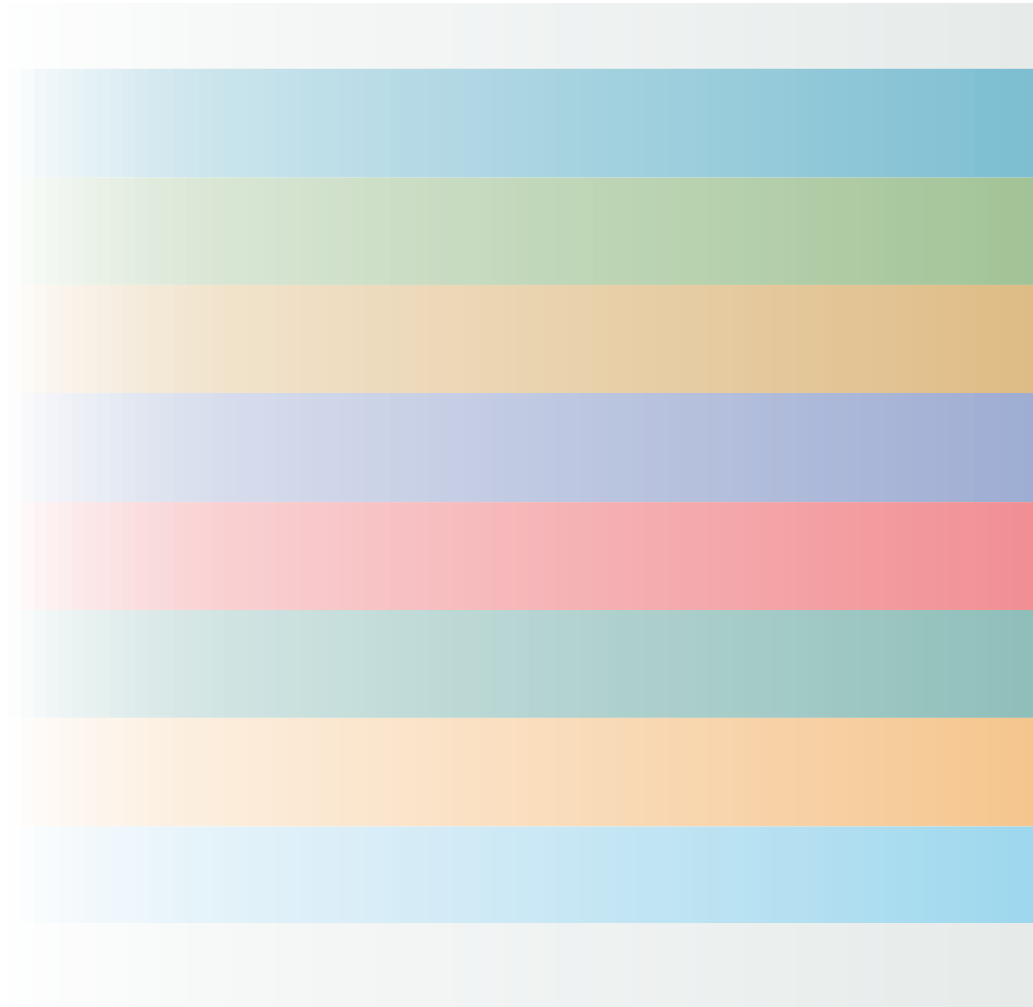
Instituto de Estudios Andinos "Don Pablo Groeber"
CONICET/Universidad de Buenos Aires.
Argentina.

Hernán Ritacco

Instituto de Física del Sur,
CONICET/Universidad Nacional del Sur.
Argentina.

Diego G. Franco

Comisión Nacional de Energía Atómica.
Argentina.



Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones

"Técnicas neutrónicas para la ciencia argentina y latinoamericana"

Índice

Prefacio

P. 11

1

El Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones

P. 13

2

Las técnicas neutrónicas: qué son y cuáles son las razones de su impacto en ciencia y tecnología

P. 21

3

Imágenes con neutrones

Casos Científicos para la técnica de imágenes con neutrones

P. 33

P. 39

4

Reflectometría de neutrones

Casos Científicos para la técnica de reflectometría de neutrones

P. 75

P. 83

5

Dispersión de neutrones a pequeño ángulo

Casos Científicos para la técnica de dispersión de neutrones a pequeño ángulo

P. 101

P. 109

6

Difracción de neutrones

Casos Científicos para la técnica de difracción de neutrones

P. 147

P. 155

7

Dispersión inelástica de neutrones

Casos Científicos para la técnica de dispersión inelástica y otras técnicas

P. 207

P. 213

8

Perspectivas de las técnicas neutrónicas en el mundo

P. 227

Listado de Contribuciones

P. 237

Glosario

P. 239



Prefacio

En el año 2017, la comunidad científica argentina fue convocada a participar del 1° Congreso Argentino de Técnicas Neutrónicas celebrado en la ciudad de Buenos Aires, y a presentar allí sus ideas preliminares para emplear haces de neutrones en sus líneas de investigación y desarrollo. Aquellas ideas fueron recogidas en una serie de documentos, llamados Casos Científicos, que constituyeron un luminoso faro para la toma de decisiones y la programación de actividades a lo largo de estos años.

En 2021 se repitió la convocatoria a presentar Casos Científicos con el fin de cuantificar el crecimiento de la comunidad interesada en el uso de técnicas neutrónicas y dimensionar el impacto de los diferentes programas implementados para la promoción, capacitación y entrenamiento de recursos humanos. La respuesta de la comunidad superó nuestras expectativas, con un amplio incremento en todos los aspectos, como se muestra en el infograma.

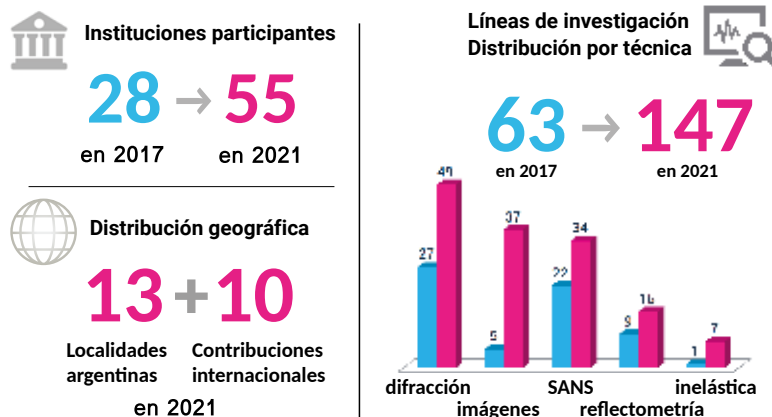
Para transformar estas contribuciones en el libro que a continuación presentamos, se contó con la valiosa colaboración de un grupo de coordinadores y coordinadoras especialistas en diferentes áreas del conocimiento. Este libro reúne los Casos Científicos para el uso de diversas técnicas neutrónicas en las líneas de investigación científica de Argentina y de la región iberoamericana. Representa así un variado catálogo de investigación y desarrollo actual en diversas áreas experimentales, planteando los principales desafíos que el sistema científico-tecnológico está abordando, en absoluta consonancia con las temáticas más activas a nivel internacional, en temas de salud, medioambiente, energía, preservación de patrimonio, y muchos otros.

El libro ofrece además un texto introductorio en idioma español a los fundamentos básicos de las técnicas neutrónicas, concebido como

material de apoyo para docentes y estudiantes de iberoamérica, y de referencia para investigadores e investigadoras de la región que deseen conocer los alcances de estas técnicas. Una breve introducción teórica para cada técnica es acompañada por sus Casos Científicos, ilustrando de ese modo las aplicaciones posibles con ejemplos cercanos y en vigencia.

El **Capítulo 1** y el **Capítulo 8**, nos hablan del pasado, el presente y el futuro de las técnicas neutrónicas en Argentina y en el mundo. Permiten vislumbrar el enorme desafío que tenemos por delante, pero también la oportunidad que se nos presenta para utilizar el conocimiento en beneficio de la sociedad.

LOS CASOS CIENTÍFICOS DEL LAHN EN NÚMEROS



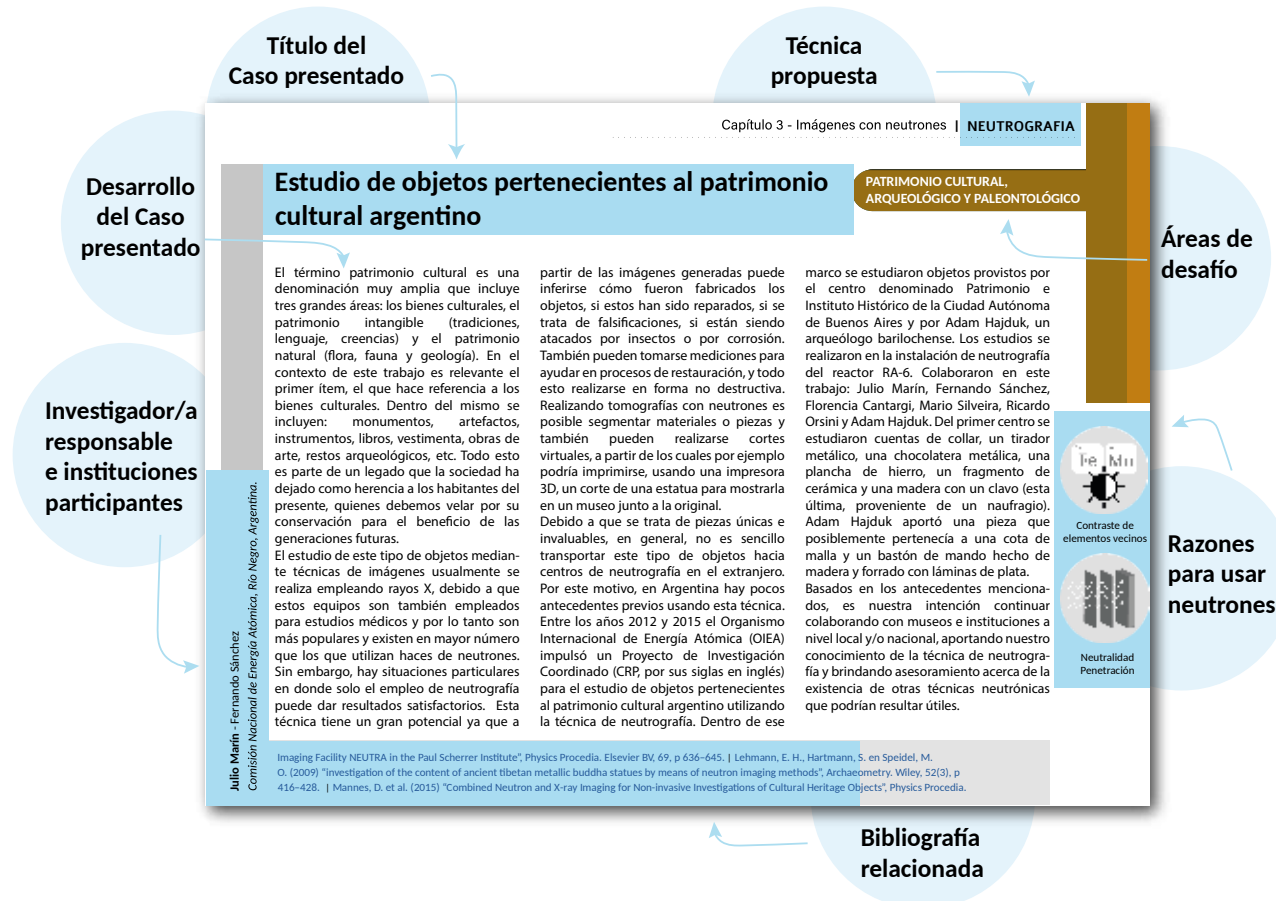
Infograma comparativo sobre los Casos Científicos presentados en el año 2017 y aquellos presentados en 2021.

Los Capítulos 3 al 7 están dedicados a las diferentes técnicas neutrónicas más frecuentemente empleadas. Cada uno de ellos cuenta con una introducción a la técnica y una propuesta de material de lectura adicional. Los términos marcados en color a lo largo del libro están definidos en el **Glosario** que acompaña el libro.

La concreción de este proyecto en la forma del libro que hoy llega a tus manos, ha sido posible gracias a los aportes y contribuciones de una gran cantidad de personas. A todas ellas, gracias por su trabajo comprometido y por su entusiasmo.

Gabriela Aurelio
 Editora General
 Bariloche, Julio 2023

Cada Caso Científico se presenta diagramado como se ilustra a continuación:

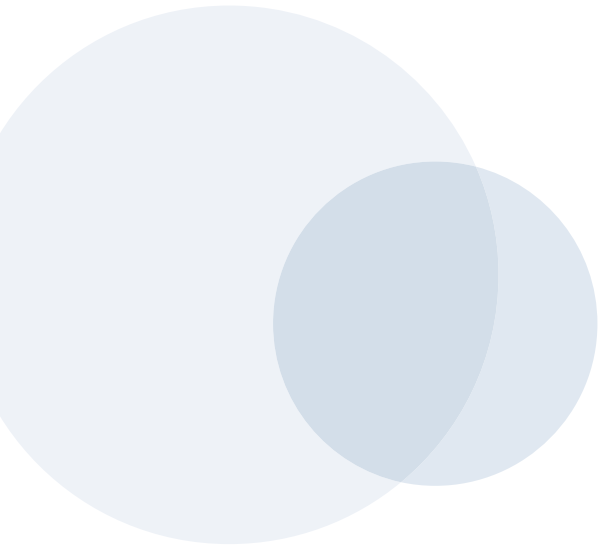




1

El Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones

KARINA PIERPAULI
JAVIER SANTISTEBAN



El Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones (LAHN) es un centro de investigación dedicado al desarrollo y aplicación de técnicas neutrónicas creado en 2015 en la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). El estudio de la interacción de los neutrones con la materia y sus aplicaciones constituye un área destacada dentro de la institución. Esto es el resultado de la convergencia de una serie de factores que ocurrieron a lo largo de más de siete décadas en el diseño, implementación y explotación de fuentes de neutrones con fines científico-tecnológicos, como el reactor RA-1 en el Centro Atómico Constituyentes (1958), el reactor RA-3 en el Centro Atómico Ezeiza (1967), el Acelerador Lineal (1970) y el reactor RA-6 (1982) en el Centro Atómico Bariloche.

Como producto de la fuerte sinergia entre la CNEA e INVAP¹, Argentina se ha consolidado como uno de los países capaces de desarrollar y exportar reactores de investigación. Siendo un primer hito relevante la venta del reactor llamado “Reactor RP0” a Perú en 1978, el camino se afianzó con el diseño, construcción, instalación y puesta en marcha del “Reactor OPAL” en Australia (2006). En el año 2010, en el marco del Plan Nuclear Argentino y a través de una iniciativa de la CNEA, se inicia el proyecto de diseñar, construir, operar y explotar un reactor de **clase mundial** en territorio nacional. El “Reactor Multipropósito RA-10” producirá por primera vez en Argentina haces de neutrones térmicos y fríos con flujos comparables a los mejores reactores de investigación del mundo que disponen de técnicas neutrónicas.

La experiencia y prestigio conseguidos por la CNEA en la utilización de fuentes de neutrones, la han convertido en un permanente semillero de profesionales altamente calificados que realizan



Estado de avance de la construcción del Complejo Científico-Tecnológico RA-10 en el predio del Centro Atómico Ezeiza a junio 2023. Fotografía cortesía del Proyecto RA-10, Comisión Nacional de Energía Atómica.

El Reactor RA-10 presenta oportunidades únicas en diversos campos de la tecnología: el reposicionamiento y la diversificación en la producción de **radioisótopos**, el desarrollo de combustibles para reactores nucleares de potencia como el CAREM, la posibilidad de convertir a Argentina en uno de los pocos países productores de silicio dopado por **transmutación neutrónica**, sólo por mencionar algunas de las nuevas capacidades que el reactor RA-10 permite incorporar.

¹ INVAP S. E. es una empresa argentina de alta tecnología dedicada al diseño, integración, y construcción de plantas, equipamientos y dispositivos en áreas de alta complejidad como energía nuclear, tecnología espacial, tecnología industrial y equipamiento médico y científico. La empresa es una Sociedad del Estado propiedad de la Provincia de Río Negro.

importantes contribuciones a nivel nacional e internacional. Algunos se desempeñan como **científicos y científicas de instrumento** en distintas instalaciones de neutrones operativas o en desarrollo, y gran parte de ellos nutre la comunidad de usuarios y usuarias de estas fuentes.

Acompañando el proceso de consolidación de las técnicas neutrónicas a nivel internacional, también investigadores e investigadoras de distintas disciplinas a lo largo y ancho de nuestro país, se han sumado a la comunidad de usuarios global. Esto les ha permitido realizar contribuciones científicas significativas en áreas como la **crystalografía**, la determinación de datos nucleares, el estudio de estructuras magnéticas, la investigación de la estructura de líquidos y amorfos, entre otras.

Ante la oportunidad de disponer de estas técnicas en el país, la comunidad regional de usuarios y usuarias de técnicas neutrónicas comenzó a organizarse, y en 2011 realizó un primer encuentro en el Centro Atómico Constituyentes, Buenos Aires, del cual participaron unas 40 personas. Allí se propuso que la meta del Reactor RA-10 de abordar un amplio rango de temas científico-tecnológicos a través del uso de técnicas neutrónicas avanzadas basadas en neutrones térmicos y fríos² fuera acompañada de la creación de un proyecto para el desarrollo de un laboratorio de haces de neutrones en el espíritu de los laboratorios nacionales abiertos y orientados a usuarias y usuarios.

La convicción de un grupo de investigadores e investigadoras acompañados por la fuerte decisión de las autoridades de la CNEA de implementar en Argentina la infraestructura necesaria para disponer de técnicas neutrónicas en el estado del arte se materializó en 2014 a partir de la creación del “Proyecto Laboratorio de Uso de los Haces

El laboratorio de haces de neutrones del LAHN operará como un laboratorio abierto a usuarias y usuarios, en personas de las diversas comunidades científicas, tendrán pleno acceso a las técnicas neutrónicas y servicios auxiliares ofrecidos, permitiendo realizar experimentos que por su naturaleza están fuera del alcance de laboratorios convencionales. De esta forma el LAHN posibilitará investigaciones de vanguardia que se benefician no solo de la fusión de varias técnicas, sino del intercambio de ideas provenientes de las diferentes disciplinas alrededor de una herramienta común. Estos experimentos serán aprobados mediante un sistema de propuestas con un mecanismo de evaluación por pares expertas y expertos en distintas área científicas.

de Neutrones del RA-10” mediante una Resolución de la Presidencia de CNEA, RP 331/14.

Los dos años siguientes incluyeron un arduo trabajo para transformar aquellas ideas preliminares en la formulación de un proyecto de inversión para disponer de los primeros instrumentos y la elaboración de un plan estratégico para el diseño, desarrollo e implementación de un centro de investigación especializado en técnicas neutrónicas de vanguardia puesto a disposición del sector académico, tecnológico e industrial argentino y latinoamericano.

De esta forma, en 2015 se incorporó el Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones dentro de la estructura orgánica de CNEA, como un Departamento, y comenzó a conformarse un equipo de trabajo comprometido en el logro de los cuatro objetivos que hoy conforman el plan estratégico:

²Resolución de Presidencia de la Comisión Nacional de Energía Atómica RP200/10 de fecha 03/06/2010.

- Consolidar una comunidad de usuarios y usuarias del sector científico-tecnológico e industrial nacional y regional.
- Implementar un Laboratorio Nacional.
- Formar los recursos humanos necesarios tanto para el desarrollo como para el funcionamiento del LAHN.
- Consolidar a la República Argentina como un referente en la región en esta área.

En el año 2016 se habían identificado sólo 60 investigadores e investigadoras con interés en el uso de técnicas neutrónicas en Argentina, por lo tanto se requería generar acciones para el crecimiento y consolidación de la futura comunidad de usuarios y usuarias del LAHN. Con este fin se inició un programa de difusión y promoción de las técnicas neutrónicas y sus aplicaciones, así como del estado de la implementación del Laboratorio. Este programa, aún vigente, incluye visitas a instituciones del sistema nacional de ciencia y tecnología, la participación en eventos científicos, la oferta permanente de seminarios científico-técnicos y la articulación con diversas instituciones y organismos públicos.

De manera complementaria, se diseñó e inició un programa de capacitaciones. En particular, se creó la Escuela ETNA (Escuela de Técnicas Neutrónicas Aplicadas) que se realiza anualmente desde 2016, contando hasta la fecha con la participación de más de 180 graduados y graduadas. Esta escuela es de carácter teórico-experimental, y persigue contribuir a la formación de la futura comunidad de usuarios y usuarias de técnicas neutrónicas a nivel nacional y regional, así como al plantel de investigación, desarrollo y operación de los instrumentos del LAHN. En paralelo y en colaboración con instituciones académicas como la Universidad Nacional de San Martín y la Universidad Nacional de Cuyo, y con el apoyo del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) se ofrecieron cursos de posgrado, dictados por profesionales nacionales e internacionales, orientados a la aplicación de técnicas neutrónicas en distintos campos científicos.

Luego de transcurrido un año de ejecución de estos programas, en marzo de 2017 se realizó la primera convocatoria a los “Casos Científicos del LAHN” donde la comunidad manifestó la necesidad de contar con técnicas neutrónicas mediante la presentación de una serie de documentos que ilustran el carácter transversal, multi-institucional y federal que tiene un emprendimiento de estas características.

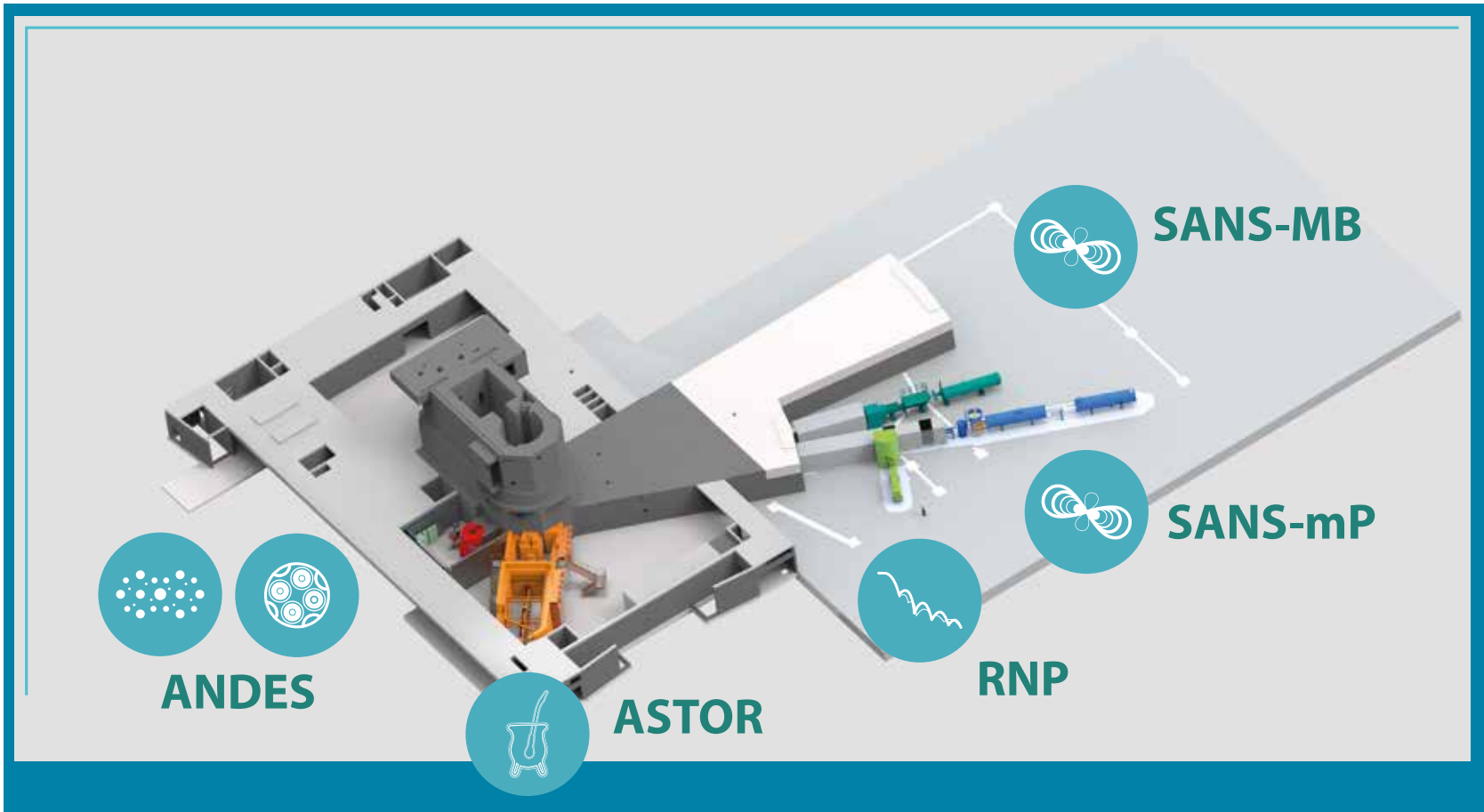
Habiéndose identificado las necesidades, se definieron las primeras acciones para instrumentar el laboratorio. Como se verá a lo largo de los siguientes Capítulos, cada técnica neutrónica puede requerir la instalación de uno o más instrumentos especialmente diseñados para las aplicaciones identificadas. Cuando inicie su operación, el LAHN contará con cinco instrumentos. Dos de ellos están siendo desarrollados íntegramente en la CNEA: un instrumento para abordar la técnica de imágenes y tomografías con neutrones (Capítulo 3), y un instrumento de difracción de neutrones (Capítulo 6) que cuenta con resolución espacial y está optimizado para el estudio de objetos y muestras policristalinas. Adicionalmente, se instalarán tres instrumentos que provienen de instalaciones internacionales con las cuales se firmaron acuerdos de cooperación. Corresponden a la técnica de reflectometría de neutrones polarizados (Capítulo 4) y a la técnica de dispersión a pequeños ángulos (SANS, Capítulo 5).

Adicionalmente la CNEA firmó tres acuerdos marco con instituciones europeas promovidos desde el LAHN: con el *Helmholtz Zentrum Berlin* de Alemania (HZB), el *Institut Laue Langevin* de Francia (ILL), y el *Paul Scherrer Institut* de Suiza (PSI). También se establecieron acuerdos no formales con la fuente de neutrones para investigación *Heinz Maier-Leibniz (MLZ)* en Alemania. Mediante estos convenios se promovieron colaboraciones científicas, la formación de recursos humanos, el intercambio de profesionales expertos y expertas en el desarrollo de instrumentos y otras actividades.

Las técnicas neutrónicas tienen un amplio campo de aplicación en la mayoría de las disciplinas científicas, produciendo un alto impacto en la vida cotidiana de la población. Entre las aplicaciones destacadas a nivel mundial encontramos el abordaje de desafíos científicos para las próximas décadas: mayor eficiencia y sustentabilidad para la tecnología de la información y las comunicaciones, monitoreo, detección y remediación de problemas medioambientales, análisis y pre-

Figura 1.1

Modelo tridimensional del laboratorio de haces del LAHN equipado con la suite inicial de instrumentos, instalados a demanda de la comunidad científica.



servación del patrimonio cultural, desarrollos relativos a la salud, y la agenda para una transición energética. En este tipo de laboratorios se ha generado de forma natural una gran sinergia entre los sectores científicos y productivos por la complejidad y el carácter multidisciplinario de los problemas abordados, generado conocimiento e innovación tecnológica en forma constante produciendo un beneficio de toda la comunidad.

Cuando las técnicas neutrónicas son combinadas con técnicas equivalentes de rayos X, con las que comparten formalismos teóricos y herramientas comunes de análisis de datos, la alta complementariedad entre ambas sondas presenta una ventaja para dar respuesta a los interrogantes planteados en los experimentos. Por esta razón, el LAHN pondrá también a disposición de sus usuarios y usuarias un conjunto de laboratorios complementarios de tomografía, difracción, dispersión de bajo ángulo y reflectometría de rayos X.

Debido a los avances ocurridos en las últimas décadas en las tecnologías de la información y en los sistemas de detección, los laboratorios de haces de neutrones generan actualmente un enorme volumen de datos digitales, que deben ser procesados y analizados para dar respuesta a los interrogantes planteados. Para este fin, el LAHN pondrá a disposición de la comunidad de usuarios y usuarias capacidades de almacenamiento y procesamiento de los datos producidos, junto a la asistencia de los expertos y expertas en las técnicas implementadas, con el fin de obtener la información de interés a partir de los experimentos realizados.

A lo largo de todo el ciclo de operación del reactor RA-10 (previsto como mínimo en 50 años), el LAHN deberá continuar ofreciendo herramientas de **clase mundial** para abordar los desafíos de la CNEA, el sector nuclear argentino, y el resto de la comunidad científico-tecnológica nacional y regional. Mantener la infraestructura en esta categoría requiere de la incorporación permanente de nuevos instrumen-

tos, así como de la optimización y actualización de los preexistentes. En su estado maduro de implementación, el LAHN albergará 14 instrumentos funcionando las 24 horas durante los ciclos de operación del reactor. Estos instrumentos serán operados y optimizados en forma continua por personal altamente especializado, los científicos y científicas de instrumento.

Un laboratorio sustentable requiere de grupos de **I+D+i** enfocados hacia aquellas áreas donde el impacto de las técnicas neutrónicas es particularmente relevante para el país y la región, generando nuevos experimentos, métodos e instrumentación que amplían en forma continua los campos de aplicación de las técnicas neutrónicas.

La mejora permanente de las técnicas neutrónicas, tanto en los aspectos técnicos como teóricos para el tratamiento e interpretación de datos, constituye un área de investigación y desarrollo en sí misma e involucra esfuerzos conjuntos con otros laboratorios internacionales, lo cual redundará en el crecimiento y madurez de nuestra comunidad científica regional. Así, el LAHN y su comunidad se constituirán en un nodo regional dentro de la escena internacional de grandes instalaciones. El uso eficiente y a la vanguardia de los instrumentos del LAHN permitirá posicionar a la CNEA como referente regional en la materia y facilitará el acceso a las técnicas neutrónicas a investigadores de otros países de la región.

Hoy, cerca de cincuenta profesionales integran el LAHN contribuyendo al logro de sus 4 objetivos estratégicos a través del diseño, planificación, implementación y ejecución de programas de desarrollo científico, difusión, capacitación, vinculación nacional e internacional y de desarrollo e implementación de los instrumentos y la infraestructura complementaria, todo ello en el marco de un sistema de gestión integral.

La suite de instrumentos de neutrones y técnicas complementarias, los equipos de trabajo en I+D+i asociados al LAHN, y una comunidad de usuarios y usuarias consolidada, representarán una mejora cuantitativa y cualitativa de la capacidad de nuestro sistema científico-tecnológico para generar conocimientos que contribuyan a nuestra identidad cultural, al avance científico tecnológico, al abordaje de problemas futuros, y brindando la posibilidad de ofrecer soluciones a los problemas sociales y tecnológicos actuales.

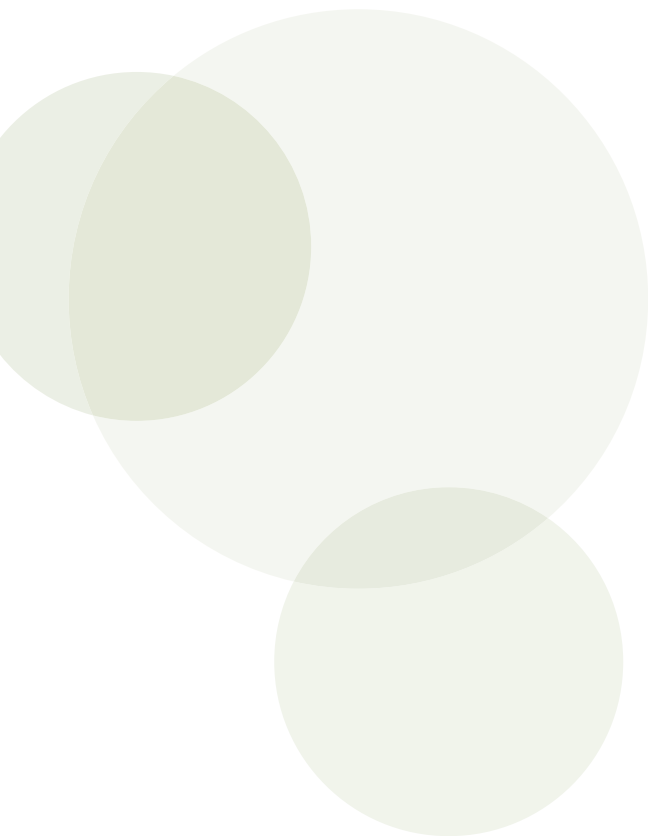
En las siguientes páginas de este libro se encuentran brevemente descriptos los temas científicos propuestos por equipos de investigación del país y la región que aspiran a utilizar las técnicas neutrónicas disponibles en el laboratorio de haces de neutrones. Esta información será de vital importancia para realizar la planificación de las siguientes etapas de instrumentación del laboratorio. Asimismo, esperamos que su lectura contribuya a despertar el interés de nuevos investigadores y profesionales en el uso de las técnicas neutrónicas, y de esta manera se animen a iniciar colaboraciones para la realización de experimentos similares, a diseñar e imaginar nuevos experimentos, y a aprender nuevas técnicas incorporándose como protagonistas de la futura comunidad de usuarios y usuarias del LAHN.



| 2

Las técnicas neutrónicas: **qué son y cuáles son las razones de su impacto en ciencia y tecnología**

ROLANDO GRANADA



Llamaremos **técnicas neutrónicas** al conjunto de técnicas analíticas experimentales que, empleando haces de neutrones como sonda de la materia, permiten estudiar diferentes aspectos de su estructura y su dinámica. Están basadas en obtener información de la materia a partir de estudiar los procesos de transmisión, absorción y dispersión del neutrón en la misma. En este último caso, las técnicas son conocidas como técnicas de dispersión de neutrones (*neutron scattering* en inglés) y abarcan la difracción, la espectrometría y la reflectividad de los haces de neutrones. Las técnicas de imágenes, por otra parte, analizarán la absorción y transmisión de neutrones por parte de una muestra u objeto.

Los haces de neutrones típicamente empleados como sonda experimental para la aplicación de técnicas neutrónicas son aquellos cuyas energías están en un intervalo aproximado de 0,01 a 1000 meV y se clasifican como neutrones fríos, térmicos y calientes como se

muestra en la Fig. 2.1. También se los denomina neutrones lentos, en oposición a aquellos que nacen en la reacción nuclear con energías mucho más elevadas (neutrones rápidos).

La formulación rigurosa de la teoría de dispersión de neutrones por la **materia condensada**, así como aspectos tecnológicos involucrados en las diferentes técnicas neutrónicas y algunas aplicaciones actuales se encuentran descritos en las publicaciones de referencia listadas al final del capítulo bajo el título de Bibliografía Adicional, y están fuera del alcance de este libro.

Porqué Neutrones

Las tres sondas principales para estudiar la materia son los **fotones**, los **electrones** y los **neutrones**. Mientras los fotones son **cuantos**

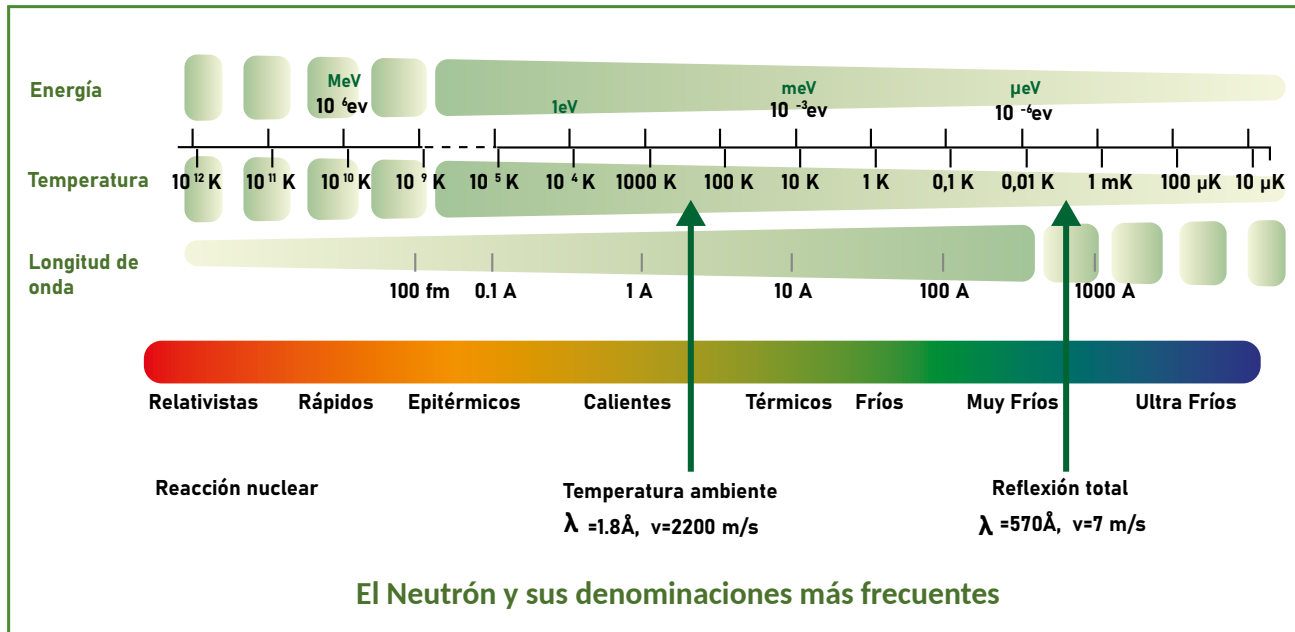


Figura 2.1

Denominaciones más frecuentes de los neutrones en función de su rango de energía, temperatura y longitud de onda. Los utilizados frecuentemente en investigación son los neutrones calientes, térmicos y fríos, que tienen energías entre 1 eV y 10⁻⁵ eV, con correspondientes longitudes de onda entre 0,3 Å y 300 Å.

(cuanta) de radiación electromagnética, que no poseen masa, los electrones y los neutrones son partículas masivas.

En virtud de la dualidad onda-partícula, la dispersión de todas estas sondas se puede describir con el mismo marco formal. Sin embargo, debido a sus diferentes relaciones entre energía e impulso y dado que su interacción con la materia es diferente en los tres casos, las características de las mediciones y la información que brinda cada una de ellas difieren considerablemente, y por tal razón se complementan en gran medida.

Las capacidades tan singulares de las técnicas neutrónicas se deben a la conjunción única de propiedades que los **neutrones lentos** poseen. Ellas se indican de manera sucinta a continuación.

Escalas de Espacio y Tiempo

Las técnicas neutrónicas permiten el estudio de propiedades estructurales, magnéticas y de la dinámica de sistemas atómicos, sobre un rango enorme de distancias y tiempos, típicamente entre 10^{-12} m hasta 10^{-3} m, y desde 10^{-14} s hasta 10^{-6} s, aunque los últimos avances en instrumentación han permitido extender aún más esos límites, como se muestra en la Fig. 2.2.

Mientras otras técnicas pueden proveer información sobre rangos espaciales o temporales similares, la posibilidad de explorar simultáneamente la estructura y la dinámica de la materia condensada es única de los neutrones lentos, al tener una **longitud de onda** asociada comparable a las distancias interatómicas y una energía cinética con un orden de magnitud similar a las excitaciones características de los **modos colectivos** en sistemas condensados (**fonones, magnones**) o la dinámica de **macromoléculas y dominios magnéticos** (Fig.2.2).

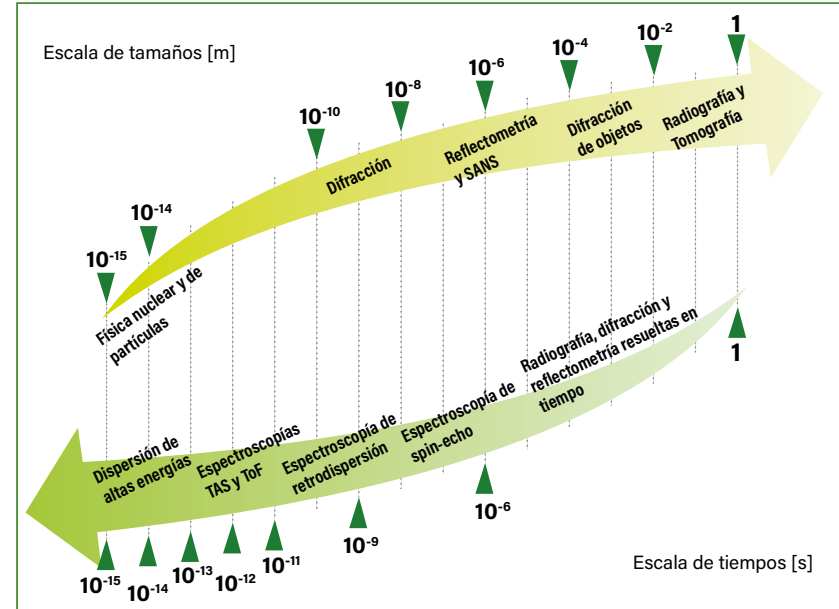


Figura 2.2

Escalas de tamaños y tiempos que se pueden explorar utilizando técnicas neutrónicas.

Contraste y Selectividad

El poder de dispersión de neutrones por parte de cada elemento químico de la Tabla Periódica y sus isótopos, se cuantifica mediante una propiedad llamada **longitud de scattering** que permite definir una **sección eficaz** de dispersión. A diferencia de lo que ocurre con la radiación electromagnética, este poder de dispersión varía en una forma aparentemente aleatoria a lo largo de la Tabla Periódica, no existiendo una correlación entre su valor y el número atómico de los elementos. Esto es así dado que los procesos de interacción de neutrones con los elementos están dominados por las fuerzas nucleares, que no dependen de la carga. Pero sí son dependientes del

espín nuclear, por lo cual la longitud de *scattering* puede variar no sólo entre elementos sino también entre **isótopos** de un mismo elemento. Esta propiedad permite realizar estudios selectivos, para aislar o resaltar la ubicación o movimientos de un determinado átomo o grupo de átomos dentro de una estructura compleja, manipulando su preparación mediante el uso de isótopos que se comportan químicamente igual que el átomo original pero que presentan un poder de dispersión de neutrones muy diferente.

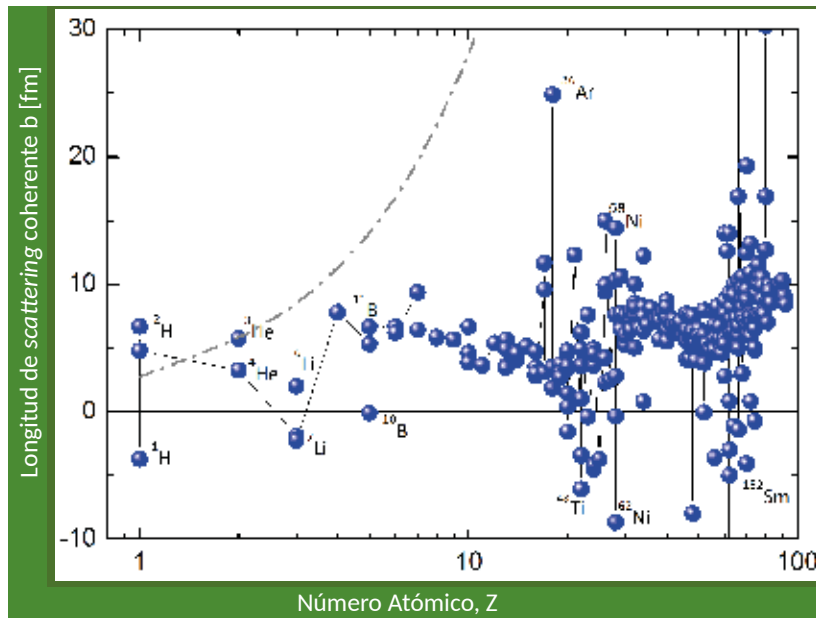


Figura 2.3

Longitud de *scattering* para neutrones (símbolos azules) y para rayos X (línea punteada) a través de los elementos de la Tabla Periódica. Fuente de datos: Neutron News, Vol. 3, No. 3, 1992, pp. 29-37.

Disponibles en <https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/list.html>

En la Fig. 2.3 se presenta la longitud de *scattering* para los diferentes elementos y algunos isótopos. Por ejemplo, la sección eficaz del hidrógeno es muy diferente a la del **deuterio**, lo cual permite obtener información muy precisa sobre estructuras moleculares orgánicas que son ricas en H, empleando técnicas de **sustitución isotópica** en las muestras. Estas técnicas también se llaman de **variación de contraste** y permiten resaltar –por ejemplo– diferentes grupos funcionales como ácidos o proteínas en un cromosoma discriminando de manera independiente la estructura de cada componente dentro del complejo macromolecular.

Sensitividad y Penetración

Debido a su neutralidad eléctrica y su tipo de interacción mediante fuerzas nucleares, los neutrones no ionizan la materia al atravesarla, y por este motivo pueden penetrar profundamente en la misma e investigar propiedades internas o masivas de muestras y objetos, sin la interferencia de los llamados efectos de superficie.

En la Fig. 2.4 se muestra la profundidad a la cual pueden penetrar diferentes sondas (electrones, rayos X y neutrones de 1.4 Å) dentro de un dado elemento sólido o líquido antes de atenuar su intensidad en un factor 1/e, es decir alrededor del 37% de su intensidad inicial. Es posible observar que para varios elementos pesados, los neutrones poseen la ventaja de penetrar del orden de 100 veces más en ese elemento que los rayos X o los electrones. Gracias a ello, se pueden estudiar muestras de grandes dimensiones, o propiedades de interfaces ubicadas en profundidad, o comportamientos de muestras bajo condiciones extremas de temperatura para las cuales es necesario el empleo de hornos y criostatos que los haces deben poder atravesar. Se pueden también observar las condiciones estructurales y de funcionamiento de componentes macroscópicos en movimiento (motores, turbinas), incluyendo el movimiento de lubricantes en condiciones de operación.

Asimismo podemos observar en la Figura 2.4 que los rayos X son prácticamente transparentes a los elementos livianos como el H, donde su profundidad de penetración es alta. En cambio, los neutrones pueden penetrar menos en objetos o muestras ricos en esos elementos. Por tal motivo, resultará una sonda apropiada para revelar la ubicación y movimiento de sustancias ricas en hidrógeno al emplear, por ejemplo, técnicas de imágenes.

Este carácter débil de la interacción del neutrón con la materia, lo convierte en la sonda más delicada (no destructiva) para explorar sus propiedades, permitiendo una comparación más directa entre las mediciones y simulaciones o modelos, y conformando así una herramienta experimental de gran sensibilidad.

Magnetismo

Los neutrones son partículas con **momento magnético** dipolar intrínseco, y esto les permite sentir las propiedades magnéticas de los materiales a escala atómica e incluso a escala nuclear. Es posible así caracterizar el magnetismo en la materia, tanto en su estructura como en su dinámica.

La interacción magnética tiene lugar cuando en los átomos del material en estudio existen **electrones no apareados**, lo cual hace que éstos presenten un momento magnético no nulo que al interactuar con los de átomos vecinos da lugar a diferentes fenómenos magnéticos. Cuando se incide sobre estos materiales con neutrones, el momento magnético intrínseco del neutrón es sensible a estas interacciones.

Tal es el impacto de las técnicas neutrónicas en el área de magnetismo, que las primeras determinaciones experimentales de cómo se acomodan los momentos magnéticos en un material fueron realizadas por Clifford Shull (Premio Nobel 1994 junto con Bertram Brockhouse) empleando difracción de neutrones, y confirmando las predicciones de Louis Néel (Premio Nobel 1970) acerca del origen microscópico del **antiferromagnetismo**. En diferentes escalas, distintas técnicas neutrónicas permiten acceder a información no sólo sobre el orden magnético en cristales sino también brindan información sobre **dominios** magnéticos, redes de vórtices, skyrmiones, interacciones magnéticas en **multicapas** o **nanopartículas**, y sobre la dinámica de estas interacciones y fenómenos magnéticos colectivos.

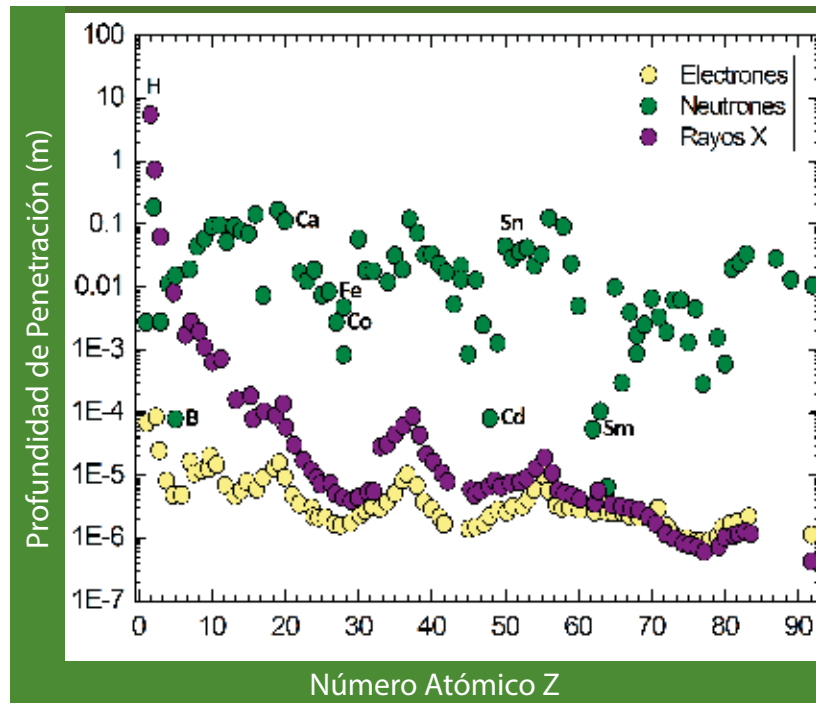


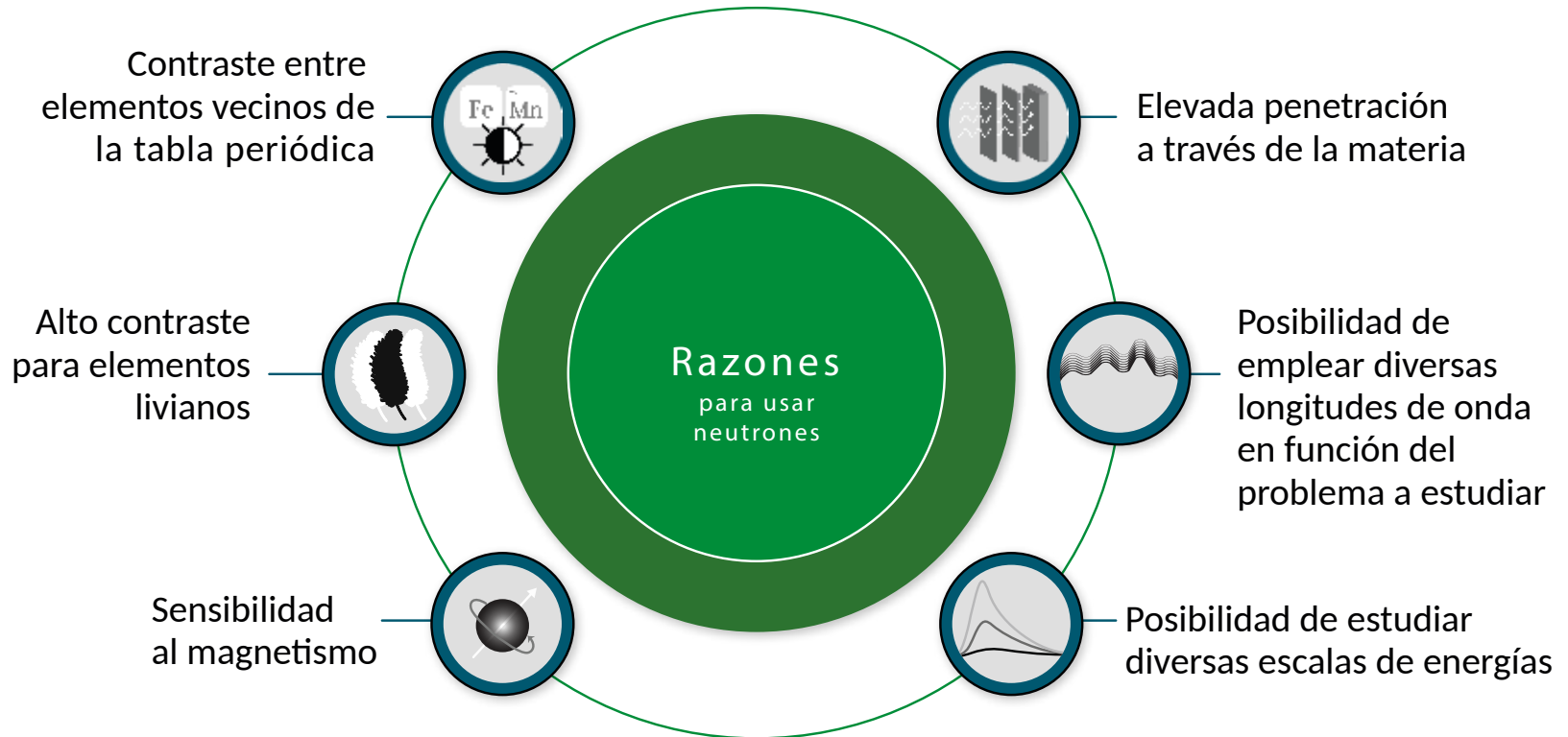
Figura 2.4

Penetración de un haz de neutrones, rayos X y electrones en un dado elemento en forma sólida o líquida, antes de que la intensidad decaiga por debajo del 37% de su valor original. Este gráfico corresponde a neutrones con una longitud de onda de 1.4 Å. Fuente de datos: Pynn, R. (2009). *Neutron Scattering—A Non-destructive Microscope for Seeing Inside Matter*. In *Neutron Applications in Earth, Energy and Environmental Sciences* (pp. 15-36). Springer US.

Finalmente, la posibilidad de alinear los momentos magnéticos de los neutrones permite generar **haces polarizados** magnéticamente, lo cual multiplica las posibilidades para el estudio de fenómenos magnéticos.

Figura 2.5

Esquema de las principales razones para usar neutrones. Esta iconografía se utiliza a lo largo del todo el libro para señalar la relevancia del uso de neutrones en cada Caso Científico planteado.



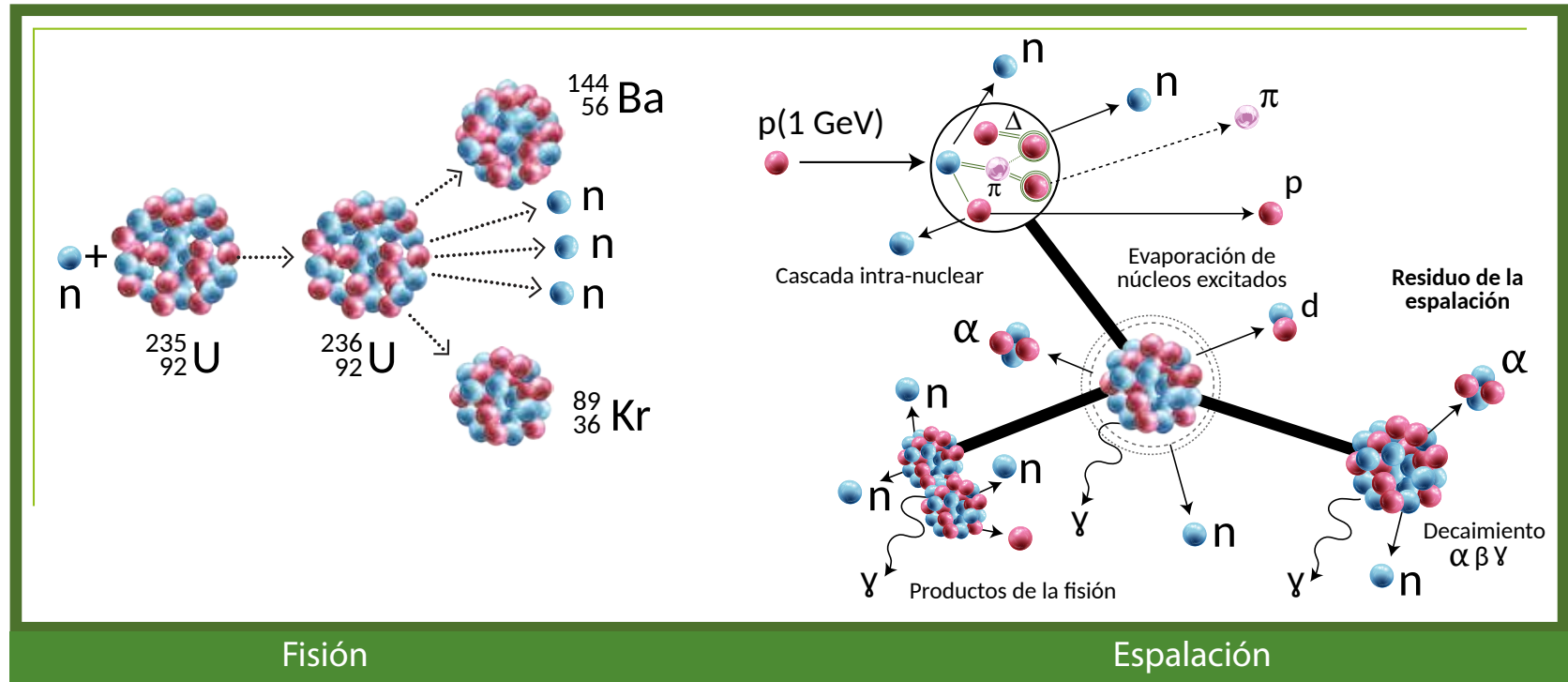


Figura 2.6

(izq) La reacción nuclear de fisión. (der) La reacción de espalación.

Producción de Haces de Neutrones

Las fuentes de neutrones con densidades de flujo apropiadas para la investigación de la materia empleando técnicas neutrónicas, están basadas principalmente en dos tipos de reacciones nucleares: **fisión** y **espalación** . A su vez, tales reacciones son producidas en reactores nucleares o empleando aceleradores, respectivamente.

Los reactores de investigación emplean núcleos compactos, que permiten obtener altas densidades de potencia, y por consiguiente,

altos flujos neutrónicos. Son fuentes continuas de neutrones térmicos y fríos, utilizando moderadores a temperaturas ambiente y criogénicas de donde se extraen los haces de neutrones de esos rangos de energía.

Una fuente de espalación está basada en un acelerador que produce haces de protones de más de 500 MeV de energía, que impactan sobre un **blanco** de metal pesado. Como producto de la colisión, el núcleo pesado es desmembrado en fragmentos pequeños liberando entre 10 y 20 neutrones en cada proceso de colisión, como se muestra en

el esquema de la Fig.2.6. Las fuentes de espalación son típicamente pulsadas (SNS, EEUU; J-PARC, Japón; ISIS, UK; CSNS, China), aunque también pueden ser de producción continua (SINQ, Suiza).

Tanto las fuentes continuas como las pulsadas de neutrones para investigación proveen haces de neutrones térmicos y fríos, y al menos dos tercios de los experimentos propuestos en estas fuentes demandan el empleo de haces de neutrones fríos. Esto es así porque actualmente los mayores desafíos en investigación y desarrollo se dan en las áreas de las biociencias, la Ciencia de Materiales, la Ingeniería y los Procesos, donde la escala de interés es nanoscópica o con movimientos de muy baja frecuencia, que pueden ser mejor estudiados con neutrones fríos.

Las fuentes de neutrones para investigación, son construidas como

instalaciones destinadas a ese fin y tienen asociados laboratorios de gran escala que ofrecen un conjunto de instrumentos asociados a diferentes técnicas neutrónicas. Todas las instalaciones de envergadura operan sobre la base de requerimientos de una comunidad de usuarios, numerosa, que concurre a estos laboratorios por períodos breves para realizar experimentos pre-autorizados y seleccionados en base a mérito académico, tecnológico, pertinencia y factibilidad.

Instrumentación Neutrónica

Un experimento genérico de técnicas neutrónicas, esquematizado en la Fig. 2.7, requiere de la existencia de un haz de neutrones proveniente de una dada fuente, un método para definir un estado bien caracterizado (con vector de onda k_i) del haz incidente, una

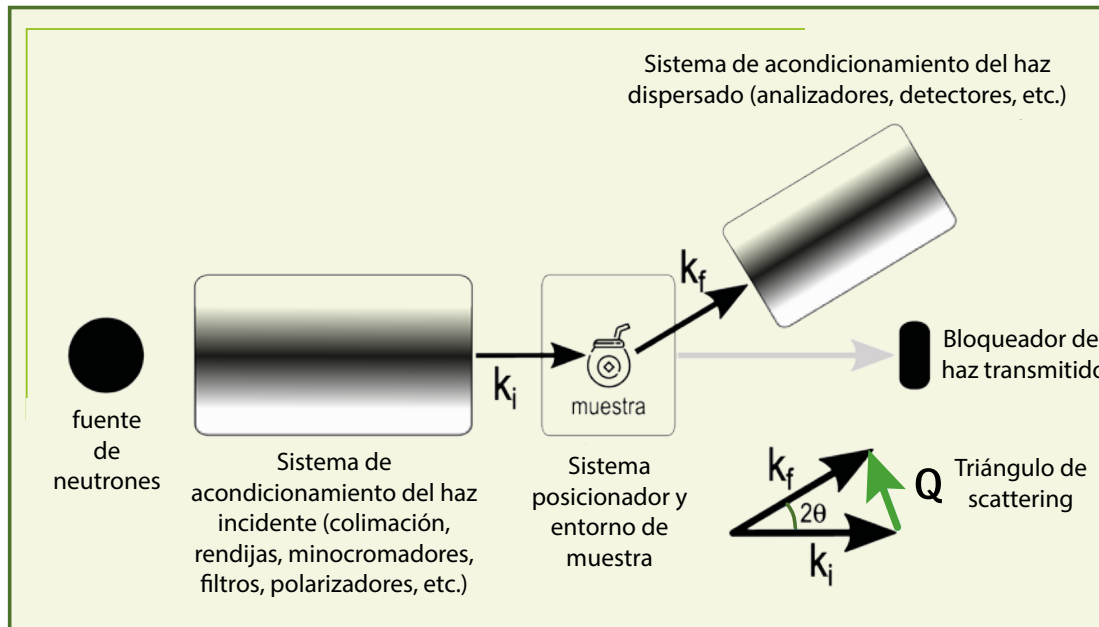


Figura 2.7

Esquema básico de un experimento de dispersión de neutrones con sus principales componentes. Se indica el triángulo de *scattering*, que relaciona las variables fundamentales que definen el experimento.

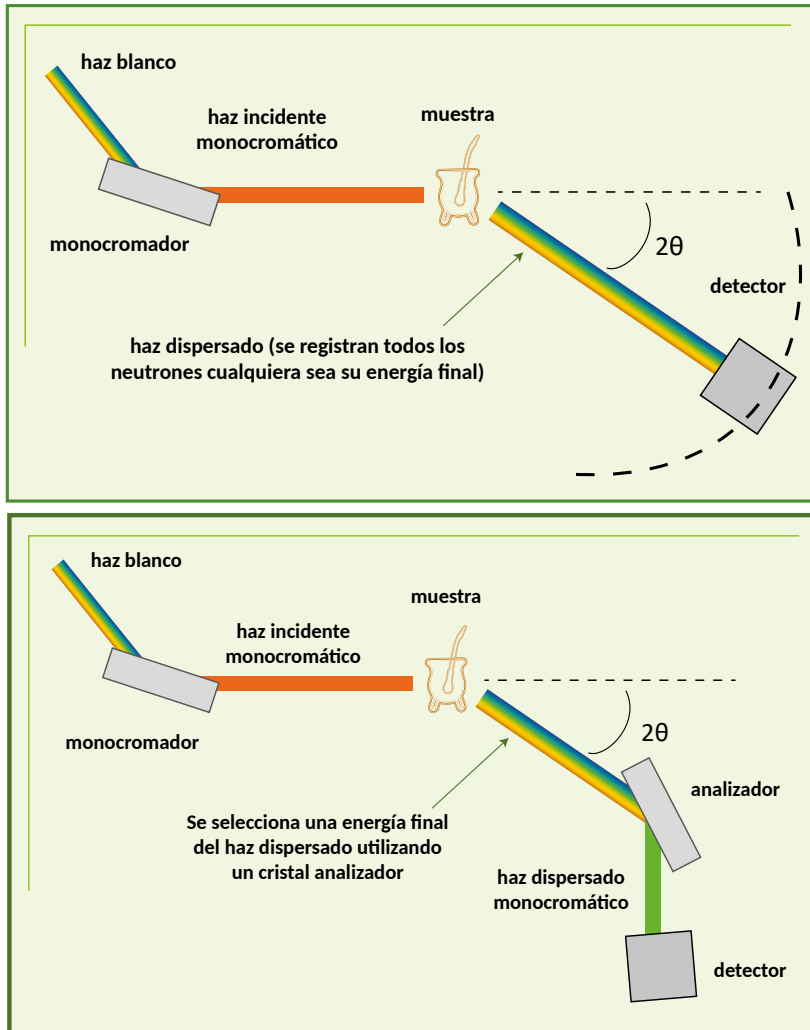


Figura 2.8

(arriba) Esquema de un difractómetro genérico de neutrones.
 (abajo) Esquema de un espectrómetro genérico de neutrones.

muestra a investigar con la infraestructura apropiada para ubicarla en el estado termodinámico deseado, un sistema para detectar los neutrones emergentes de la interacción (con vector de onda k_f) y un procedimiento para procesar los datos adquiridos durante la medición. Para hacer llegar el haz de neutrones desde la fuente hasta la muestra, se requiere de una serie de elementos ópticos (guías de neutrones, colimadores, monocromadores, polarizadores, entre otros) los cuales nunca son perfectos, y por lo tanto afectan la intensidad del haz dispersado o transmitido que llega a la detección. Por lo tanto, siempre hay que tener en cuenta que la medida obtenida en la detección no es simplemente proporcional a la sección eficaz de dispersión, sino que es la convolución de esta magnitud con la función de resolución instrumental. Esta última expresa que las fuentes de neutrones, la muestra y el sistema de detección, no son puntuales ni instantáneos.

Se puede distinguir entre técnicas de imágenes con neutrones, que analizan el proceso de transmisión del haz a través de una muestra y dan información sobre el **espacio real**, y las técnicas de dispersión de neutrones que analizan la llamada **función de scattering** $S(Q, \omega)$ teniendo en cuenta los cambios que se producen en el haz reflejado, dispersado o transmitido por una muestra tanto en su energía como en su dirección, brindando información sobre el **espacio recíproco**.

Los parámetros relevantes en el proceso de dispersión de neutrones son:

$$\hbar Q = \hbar (k_i - k_f)$$

$$\hbar \omega = E_i - E_f$$

Transferencia de impulso
Transferencia de energía

los cuales reflejan las leyes de conservación de energía e impulso que rigen el proceso de dispersión de neutrones por una dada muestra.

Los instrumentos para realizar los experimentos de dispersión detectan el número de neutrones dispersados en función del **vector**

de **scattering** Q , el cual depende del **ángulo de scattering** θ y de la **longitud de onda** λ (recordar que los vectores k_i y k_f son vectores de onda, asociados a la longitud de onda final e inicial del neutrón a través de la relación $|k| = 2\pi/\lambda$).

Los **difractómetros** son instrumentos que miden el cambio de dirección de la trayectoria de los neutrones debido a la interacción con la muestra. Si bien la difracción es predominantemente un fenómeno de **dispersión elástica**, es decir, donde la energía del neutrón no varía y sólo lo hace su dirección, puede haber una cierta distribución en energía de los neutrones dispersados que los instrumentos de difracción integran en su sistema de detección. Por lo tanto los difractómetros sólo miden el intercambio de momento, que para muestras isotrópicas estará dado por

$$Q = 2k \sin \theta$$

y a partir del cual se puede inferir la estructura atómica o magnética de la muestra en estudio promediada temporalmente. El ejemplo típico es el **scattering de Bragg** en sólidos cristalinos. Por otra parte, como no se realiza análisis en energía sobre el haz dispersado, es bajo la hipótesis de la aproximación quasi-estática que podemos extraer información; esta aproximación consiste en considerar que la estructura que se determina es en realidad obtenida como un conjunto de distribuciones espaciales correspondientes a diferentes configuraciones estáticas. Es así como se miden, por ejemplo, las estructuras de corto alcance en un líquido. Pero sea elástica o quasi-estática la determinación, un experimento de difracción permite conocer la posición de los átomos, y/o el arreglo de los momentos magnéticos en un determinado material. Para lograr que el haz que incide sobre la muestra tenga un valor de k bien definido, se debe monocromatizar el haz a partir del haz que genera la fuente, compuesto por neutrones con un espectro bastante amplio de energías. Esto se logra mediante el uso de cristales monocromadores

o selectores de velocidad colocados en la trayectoria del haz incidente, como se esquematiza en la Fig. 2.8.

Los **espectrómetros**, por otra parte, son instrumentos que pueden medir también la energía ganada o perdida por el neutrón en su interacción con la muestra, en procesos de tipo **inelástico**.

$$E_i - E_f = \hbar^2/2m (k_i^2 - k_f^2) = \hbar\omega$$

En este caso la medición requiere el análisis de la energía de los neutrones dispersados, a diferencia de un difractómetro convencional. Un esquema básico se presenta en la Fig. 2.8 (abajo).

La intensidad recogida por los detectores dependerá de las transferencias de energía e impulso, y es proporcional a la **sección eficaz doble diferencial** convolucionada con la función resolución del instrumento. De esta forma, el espectrómetro de neutrones nos brinda información sobre $S(Q,\omega)$, que incluye las **funciones de correlación de pares** de centros dispersores (brindando información sobre la estructura de corto y largo alcance), y las **funciones de autocorrelación** de los mismos (brindando información sobre aspectos dinámicos).

Más allá de esta clasificación genérica, existen técnicas neutrónicas especializadas que permiten obtener información estructural sobre diferentes escalas de tamaños, diferentes geometrías de las muestras, y sobre la dinámica de sistemas con diferentes escalas temporales. Por tal motivo, para la implementación de una determinada técnica suelen hacer falta varios instrumentos que aborden estas diferencias.

A través de la **difracción a gran ángulo**, se pueden determinar densidades de magnetización en átomos individuales, o la posición de átomos con precisiones de 10 pm, mientras que las distancias interatómicas se miden en el rango de 0.1 nm.

El tamaño de grandes macromoléculas, dominios magnéticos o células biológicas se ubican en el rango de nm a μm , o aún mm. Para el estudio de estas estructuras de gran escala, se emplean técnicas de **dispersión a pequeño ángulo** (SANS) o reflectometría cuando se requiere el estudio de interfases.

Muchos de los materiales de importancia para la ingeniería o la geofísica presentan estructuras que no son mono o policristalinas, sino granuladas y muy frecuentemente con orientación preferencial de los granos. Esta textura determina el comportamiento macroscópico del material a lo largo de diferentes direcciones. Los **difractómetros de textura o de ingeniería** son instrumentos especializados que permiten determinar esta estructura granular en escalas espaciales de hasta 1 mm.

Para el estudio de estructuras de mayor escala aún, se emplean técnicas de imagen, como la **neutrografía** o **tomografía neutrónica**, las cuales brindan una proyección bidimensional o tridimensional, respectivamente, del interior de una muestra en base a la atenuación del haz, los corrimientos de fase, o su variación en función de la energía de los neutrones.

De igual manera, diferentes técnicas de **dispersión inelástica** de neutrones se emplean para obtener información sobre la dinámica de los sistemas, en diferentes escalas temporales. La **dispersión Compton** de neutrones utiliza neutrones **epitérmicos** en el rango del eV, los cuales ejecutan procesos inelásticos profundos en la llamada “aproximación de impulso”. De esta forma se obtienen las distribuciones de velocidad de los átomos en la materia, siendo el tiempo de interacción del orden de femtosegundos ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$).

En sistemas moleculares se estudian modos de vibración interna de altas frecuencias, como así también en materiales hidrurados donde el hidrógeno se comporta como un oscilador tridimensional, o en

materiales magnéticos donde existen excitaciones de quasi-partículas magnéticas. El estudio de estos problemas se aborda empleando **espectrómetros de triple eje** y/o **espectrómetros de tiempo de vuelo**, y los procesos inelásticos involucrados corresponden a tiempos de interacción que ocurren entre los fs y los centenares de fs. A frecuencias más bajas, con tiempos de interacción en el rango de los picosegundos ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$), se manifiestan modos colectivos como las vibraciones de la red (fonones) en sólidos o las ondas de espín (magnones) en sistemas magnéticos. Estos problemas se exploran utilizando espectrómetros similares a los antes mencionados, pero utilizando neutrones incidentes con energías más bajas y configuraciones experimentales de más alta resolución.

Hay procesos más lentos, como la dinámica de macromoléculas, cuyas escalas de tiempos característicos están en el rango de los nanosegundos ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$). Su medición se realiza empleando instrumentos como el **espectrómetro de retrodispersión** o la **espectrometría spin-echo**.

En los próximos Capítulos se presentará en forma breve cada una de las técnicas más utilizadas, sus fundamentos y su potencial utilización para el abordaje de problemas científicos actuales en nuestra región.

Bibliografía adicional

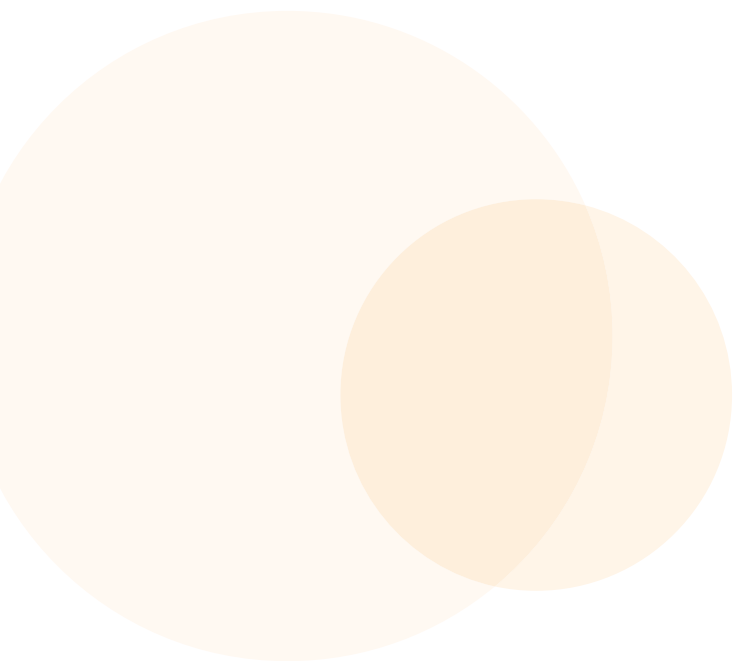
- Combet, S. (2020). An introduction to neutrons for biology. In S. Combet & G. Schirò (Eds.), *EPJ Web of Conferences* (Vol. 236, p. 01001). EDP Sciences.
- Fernandez-Alonso, F., & Price, D. L. (2013). *Neutron Scattering*. Academic Press.
- Pynn, R. (1990). *Neutron scattering: a primer*. Los Alamos Science, 19, 1-31.
- Willis, B. T. M., & Carlile, C. J. (2017). *Experimental neutron scattering*. Oxford University Press.



|3

Imágenes con neutrones

ROLANDO GRANADA



La **neutrografía** o radiografía neutrónica es una poderosa técnica de imagen no destructiva, que permite examinar el interior de una pieza o una muestra en función de su grado de transparencia a los neutrones, obteniendo como resultado un mapa bidimensional de atenuación de los neutrones que atravesaron el objeto en estudio. La técnica de **tomografía neutrónica** permite la reconstrucción tridimensional de los objetos o de los procesos que ocurren en su interior, a partir del procesamiento de secuencias de imágenes obtenidas durante la rotación del objeto en estudio generalmente sobre un eje de rotación vertical.

El método fue desarrollado sobre la base de la radiografía de rayos X, y así es como ambas técnicas comparten muchas características tanto en instrumentación como en los métodos analíticos de procesamiento. Como se vio en el **Capítulo 2**, los rayos X interactúan con los electrones de los átomos que componen la muestra y por tanto están fuertemente vinculados con la densidad física del objeto. Por otra parte, los neutrones interactúan con los núcleos atómicos (más precisamente con los **nucleídos**), y por lo tanto no existe correlación con la densidad, sino con la composición elemental de la muestra (ver Fig. 2.3). Por tal motivo, muy frecuentemente son empleadas en forma complementaria, en particular combinando ambas técnicas.

En esta técnica en particular se explotan varias de las propiedades distintivas de la interacción de neutrones con la materia señaladas en el **Capítulo 2**, como su gran penetración, contraste específico para diferentes isótopos, momento magnético intrínseco, y las características ondulatorias que permiten análisis de interferometría. Además, su alta resolución espacial, el acceso a la tercera dimensión (tomografía) y el estudio de fenómenos dependientes del tiempo han extendido enormemente las capacidades de esta técnica en la actualidad.

La técnica de imágenes está basada en la transmisión de un haz de neutrones bien **colimado** (con el fin de obtener haces paralelos) por parte de un objeto o muestra, y el registro espacial del flujo de neutrones transmitido, pero cuya intensidad fue reducida debido a procesos tanto de dispersión como de absorción. Los elementos de bajo número atómico como el H generarán una imagen clara debido a su alta sección eficaz de dispersión, mientras otros como B o Cd la crearán debido a su gran absorción.

La transmisión del objeto está relacionada con las propiedades físicas de los materiales que lo componen. La técnica se basa en determinar la distribución espacial del **coeficiente de atenuación** de los neutrones, que caracteriza la facilidad de un dado volumen de material de ser penetrado por un haz. La transmisión se modela por una ley exponencial, llamada ley de atenuación de Beer-Lambert:

$$I_{tr} = I_0 e^{-\Sigma x}$$

Donde I_{tr} corresponde a la intensidad del haz transmitido, I_0 a la intensidad incidente, Σ es el coeficiente de atenuación lineal (también llamado sección eficaz total macroscópica) y x es el espesor de la muestra. A través de la determinación de I_{tr} e I_0 es posible determinar ya sea el coeficiente Σ o el espesor del material atravesado.

El coeficiente de atenuación incluye tanto fenómenos de absorción (Σ_a), en los cuales el neutrón incidente desaparece del haz transmitido, como de dispersión o *scattering* (Σ_s), donde el neutrón es desviado de su trayectoria hacia una zona por fuera del espacio de detección.

En la Fig. 3.1 se presenta la variación a lo largo de la Tabla Periódica del **coeficiente de atenuación másico** de los elementos y algunos isótopos. Así, la obtención de imágenes por transmisión se basa en los contrastes dados por esta atenuación y su distribución en la muestra u objeto.

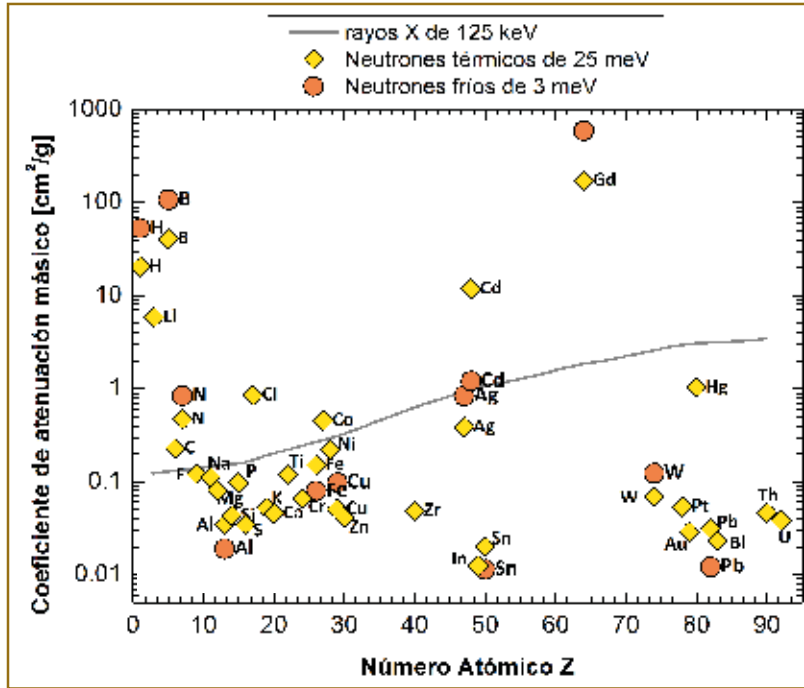


Figura 3.1

Coefficiente de atenuación másico para neutrones térmicos y fríos (símbolos) y para rayos X de 125 keV (línea), en función del número atómico. Fuente de datos: Scipolo, Vittorio. (2022). Scattered neutron tomography based on a neutron transport problem. MSc thesis, Texas A&M University.

En la Fig. 3.2 se indica el esquema básico de un instrumento para realizar neutrografías con sus principales componentes.

En primer lugar se necesita una fuente de neutrones, que podrá ser continua o pulsada, y que emita neutrones térmicos o fríos con un flujo cuya intensidad será determinante para el desempeño o performance del instrumento. El siguiente componente, el colimador, define la divergencia del haz de neutrones incidente sobre la muestra. El colimador posee una apertura de entrada (D)

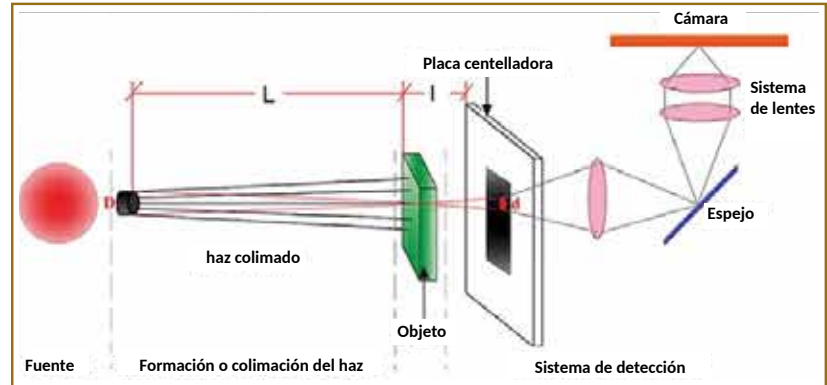


Figura 3.2

Esquema para la obtención de imágenes con un haz de neutrones. Tomado de Callisaya, C. (2020) Tesis de Maestría, Instituto Sábato.

pequeña y una apertura de salida mayor al final de su longitud (L). El cociente L/D determina entonces la divergencia angular del haz, uno de los parámetros más importantes para definir al instrumento. Esto se debe a que el límite de la resolución geométrica o resolución intrínseca varía proporcionalmente con la distancia l entre el detector y el objeto (ver Fig. 3.2) y en forma inversamente proporcional a la divergencia L/D . Entonces, un haz bien colimado es un requisito importante para lograr alta resolución espacial.

El haz de neutrones colimado luego incide sobre la muestra con una intensidad I_0 , y dependiendo de las dimensiones y de los materiales que la conforman, arribará al detector con una intensidad I_t , para ser registrado por algún método que puede ser químico o electrónico/digital, generando una imagen que será almacenada en forma digital o analógica. La resolución de detección es otro elemento determinante en la performance del instrumento. Actualmente el método más difundido consiste en emplear placas centelladoras que al absorber neutrones emiten luz visible. Por lo general, la imagen es enfocada por un sistema óptico a través de uno o dos espejos,

y registrada por una cámara digital de alta resolución y bajo ruido. Las imágenes digitales son procesadas de acuerdo a la aplicación buscada, siendo quizás la reconstrucción tomográfica el tratamiento más complejo y demandante desde el punto de vista computacional. La configuración básica descrita en la Fig. 3.2, se completa con algunos otros elementos o dispositivos que conforman un instrumento para neutrografía. El haz incidente de neutrones no solamente es preparado geoméricamente a través del colimador, sino que usualmente su conformación incluirá una selección espectral empleando filtros y *choppers*. Estos últimos dispositivos se utilizan también para pulsar el haz incidente y aplicar técnicas de tiempo de vuelo, que permiten analizar espectralmente la imagen que se adquiere. Dispositivos polarizadores pueden ser también parte de la conformación del haz en instrumentos de última generación. El empleo de neutrones polarizados ha sido ya probado e implementado en neutrógrafos modernos, permitiendo obtener importantes resultados acerca de estructuras de dominios y fenómenos magnéticos a escala macroscópica.

Otro componente central del instrumento es la mesa portamuestras. En función de las aplicaciones previstas, ésta puede diseñarse para soportar objetos de gran peso, y posee normalmente cuatro grados de libertad: tres de movimientos traslacionales y uno de rotación angular para tomografía. La traslación permite acomodar frente al haz objetos grandes, pudiendo trasladar las decenas de cm en los tres ejes perpendiculares. Es frecuente que el portamuestras tenga capacidades de carga de fracciones de tonelada, para soportar muestras de gran peso y/o equipos de entorno de muestra, y ubicarlos frente al haz con precisión.

Hasta los años 90', los sistemas de detección primarios para imágenes con neutrones estaban basados en películas fotográficas, y la técnica se denominaba neutrografía. Desde entonces los métodos de detección mejoraron notablemente,

se introdujeron sistemas de procesamiento digitales y se construyeron instrumentos específicos para imágenes neutrónicas. La resolución espacial de las instalaciones para usuarios es típicamente del orden de 50 μm , sin embargo se han logrado recientemente resoluciones de 5 a 10 μm a través de desarrollos tecnológicos en placas centelladoras, nuevos métodos como imágenes con interferometría de rendijas, y técnicas resueltas en energía -particularmente con utilización de neutrones fríos- alcanzando resoluciones cada vez mayores. Los desarrollos en este campo son un tema de investigación sumamente actual.

Como resultado de las últimas innovaciones, y explotando plenamente las características particulares de la interacción de neutrones con la materia, se han establecido nuevos y desafiantes campos de aplicación para esta técnica, siendo algunos de ellos:

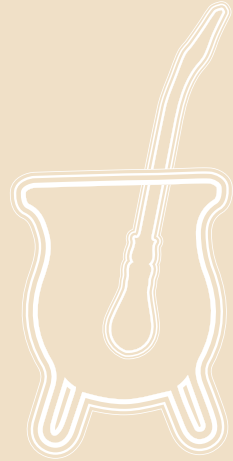
- Determinación de la distribución de hidrógeno en análisis electroquímico de celdas de combustibles.
- Eficiencia dinámica y estudios de performance de baterías y motores.
- Estudios de texturas cristalográficas.
- Aplicaciones en industrias de la aviación, automovilística y de construcciones, para análisis de integridad de componentes.
- Estudios no intrusivos de objetos de patrimonio cultural y de muestras biológicas.
- Aplicaciones en geología y ciencias de la tierra.
- Estudios no destructivos de elementos y combustibles nucleares, fluidos y lubricante en máquinas, estáticos o en operación.
- Estudios de estructuras de dominios magnéticos.
- Investigación de diferentes aspectos de la ciencia de los materiales.

Bibliografía adicional

Neutron Imaging and Applications. (2009). In H. Z. Bilheux, R. McGreevy, & I. S. Anderson (Eds.).

Neutron Scattering Applications and Techniques. Springer US. Kardjilov, N., Manke, Hilger, A., Strobl, M., & Banhart, J. (2011).

Neutron imaging in materials science. In Materials Today (Vol. 14, Issue 6, pp. 248–256). Elsevier BV.



Casos Científicos **para la técnica de imágenes con neutrones**

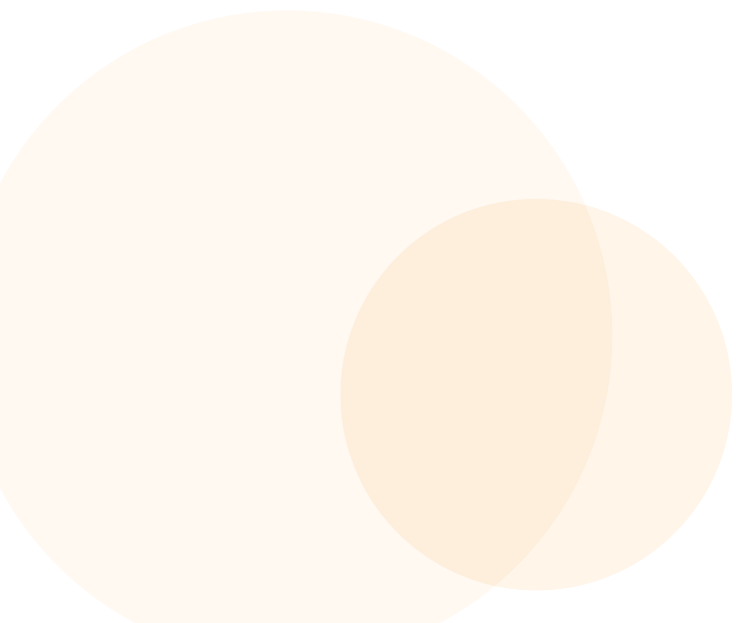
Coordinación técnica:

Sergio Soria

Mariel López

Nadia Álvarez

Leandro Gaetano

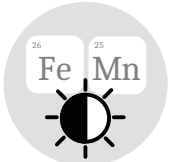


Estudio de objetos pertenecientes al patrimonio cultural argentino

El término patrimonio cultural es una denominación muy amplia que incluye tres grandes áreas: los bienes culturales, el patrimonio intangible (tradiciones, lenguaje, creencias) y el patrimonio natural (flora, fauna y geología). En el contexto de este trabajo es relevante el primer ítem, el que hace referencia a los bienes culturales. Dentro del mismo se incluyen: monumentos, artefactos, instrumentos, libros, vestimenta, obras de arte, restos arqueológicos, etc. Todo esto es parte de un legado que la sociedad ha dejado como herencia a los habitantes del presente, quienes debemos velar por su conservación para el beneficio de las generaciones futuras. El estudio de este tipo de objetos mediante técnicas de imágenes usualmente se realiza empleando rayos X, debido a que estos equipos son también empleados para estudios médicos y por lo tanto son más populares y existen en mayor número que los que utilizan haces de neutrones. Sin embargo, hay situaciones particulares en donde solo el empleo de neutrografía puede dar resultados satisfactorios. Esta técnica tiene un gran potencial ya que a partir de las imágenes generadas puede inferirse cómo

fueron fabricados los objetos, si estos han sido reparados, si se trata de falsificaciones, si están siendo atacados por insectos o por corrosión. También pueden tomarse mediciones para ayudar en procesos de restauración, y todo esto realizarse en forma no destructiva. Realizando tomografías con neutrones es posible segmentar materiales o piezas y también pueden realizarse cortes virtuales, a partir de los cuales por ejemplo podría imprimirse, usando una impresora 3D, un corte de una estatua para mostrarla en un museo junto a la original. Debido a que se trata de piezas únicas e invaluables, en general, no es sencillo transportar este tipo de objetos hacia centros de neutrografía en el extranjero. Por este motivo, en Argentina hay pocos antecedentes previos usando esta técnica. Entre los años 2012 y 2015 el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) impulsó un Proyecto de Investigación Coordinado (CRP, por sus siglas en inglés) para el estudio de objetos pertenecientes al patrimonio cultural argentino utilizando la técnica de neutrografía. Dentro de ese marco se estudiaron objetos provistos por el centro denominado Patrimonio e Instituto Histórico de la Ciudad Au-

tónoma de Buenos Aires y por Adam Hajduk, un arqueólogo barilochense. Los estudios se realizaron en la instalación de neutrografía del reactor RA-6. Colaboraron en este trabajo: Julio Marín, Fernando Sánchez, Florencia Cantargi, Mario Silveira, Ricardo Orsini y Adam Hajduk. Del primer centro se estudiaron cuentas de collar, un tirador metálico, una chocolatera metálica, una plancha de hierro, un fragmento de cerámica y una madera con un clavo (esta última, proveniente de un naufragio). Adam Hajduk aportó una pieza que posiblemente pertenecía a una cota de malla y un bastón de mando hecho de madera y forrado con láminas de plata. Basados en los antecedentes mencionados, es nuestra intención continuar colaborando con museos e instituciones a nivel local y/o nacional, aportando nuestro conocimiento de la técnica de neutrografía y brindando asesoramiento acerca de la existencia de otras técnicas neutrónicas que podrían resultar útiles.



Contraste de elementos vecinos



Neutralidad Penetración

Masalles, A., Lehmann, E. en Mannes, D. (2015) "Non-destructive Investigation of "The Violinist" a Lead Sculpture by Pablo Gargallo, Using the Neutron Imaging Facility NEUTRA in the Paul Scherrer Institute", Physics Procedia. Elsevier BV, 69, p 636–645. | Lehmann, E. H., Hartmann, S. en Speidel, M. O. (2009) "investigation of the content of ancient tibetan metallic buddha statues by means of neutron imaging methods", Archaeometry. Wiley, 52(3), p 416–428. | Mannes, D. et al. (2015) "Combined Neutron and X-ray Imaging for Non-invasive Investigations of Cultural Heritage Objects", Physics Procedia. Elsevier BV, 69, p 653–660.

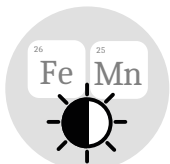
PATRIMONIO CULTURAL,
ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

Estudio de objetos de madera de interés etnobiológico

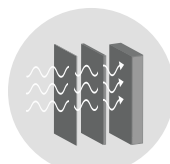
Cuando la cultura material de una etnia es analizada desde la mirada etnobiológica, el foco se centra en los materiales y en las fuentes biológicas de los cuales se obtienen, sin dejar de lado los aspectos simbólicos asociados a cada cuestión. Los objetos de madera de algunas de las comunidades originarias representan un patrimonio que hoy se encuentran en diferentes museos de la Argentina. Estos objetos como arcos y flechas, pipas, ciertos instrumentos musicales, figurillas, entre otros, a pesar de su trascendencia cultural, carecen muchas veces de las referencias a las especies biológicas utilizadas como fuente de materia prima y, en otros casos, son incorrectas o imprecisas, sin una identificación biológica rigurosa. Por otro lado, hoy existe un interés por parte de las generaciones jóvenes por recuperar y por reactivar prácticas asociadas a estos objetos que han caído en desuso o han sido reemplazados y que solo conoce la gente adulta mayor. Por estos motivos, estudios que ahonden en las identidades y características de las materias primas de estos objetos se vuelven indispensables. Para esto, el acercamiento a la identificación de especies madereras con las que fueron confeccionadas

las piezas museológicas, y de las cuales se carece de información certera al respecto, es importante. Sin embargo, una dificultad comúnmente hallada al trabajar con piezas de madera museológicas está en relación con los métodos tradicionales utilizados, como son las técnicas micrográficas. La observación microscópica, acompañada de histoquímica, proporciona abundante información, pero requiere tomar una muestra de la pieza, dañando el objeto irreversiblemente. Por esta razón, se prefieren las técnicas analíticas que puedan emplearse de manera no invasiva, es decir, sin tener que alterar el objeto debido a sus altos valores materiales y culturales. Las técnicas de imagen son de particular valor, ya que la información obtenida da cuenta de las características de los materiales, las técnicas de manufactura y el estado de deterioro de los objetos, aportando, además, valiosa información para los campos de la conservación y restauración de objetos, en este caso de madera, de manera no invasiva. Aunque los métodos de rayos X pueden cubrir un amplio rango en cuanto al tamaño del objeto y la densidad de la madera, los neutrones constituyen una sonda ideal para estudiar y cuantificar sustancias

con alto contenido en hidrógeno (humedad, resina, colas, cera) dentro de la estructura de la madera. La interacción de los neutrones con el hidrógeno permite obtener imágenes, por ejemplo, de la distribución del agua dentro de una muestra. A su vez, las tecnologías de procesamiento de imagen digital son esenciales para las radiografías de especímenes de madera, ya que los detalles estructurales aparecen de forma bastante tenue en las imágenes originales. Por otro lado, los neutrones además de brindar información sobre la estructura de la madera en el objeto, pueden proporcionar información sobre su estado de conservación y la influencia de algún tratamiento para su conservación o descontaminación mediante el análisis no invasivo. Este proyecto contribuye no solo a la reivindicación de prácticas y bienes materiales, sino también a la identidad misma.



Contraste de elementos vecinos



Neutralidad Penetración



Contraste de elementos livianos

Lehmann, E. H. en Mannes, D. (2012) "Wood investigations by means of radiation transmission techniques", *Journal of Cultural Heritage*. Elsevier BV, 13(3), p S35-S43. | Masalles, A., Lehmann, E. en Mannes, D. (2015a) "Non-destructive Investigation of "The Violinist" a Lead Sculpture by Pablo Gargallo, Using the Neutron Imaging Facility NEUTRA in the Paul Scherrer Institute", *Physics Procedia*. Elsevier BV, 69, p 636-645. | Osterloh, K. et al. (2008) "Fast neutron radiography and tomography of wood", *Insight - Non-Destructive Testing and Condition Monitoring*. British Institute of Non-Destructive Testing (BINDT), 50(6), p 307-311.

PATRIMONIO CULTURAL,
ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

Caracterización de técnicas de manufactura, enmiendas y restauraciones en objetos cerámicos arqueológicos e históricos

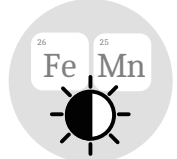
Mariel Alejandra López - Guillermo A. De La Fuente - Martina I. Pérez - Gabriel Cocco - Paola Ramundo
Instituto de Investigaciones en Ciencias Sociales, Universidad Católica Argentina, Buenos Aires, Argentina

En los últimos 20 años el estudio de la cerámica arqueológica ha tenido grandes avances desde el punto de vista tecnológico y arqueométrico en nuestro país. Entre las herramientas analíticas que más han aportado al estudio de la complejidad y variedad de técnicas utilizadas en la producción de distintos tipos de piezas, aún de similar apariencia externa, han sido las imágenes obtenidas mediante rayos X, de equipos de uso medicinal como industrial, las que han aportado a este problema. En nuestros propios trabajos con imágenes por rayos X hemos llevado a cabo distintas experimentaciones a fin de calibrar cuestiones vinculadas con una serie de parámetros relativos al uso de distintos equipos, como con una serie de variables relacionadas con los materiales a irradiar que solo constituyen guías orientativas para replicar este tipo de estudios en la amplia variedad de equipos disponibles en nuestro país. Estos avances junto con los estudios composicionales abordados desde la petrografía cerámica y diversos análisis físicos y químicos han permitido teorizar sobre distintos centros y grupos de producción de objetos cerámicos, así como revelar importantes aspectos de las cadenas operativas.

Existen una serie de problemas sobre los cuales se podría avanzar mediante neutrografías, tanto en la investigación de los procesos de las cadenas operativas de los objetos cerámicos como en sus restauraciones arqueológicas, históricas, contemporáneas y sus usos. Entre los principales:

1. La visualización de técnicas primarias y secundarias poco visibles a los rayos X, así como su posible coincidencia con diferencias composicionales en distintas porciones de una pieza cerámica, tanto prehispánicas como históricas.
2. La utilización de técnicas de manufactura diferenciales en una misma pieza.
3. El estudio de los diferentes componentes microestructurales (matriz, antiplásticos, poros, fases minerales de neoformación, etc.) que caracterizan las vasijas prehispánicas
4. El hallazgo de enmiendas durante la cadena operativa de producción, en especial las orgánicas, así como de restauraciones arqueológicas, históricas y contemporáneas con materiales también orgánicos desapercibidas bajo rayos X.
5. La presencia de precipitados al interior de los objetos producto del uso y/o del contexto de enterramiento. Por ejemplo, precipitados

minerales y orgánicos en cuencos prehispánicos o de plomo y otros elementos a partir del craquelado de las coberturas vítreas de platos utilizados en períodos históricos. 6. La acción de coberturas postdepositacionales en la evaluación de la integridad y conservación de las piezas.



Contraste de elementos vecinos



Neutralidad Penetración



Contraste de elementos livianos

Mannes, D. et al. (2015b) "Combined Neutron and X-ray Imaging for Non-invasive Investigations of Cultural Heritage Objects", Physics Procedia. Elsevier BV, 69, p 653-660. | Latini, R. M. et al. (2013) "Archaeometric studies by neutron, x-ray radiography and microCT", in AIP Conference Proceedings. AIP. | Latini, R. M. et al. (2014) "Manufacturing techniques studies of ceramics by neutron and gamma-ray radiography", in AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC.

PATRIMONIO CULTURAL,
ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

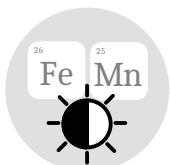
MATERIALES

Estudio de colecciones arqueológicas del Museo de la Patagonia

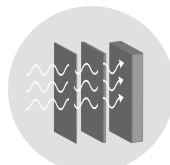
Esta línea está dedicada al estudio y caracterización de objetos/materiales patrimoniales y sus procesos de degradación mediante la implementación de técnicas nucleares poco invasivas y no destructivas. En vistas de los requerimientos actuales de validación científica para argumentar tratamientos sustentables de conservación y restauración de piezas de museo y de objetos que pertenecen al patrimonio cultural, se torna necesaria la incorporación de las técnicas analíticas como herramientas de diagnóstico y tratamiento. En particular estudiamos un conjunto de objetos arqueológicos del Museo de la Patagonia (PNNH-APN), cuyo estado de conservación demandó el abordaje de un programa de conservación, incorporando las técnicas analíticas como herramienta metodológica. Todos los objetos se componen de aleaciones metálicas – base cobre, base hierro, o base plata - como material principal combinados en algunos casos con cuentas de pasta vítrea y/o hilos de tendón animal. La principal aplicación de técnicas de imaging con neutrones y rayos x aporta a la etapa inicial de elaboración de hipótesis acerca de procesos y productos de degradación, en tanto aporta a la búsqueda y detección de

huellas químicas y morfológicas referentes de tales procesos. Éstas permiten generar un Plan de Análisis específico para cada técnica abordando las problemáticas de cada objeto y tipo de deterioro, con un diseño de muestreo particular. Se destaca la utilidad de esta implementación para el estudio de objetos compuestos, especialmente de tipo mixtos, en los que se combinan materiales orgánicos e inorgánicos. En una instancia inicial de análisis, se implementó tomografía de neutrones y rayos x para el estudio de características morfológicas y estructurales externas e internas de cada objeto, lo que resultó en la visualización de la distribución de corrosión en ambas caras de los objetos, y en la cuantificación proporcional de núcleo metálico. También mediante estudio y comparación de atenuaciones, pudimos inferir la naturaleza metálica particularmente de una pieza interna en un cascabel metálico; así como también visualizar la distribución de hilos de tendón animal, en el interior de un ornamento cilíndrico metálico. Por último, la técnica habilitó a la visualización de craqueles, fisuras y heterogeneidades en la superficie interna y externa de los objetos. La segmentación combinada empleando

neutrones y rayos X simultáneamente se introdujo recientemente en el análisis de objetos patrimoniales y provee una nueva dimensión en la identificación de materiales en el volumen de un objeto.



Contraste de elementos vecinos



Neutralidad Penetración



Contraste de elementos livianos

Kardjilov, N. en Festa, G. (reds) (2017) *Neutron Methods for Archaeology and Cultural Heritage*. Springer International Publishing.
Kardjilov, N. et al. (2018) "Advances in neutron imaging", *Materials Today*. Elsevier BV, 21(6), p 652–672.

Determinación del trauma peri/pos mortem en restos esqueléticos

La determinación temporal del trauma es importante para los antropólogos forenses. Las características de fracturas de hueso tales como los bordes afilados, la presencia de líneas de la fractura, la morfología de la superficie, el ángulo de la fractura, entre otros indicadores, se han utilizado para distinguir el trauma peri mortem del trauma post mortem [1]. Aunque todavía no sea un sustituto para una autopsia médico-legal completa o la examinación de restos esqueléticos, las varias modalidades de imágenes, incluyendo la radiografía convencional, la tomografía computada y la resonancia magnética nuclear se han aplicado en la examinación de lesiones esqueléticas en el contexto forense. Una ventaja importante de estos enfoques de imágenes es que los modelos 3D digitales o físicos almacenados de lesiones esqueléticas pueden ser revisados en cualquier momento por varios expertos, así como ser presentados en la corte como evidencia para aclarar aspectos médicos y forenses potencialmente complejos del caso. En este sentido, los avances técnicos, por ejemplo, las mejoras en la resolución, y la experiencia ganada en esta área hace de las técnicas de imágenes y modelado 3D una

alternativa atractiva a los enfoques forenses tradicionales [2]. Un método alternativo de la proyección de imagen 3D en individuos traumatizados es ofrecido por la tomografía neutrónica. Los neutrones interactúan con la materia de manera diferente a los rayos X posibilitando la capacidad de describir con precisión la reacción del hueso alrededor del trauma. Por su parte, los parámetros estructurales trabeculares del hueso pueden también ser cuantificados, posibilitando de esta manera la evaluación de la microestructura del hueso. De este modo, la tomografía de neutrones puede constituir una herramienta viable para estudiar, no solo la estructura del trauma, sino su evolución a través del tiempo. Nuestra propuesta consiste en utilizar mayormente ejemplares forenses y arqueológicos de huesos humanos y/o de otros vertebrados animales con diagnóstico etiológico del trauma, para la obtención de imágenes a partir de la técnica de Tomografía Neutrónica. Además, se propone sumar al modelo fracturas experimentales sobre huesos de vertebrados con el objetivo de estudiar su morfología estructural mediante el análisis de imágenes obtenidas con neutrones. Los resultados obtenidos mediante la imple-

mentación de esta técnica, aportarán un complemento tanto a la evaluación tradicional que se realiza sobre este tipo de muestras, así como también a las otras modalidades de imágenes que se podrían considerar para el estudio de ejemplares óseos.



Contraste de
elementos livianos



Neutralidad
Penetración

Isaksson, H. et al. (2017) "Neutron tomographic imaging of bone-implant interface: Comparison with X-ray tomography", Bone. Elsevier BV, 103, p 295-301.
Strobl, M. et al. (2009) "Advances in neutron radiography and tomography", Journal of Physics D: Applied Physics. IOP Publishing, 42 (24), bl 243001.

Estimación del Intervalo Post Mortem en restos esqueléticos

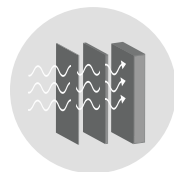
La determinación del intervalo post mortem o PMI (del inglés, *Post Mortem Interval*) es uno de los desafíos más complejos en la investigación forense dado que la demarcación de este parámetro es crítica para la construcción de una línea de tiempo de los eventos relacionados en la muerte de un individuo. Esto se torna mucho más complejo cuando están involucrados restos en avanzado estado de esqueletización. El Área de Criminalística y Estudios Forenses (ES-CUGEN-IUGNA) ha orientado a lo largo de los años su experiencia en el estudio de la influencia de factores principalmente ambientales y ecológicos en la determinación del PMI. En este sentido, las técnicas más utilizadas se basan mayormente en cambios morfológicos macroscópicos sobre los tejidos biológicos que, al mismo tiempo, son altamente sensibles a los factores tafonómicos. Por factores tafonómicos entendemos aspectos medioambientales, sobre todo variables meteorológicas (temperatura, humedad, velocidad del viento, radiación solar, etc.), fenómenos ecológicos, como el acceso de animales carroñeros y también aspectos propios o intrínsecos de los cuerpos, como peso, edad, patologías y traumatismos.

Entre otras técnicas de cuantificación mencionadas en bibliografía que se han implementado en muestras de hueso arqueológicas y forenses con PMI conocido, se pueden mencionar determinaciones con espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente, espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, espectroscopía de rayos X dispersiva en energía, análisis de difracción de rayos X de polvos y microscopía electrónica de barrido, entre otras. A la hora de seleccionar las técnicas complementarias al análisis tafonómico de la muestra, deben tenerse en cuenta factores como la disponibilidad, accesibilidad y costo/beneficio que cada una de ellas ofrece. Además, desde un punto de vista químico, las complicaciones en la adaptación de algunas técnicas a los valores de corte y los métodos *gold* estándar todavía presentan desafíos a la hora de su elección. Teniendo en cuenta todos los factores anteriores, consideramos que complementar nuestros estudios tafonómicos con técnicas neutrónicas puede proporcionar información valiosa para la evaluación del PMI en restos óseos esqueletizados. Después de la muerte, el tejido sufre cam-

bios secuenciales que consisten en variaciones orgánicas e inorgánicas de fase, así como una reducción gradual del contenido de agua del tejido. Dado que el hidrógeno (H) es el principal contribuyente al contraste de la técnica de imágenes con neutrones en especímenes biológicos, se considera que estas diferencias de contraste pueden ser ventajosas en un contexto forense para determinar pequeños cambios en las concentraciones de este componente durante distintos estadios post mortem de la muestra. Se propone un estudio exploratorio mediante la aplicación de la técnica de Neutrografía sobre muestras de huesos humanos con diferente data de muerte, con el objetivo de detectar, medir y estimar la existencia de una correlación del contenido de H con el PMI. El diseño de los experimentos propuestos, los resultados obtenidos y la experiencia adquirida constituirán, no solo un enfoque novedoso en el área de estudios forenses, sino también una contribución dentro de los diversos usos de las técnicas neutrónicas.



Contraste de elementos livianos



Neutralidad Penetración

Bilheux, H. Z. et al. (2015) "A novel approach to determine post mortem interval using neutron radiography", *Forensic Science International*. Elsevier BV, 251, p 11–21. | Amadasi, A. et al. (2017) "Determination of the post mortem interval in skeletal remains by the comparative use of different physicochemical methods: Are they reliable as an alternative to 14C?", *HOMO*. Elsevier BV, 68(3), p 213–221. | Nasti, A. et al (2021) "Tafonomía forense aplicada a la resolución de problemas médico-legales en Argentina: el caso de los restos humanos de la laguna "Falsa Chela", Patagonia meridional", *Rev Mex Med Forense*, Editorial Universidad Veracruzana, vol.6, 73-101.

Estudios de la degradación por hidrógeno en aleaciones biomédicas base Ti fabricadas por manufactura aditiva

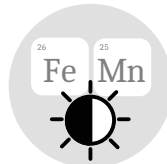
El Ti y las aleaciones base Ti son ampliamente usadas en la industria biomédica. El módulo de elasticidad de la mayoría de las aleaciones de Ti comerciales se ubica en el rango 100-125 GPa, mientras que algunas aleaciones beta-Ti alcanzan valores todavía más bajos, en el rango 40-80 GPa (aceros, típicamente alrededor de 200 GPa). Esto las hace atractivas para implantes en el cuerpo humano, teniendo en cuenta que el módulo de elasticidad de los huesos se encuentra en el rango 4-30 GPa, dependiendo del tipo de hueso y la orientación. Esto evita el problema denominado de *stress shielding*, que provoca el aflojamiento de los implantes. Además, dichas aleaciones poseen una excelente resistencia a la corrosión y presentan una buena oseointegración. En los últimos años, el empleo de técnicas de manufactura aditiva (MA) ha permitido el diseño y fabricación de implantes personalizados, adaptados para cada paciente. Se conoce como MA al conjunto de tecnologías que permiten la construcción de un objeto de manera secuencial mediante el agregado de diferentes capas. En las aleaciones de Ti estas capas se producen por la fusión de polvos micrométricos de la aleación base

mediante un calentamiento localizado obtenido habitualmente por la utilización de haz de electrones (EBM, *electron beam melting*) o un láser (SLM, *selective laser melting*). Las aleaciones de base Ti son susceptibles de sufrir procesos de degradación por la incorporación de H en su estructura cristalina. Si el contenido de H es alto, se forman hidruros de Ti que son frágiles y reducen las propiedades mecánicas de la aleación. En los implantes médicos, la incorporación de H se ha reportado como el mecanismo de falla en implantes retirados de distintos pacientes, donde dicha incorporación está relacionada con procesos de fretting corrosión entre las partes móviles del componente, por ejemplo, en implantes de cadera. La técnica de imágenes con neutrones es una técnica adecuada para estudiar los procesos de concentración y distribución espacial de H en aleaciones metálicas. Esto se ha aplicado extensamente en los análisis de fragilización de aleaciones de Zr por incorporación de H, pero no existen muchos antecedentes del uso de esta técnica en aleaciones de Ti. Un trabajo reciente demostró la factibilidad del uso de la técnica de imágenes con neutrones para el estudio de procesos

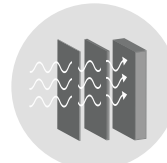
de distribución de H en la aleación de Ti-6Al-4V (% en peso) obteniéndose una resolución espacial de 30 μm. Esto permitiría comparar los procesos de difusión de H en aleaciones de Ti de uso médico obtenidas por métodos convencionales y por MA bajo similares condiciones. Por otro lado, la aplicación de tomografía de neutrones permitiría estudiar la distribución espacial 3D del H dentro de las piezas o implantes analizados. Además, el poder de penetración de los neutrones permitiría la realización de ensayos mecánicos in-situ en la instalación, haciendo posible estudiar la redistribución de H en componente tales como implantes de cadera bajo carga mecánica cíclica.

MATERIALES

PROCESOS E INDUSTRIA



Contraste de elementos vecinos



Neutralidad Penetración



Contraste de elementos livianos

Rodrigues, D. C. et al. (2009) "In vivo severe corrosion and hydrogen embrittlement of retrieved modular body titanium alloy hip implants", *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, Wiley, 88B(1), p 206-219. | Metalnikov, P. et al. (2020) "Hydrogen embrittlement of electron beam melted Ti-6Al-4V", *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier BV, 9(6), p 16126-16134. | Yang, L. et al. (2020) "Three-dimensional hydrogen distribution and quantitative determination of titanium alloys via neutron tomography", *The Analyst*, Royal Society of Chemistry (RSC), 145(12), p 4156-4163.

MATERIALES

Determinación del contenido de agua y deformaciones durante imbibición en materiales cementíceos

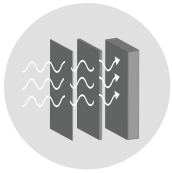
Es importante abordar la comprensión y el aumento de la durabilidad de las infraestructuras de hormigón considerando los cambios en la exposición meteorológica debido al cambio climático y el desarrollo de nuevos materiales que pueden modificar considerablemente la respuesta del material. El flujo de agua no saturada, como la imbibición capilar, es un proceso de transporte de agua común en estructuras de hormigón. La tasa de ingreso de agua por imbibición capilar es un excelente descriptor de la estructura de los poros y podría usarse como índice de durabilidad de las estructuras. Sin embargo, los materiales cementíceos presentan un comportamiento anómalo en comparación con los ladrillos u otros materiales de construcción: la tasa de absorción de agua por imbibición capilar disminuye rápidamente con el tiempo. Por lo tanto, los diferentes métodos estandarizados para calcular esta tasa son difíciles de comparar. La principal causa de la anomalía mencionada es el hinchamiento que se produce dentro de la microestructura debido a la naturaleza higroscópica de los hidratos de silicato de calcio (C-S-H), principales compuestos de la pasta de cemento endurecido. Las mediciones de las defor-

maciones causadas por el hinchamiento pueden proporcionar nuevos conocimientos sobre el proceso de transporte. Esto se puede estudiar determinando la deformación de mezclas con diferentes cantidades de C-S-H (fases deformantes) y la misma porosidad en pastas de cemento puro y cemento blanco a diferentes contenidos de C-S-H y porosidad. La radiografía de neutrones puede proporcionar una alta resolución espacial y una extraordinaria sensibilidad al contenido de agua. Por lo que sería posible cuantificar las deformaciones dependientes de la humedad (con galgas extensométricas) y registrar la entrada de agua simultáneamente para determinar los efectos de las diferentes condiciones climáticas en los fenómenos de transporte. La radiografía de neutrones es una poderosa herramienta ya que permite ver el progreso del frente húmedo y cuantificar el contenido de agua dentro de la muestra, y la visualización del frente húmedo en imbibición capilar de agua en materiales cementíceos. Las muestras con galgas extensométricas permiten además analizar las deformaciones y compararlas con las deformaciones a medirse mediante Correlación Digital de Imágenes. Un tema particularmente interesante para analizar es la

forma del frente de penetración y el grado de coincidencia con el frente uniforme teórico. Si la tasa de absorción de agua capilar es lo suficientemente lenta, puede haber una disminución gradual del contenido de humedad con la altura. Esto sería cierto cuando el componente difusivo del flujo adquiere una importancia relativa. Los resultados muestran un perfil gradual en vez de un frente homogéneo. En este caso, no se debe descartar la contribución al proceso de las deformaciones sufridas debido a la deformación de la muestra. Se ha demostrado que hay expansión en morteros y hormigones durante imbibición capilar y esto podría afectar el flujo de agua. A medida que el agua entra en la muestra, provoca el inicio de la expansión y esto interfiere en el proceso. Así, la variación en la difusividad hidráulica podría contribuir a un frente de agua más gradual. Esta información todavía no está presente en la literatura científica y resulta de gran interés visualizar como las deformaciones modifican el fenómeno de transporte. En nuestro equipo, las mediciones de radiografía de neutrones se realizaron utilizando la instalación NEUTRA, parte de la fuente de neutrones SINQ del Instituto Paul Scherrer en Suiza.



Contraste de elementos livianos



Neutralidad Penetración

Alderete, N. et al. (2019) "Capillary imbibition in mortars with natural pozzolan, limestone powder and slag evaluated through neutronradiography, electrical conductivity, and gravimetric analysis", *Cement and Concrete Research*. Elsevier BV, 118, p 57-68. | Alderete, N. M., Zaccardi, Y. A. V. en Belie, N. D. (2019) "Physical evidence of swelling as the cause of anomalous capillary water uptake by cementitious materials", *Cement and Concrete Research*. Elsevier BV, 120, p 256-266.

Estudio del efecto de películas delgadas de ZrO₂ en la difusión de hidrógeno en aleaciones base Zr

MATERIALES

ENERGÍA

El ZrO₂ presenta propiedades únicas que permiten su uso en un amplio rango de aplicaciones tanto como material estructural como funcional. Este óxido presenta tres polimorfos: a temperaturas menores a 1170 °C la fase estable es la monoclinica, entre 1170 y 2370 °C la fase estable es la tetragonal, y por encima de 2370 °C se obtiene la fase cúbica. Sin embargo, cuando el tamaño de las cristalitas alcanza la nanoescala es posible retener la fase tetragonal, que presenta mejores propiedades mecánicas, a menores temperaturas. En la industria nuclear, las aleaciones base circonio (Zr) se utilizan en componentes de reactores nucleares debido a su baja absorción neutrónica. Sin embargo, las propiedades mecánicas de estas aleaciones son susceptibles al daño por hidrógeno (H), ya que la formación de hidruros puede fragilizar al material. En este sentido, las películas delgadas de ZrO₂ sobre aleaciones de Zr podrían actuar como recubrimiento protector, debido a que el H posee una baja difusión y solubilidad en el óxido. En nuestro laboratorio, las películas delgadas de ZrO₂ son sintetizadas mediante el método sol-gel y depositadas por *dip-coating*. Las películas obtenidas tienen espesores entre 90 y 200

nm, son densas, uniformes y presentan buena adherencia al sustrato. Mediante difracción de rayos X, se estudió in-situ el proceso de cristalización, y pudimos determinar que estas películas están conformadas por una mezcla de las fases tetragonal y monoclinica. También se estudiaron sus propiedades eléctricas y su capacidad como recubrimiento anti-corrosivo sobre Zircaloy-4 en atmósfera de aire. El depósito de películas delgadas de ZrO₂ sobre aleaciones de Zr podría funcionar como barrera al transporte de H hacia el metal, sin embargo esta propiedad es difícil de estudiar con técnicas de laboratorio, siendo las técnicas neutrónicas las más apropiadas para estudiar la difusión de H, lo que nos permitiría evaluar esta hipótesis. Las radiografías y tomografías de neutrones nos permitirían comprobar el efecto protector de una película delgada de ZrO₂ sobre tubos de Zircaloy-4, siguiendo la difusión del H en el óxido y, eventualmente, en el metal. La propuesta es determinar los perfiles de concentraciones de H en muestras con y sin recubrimiento, a temperatura ambiente y en aire, con neutrones fríos (2 meV o 6.4 Å aprox.) y con una resolución de ~25 µm. La comparación de los perfiles de difusión

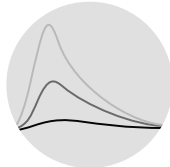
permitirá determinar si la capa depositada de ZrO₂ actúa de barrera al transporte de H hacia el metal, y en qué medida ayuda a protegerlo contra la fragilización por H.

Yanet Mansilla - Adriana Serquis - Mauricio Arce - Juan Basbus
Comisión Nacional de Energía Atómica, Río Negro, Argentina.

Mansilla, Y. et al. (2021) "Characterization of stabilized ZrO₂ thin films obtained by sol-gel method", Applied Surface Science. Elsevier BV, 569, bl 150787. | Buitrago, Nayibe Lucia et al. (2018) "Determinación de bajas concentraciones de hidrógeno en aleaciones de circonio utilizando radiografía de neutrones como técnica no destructiva", Matéria (Rio de Janeiro). FapUNIFESP (SciELO), 23(2). | Grosse, M. et al. (2006) "Quantitative determination of absorbed hydrogen in oxidised zircaloy by means of neutron radiography", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. Elsevier BV, 566(2), p 739-745.



Neutralidad Penetración



Energías



Contraste de elementos livianos

ENERGÍA

PROCESOS

Caracterización de materiales nanoporosos de interés en energía

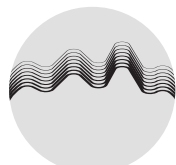
Nuestro grupo de trabajo en el Departamento de Física de la Materia Condensada (CAC-CNEA) y en INQUIMAE (UBA-CONICET) ha preparado y caracterizado diversos materiales nanoporosos (entre 50 y 2 nm) utilizados en sistemas de almacenamiento y conversión de energía, tales como soportes de catalizadores basados en carbones con estructura jerárquica de poros y catalizadores de base Pt mesoestructurados para su uso en celdas de combustible o como cátodos en baterías de Li-aire. Para su uso en este tipo de dispositivos es de interés caracterizar la distribución de tamaños de poro, su conectividad y los procesos de transporte de iones, agua y gases que en ellos ocurren. Esto se ha realizado utilizando técnicas de adsorción de N_2 y de resonancia magnética nuclear. La porosimetría de fisiorción de gases da resultados confiables cuando el tamaño de los poros es mayor a 5 nm y no brinda información acerca de la conectividad de los mismos. Por otra parte, el uso de estos materiales en supercapacitores, celdas de combustible y en electrodos porosos de baterías requiere conocer la facilidad con que líquidos (tales como electrolitos acuosos o no acuosos) mojan y se embeben en

los mismos y cuál es la accesibilidad de los mismos a las diversas regiones de materiales con porosidad multimodal. Las técnicas neutrónicas como SANS y la tomografía de neutrones pueden dar respuestas a estas necesidades y ayudar a la optimización de estos materiales nanoporosos para su uso en dispositivos electroquímicos de almacenamiento y conversión de energía. Por otra parte, estos estudios contribuirán a dar respuestas a algunos problemas fundamentales relacionadas con la fisicoquímica de la materia condensada confinada en nanoporos, como las relacionadas con el efecto del tamaño de poro, la interacción de moléculas confinadas con las superficies con distinto grado de hidrofiliicidad/hidrofobicidad, transiciones de fase y/o segregación de fases. Este proyecto propone el uso combinado de dos técnicas neutrónicas, SANS y tomografía de neutrones, que se complementan con otros estudios fisicoquímicos para tratar de elucidar distintos aspectos estructurales y dinámicos de materiales nanoporosos con fases condensadas confinadas en su interior. Ambas técnicas pueden implementarse *in situ* e *in operando*, lo que la hacen muy atractiva para estudiar procesos que ocu-

rren dentro de nanoporos en situaciones de operación de los dispositivos de los cuales forman parte. Recientemente, integrantes del grupo realizaron una estadía en el Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ) en Munich para llevar adelante el experimento "Wetting of water-in-salt electrolytes and lithium deposition in porous carbon cathodes of lithium-air batteries using neutron radiography". El mismo se realizó en el instrumento ANTARES y permitió obtener experiencia en el uso de la técnica de tomografía de neutrones para estudiar la mojabilidad de soluciones superconcentradas de sales de litio en carbones mesoporosos con tamaño de poro entre 5 nm y 25 nm. También se determinaron por esta técnica los perfiles de concentración durante la mezcla de dos soluciones, una de 6LiCl y otra de 7LiCl dentro de carbón mesoporoso, para obtener coeficientes de interdifusión en este sistema nanoconfinado. Se espera poder continuar este tipo de investigaciones cuando se cuente en el LAHN con el tomógrafo ASTOR, complementando así los estudios que se realizan con otras técnicas que dan información sobre procesos de transporte en sistemas confinados, como resonancia magnética nuclear.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Franceschini, E. A. et al. (2013) "High-Activity Mesoporous Pt/Ru Catalysts for Methanol Oxidation", ACS Applied Materials & Interfaces. American Chemical Society (ACS), 5(21), p 10437-10444. | Casillas, D. C. M. et al. (2018) "Diffusion of Water and Electrolytes in Mesoporous Silica with a Wide Range of Pore Sizes", The Journal of Physical Chemistry C. American Chemical Society (ACS), 122(6), p 3638-3647. | Weydanz, W. J. et al. (2018) "Visualization of electrolyte filling process and influence of vacuum during filling for hard case prismatic lithium ion cells by neutron imaging to optimize the production process", Journal of Power Sources. Elsevier BV, 380, p 126-134.

Detección temprana de fisuras en muestras metálicas fabricadas por manufactura aditiva

La manufactura aditiva de piezas metálicas se puede definir como la producción de piezas a través de una adición continua de capas de material que se forman por el sinterizado de polvos metálicos, permitiendo la fabricación de piezas de geometría compleja, difíciles de conseguir por otras técnicas, y a la vez reduciendo los tiempos de fabricación y la cantidad de material utilizado, en comparación con la obtención de piezas por tecnología extractiva. Se utilizan principalmente dos tipos de técnicas denominadas EBM (*electron beam melting*) y SLM/DMLM (*selective laser melting/direct metal laser melting*). En ambas, los polvos del metal se sinterizan a través de un fundido parcial, usando un haz de electrones (EBM) o un láser de alta potencia (SLM). Por las características locales de fusión que se producen durante ese proceso, se forman defectos de fabricación relacionados con una fusión inadecuada entre los polvos metálicos o con la captura de gas, que lleva a la formación de discontinuidades y porosidades internas. Estos defectos internos actúan en detrimento de la vida a fatiga de piezas metálicas fabricadas por manufactura aditiva. Por ello es importante conocer el efecto de los diferentes tipos de defectos

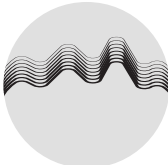
internos sobre una pieza que se encuentra sometida a cargas cíclicas importantes. La técnica de imágenes ha sido ampliamente utilizada para el estudio de la estructura interna de diferentes tipos de materiales. La resolución espacial máxima lograda hasta el momento empleando neutrones es del orden de la decena de micrones. Sin embargo, existen técnicas avanzadas que pueden ser aplicadas al estudio de los defectos internos en piezas de manufactura aditiva y que permiten obtener una mayor resolución espacial. Este es el caso de las imágenes con neutrones obtenidas a través de la difracción por rendijas múltiples o nGI (ver recuadro). Así, se pueden obtener longitudes de correlación entre 0,01 y 10 μm , que son las necesarias para interactuar con las defectos internos de este tipo de piezas. Se ha utilizado eficazmente para la detección de porosidad interna en muestras de Ti-6Al-4V de MA y en el estudio de muestras de acero AISI 316L donde se ha reportado la detección de fisuras cortas en muestras de fatiga que no alcanzaron la falla (vida media). La aplicación de las técnicas de nGI para el estudio de la vida a fatiga de muestras metálicas obtenidas por manufactura aditiva permiti-

ría obtener información de la interacción y coalescencia de distintos tipos de defectos y la formación de fisuras que no puede ser obtenida por la técnica convencional de imágenes con neutrones o rayos X.

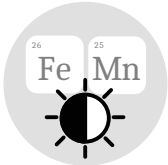
La técnica de imágenes por interferometría de rendijas o nGI por sus siglas en inglés (*neutron grating interferometry*), consiste en medir una serie de imágenes para distintas posiciones relativas de un conjunto de rendijas, que permiten evaluar una imagen transmitida, una imagen por contraste de fase diferencial y una imagen de campo oscuro. Se emplean para esto rendijas de absorción de neutrones, al menos una de ellas con un período que le imprime al frente de ondas transmitido una modulación periódica en su fase. De la interacción entre la interferencia entre rendijas y las inhomogeneidades de la muestra, y su alteración por la dispersión a ultra bajo ángulo en una imagen de campo oscuro, se puede obtener información sobre detalles más pequeños que la resolución propia del instrumento, a escalas micrométricas, tanto nucleares como magnéticas.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda



Contraste de elementos vecinos

Brooks, A. J. et al. (2017) "Porosity detection in electron beam-melted Ti-6Al-4V using high-resolution neutron imaging and gratingbased interferometry", *Progress in Additive Manufacturing*. Springer Science and Business Media LLC, 2(3), p 125-132. | Kolb, C. G. et al. (2021) "An investigation on the suitability of modern nondestructive testing methods for the inspection of specimens manufactured by laser powder bed fusion", *SN Applied Sciences*. Springer Science and Business Media LLC, 3 (7). | Brooks, A. J. et al. (2018) "Early detection of fracture failure in SLM AM tension testing with Talbot-Lau neutron interferometry", *Additive Manufacturing*. Elsevier BV, 22, p 658-664.

Materiales formadores de hidruros y dispositivos para almacenamiento, purificación y compresión de hidrógeno

El estudio de materiales capaces de almacenar H en forma de hidruros reversibles está relacionado con su potencial uso como vector energético en tecnologías de reemplazo de combustibles fósiles. La utilización de materiales formadores de hidruros (MFH) se ve como una alternativa segura para el transporte de este elemento y para su separación, purificación y compresión. Se busca el desarrollo de materiales donde la densidad gravimétrica y volumétrica de almacenamiento sean altas, con una cinética de reacción rápida y propiedades de P y T de reacción cercanos a condiciones NPT, con baja degradación por ciclado de absorción/desorción de hidrógeno y de bajo costo. Mayormente se prevé la utilización de recipientes estancos que contengan la cantidad necesaria de MFH, que será sometido a ciclos de absorción/ desorción. Existen características distintivas de los MFH que condicionan el diseño de estos contenedores. El MFH aumenta su vol. en ~20% cuando pasa a fase hidruro, por lo que debe preverse que no se generen tensiones sobre las paredes del recipiente durante la absorción. Este crecimiento fragmenta el material y lo convierte en un fino polvo que se compacta con el

ciclado. Durante la absorción (desorción) de hidrógeno se genera (absorbe) una importante cantidad de calor que tienen que ser evacuada (suministrada) para evitar cambios de T del sistema, siendo la conductividad térmica de la fase hidruro muy baja, lo que dificulta notablemente el flujo de calor. El estudio de la reacción y la validación de diseños requiere la realización de experimentos y la operación de prototipos donde se observe la evolución espacial y temporal de la reacción con H. La mayoría de las técnicas convencionales de observación no destructiva resultan insensibles a la detección del H. Así, la técnica de imágenes con neutrones surge como una herramienta poderosa para el análisis de sistemas contenedores de MFH. En el sistema Zr-H, el Zr posee una sección eficaz total baja (prácticamente transparente a los neutrones) y el H una alta, lo cual permite la detección de este último a través de las variaciones de contraste en las imágenes, lo cual hace de la neutrografía una herramienta poderosa para el análisis de sistemas contenedores de MFH, ya que las imágenes de transmisión de neutrones en un recipiente conteniendo MFH que ha reaccionado parcial o totalmente con hidrógeno

permitirán distinguir los sitios preferenciales para la reacción con hidrógeno y así evaluar o validar el diseño realizado. Más aún, la posibilidad de realizar ensayos in-situ observando la evolución temporal de la reacción permite acelerar los tiempos de estudio y análisis para mejorar cada vez más las técnicas de simulación de procesos y dispositivos que involucren MFH.



Neutralidad Penetración



Contraste de elementos livianos

Baruj, A. et al. (2015) "Neutron radiography analysis of a hydride-based hydrogen storage system", International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier BV, 40(47), p 16913–16920. | Börries, S. et al. (2016) "Optimization and comprehensive characterization of metal hydride based hydrogen storage systems using insitu Neutron Radiography", Journal of Power Sources. Elsevier BV, 328, p 567–577. | Heubner, F. et al. (2018) "In-operando stress measurement and neutron imaging of metal hydride composites for solid-state hydrogenstorage", Journal of Power Sources. Elsevier BV, 397, p 262–270.

Disolución in-situ de hidruros y difusión de H en aleaciones de Zr a temperaturas de operación de un reactor nuclear de potencia

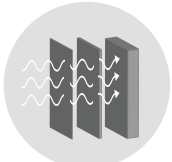
MATERIALES

PROCESOS

Las aleaciones nucleares de base Zr que presentan la mejor performance frente a la corrosión tienen contenidos de Nb que varían desde 0,5 al 2,5%. Este es el caso de las aleaciones E110 y M5 (de origen francés) con 1% Nb, lo cual mejora sustancialmente su comportamiento frente a la corrosión respecto a las aleaciones Zircaloy-2 y 4. En Argentina la aleación utilizada en los canales de los reactores de potencia PHWR Atucha I y II es el Zircaloy-4. Los mismos, por criterio de diseño, deben permanecer en servicio toda la vida útil del reactor, siendo fundamental por este motivo la buena performance de la aleación frente de la corrosión. Por otra parte, la aleación Zr-2,5%Nb ha mostrado una excelente performance frente a la corrosión en los tubos de presión de reactores CANDU. Durante el proceso de corrosión se libera H, parte del cual es incorporado en la matriz metálica. Cuando se supera el límite de solubilidad del H esté precipita como hidruro de Zr, fase frágil que degrada las propiedades mecánicas de la matriz. Estos precipitados tienen forma de plaqueta y su orientación es susceptible a las tensiones presentes en la matriz. Además, la forma laminar continua en la dirección axial de la fase beta-Zr

presenta un mayor coeficiente de difusión en esta dirección. Por ello, el contenido de H debe mantenerse en el nivel más bajo posible para evitar un mecanismo de falla denominado Fisuración Diferida por Hidrógeno (FDH). Estudios recientes han mostrado que la precipitación de hidruros es afectada por las tensiones aplicadas, sean externas o residuales internas debidas al proceso de fabricación del componente. También se ha establecido que la fase hidruro de Zr desarrolla una textura fuertemente ligada a la de la matriz. Estos estudios motivaron el planteo de una línea de investigación que permitiera poner en evidencia cuales de las propiedades microestructurales favorecen el FDH y cuales lo limitan o impiden. En componentes de larga permanencia en servicio y sobre todo en los casos de alta sollicitación mecánica el contenido de hidrógeno debe mantenerse en el nivel más bajo por su efecto fragilizador sobre la matriz y para evitar exponerlo a un mecanismo de falla denominado Fisuración Diferida por Hidrógeno (FDH). Estudios recientes han mostrado que la precipitación de hidruros es afectada por las tensiones aplicadas, sean externas o residuales internas debidas al proceso de fabri-

cación de estos componentes. También han establecido que, debido a las conocidas relaciones de orientación de precipitación del hidruro en la matriz alfa-Zr, la fase hidruro desarrolla una textura fuertemente ligada a la de la matriz. Estos estudios motivaron el planteo de una línea de investigación que permitiera poner en evidencia cuales de las propiedades microestructurales favorecen el FDH y cuales lo limitan o impiden. Los experimentos de transmisión de neutrones se han utilizado durante mucho tiempo para para cuantificar el contenido de hidrógeno en muestras metálicas y la atenuación sufrida por un del haz de neutrones colimado a medida que pasa a través de la muestra permite cuantificar su contenido de hidrógeno. Estas técnicas permiten obtener imágenes de la difusión de distintas especies en las aleaciones de circonio, siendo en particular el hidrógeno la de nuestro interés, realizando experimentos in-situ a temperatura y bajo distintas condiciones de tensiones que simulan condiciones de operación del reactor, para microestructuras muy diferentes.



Neutralidad Penetración



Contraste de elementos livianos

Vizcaíno, P. et al. (2014) "Effect of crystallite orientation and external stress on hydride precipitation and dissolution in Zr2.5%Nb", Journal of Nuclear Materials. Elsevier BV, 447(1-3), p 82-93.]
 Schulz, M. en Schillinger, B. (2015) "ANTARES: Cold neutron radiography and tomography facility", Journal of large-scale research facilities JLSRF. Forschungszentrum Julich, Zentralbibliothek, 1.
 | Grosse, M. et al. (2011) "In-situ neutron radiography investigations of hydrogen diffusion and absorption in zirconium alloys", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. Elsevier BV,651 (1), bl 253-257.

Textura cristalográfica en componentes metálicos fabricados por manufactura aditiva

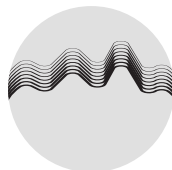
La técnica de manufactura aditiva ha ganado gran interés tanto en investigación como en la industria, debido a la flexibilidad que ofrece. En particular, el método SLM (del inglés *Selective Laser Melting*) es uno de los más empleados en manufactura aditiva, y consiste en la adición progresiva de polvo capa por capa, seguido por la consolidación localizada mediante la fundición de las partículas usando un láser. En estos materiales, la microestructura de la pieza final es altamente dependiente de los parámetros del proceso, pudiendo incluso cambiar punto a punto. Diversos estudios se han realizado con el objetivo de controlar la microestructura cambiando los parámetros de fabricación, y se ha demostrado que es posible obtener diferentes texturas cristalográficas, a lo largo de la dirección de crecimiento, en un mismo componente fabricado por SLM. Dado que las propiedades mecánicas son altamente dependientes de la textura cristalográfica, su control abre la posibilidad de producir microestructuras con propiedades específicas. Esto es particularmente interesante para aceros inoxidables austeníticos, los cuales, debido a su excelente resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y ductilidad,

son candidatos ideales para aplicaciones en varias industrias. Estos aceros exhiben los llamados efectos TRIP o TWIP ante la deformación, y se ha demostrado que los mismos dependen en gran medida de la textura cristalográfica inicial y el proceso de deformación. Estos resultados implican que sería factible emplear SLM para adaptar localmente la microestructura de un componente a fin de resaltar o suprimir las transformaciones locales de acuerdo con los requerimientos de un componente, abriendo la posibilidad de construir muestras complejas con propiedades localmente diferentes y, por lo tanto, un rendimiento superior. Estos materiales han sido ampliamente estudiados en otros laboratorios mediante difracción de neutrones, y recientemente empleando técnicas de imágenes con neutrones. Para evaluar el diseño de la microestructura ha sido exitoso para distintas transformaciones, es clave poder observar la evolución de la transformación bajo condiciones de carga específicas y complejas. La técnica de difracción de neutrones permite el estudio de geometrías de muestras simples, con textura uniforme, durante la deformación (por ejemplo, en muestras de tracción o compresión).

Sin embargo, para aplicaciones reales, se requiere que la geometría y las variaciones de textura cristalográfica de las diversas partes de los materiales fabricados por SLM, sean complejas. En tales casos, la complejidad de las muestras exige técnicas de caracterización con resolución espacial, para analizar las distribuciones de fase y la textura cristalográfica después de la fabricación y durante las condiciones de operación. La técnica de imágenes con neutrones resueltos en energía presenta un enorme potencial para el estudio de materiales ingenieriles con resolución espacial. Este proyecto busca desarrollar e implementar la técnica de imágenes con neutrones resueltos en energía para la caracterización no destructiva de la textura cristalográfica y las fracciones de fase de objetos metálicos crecidos por SLM con microestructuras diseñadas para mejorar localmente las propiedades.



Neutralidad
Penetración



Longitudes
de onda

Polatidis, E. et al. (2020) "Neutron Diffraction and Diffraction Contrast Imaging for Mapping the TRIP Effect under Load Path Change", *Materials*. MDPI AG, 13(6), bl 1450. | Busi, M. et al. (2021a) "A parametric neutron Bragg edge imaging study of additively manufactured samples treated by laser shock peening", *Scientific Reports*. Springer Science and Business Media LLC, 11(1). | Busi, M. et al. (2021b) "Nondestructive characterization of laser powder bed fusion parts with neutron Bragg edge imaging", *Additive Manufacturing*. Elsevier BV, 39,bl 101848.

Primeros estudios realizados en Argentina usando neutrografías para estudiar fósiles

PATRIMONIO CULTURAL,
 ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

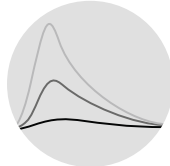
En los últimos 20 años, las llamadas “tecnologías no invasivas” tales como la tomografía computada por rayos X o la neutrografía, permitieron grandes avances en algunas ramas de la paleontología. Entre ellas, por ejemplo, la paleoneurología fue una de las más beneficiadas ya que estos avances permitieron la visualización de estructuras internas mediante la utilización de software especializado en reconstrucción 3D, entre otros. Teniendo en cuenta la poca accesibilidad por parte de paleontólogos al uso de neutrógrafos, se han realizado pocos estudios con fósiles a nivel mundial. El potencial uso de neutrografía no había sido testeado aun en el país. En Argentina, el único neutrógrafo operativo se encuentra en el reactor RA-6. En 2015, se realizaron las primeras pruebas con fósiles del Museo Paleontológico Bariloche. Las piezas seleccionadas eran de pequeño tamaño ya que el espacio es limitado. Para el estudio con neutrografía de piezas en 3D fue necesario adaptar el soporte de la muestra para que girara 360 grados, con un paso angular preciso y repetitivo. A través de un software desarrollado localmente se automatizó la rotación de la pieza y la ad-

quisición de una secuencia de neutrografías. Mediante un programa de reconstrucción tomográfica fue posible obtener un modelo tridimensional de las piezas estudiadas. Sobre este modelo se le hizo una segmentación, coloreando las áreas de mayor interés. Las muestras de fósiles analizadas con neutrografía incluyeron plantas, insectos, invertebrados marinos y vertebrados de pequeño tamaño, preservados tanto en dos dimensiones (preservados como compresiones y carbonizaciones) como en tres dimensiones. Mientras que los especímenes preservados en dos dimensiones (en lajas) no produjeron imágenes nítidas en nuestro instrumento, determinadas estructuras preservadas en tres dimensiones resaltaron elementos tales como las series radiadas en un equinodermo, la dentición en un roedor, ciertas escamas y vértebras en peces, y estructuras indeterminadas dentro de un huevo de ave. En el caso del roedor, la cavidad endocraneana (que alojaba el encéfalo) también se pudo observar aunque la calidad de la resolución de la imagen no es suficiente como para lograr diferenciar el hueso fósil del relleno sedimentario en su totalidad. Actualmente, en la instalación del RA-6 se está

trabajando en mejorar el sistema de adquisición de tomografías con neutrones. Cabe destacar la necesidad de una instalación para neutrografía con características comparables a las de los grandes centros internacionales disponible en Argentina, como será el instrumento ASTOR. Si bien la experimentación en el RA-6 mostró el potencial que tiene el uso de esta tecnología en estudios paleontológicos, este equipo no presenta las mismas características que presentan otros aparatos alrededor del mundo que permiten además del estudio anatómico y geoquímico, estudios a escala micrométrica. Esto último en particular permitiría el estudio de una amplia gama de muestras fósiles de pequeño tamaño, como semillas, insectos, huevos o cráneos diminutos. En el caso de materiales del Museo Paleontológico de la Patagonia, sería una herramienta muy útil para el estudio de partes blandas preservadas excepcionalmente (ojos, nervios, músculos, vasos sanguíneos), por ejemplo, en renacuajos de 50 millones de años de antigüedad.



Neutralidad Penetración



Energías

Schillinger, B. et al. (2018) “Neutron Imaging in Cultural Heritage Research at the FRM II Reactor of the Heinz Maier-Leibnitz Center”, Journal of Imaging. MDPI AG, 4(1), bl 22. | Kardjilov, N. et al. (2011) “Neutron imaging in materials science”, Materials Today. Elsevier BV, 14(6), p 248–256.

PATRIMONIO CULTURAL,
ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

Evaluando el origen de los dinosaurios a partir de sus relaciones de parentesco

Los dinosaurios se encuentran entre los animales fósiles más conocidos por el público general y que han atraído más esfuerzos de investigación en las últimas décadas. El origen de los dinosaurios y las relaciones de parentesco (filogenia) entre sus tres grupos principales han generado un intenso debate en los últimos años, nutrido por nueva información proveniente de ejemplares inéditos y la revisión de otros publicados previamente. Las diferentes relaciones de parentesco recuperadas en estudios de los últimos años han llevado a una falta de consenso general. Una filogenia robusta es crucial para poder analizar los procesos y patrones biogeográficos y macroevolutivos implicados en el origen de los dinosaurios. En este contexto, los integrantes del presente equipo de trabajo junto a otros colegas, buscamos revisar y expandir los conjuntos de datos filogenéticos con el objetivo de llegar a resultados más robustos y consensuados. Estas relaciones filogenéticas incluyendo la totalidad o mayor parte de las especies conocidas de los primeros dinosaurios posibilitará explorar diferentes interrogantes sobre el origen y temprana evolución del grupo: ¿Cuándo y dónde aparecieron los primeros dinosaurios? ¿Cuándo

comenzó la primera diversificación de los dinosaurios? ¿Los dinosaurios se diversificaron debido a características propias ventajosas o debido a la ocupación de un eco-espacio vacío post-extinción? ¿Los dinosaurios ornitiskios (con las características propias del grupo vinculadas a la herbivoría) aparecieron coetáneamente con los terópodos y sauropodomorfos o más tardíamente cerca del límite triásico-jurásico? Nuestro equipo viene trabajando en aspectos anatómicos, taxonómicos, sistemáticos, filogenéticos y macroevolutivos del origen y temprana diversificación de los dinosaurios desde hace más de 15 años y en algunos casos durante más de tres décadas. Hemos descrito la mayor parte de la diversidad de dinosaurios triásicos argentinos y las contribuciones publicadas han adquirido relevancia internacional. La imposibilidad de acceder a información anatómica en diferentes regiones del esqueleto es una de las principales fuentes de incertidumbre a la hora de estudiar las relaciones de parentesco de los primeros dinosaurios. Esto se puede deber a la falta de preservación de las regiones esqueléticas o a que las mismas están ocultas por la matriz rocosa portadora del fósil. Ya sea por razo-

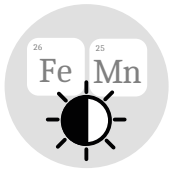
nes tafonómicas o técnicas, muchas veces resulta imposible remover la totalidad de la matriz sin comprometer al fósil. Para poder acceder a los detalles morfológicos ocultos por la matriz y expandir nuestro conocimiento anatómico es necesario contar con tomografías de alta resolución y con buen contraste entre roca y hueso. En los últimos años hemos realizado la mayor parte de las tomografías de los ejemplares publicados en equipos de instituciones extranjeras. El origen de los dinosaurios es una de las temáticas con mayor auge y debate a nivel mundial. En Argentina contamos con unidades geológicas que han y continúan brindando algunos de los ejemplares más relevantes para estudiar el origen de los dinosaurios y los paleontólogos nacionales que se encuentran estudiando esta temática poseen prestigio internacional. Sin embargo, esta combinación de factores no ha sido acompañada en los últimos años por los avances tecnológicos que posibilitan realizar los análisis de vanguardia a los que tienen acceso los investigadores de, principalmente, América del Norte y Europa, lo cual compromete la soberanía científica de los investigadores nacionales.



Neutralidad
Penetración



Contraste de
elementos livianos



Contraste de
elementos vecinos

Ezcurra, M. D. et al. (2020) "Enigmatic dinosaur precursors bridge the gap to the origin of Pterosauria", *Nature*. Springer Science and Business Media LLC, 588(7838), p 445-449. | Martínez, R. N. et al. (2011) "A Basal Dinosaur from the Dawn of the Dinosaur Era in Southwestern Pangaea", *Science*. American Association for the Advancement of Science (AAAS), 331(6014), p 206-210. | Bronzati, M. et al. (2021) "Deep evolutionary diversification of semicircular canals in archosaurs", *Current Biology*. Elsevier BV, 31(12), 2520 - 2529.e6.

Resolviendo el enigma del gigantismo en los dinosaurios saurópodos

PATRIMONIO CULTURAL,
ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

Alejandro Otero - José Luis Carballido - Ignacio Cerda - Mariano Millitello - Agustín Pérez Moreno
Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Sauropoda (Dinosauria, Saurischia) comprende a los vertebrados terrestres que alcanzaron mayor tamaño y excepcional diversidad durante la Era Mesozoica, siendo los herbívoros dominantes de los ecosistemas de esa Era desde fines del Jurásico. Su registro abarca todos los continentes del globo extendiéndose en un rango temporal que va desde el Jurásico Temprano hasta fines del Cretácico y un registro argentino compuesto aproximadamente de 50 especies válidas. El plan corporal único que poseen los saurópodos, caracterizado por su gran tamaño (pudiendo alcanzar hasta 35 metros de largo y superar las 30 toneladas), locomoción graviportal, largos cuellos y cola y cráneos reducidos, ha impulsado estudios paleobiológicos prácticamente desde el inicio de los hallazgos. La región cervical de los Sauropoda ha captado particularmente la atención de los investigadores ya que su evolución está ligada a un incremento de la complejidad en cuanto a sus estructuras óseas, particularmente en la presencia de láminas vertebrales y neumaticidad. En este sentido, el cuello de los saurópodos ha sido foco de numerosos estudios centrados en dilucidar aspectos relacionados a la anatomía, pos-

tura, morfología funcional y biomecánica y fisiología. Si bien dichos estudios han arrojado luz a hipótesis sobre arreglo muscular, posibles movimientos del cuello, fisiología de la circulación y respiración y hasta selección sexual, los enfoques metodológicos utilizados para corroborar dichas hipótesis han sido aplicados de manera aislada, no existiendo aproximaciones integrales que unifiquen y correlacionen patrones histológicos, osteológicos y musculares a lo largo de Sauropoda. En el caso particular de las formas sudamericanas, el conocimiento que se tiene de la región cervical en dinosaurios saurópodos se limita a información arrojada por estudios osteológicos, siendo escasos aquellos relacionados a aspectos paleobiológicos del cuello. El patrón de láminas y la neumaticidad que poseen las vértebras de los saurópodos es único, por lo que además de los correlatos osteológicos externos, es importante poder contar con la información histológica y el entramado estructural interno ligados a éstos, para poder comprender cabalmente su función. La aplicación de técnicas de tomografía de neutrones y rayos X permitirá avanzar significativamente en el estudio y conocimiento de la estructura in-

terna de los huesos de estos dinosaurios y comprender el comportamiento estructural de sus esqueletos. Sólo una vez que se cuente con esta información, será posible evaluar de manera precisa la importancia y el rol del cuello en la evolución de los saurópodomorfos. Asimismo, comprender las causas que llevaron a estas criaturas a alcanzar tamaños gigantescos, su rol ecológico y a al dominio de los ecosistemas del Mesozoico.



Neutralidad Penetración



Contraste de elementos livianos

Carballido, J. L. et al. (2017) "A new giant titanosaur sheds light on body mass evolution among sauropod dinosaurs", *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*. The Royal Society, 284 (1860), bl 20171219. | Preuschoft, H. en Klein, N. (2013) "Torsion and Bending in the Neck and Tail of Sauropod Dinosaurs and the Function of Cervical Ribs: Insights from Functional Morphology and Biomechanics", *PLoS ONE*. Onder redaksie van A. A. Farke. Public Library of Science (PLoS), 8(10), bl e78574.

PATRIMONIO CULTURAL,
ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

Paleoneurología en dinosaurios Triásicos-Jurásicos del Noroeste de Argentina (Provincia de San Juan)

Durante la transición Triásico-Jurásico (180-210 millones de años) la vida en la tierra estuvo caracterizada por extinciones y radiaciones de diferentes grupos de vertebrados, siendo los dinosaurios herbívoros (Sauropodomorpha) quienes dominaron los ecosistemas terrestres durante casi toda la Era Mesozoica. Estos dinosaurios aparecieron a fines del Triásico como formas muy pequeñas y gráciles, y a medida que fueron evolucionando se convirtieron los animales más grandes conocidos que habitaron la tierra: los saurópodos. El estudio paleoneurológico evolutivo a partir de distintas especies de dinosaurios del Triásico y Jurásico de Ischigualasto y Los Colorados (Provincia de San Juan), relacionados al origen de Sauropoda, pretendemos comprender rasgos o adaptaciones que les permitieran no sólo resistir unas de las extinciones más severas conocidas en nuestro planeta (límite Triásico-Jurásico), sino también ser la fauna dominante durante más de 150 millones de años en la Tierra. La tomografía de neutrones permite la visualización de regiones endocraneales inaccesibles en la mayoría de las especies fósiles, permitiendo la identificación y reconstrucción en 3D del neurocráneo (estructura ósea

que rodea el encéfalo), y el espacio ocupado por tejidos blandos y otras estructuras como el encéfalo, oído interno, canales neurovasculares, senos nasales, etc. Estas nuevas tecnologías proporcionan las bases empíricas que permiten inferir, por ejemplo, adaptaciones de los sentidos (e.g., visión, olfato, audición), o a una escala mayor la interpretación de esos atributos ofrecen evidencias acerca de los hábitos o estilos de vida, nichos ecológicos, o comportamientos en la evolución de animales extintos. Junto a la información paleoclimática derivada del estudio geo-estratigráfico que actualmente desarrollan colegas del mismo equipo de trabajo, se pretende obtener el contexto paleoambiental, a fin de detectar posibles cambios neurológicos (como adaptaciones de los sentidos, estilos de vida, hábitos alimenticios o de locomoción) en respuesta a cambios climáticos o ambientales detectados a través del límite Triásico-Jurásico. Esta temática resulta útil además para interpretaciones o correlaciones con fauna actual, como especies en peligro de extinción, donde se podría detectar una tendencia evolutiva o ciertas adaptaciones ventajosas, a partir de comportamientos ya conocidos para

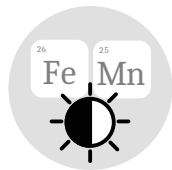
una fauna extinta. La divulgación de estos resultados no sólo son de interés científico, también resultan provechosos para la divulgación general en la sociedad, transfiriendo información de calidad hacia escenarios públicos comunes como exhibiciones de Museos, o charlas de divulgación en Escuelas y/o Universidades.



Neutralidad
Penetración



Contraste de
elementos livianos



Contraste de
elementos vecinos

Apaldetti, C. et al. (2018) "An early trend towards gigantism in Triassic sauropodomorph dinosaurs", *Nature Ecology & Evolution*. Springer Science and Business Media LLC, 2(8), p 1227–1232.
| Apaldetti, C. et al. (2014) "Redescription of the Skull of *Coloradisaurus brevis* (Dinosauria, Sauropodomorpha) from the Late Triassic Los Colorados Formation of the Ischigualasto-Villa Union Basin, northwestern Argentina", *Journal of Vertebrate Paleontology*. Informa UK Limited, 34(5), p 1113–1132. | Gianechini, F. A. et al. (2021) "A New Furileusaurian Abelisaurid from La Invernada (Upper Cretaceous, Santonian, Bajo De La Carpa Formation), Northern Patagonia, Argentina", *Journal of Vertebrate Paleontology*. Informa UK Limited, bl e1877151.

Morfología intracraneana y dentaria en otoungulata (Mammalia, Panperissodactyla), con énfasis en el suborden Typotheria

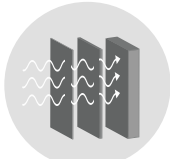
PATRIMONIO CULTURAL,
ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

Notoungulata es el orden más diverso de los mamíferos extintos conocidos como Ungulados Nativos de América del Sur, tanto en número de especies como en términos de disparidad morfológica. Agrupa alrededor de 150 géneros distribuidos en 14 familias cuyo rango temporal abarca desde el Paleoceno tardío hasta los inicios del Holoceno. Dentro de los notoungulados, el suborden Typotheria agrupa formas de pequeño a mediano tamaño, con dentición hipsodonte (de crecimiento continuo), que han sido abundantes y diversos, en términos taxonómicos, desde el Eoceno tardío. Usualmente, se ha considerado a los tipoterios como análogos ecológicos de algunos taxones de Rodentia (roedores) y Lagomorpha (liebres y conejos). Nuestro grupo de trabajo se dedica al conocimiento de la taxonomía, la filogenia, la paleobiología y la paleobiogeografía de distintos notoungulados cenozoicos. En los últimos años hemos realizado numerosos estudios enfocados en las faunas del Oligoceno tardío de Mendoza y el Mioceno temprano-medio de Santa Cruz, así como en la familia Hegetotheriidae (Typotheria) de forma general. Empleando metodologías no invasivas (e.g. tomografías computarizadas (TC), resonancias magnéticas), se realizaron avances en notoungulados

de los subordenes Toxodontia y Typotheria, y en otros grupos de ungulados nativos de América del Sur, como Litopterna y Astrapotheria. Asimismo, se prevé la realización de estudios, en el corto plazo, que involucran el análisis de aspectos intracraneanos y dentarios en Hegetotheriidae bien preservados, provenientes de distintas localidades geográficas y temporales (Oligoceno de Mendoza, Chubut y, si es posible, de Bolivia; Mioceno inferior-medio de Santa Cruz; y Plioceno de Buenos Aires). El principal objetivo de este proyecto es el estudio de la morfología de los espacios intracraneanos y la estructura dentaria de diferentes taxones de Notoungulata utilizando técnicas de imágenes que aporten al conocimiento de ciertos aspectos anatómicos dentro del linaje. El establecimiento de nuevas características en distintos taxones se verá reflejado en una mejor definición taxonómica y permitirán establecer patrones evolutivos de los grupos implicados. Si bien el uso de imágenes de rayos X (TC y μ TC) está ampliamente instalado, los materiales fósiles con altos contenidos de minerales ferromagnesianos generan diversos artefactos al usar estos métodos que no permiten discernir con claridad la morfología que se desea estudiar. En el caso particular de los dientes, si bien

en ocasiones es posible diferenciarlos del hueso, raramente la resolución y el contraste de las TC y μ TC permite distinguir los diferentes componentes (e.g. esmalte, dentina). Las técnicas neutrónicas resultarán sumamente útiles para aquellos fósiles encontrados en sedimentos con predominancia de sustancias hidrogenadas, tales como arcillas y yeso. Por otra parte, algunos autores han reportado una notable diferencia en la calidad y el contraste de las imágenes obtenidas por neutrones con respecto a las TC y μ TC, en fósiles y sedimentos con alto contenido de sulfuros, calcita, halita, pirita, esfalerita y hematita. Su utilización proporcionará una mayor cantidad de información de cada ejemplar, posibilitando un mayor entendimiento de la variación anatómica registrada en el grupo de estudio aportando la posibilidad de enriquecer las interpretaciones sistemáticas y paleoecológicas derivadas y contrastar hipótesis previas. En última instancia, los resultados permitirían la diferenciación de distintas sustancias orgánicas en un fósil en particular, información que puede resultar de utilidad para conocer la trayectoria diagenética sufrida por el mismo, aportando datos que sirvan para contrastar con hipótesis tafonómicas postuladas para el yacimiento de donde proviene.

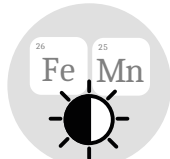
Laaß, M., Schillinger, B. en Werneburg, I. (2017b) "Neutron Tomography and X-ray Tomography as Tools for the Morphological Investigation of Non-mammalian Synapsids," *Physics Procedia*. Elsevier BV, 88, p 100-108. | MacPhee, R. D. E. et al. (2021) "Cranial Morphology and Phylogenetic Relationships of *Trigonostylops wortmani*, an Eocene South American Native Ungulate", *Bulletin of the American Museum of Natural History*. American Museum of Natural History (BioOne sponsored), 449(1). | Sutton, M. D., Rahman, I. A. en Garwood, R. J. (Eds.) (2013) *Techniques for Virtual Palaeontology*. John Wiley & Sons Ltd.



Neutralidad Penetración



Contraste de elementos livianos



Contraste de elementos vecinos

PATRIMONIO CULTURAL,
ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

Paleobiología de arcosauriformes continentales de América del Sur: un enfoque biomecánico y paleohistológico

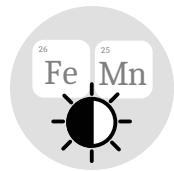
Los arcosauriformes constituyen un clado de amniotas diápsidos que se diversificó ampliamente en el transcurso del Triásico, y están representados en la actualidad sólo por cocodrilos y aves. Si bien no hay un consenso en las interrelaciones dentro del grupo, la mayoría de los autores reconocen una dicotomía basal del clado Archosauria, en Avemetatarsalia y Pseudosuchia. A su vez, el subclado Pseudosuchia comprende varios grupos naturales reconocidos (e.g., Ornithosuchidae, Aetosauria, Crocodylomorpha, Gracilisuchidae, Erpetosuchidae), así como también una serie de taxones cuya monofilia se encuentra fuertemente discutida (e.g., "Rauisuchidae", "Puposauroidea"). La radiación evolutiva de los arcosaurios pseudosquios es documentada desde los comienzos del Triásico, aunque hacia el inicio del Jurásico sólo perduraron los crocodylomorfos. Esta historia de florecimiento y desaparición constituye un interesante episodio en el ambiente continental. Sin embargo, cualquier análisis macroevolutivo requiere un conocimiento acabado de las entidades taxonómicas representadas, sus relaciones filogenéticas, distribución espacio-temporales y paleoecología. Por ello,

para comprender la historia evolutiva de un linaje, resultan indispensables los estudios de la diversidad primaria y relaciones de parentesco, como también las inferencias sobre sus modos de vida (paleobiología) y la interacción con el ambiente (paleoecología). Hemos llevado adelante un análisis biomecánico del aparato mandibular del aetosaurio *Neoaetosauroides*, mediante un análisis geométrico (cálculo de brazos de momento), para lo cual se realizó la reconstrucción del complejo Muscular Aductor utilizando la metodología del Soporte Filogenético Viviente. Estos resultados, los primeros de su tipo en Pseudosquios fósiles, fueron comparados con los obtenidos de otros aetosaurios y del cocodrilo *Alligator*. Toda esta información fue comparada con los resultados obtenidos a partir de la realización de un Análisis de Elementos Finitos (AEF), para el cual se contó con los programas para el análisis de las tomografías computadas y el armado del modelo sólido 3D (3DSlicer), y para el AEF (ADINA). Las tomografías médicas de rayos X nos han sido útiles, especialmente para los especímenes de mayor tamaño (cráneos de 20-30cm de largo), pero hemos tenido inconvenientes para ejempla-

res de menor tamaño debido a que las imágenes resultantes tenían baja resolución. Estos se debió a varias razones, en algunos ejemplares cuyas cavidades craneanas aún están rellenas de roca que no es posible extraer mecánicamente (ej. *Neoaetosauroides engaeus*, *Tarjadia ruthae*), la penetración de los rayos X de la tomografía médica resulta insuficiente para producir una imagen nítida de su interior. Y segundo, en el caso particular de que las rocas que contienen al fósil presentan un alto contenido ferruginoso (ej. *Neoaetosauroides engaeus*, *Riojasuchus tenuisiceps*), es muy difícil obtener imágenes útiles debido a que el hierro es muy reflectante. En estas dos situaciones nos ha resultado difícil obtener imágenes con un buen contraste entre roca y fósil, los cuales tienen una composición similar, aunque no igual. Dado que las tomografías con neutrones tienen una mayor precisión para diferenciar elementos que las tomografías de rayos X, el contraste entre roca y fósil será mucho más evidente si se aplican técnicas neutrónicas. Y a su vez, los fósiles preservados en rocas con altos contenido de hierro no deberían ser impenetrables para las neutrografías.



Neutralidad
Penetración



Contraste de
elementos vecinos

Cerda, I. A., Desojo, J. B. en Scheyer, T. M. (2018) "Novel data on aetosaur (Archosauria, Pseudosuchia) osteoderm microanatomy and histology: palaeobiological implications", *Palaeontology*. Oeder redaksie van K. Angielczyk. Wiley, 61(5), p 721–745. | Ponce, D. A. et al. (2021) "Osteohistology and paleobiological inferences of proterochampsids (Eucrocopoda: Proterochampsia) from the Chañares Formation (late Ladinian/early Carnian), La Rioja, Argentina", *Journal of Vertebrate Paleontology*. Informa UK Limited, 41(2). | Clarac, F. et al. (2020) "The evolution of dermal shield vascularization in Testudinata and Pseudosuchia: phylogenetic constraints versus ecophysiological adaptations", *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. The Royal Society, 375(1793), p. 20190132.

Evolución del aparato trófico y paleoneurología vinculada a la herbivoría

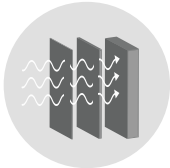
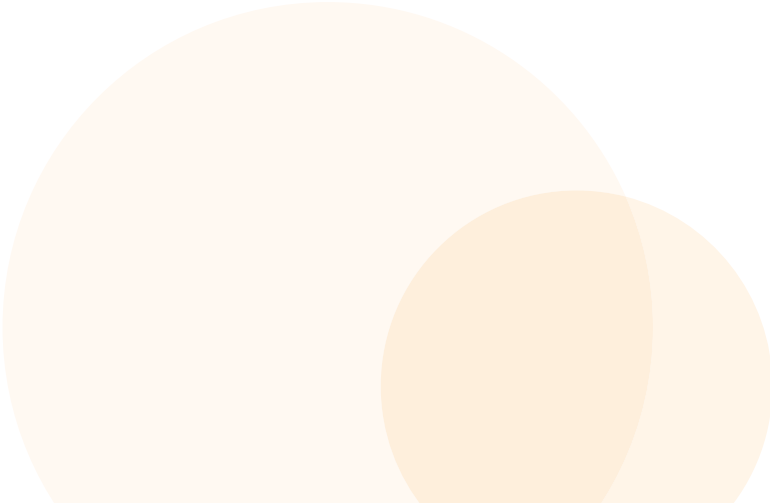
PATRIMONIO CULTURAL,
ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

Marcos Gabriel Becerra - Diego Pol - Federico Degrange - Ariana Paulina-Carabajal
Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), C. C. T. CONICET - Córdoba, Argentina.

Esta línea de trabajo se enmarca en un proyecto mayor que incluye la evolución del cráneo en dinosaurios ornitiscuios vinculada a la herbivoría, y su relación con el cambio en el tipo de reemplazo dentario, el desarrollo comparativo de los sentidos, la mecánica mandibular y su desempeño biomecánico, el incremento en tamaño corporal y el cambio de postura bípeda a cuadrúpeda. En este proyecto se incluyen dos especies argentinas de ornitiscuios: *Manidens condorensis* (Jurásico, Chubut) y *Gasparinisaura cincosaltensis* (Cretácico, Río Negro). *Manidens* ha sido micro-tomografiado en 2015, y actualmente ya se encuentra en estudio abordando las temáticas previamente mencionadas, mientras que el estudio de *Gasparinisaura* debe iniciar con la realización de tomografías computadas. Ya que el uso de tomografías neutrónicas ha dado excelentes resultados en fósiles de tamaños pequeños, la presente línea de trabajo tiene como objetivo la realización de imágenes tomográficas de alto contraste en materiales craneanos de *Gasparinisaura* (especímenes MUCPv-208 y MCSPv-211). El procesamiento de las imágenes tomográficas neutrónicas permitirá realizar una

reconstrucción en detalle del cráneo de la especie mencionada, ampliando significativamente el conocimiento anatómico de la misma, incluyendo el reemplazo de dientes, la presencia de kinesis craneana, y su implicancia filogenética. En línea con el proyecto de evolución de la herbivoría, el cráneo modelado en 3D se utilizará para reconstruir la musculatura craneomandibular, las fuerzas de dichos músculos serán calculadas, y su efecto sobre el cráneo será evaluado con

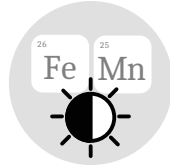
el uso de metodologías de elementos finitos. A su vez, la cavidad endocraneana será reconstruida y su anatomía evaluada en el marco de la evolución de los sentidos. El uso de estas tomografías para la obtención de modelos tridimensionales de dichos fósiles abre las puertas a su aplicación en nuevas ramas de la paleontología, y por medio de la impresión de estos modelos 3D, tiene su aporte en la divulgación al público general.



Neutralidad Penetración



Contraste de elementos livianos



Contraste de elementos vecinos

Becerra, M. G. et al. (2020) "Tooth replacement in *Manidens condorensis* : baseline study to address the replacement pattern in dentitions of early ornithischians", *Papers in Palaeontology*. Onder redaksie van S. Lautenschlager. Wiley, 7(2), p 1167–1193. | Button, D. J., Barrett, P. M. en Rayfield, E. J. (2016) "Comparative cranial myology and biomechanics of *Plateosaurus* and *Camarasaurus* sand evolution of the sauropod feeding apparatus", *Palaentology*. Onder redaksie van R. Benson. Wiley, 59(6), p 887–913. | Bronzati, M. et al. (2017) "Endocast of the Late Triassic (Carnian) dinosaur *Saturnalia tupiniquim*: implications for the evolution of braintissue in *Sauropodomorpha*", *Scientific Reports*. Springer Science and Business Media LLC, 7(1).

PATRIMONIO CULTURAL,
ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

El estudio de la caja craneana de los crocodylomorfos (Archosauria; Pseudosuchia; rocodylomorpha)

Mi propuesta busca contribuir al entendimiento de la evolución temprana de Crocodylomorpha, el linaje que incluye a los cocodrilos actuales y sus formas más cercanamente emparentadas. Los crocodylomorfos representan el único linaje de pseudosuquios que sobrevive al límite Triásico-Jurásico, por lo cual el estudio de evolución de sus formas basales puede contribuir a esclarecer las causas de esta supervivencia y su posterior radiación en el Mesozoico. Actualmente uno de los mayores puntos de conflicto en el entendimiento de la evolución de los pseudosuquios se encuentra en las relaciones basales de Crocodylomorpha. Su estudio contribuirá al establecimiento de las relaciones de parentesco entre los distintos linajes de pseudosuquios relacionados con los Crocodylomorpha y sentará las bases para el desarrollo de estudios posteriores aplicados sobre filogenias. Además, se planea continuar con el aporte al conocimiento de la diversidad de los notosuquios del territorio argentino y conocer sus afinidades, con el fin de tener un conocimiento más acabado de las faunas de pseudosuquios del Cretácico de Argentina. Los crocodylomorfos muestran como una característica en su evo-

lución temprana la reconfiguración de su caja craneana. Esto produce el contacto de elementos que en otros linajes no lo hacen, solidificando el cráneo como un todo hasta alcanzar un estado de inmovilidad (aquinecisi) típica del linaje ya en el nodo Crocodyliformes. Por otro lado, otra modificación única es la presencia de neumaticidad (cavidades de aire) en los elementos de esta caja craneana así como aquellos del suspensorio. Su función en formas actuales no es clara, pero la morfología de las formas conocidas hasta el momento muestra que el desarrollo de la neumaticidad craneana era mucho mayor en las formas fósiles respecto a las actuales. Las tomografías de alta resolución (incluyendo las neutrografías) son una herramienta que permite explorar las estructuras internas sin la necesidad de incurrir en métodos destructivos, permitiendo la conservación del patrimonio paleontológico. Además, pueden obtenerse fácilmente moldes internos de estructuras blandas biológicamente relevantes (encéfalo y oído) arrojando luz sobre la desconocida biología de estos organismos. El estudio de la caja craneana, incluyendo cavidades internas, solo puede realizarse destruyendo (seccionando) ejemplares o

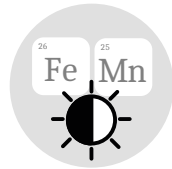
en casos de roturas fortuitas de los mismos. Siendo el registro fósil tan saltuario y raro, esto siempre es evitado con el fin de conservar intacto el patrimonio fósil. La aplicación de una técnica no destructiva como la tomografía de neutrones, sumado a sus características que permiten la generación de mejores modelos 3D, redundarán en un mayor detalle de la recuperación de su anatomía así como las inferencias que se realizan a partir de la misma.



Neutralidad
Penetración



Contraste de
elementos livianos



Contraste de
elementos vecinos

Leardi, J. M., Pol, D. en Clark, J. M. (2017) "Detailed anatomy of the braincase of *Macelognathus vagans* Marsh, 1884 (Archosauria, Crocodylomorpha) using high resolution tomography and new insights on basal crocodylomorph phylogeny", PeerJ. PeerJ, 5, p. e2801. | Leardi, J. M., Pol, D. en Clark, J. M. (2020) "Braincase anatomy of *Almadasuchus figarii* (Archosauria, Crocodylomorpha) and a review of the cranial pneumaticity in the origins of Crocodylomorpha", Journal of Anatomy. Wiley, 237(1), p 48-73. | Herrera, Y., Leardi, J. M. en Fernández, M. S. (2018) "Braincase and endocranial anatomy of two thalattosuchian crocodylomorphs and their relevance in understanding their adaptations to the marine environment", PeerJ. PeerJ, 6, p. e5686.

Análisis estructural y composicional de los fósiles de la secuencia Potrerillos-Cacheuta, área sur del Cerro Cacheuta (Mendoza, Argentina)

PATRIMONIO CULTURAL,
 ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

Revelar la organización estructural tanto anatómica como química de los restos fósiles es una tarea compleja. Algunas características de los mismos no son observables con técnicas convencionales y en ocasiones involucran la destrucción del material, por lo que para su adecuada descripción taxonómica, es necesario el empleo de técnicas no destructivas capaces de distinguir estructuras externas-internas, definir topologías y determinar la composición química. La secuencia estratigráfica que involucra las formaciones Potrerillos-Cacheuta (Triásico Superior), en el área sur del Cerro Cacheuta, provincia de Mendoza (Argentina), nos ofrece una oportunidad única para desarrollar la línea de tafonomía molecular, ya que contiene diversas asociaciones exquisitamente preservadas de fósiles, incluyendo invertebrados (insectos, artrópodos, bivalvos), vertebrados (peces), plantas y palinomorfos. Estas unidades cuentan con un abundante registro de especímenes preservados con un alto detalle de sus estructuras delicadas, contenido orgánico y cutículas, haciendo de éste un sitio paleontológico adecuado para el análisis tafonómico de los ejemplares. En este plan, proponemos analizar

la estructura morfológica y química de los fósiles provenientes de la secuencia Potrerillos-Cacheuta con el fin de determinar su naturaleza orgánica original y conocer las alteraciones estructurales acaecidas durante las etapas diagenéticas. Asimismo, la aplicación de tomografías computadas nos permitirá revelar o aportar mayor detalle de aquellas estructuras delicadas (p. ej., antenas, setas, ornamentación, etc.) que no son visibles -o son pobremente visibles- en los fósiles bajo técnicas convencionales como la microscopía óptica o electrónica; y que son esenciales en los estudios taxonómicos y filogenéticos de cada grupo estudiado. La tomografía de neutrones ofrece un gran poder de penetración a través de la mayoría de los tipos de matriz sedimentaria y gracias a la alta atenuación de los neutrones por sustancias hidrogenadas permite estudiar en detalle aquellos fósiles que se encuentren conservados orgánicamente. Esta notable aplicación posibilita visualizar las partes del fósil cubiertas por el sedimento, manteniendo la integridad de la entidad en estudio. Al mismo tiempo, se pueden obtener las variaciones de densidad y contraste de los compuestos orgánicos en la muestra,

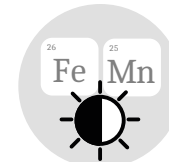
haciendo posible una distinción rápida y sencilla entre el fósil y matriz, y diferenciar entre distintas estructuras orgánicas, permitiendo resolver detalles morfológicos y/o químicos que no son obvios con las técnicas habituales (o con la simple observación bajo microscopio óptico-electrónico).



Neutralidad
 Penetración



Contraste de
 elementos livianos



Contraste de
 elementos vecinos

Sutton, M. D. (2008) "Tomographic techniques for the study of exceptionally preserved fossils", *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*. The Royal Society, 275(1643), p 1587-1593. | Mays, C., Bevit, J. J. en Stilwell, J. D. (2017) "Pushing the limits of neutron tomography in palaeontology: Three-dimensional modelling of in situ resin within fossil plants", *Palaeontologia Electronica*. Coquina Press. | Pugliesi, R. et al. (2019) "Study of the fish fossil *Notelops brama* from Araripe-Basin Brazil by Neutron Tomography", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. Elsevier BV, 919, p 68-72.

PATRIMONIO CULTURAL,
ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

Reconstrucción de estructuras endocraneales en mamíferos extintos

Entre los vertebrados extintos, los mamíferos endémicos de Sudamérica incluyen algunos de los grupos más enigmáticos para los paleontólogos, tanto a nivel filogenético como paleobiológico, como los xenartros y los ungulados nativos suramericanos. Una nueva fuente de información que tiene el potencial de dirimir estos aspectos está constituida por las estructuras al interior del cráneo, como el oído interno, la cavidad encefálica y los senos paranasales. Su morfología ha demostrado tanto una fuerte señal filogenética (indicativa del parentesco de los distintos linajes) como un importante componente adaptativo (indicativo de los modos de vida de las especies). Por ejemplo, la morfología del oído interno está altamente vinculada con aspectos locomotores, mientras que el tamaño relativo de la cavidad encefálica estaría más relacionado con cuestiones energéticas y metabólicas. El análisis cuantitativo y cualitativo de estas estructuras anatómicas a través de reconstrucciones digitales es posible, hoy en día, con un elevado nivel de resolución y reproducibilidad,

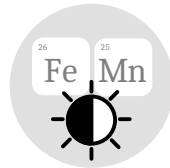
permitiendo el intercambio de información en la comunidad científica. El estudio a escala macroevolutiva de estas estructuras anatómicas permitiría aportar nuevos datos para aclarar la historia evolutiva de los mamíferos de América del Sur.



Neutralidad
Penetración



Contraste de
elementos livianos



Contraste de
elementos vecinos



Boscaini, A., Iurino, D. A., Billet, G., et al. (2018) "Phylogenetic and functional implications of the ear region anatomy of *Glossotherium robustum* (Xenarthra, Mylodontidae) from the Late Pleistocene of Argentina", *The Science of Nature*. Springer Science and Business Media LLC, 105(3-4). | Boscaini, A., Iurino, D. A., Sardella, R., et al. (2018) "Digital Cranial Endocasts of the Extinct Sloth *Glossotherium robustum* (Xenarthra, Mylodontidae) from the Late Pleistocene of Argentina: Description and Comparison with the Extant Sloths", *Journal of Mammalian Evolution*. Springer Science and Business Media LLC, 27(1), p 55-71. | Boscaini, A. et al. (2020) "Cranial Anatomy and Paleoneurology of the Extinct Sloth *Catonyx tarijensis* (Xenarthra, Mylodontidae) From the Late Pleistocene of Oruro, Southwestern Bolivia", *Frontiers in Ecology and Evolution*. Frontiers Media SA, 8.

Anatomía craneana y evolución de los reptiles mesozoicos

PATRIMONIO CULTURAL,
 ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

El conocimiento de la anatomía interna en el cráneo de los diferentes grupos de reptiles es de fundamental importancia para entender la evolución y características de cada grupo. Esto es debido a que aloja varios sistemas de tejidos blandos que son vitales durante la vida del organismo (e.g., venas, arterias, sistema muscular y respiratorio, cerebro y nervios relacionados), tejidos que no se preservan como fósiles. En general, la identificación de estas características se realiza mediante métodos no invasivos con el objetivo de preservar la integridad del fósil, lo que conlleva a la reconstrucción digital y contrastación de hipótesis biológicas. Recientemente, son cada vez más los trabajos científicos donde se explora la anatomía interna con el objetivo de inferir distribución y posibles patrones de tejidos blandos como sucede con la neuroanatomía (reconstrucción del cerebro y nervios), redes neurovasculares (nervios y sistema circulatorio), funciones relacionadas a la termorregulación e irrigación sanguínea del cráneo, sensibilidad del cráneo, flujo del sistema respiratorio, y tasas y velocidades del recambio de los dientes durante el crecimiento del organismo. Muchas de estas características tienen inci-

dencia en la elaboración de hipótesis evolutivas de cada grupo de reptiles y, además, permite comparar la paleobiología de estos organismos con la biología de las aves actuales, el único grupo superviviente del linaje de los Dinosauria. En esta línea, el grupo de trabajo ha publicado varios trabajos relacionados a la reconstrucción del cerebro y oído, sistemas neurovasculares, y tejidos asociados al sistema respiratorio, así como también la identificación de dientes de reemplazo y su patrón. La tomografía por neutrones no solo complementaría a la clásica tomografía por rayos X, sino que ayudaría enormemente a detectar estructuras (cavidades, forámenes, canales, dientes de reemplazo) y patrones (tipos de hueso según su densidad; tasas de recambio dentario, morfología cerebral y del oído), con mayor definición que lo logrado por otras técnicas. Esto no solo tiene importancia en nuestro entendimiento sobre la evolución de los principales grupos de reptiles, incluyendo cocodrilos, tortugas y dinosaurios, sino también, debido a que la paleontología es una ciencia que tiene gran impacto en la sociedad y en los medios de comunicación, estos hallazgos suelen tener una gran repercusión y despiertan un gran

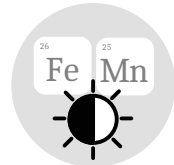
interés del público general. En este sentido, nuestros descubrimientos atraen la atención del público masivo sobre las ciencias en general.



Neutralidad
 Penetración



Contraste de
 elementos livianos



Contraste de
 elementos vecinos

Cerroni, M. A. et al. (2020) "An exceptional neurovascular system in abelisaurid theropod skull: New evidence from Skorpiovenator bustingorryi", Journal of Anatomy. Wiley. | Álvarez Herrera, G., Agnolin, F. en Novas, F. (2020) "A rostral neurovascular system in the mosasaur Taniwhasaurus antarcticus", The Science of Nature. Springer Science and Business Media LLC, 107(3). | Cerroni, M. A., Canale, J. I. en Novas, F. E. (2020) "The skull of Carnotaurus sastrei Bonaparte 1985 revisited: insights from craniofacial bones, palate and lower jaw", Historical Biology. Informa UK Limited, 33(10), p 2444-2485.

Anatomía ósea en tortugas mesocenoicas del territorio argentino

Se propone el estudio de estructuras óseas con énfasis en las craneanas y endocraneanas de tortugas mesocenoicas del territorio argentino para fines sistemáticos, filogenéticos y paleobiológicos. El uso de técnicas no invasivas como las tomografías computadas con rayos X o con neutrones es conveniente para el estudio de estas estructuras. Los estudios no invasivos de la anatomía endocraneana en tortugas fósiles son relativamente recientes y su importancia en estudios filogenéticos ha demostrado ser relevante. Durante los últimos 5 años el grupo de trabajo ha realizado estudios con técnicas tomográficas sobre diferentes grupos de tortugas (Thalassochelydia, Chelidae, Podocnemididae). Esto ha permitido develar estructuras otrora ocultas o inaccesibles en estudios de anatomía clásica. Los resultados han permitido ampliar las descripciones, mejorar diagnosis e incorporar nuevos caracteres a matrices filogenéticas ampliando el conocimiento y permitiendo proyectar nuevos estudios sobre estos grupos. El uso de técnicas no invasivas permite el estudio de estructuras internas y ocultas de material paleontológico sin dañarlo y sin

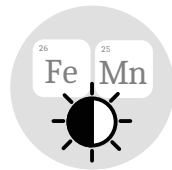
necesidad de preparación exhaustiva. Las técnicas neutrónicas han demostrado ser un complemento eficaz para trabajar con fósiles con matrices de diferente composición mineralógica que otras técnicas no permiten explorar con la misma resolución. Existiendo especímenes incluidos en matrices de roca de variada composición mineralógica consideramos relevante emplear este tipo de técnicas para el estudio de la anatomía ósea de tortugas mesocenoicas.



Neutralidad
Penetración



Contraste de
elementos livianos



Contraste de
elementos vecinos

Laaß, M., Schillinger, B. en Werneburg, I. (2017a) "Neutron Tomography and X-ray Tomography as Tools for the Morphological Investigation of Non-mammalian Synapsids", Physics Procedia. Elsevier BV, 88, p 100–108. | Evers, S. W. en Benson, R. B. J. (2018) "A new phylogenetic hypothesis of turtles with implications for the timing and number of evolutionary transitions to marine lifestyles in the group", Palaeontology. Onder redaksie van A. Smith. Wiley, 62(1), p 93–134. | Ruiz, P. G., de la Fuente, M. S., Fernández, M. S. (2019) "New cranial fossils of the Jurassic turtle *Neusticemys neuquina* and phylogenetic relationships of the only thalassochelydian known from the eastern Pacific", Journal of Paleontology. Cambridge University Press(CUP), 94(1), p 145–164.

Claudia P. Tambussi - Federico J. Degrange - Julieta Carril - Ricardo S. de Mendoza - Nicolás Becerra - M. Manuela Demmel
Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA, CCT Córdoba) Córdoba, Argentina.

Patrones en la evolución del encéfalo y sistema sensorial de aves

PATRIMONIO CULTURAL, ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

Tres preguntas generales importantes se refieren a la evolución del cerebro de las aves (y de los vertebrados): (1) ¿Qué cambios importantes se han producido en la organización y función de las estructuras encefálicas?, (2) ¿Qué modificaciones se evidenciaron en las capacidades de los órganos sensoriales? y (3) ¿Cuándo ocurrieron esos cambios? Estas son las preguntas rectoras del presente proyecto y para responderlas, se identifican las posibles variaciones, se evalúan las implicancias funcionales de la variación identificada y se establece el “timing” de esta variación aplicando análisis cladísticos que incluyan taxa vivientes y extinguidos. Abordar estas preguntas requiere de la utilización de técnicas no destructivas que permitan la obtención de imágenes de alta resolución, incluso en especímenes fósiles de alta densidad. Por tal motivo se propone el uso de la técnica de tomografía neutrónica.



Neutralidad Penetración



Contraste de elementos livianos

Carril, J. et al. (2015) “Comparative brain morphology of Neotropical parrots (Aves, Psittaciformes) inferred from virtual 3D endoasts”, *Journal of Anatomy*. Wiley, 229(2), p 239–251. | Ksepka, D. T. et al. (2020) “Tempo and Pattern of Avian Brain Size Evolution”, *Current Biology*. Elsevier BV, 30(11), p 2026–2036.e3. | Ferreira, M. M. D. et al. (2021) “Endocranial morphology of the piciformes (Aves, Coraciimorphae): Functional and ecological implications”, *Journal of Anatomy*. Wiley, 239(1), p 167–183.

PATRIMONIO CULTURAL,
ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

Paleoneurología de arcosauriformes triásicos y sus implicancias paleobiológicas en las comunidades continentales

Los arcosauriformes son un grupo de reptiles que se diversificaron rápidamente en el Período Triásico y que prácticamente dominaron los ecosistemas continentales previo al surgimiento de los dinosaurios. Éstos eran extremadamente diversos (proterosúquidos, erytrosúquidos, proterochámpsidos, doswelliidos, fitosaurios, ornitosúquidos, aetosaurios, erpetosúquidos, gracilisúquidos y loricatos) y tenían hábitos muy diferentes a los de los cocodrilos actuales, observándose formas tanto terrestres como marinas, de locomoción bípeda a cuadrúpeda, y desde dietas carnívoras hasta herbívoras. En esta línea de trabajo se pretende estudiar la variabilidad morfológica del encéfalo y órganos de los sentidos en los arcosauriformes que dieron origen al linaje de los cocodrilos a partir de sus correlatos óseos y moldes endocraneanos. Este estudio es conocido como paleoneurología y puede proveer información acerca de la evolución de los vertebrados y su relación con el ecosistema que los rodeaba. El desarrollo relativo de las diferentes regiones del encéfalo de un individuo permite realizar inferencias acerca de las capacidades sensoriales que éste habría tenido. El estudio de la paleoneurología de

los arcosauriformes fósiles se ha desarrollado principalmente en el linaje aviano que incluye a los dinosaurios, Avemetatarsalia, pero ha sido muy pobremente estudiado en los representantes del linaje cocodriliano. Estos últimos son particularmente interesantes porque representan una gran parte de la radiación adaptativa de los arcosaurios, que evolucionaron luego de la extinción Permo-Triásica, aunque sus aspectos paleoneurológicos permanecen prácticamente inexplorados. A fin de expandir el conocimiento de la paleoneurología en arcosauriformes triásicos se pretende estudiar los moldes endocraneanos de diversas especies fósiles y así ampliar el reducido muestreo con que se cuenta actualmente. Las reconstrucciones tomográficas de nuevos moldes endocraneanos nos permitirá realizar estimaciones acerca de la capacidad auditiva, visual, olfativa y del balance de estos animales extintos y contrastarlas con las de especies actuales. Con estas estimaciones podremos realizar inferencias acerca de sus capacidades sensoriales y sus hábitos y comprender mejor su paleobiología y el rol que ocupaban dentro de las comunidades triásicas. Para realizar modelos digitales de las cavi-

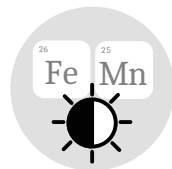
dades internas del cráneo de un espécimen fósil es necesario contar con imágenes tomográficas de alta resolución, lo cual puede resultar un gran desafío en algunos casos. En este proyecto se pretende aplicar las tomografías con neutrones a cráneos de arcosauriformes fósiles para estudiar sus cavidades internas y complementarlas con tomografías de rayos X de los mismos para obtener los mejores resultados posibles.



Neutralidad
Penetración



Contraste de
elementos livianos



Contraste de
elementos vecinos

Von Baczko, M. B., Taborda, J. R. A. en Desojo, J. B. (2018) "Paleoneuroanatomy of the aetosaur *Neoaetosauroides engaeus* (Archosauria: Pseudosuchia) and its paleobiological implications among archosauriforms", PeerJ. PeerJ, 6, p. e5456. | Von Baczko, M. B. en Desojo, J. B. (2016) "Cranial Anatomy and Palaeoneurology of the Archosaur *Riojasuchus tenuisiceps* from the Los Colorados Formation, La Rioja, Argentina", PLOS ONE. Onder redaksie van A. A. Farke. Public Library of Science (PLOS), 11(2), p. e0148575. | Brown, E. E. et al. (2020) "Endocranial anatomy and life habits of the Early Triassic archosauriform *Proterosuchus fergusi*", Palaeontology. Onder redaksie van K. Angielczyk. Wiley, 63(2), p 255–282.

Análisis de invertebrados fósiles marinos del Cretácico de Argentina

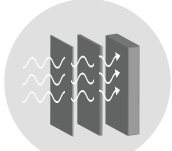
PATRIMONIO CULTURAL,
ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

Darío G. Lazo - Mariel Andrada - Cecilia S. Cataldo - Leticia Luci - Agustina Toscano
Instituto de Estudios Andinos "Don Pablo Groeber" (IDEAN, UBA - CONICET) Buenos Aires, Argentina.

Nuestro grupo de investigación realiza investigaciones sobre invertebrados fósiles mesozoicos de Argentina. Ciertos casos de estudio o especímenes en particular requieren la utilización de técnicas no destructivas ni invasivas que permitan conservar la integridad de los restos fósiles para la visualización y caracterización de estructuras internas o la reconstrucción de restos fósiles embebidos en una matriz sedimentaria muy consolidada y difícil de preparar mecánica o químicamente. En estos casos surge la necesidad del empleo de técnicas de tomografía computada. Nuestro grupo tiene antecedentes en el uso de tomografías computadas (CT) con rayos X para el estudio no destructivo de concreciones portadoras de equinoideos irregulares. La aplicación de técnicas de CT contribuiría sustancialmente al abordaje de algunos casos de estudio en los que estamos concentrados actualmente: (1) Caso de estudio de crustáceos decápodos: el estudio de langostas fósiles a través de micro-CT permite el estudio anatómico interno y la descripción de caracteres que no pueden ser visualizados externamente incluyendo la reconstrucción de aparatos mandibulares, base de antenas y anténulas y detalles del

sistema reproductor (incluyendo huevos) y sistema digestivo. En el caso de ejemplares preservados dentro de concreciones carbonáticas podría realizarse un estudio de CT con neutrones para la caracterización de la cutícula, la cual por tener un alto contenido de materia orgánica es difícil de distinguir de la matriz sedimentaria. Este tipo de estudios permite esclarecer patrones evolutivos y comportamentales, entre otros aspectos. (2) Caso de estudio de gastrópodos nerineoideos: la determinación de estos gastrópodos se basa en la identificación de pliegues espiralados internos de la conchilla. Las técnicas de micro-CT permiten el estudio, cuantificación y reconstrucción de los pliegues. En el caso de concentraciones de nerineoideos se podrían utilizar técnicas tomográficas para cuantificar la abundancia relativa y otros caracteres tafonómicos relacionados con la preservación sin destruir la muestra. (3) Caso de estudio de nódulos: son nódulos carbonáticos que se hallan intensamente incrustados y perforados por invertebrados. A través de técnicas tradicionales, es imposible evaluar la penetración y densidad de las perforaciones en las muestras sin hacer cortes seriales que destruyen el material, lo

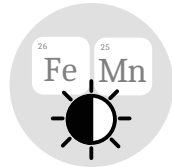
cual es problemático. Las técnicas de CT permitirían observar la cantidad, penetración y disposición de las perforaciones. El acceso a equipos de tomografías computadas de rayos X y neutrones será de vital importancia para poder avanzar en el estudio de las líneas de investigación mencionadas más arriba, permitiendo la equiparación con las metodologías utilizadas actualmente por grupos de investigación de países desarrollados. La tomografía neutrónica permite diferenciar con mayor sensibilidad el resto fósil de la matriz sedimentaria circundante, sobre todo en aquellos casos donde la matriz posee una proporción alta de materia orgánica particulada, o cuando tanto el resto como la matriz son de carácter carbonático y por lo tanto es dificultoso de diferenciarlos por técnicas tradicionales de TC dada la similitud en densidad.



Neutralidad Penetración



Contraste de elementos livianos



Contraste de elementos vecinos

Jauvin, C. et al. (2020) "A new polychelidan lobster preserved with its eggs in a 165/ nodule", Scientific Reports. Springer Science and Business Media LLC, 10(1). | Afriat, Y. L. et al. (2020) "Taxonomic identification using virtual palaeontology and geometric morphometrics: a case study of Jurassic nerineoidean gastropods", Palaeontology. Onder redaksie van M. Hautmann. Wiley, 64(2), p 249–261.

Caracterización y reconstrucción 3-D de plantas fósiles del Cretácico Inferior de Patagonia

Las megaflores del Cretácico Inferior de la Patagonia Argentina cuentan con un abundante e interesante registro que incluye representantes de todos los grandes grupos de plantas fósiles. Se destacan aquellas floras de las formaciones Anfiteatro de Ticó, Springhill y Piedra Clavada, entre otras, no solo por su riqueza florística, sino también, por la calidad de sus preservaciones, encontrándose en muchos casos registros *in situ*, cutículas en excelente estado, y estructuras fértiles en conexión orgánica a su parte vegetativa. Sin embargo, la mayoría de los estudios (principalmente en aquellos cuyas preservaciones constan de estructuras volumétricas como son estructuras fértiles de coníferas, ramas con hojas en disposición espiralada, etc.) requieren de métodos total o parcialmente destructivos en cierta medida, o están sujetos a interpretación del investigador cuando parte del espécimen se encuentra inmerso en el sedimento. Este es el caso de numerosos ejemplares halladas en litofacies compuestas principalmente por material tobáceo, como son rizomas completos con rizoides y pecíolos en conexión orgánica de Pteridophytas, ramificaciones de primer y segundo orden y conos de

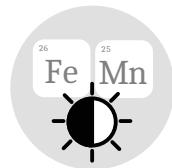
coníferas; como también de compresiones de escamas de Cycadolepis en material pelítico. Los estudios tomográficos, tanto rayos X como tomografía con neutrones, son técnicas esenciales para el estudio integral de las plantas fósiles permitiendo, no solo la reconstrucción tridimensional de los ejemplares en cuestión, sino también la observación de caracteres morfológicos y anatómicos de manera no destructiva. La observación de las estructuras internas de las plantas fósiles en alta resolución otorga una clara ventaja frente a otras técnicas más invasivas, especialmente en ejemplares fuertemente carbonizados, permineralizaciones con distintos grados de reemplazo por sílice, y en situaciones donde el material es escaso.



Neutralidad
Penetración



Contraste de
elementos livianos



Contraste de
elementos vecinos

Escapa, I. H. et al. (2016) "A new species of Athrotaxites (Athrotaxoideae, Cupressaceae) from the Upper Cretaceous Raritan Formation, New Jersey, USA", Botany. Canadian Science Publishing, 94(9), p 831-845. | Dawson, M., Francis, J. en Carpenter, R. (2014) "New views of plant fossils from Antarctica: a comparison of X-ray and neutron imaging techniques", Journal of Paleontology. Cambridge University Press (CUP), 88(4), p 702-707. | Friis, E. M., Pedersen, K. R. en Marone, F. (2014) "Arcellites punctatus sp. nov.: a new megaspore from the Early Cretaceous of Portugal studied using high resolution synchrotron radiation X-ray tomographic microscopy (SRXTM)", Grana. Informa UK Limited, 53(2), p 91-102.

Leandro C. Gaetano - F. Abdala - C. Marsicano - J. Leardi - F. Seoane - C. Hendrickx - V. Krapovickas
Instituto de Estudios Andinos "Don Pablo Groeber" (IDEAN, UBA - CONICET), Buenos Aires, Argentina.

Aplicación de técnicas tomográficas al estudio de vertebrados fósiles

PATRIMONIO CULTURAL,
ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

El objetivo general del grupo de trabajo es abordar el estudio de la vida en el pasado y su evolución a través de distintas fuentes de evidencia. Se propone aquí el análisis de ejemplares fósiles de vertebrados con el fin de poder examinar la anatomía de estructuras inaccesibles a través de las metodologías tradicionales y generar reconstrucciones tridimensionales tanto de la estructura ósea como de las cavidades internas y de las estructuras blandas asociadas (ej.: cerebro, vasos sanguíneos, nervios, etc.). Dada la naturaleza excepcional de los fósiles de vertebrados, donde una especie suele estar representada únicamente por uno o unos pocos especímenes, su estudio sólo puede ser realizado a través técnicas no destructivas, permitiendo así la conservación de los ejemplares para estudios futuros y validación de hipótesis. La fragilidad y pequeño tamaño de muchos de los especímenes hacen imposible o muy riesgoso para su integridad separarlos mecánicamente de la matriz rocosa en la que se hayan inmersos. Es así que, la única forma de analizarlos es a través de técnicas tomográficas que permitan diferenciar los restos fósiles de la roca circundante y reconstruir

digitalmente la anatomía tridimensional, interna y externa, de los especímenes. Asimismo, las tomografías se presentan como un método apropiado para analizar la microestructura del esmalte de los dientes sin necesidad de realizar cortes de los especímenes como lo requieren otras metodologías (ej.: SEM). Además, la reconstrucción tridimensional del esqueleto permite realizar inferencias sobre la postura, las inserciones musculares, los movimientos masticatorios, la locomoción, la masa, entre otras. Las técnicas tomográficas son ampliamente utilizadas en el estudio de restos fósiles de vertebrados a nivel mundial. El equipo de trabajo del presente proyecto tiene amplia experiencia en su utilización, plasmada en destacadas contribuciones científicas.



Hendrickx, C. et al. (2020) "A new traversodontid cynodont with a peculiar postcanine dentition from the Middle/Late Triassic of Namibia and dental evolution in basal gomphodonts", Journal of Systematic Palaeontology. Informa UK Limited, 18(20), p 1669–1706. | Norton, L. A. et al. (2020) "Tooth replacement patterns in the Early Triassic epicynodont Galesaurus planiceps (Therapsida, Cynodontia)", PLOS ONE. Onder redaksie van L. Viriot. Public Library of Science (PLOS), 15(12), p e0243985. | Fernandez, V. et al. (2013) "Synchrotron Reveals Early Triassic Odd Couple: Injured Amphibian and Aestivating Therapsid Share Burrow", PLoS ONE. Onder redaksie van R. J. Butler. Public Library of Science (PLOS), 8(6), p e64978.

PATRIMONIO CULTURAL,
ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

La visualización de tejidos blandos en vertebrados actuales

La morfología de vertebrados ha experimentado una revolución gracias a las reconstrucciones tridimensionales digitales basadas en imágenes tomográficas, principalmente obtenidas utilizando rayos X. Esto ha permitido observar en detalle novedosas estructuras, más aún en el caso de especímenes pequeños donde las técnicas tradicionales de observación no permiten una resolución adecuada. Estas técnicas han sido potenciadas a través de la utilización de tinciones para aumentar el contraste de ciertos tejidos y órganos, aprovechando la absorción diferencial de estos compuestos inorgánicos por parte de los órganos. Esto permite observar estructuras anatómicas más allá del esqueleto. Sin embargo, existen aún ciertos tejidos como el cartílago que sigue siendo complicado para poder ser estudiado a través de técnicas tomográficas. Recientemente han sido propuestas técnicas innovadoras para observar estructuras de bajo contraste como el cartílago y órganos blandos (glándulas, músculo, etc.), las cuales han sido exploradas sólo a través

de tomografías basadas en rayos X, aunque con resultados poco satisfactorios. Nuestro grupo de trabajo se enfoca en la evolución morfológica de los vertebrados extintos y actuales. Desde hace varios años hemos incorporado a la tomografía de rayos X como principal herramienta para visualizar estructuras de interés, y recientemente hemos incursionado en estas técnicas de realzado de contraste mediante distintos compuestos inorgánicos y orgánicos. Lamentablemente, estos estudios son llevados a cabo en el extranjero, no permitiendo por cuestiones de tiempo y recursos el experimentar distintas técnicas que permitan una mejor obtención de las imágenes deseadas. Consideramos que la obtención de imágenes a través de tomografía neutrónica utilizando tinciones de contraste permitirá ampliar y/o mejorar la observación de nuevas estructuras anatómicas en vertebrados, permitiendo reconstruir estructuras u órganos enteros difíciles de observar a través de la tomografía de rayos X. Proponemos tomografiar distintos especímenes de reptiles actuales previamente

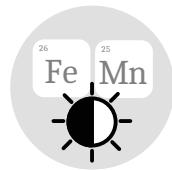
tratados con estas soluciones de contraste para poder observar los distintos sistemas de órganos. Luego estos mismos especímenes pueden ser sometidos a tomografía de rayos X y así comparar los alcances de ambas tecnologías.



Neutralidad
Penetración



Contraste de
elementos livianos



Contraste de
elementos vecinos

Gignac, P. M. en Kley, N. J. (2014) "Iodine-enhanced micro-CT imaging: Methodological refinements for the study of the soft-tissue anatomy of post-embryonic vertebrates", *Journal of Experimental Zoology Part B: Molecular and Developmental Evolution*. Wiley, 322 (3), p 166–176. | Gabner, S. et al. (2020) "The visible skeleton 2.0: phenotyping of cartilage and bone in fixed vertebrate embryos and fetuses based on X-ray microCT", *Development*. The Company of Biologists. | Tremsin, A. S. et al. (2011) "High-resolution neutron microtomography with noiseless neutron counting detector", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. Elsevier BV, 652(1), p 400–403.

PATRIMONIO CULTURAL,
ARQUEOLÓGICO Y PALEONTOLÓGICO

Eduardo M. Soto - Alberto Boscaini - Ignacio M. Soto - Luis Piacentini
Instituto de Ecología, Genética y Evolución de Buenos Aires (IEGEB, UBA - CONICET) Buenos Aires, Argentina.

Estudio macroevolutivo morfofuncional de las estructuras sexuales de las arañas del género *Philisca* (Anyphaenidae)

El análisis de diversos caracteres morfológicos, corporales y sexuales, nos permitirá inferir los diversos procesos y patrones que moldearon, simultáneamente, diferentes aspectos de la evolución de los artrópodos en general. Más aún, las estructuras sexuales son los caracteres utilizados, por excelencia, en la determinación de las especies, por su alto grado de conservación en general producto de las presiones selectivas impuestas sobre los mismos para poder dar cópulas exitosas entre coespecíficos. En particular, nos interesa estudiar como caso de estudio al género de arañas *Philisca* (familia Anyphaenidae) que está conformado por dos clados que difieren en la variabilidad de sus estructuras sexuales. En particular, uno de los clados tiene poca variabilidad de forma y tamaño en las estructuras sexuales y sus machos tienen quelíceros modificados, mientras que el otro clado tiene una mayor variabilidad en sus estructuras. Hoy en día es escaso el conocimiento que se tiene acerca de cómo interactúan las estructuras sexuales para lograr una cópula exitosa en arañas. El estudio de las estructuras sexuales (como el bulbo y el epigino) nos ayudan

a comprender los diferentes procesos evolutivos diferenciales entre las especies dentro de *Philisca*, como por ejemplo de las posibles presiones selectivas sexuales. Vinculado a este último punto, consideramos que el estudio de los quelíceros puede brindar información muy interesante acerca de la evolución de las especies del género, en donde posiblemente sean el objetivo de la selección sexual. Para poder abordar este proyecto, nos proponemos congelar cópulas de diversas especies de arañas por medio de shock térmico de Nitrógeno líquido (-196°C), luego la pareja es transferida a Etanol frío (80%, -25°C). Una vez fijado se realizarían tomografías computadas para poder analizar los diferentes componentes que intervienen en la misma. En los últimos años, han surgido numerosos estudios y toda una rama nueva de estudios en artrópodos en donde se estudian -por medio de Micro tomógrafos con rayos X- los acoplamientos entre estructuras sexuales para comprender la morfología funcional asociado a la reproducción y a la divergencia entre las especies. Sin embargo, estas metodologías presentan algunos impedimentos como es el tamaño de mues-

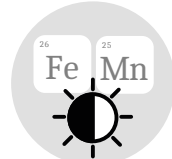
tras o el acondicionamiento de las mismas. La tomografía de neutrones representa una técnica complementaria y en algunos casos alternativa y/o superadora a la que se basa en rayos X para este tipo de estudio.



Neutralidad
Penetración



Contraste de
elementos livianos



Contraste de
elementos vecinos

Soto, E. M. en Ramírez, M. J. (2012) "Revision and phylogenetic analysis of the spider genus *Philisca* Simon (Araneae: Anyphaenidae, Amaurobioidea)", Zootaxa. Magnolia Press, 3443(1), p 1. | Poy, D. et al. (2019) "Copulatory mechanics in the wolf spider *Agalenocosa piriti* reveals a hidden diversity of locking systems in Lycosidae (Araneae)", Journal of Morphology. Wiley, 281(2), pp. 250–257. | Soto, E. M. et al. (2017) "The life and adventures of an eight-legged castaway: Colonization and diversification of *Philisca* ghost spiders on Robinson Crusoe Island (Araneae, Anyphaenidae)", Molecular Phylogenetics and Evolution. Elsevier BV, 107, p 132–141.

Desarrollo del índice de densidad mineral ósea de ciervo de los pantanos

Uno de los marcos de referencia comúnmente empleados para interpretar los perfiles anatómicos de los conjuntos faunísticos recuperados en los sitios arqueológicos es el de las propiedades intrínsecas de los elementos óseos. Esta propiedad es variable en el esqueleto de los vertebrados y podría incidir en la conformación de los conjuntos fósiles a través de la destrucción diferencial de ciertas unidades y/o segmentos anatómicos. El indicador más frecuentemente empleado para cuantificar este potencial sesgo es la denominada densidad mineral ósea, la cual se define como la relación entre el componente mineral (masa) y el volumen de una sustancia ósea. Esta variable constituye una medida proxy de la resistencia a la destrucción de cada elemento y/o porción esquelética y es empleada por los zooarqueólogos para inferir la actuación de procesos de preservación diferencial en las arqueofaunas identificadas en los sitios arqueológicos. El proyecto “Poblamiento y colonización del sector central de la región pampeana” tiene como objetivo estudiar la ocupación humana en el delta del río Paraná inferior durante los últimos 2500 años AP aproximadamente. Este proyecto ha permitido generar co-

nocimiento sobre distintos aspectos de la subsistencia de los grupos aborígenes del área empleando, entre otras vías de análisis, el desarrollo de estudios zooarqueológicos. En este marco se han desarrollado estudios densitométricos sobre distintas especies de peces con un considerable éxito. Sin embargo, restan realizar estudios sobre otras especies de importancia económica en el área, como los cérvidos *Blastocerus dichotomus* (ciervo de los pantanos), *Ozotoceros bezoarticus* (venado de las pampas), los roedores *Myocastor coypus* (coipo), *Cavia aperea* (cuis) e *Hydrochoerus hydrochaeris* (carpincho). La propuesta tiene como objetivo desarrollar estudios densitométricos en individuos actuales de ciervo de los pantanos. Si bien este tipo de estudios son usualmente realizados empleando técnicas de rayos X, en este caso se pretende estudiar la posibilidad de realizar una técnica equivalente usando tomografía de neutrones y/o combinando los datos obtenidos por neutrones y rayos X. El conocimiento de las características densitométricas de esta especie permitirá en el corto plazo generar un marco de referencia analítico para la interpretación del registro faunístico de los sitios arqueoló-

gicos del delta del Paraná, tarea en la que se involucran distintos investigadores del proyecto. En el mediano plazo, los resultados de estos estudios tendrán impacto en investigaciones arqueológicas a nivel regional y macro regional, habida cuenta que el ciervo de los pantanos es una especie con alta presencia en sitios arqueológicos del noreste de nuestro país, Uruguay, Paraguay y Brasil.



Neutralidad
Penetración



Contraste de
elementos livianos

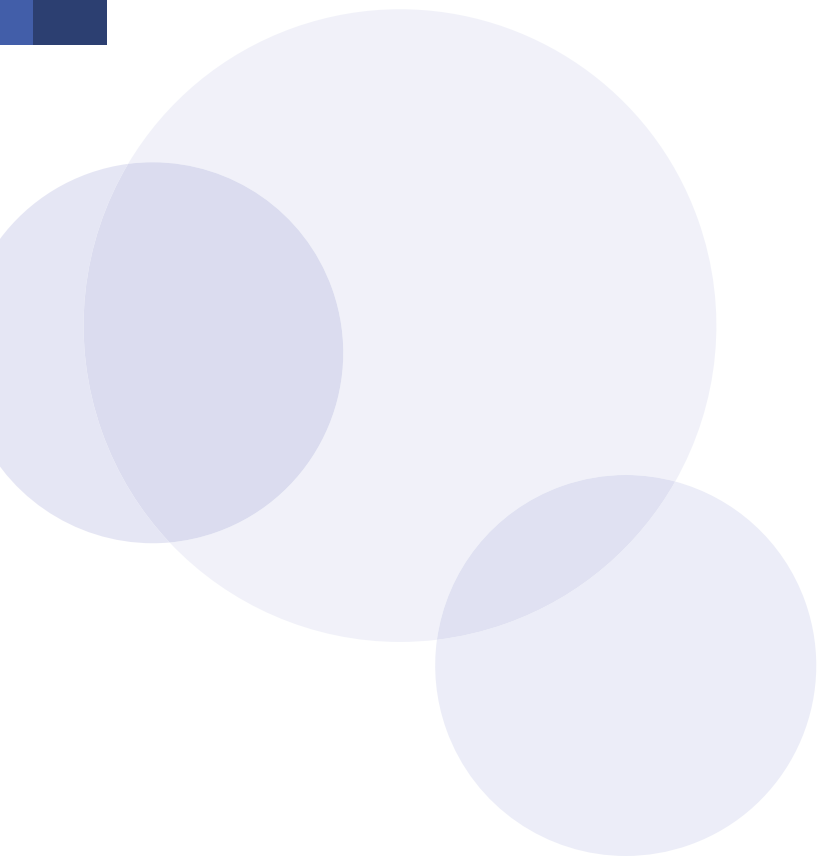
Stahl, P. W. (1999) “Structural Density of Domesticated South American Camelid Skeletal Elements and the Archaeological Investigation of Prehistoric Andean Ch’arki”, *Journal of Archaeological Science*. Elsevier BV, 26(11), p 1347–1368. [Lam, Y. M. en Pearson, O. M. (2005) “Bone density studies and the interpretation of the faunal record”, *Evolutionary Anthropology: Issues, News, and Reviews*. Wiley, 14(3), p 99–108.



| 4

Reflectometría de neutrones

ROLANDO GRANADA



La reflectometría de neutrones es una técnica bien establecida para la caracterización de superficies, interfases y **películas delgadas**, que permite la determinación de perfiles de composición y/o de magnetización en función de la profundidad de sistemas laminares o con superficies planas. Por “delgadas” entendemos tamaños de espesor en el orden de los nanómetros. Los espesores en esta escala son muy frecuentes en diversas áreas, como en biología (membranas y paredes celulares), química (surfactantes, catalizadores) y tecnología de la información (capas, multicapas, magnetismo 2D, etc).

La reflectometría de neutrones explota varias de las características únicas de la interacción de neutrones con la materia que se han señalado en el [Capítulo 2](#):

- La sensibilidad de los neutrones a átomos livianos, vuelve a esta técnica sumamente útil para problemas en el área de las ciencias.
- La diferencia de longitud de *scattering* entre isótopos, sobre todo en muestras ricas en agua o H, permite emplear técnicas de sustitución isotópica para ajustar el contraste neutrónico a través del cambio en el índice de refracción.
- La gran penetración de los neutrones lentos en los materiales, con excepción de algunos pocos casos, permite acceder a información de interfases o regiones enterradas en la muestra, estudiando aquellas superficies cubiertas por otras capas o por paredes de dispositivos de entorno de muestra.
- Las bajas energías de los neutrones fríos no dañan las delicadas muestras biológicas, a diferencia de otras sondas como rayos X.
- Finalmente, el momento magnético del neutrón y la posibilidad de polarizar el haz, permite medir perfiles de magnetización en películas delgadas magnéticas.

A mediados de los años '80 la reflectometría de neutrones cobró impulso, como herramienta idónea para el estudio de nuevos fenómenos magnéticos en láminas ultra-delgadas, el acoplamiento de intercambio magnético entre capas y la magnetorresistencia gigante en multicapas. Tales fenómenos demandaban mediciones precisas de la dirección del momento magnético en cada capa y en las interfases entre ellas. Esta técnica se ha utilizado también intensamente en estudios de **materia blanda**, que involucran problemas de mezclas poliméricas, estructuras de interfases agua-aire, líquido-sólido, y la resolución de estructuras de membranas biomiméticas.

Fundamentos de la reflexión

En un instrumento de reflectometría se hace incidir un haz de neutrones en forma rasante sobre una muestra con una superficie sumamente plana, para luego detectar los neutrones que son reflejados por la superficie en cuestión. El objetivo del experimento es determinar la variación de la reflectividad (R) en función del intercambio/transferencia de impulso del neutrón con la muestra (Q), donde

$$R = I_{\text{ref}}(Q)/I_0$$

El tratamiento del fenómeno de reflectividad se basa en la descripción ondulatoria del haz de neutrones. Así, en la interfase entre dos medios de diferente índice de refracción, los neutrones son parcialmente reflejados y refractados por la interfase. Entre las ondas reflejadas en las superficies superior e inferior de una lámina delgada pueden ocurrir fenómenos de interferencia, los que generan patrones de interferencia en el perfil de reflectividad. Estos patrones están relacionados con el espesor del medio entre ambas superficies. El proceso de reflexión del haz por un medio homogéneo a lo largo de las direcciones x e y (definidas en la Fig. 4.1) puede ser entonces tratado de acuerdo a la óptica, definiendo un índice de refracción apropiado al sistema. La deducción formal del índice de refracción de

un haz de neutrones en un medio homogéneo puede encontrarse en la bibliografía recomendada como lectura adicional. A partir de ese desarrollo, se obtiene una relación entre el índice de refracción n , la longitud de onda del haz de neutrones λ , y una propiedad del medio llamada **densidad de longitud de scattering** o SLD por sus siglas en inglés, vinculadas mediante la ecuación:

$$n^2 = 1 - \lambda^2 Nb/\pi$$

donde el producto (Nb) se conoce como la densidad de longitud de *scattering* coherente y se calcula como la suma de las contribuciones de longitud de *scattering* en una celda sobre el volumen de la celda

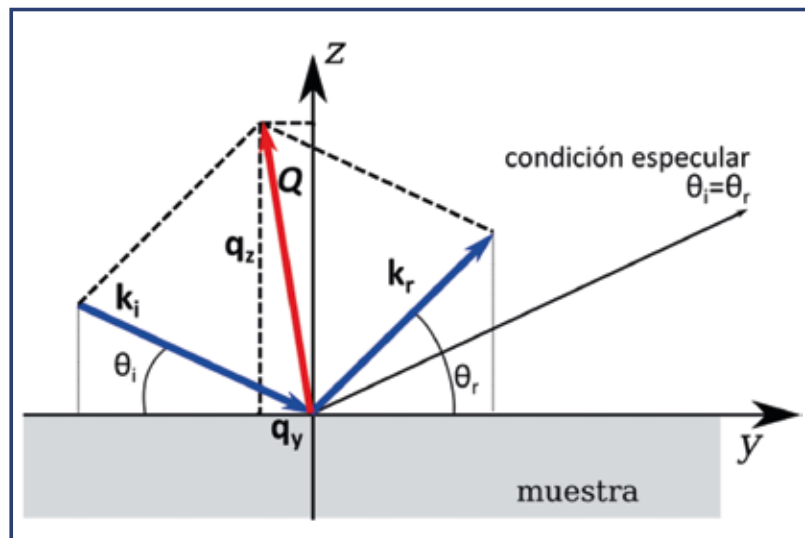


Figura 4.1

Esquema de la notación empleada para describir la reflectometría. El vector de *scattering* Q proyectado sobre el eje perpendicular a la interfase (q_z en la figura) es a veces encontrado como q en la literatura.

(en este caso una celda puede ser una molécula, una celda unidad cristalográfica en materiales cristalinos, u otra unidad de volumen representativo del material).

La intensidad de los neutrones reflejados especularmente está relacionada con la dependencia del índice de refracción del material con la profundidad, promediado sobre las dimensiones laterales de la superficie. En el caso más simple, donde las interfases están bien definidas, se puede obtener información sobre la distancia entre dos o más interfases planas, cuantificar su grado de rugosidad y medir el índice de refracción con respecto al medio en el cual viaja el haz de neutrones antes de llegar a esa interface (generalmente aire o vacío). En casos más complejos, donde el índice de refracción puede variar lateralmente en el plano de la superficie a estudiar, ocurre un cierto grado de *scattering* difuso o no-especular que también puede ser detectado adecuadamente en la mayoría de los instrumentos de reflectometría y del cual se obtiene información sobre correlaciones composicionales y magnéticas laterales en la superficie.

Reflectividad de un sustrato

En un experimento ideal simple de reflectometría, un haz de neutrones propagándose en el vacío incide sobre la superficie plana y sin rugosidad de un medio homogéneo, caracterizado por un índice de refracción neutrónica n . En La Fig. 4.2 se ilustra el caso para un sustrato de silicio puro. Las reflectividad en este caso simple se conoce como reflectividad de Fresnel. La forma de esta función es tal que la reflectividad es completa ($R=1$) para valores de q menores a un dado valor crítico q_c —característico de cada material— y a partir de dicho valor decae muy rápidamente con q , siguiendo una ley asintótica donde R es proporcional a $1/q^4$. El valor de q_c está relacionado con la densidad de longitud de *scattering* o SLD (ρ).

$$q_c^2 = 4\pi Nb = 4\pi\rho$$

siendo q_c el vector de onda crítico para ocurrencia de la reflexión total del haz incidente. Para valores de $q > q_c$ la onda incidente será en parte reflejada y en parte refractada, pero la reflectividad caerá dramáticamente con el ángulo de incidencia/reflexión. Esto presenta un desafío experimental para los instrumentos de reflectometría, que deben trabajar con ángulos de incidencia muy pequeños, típicamente menores a 5° .

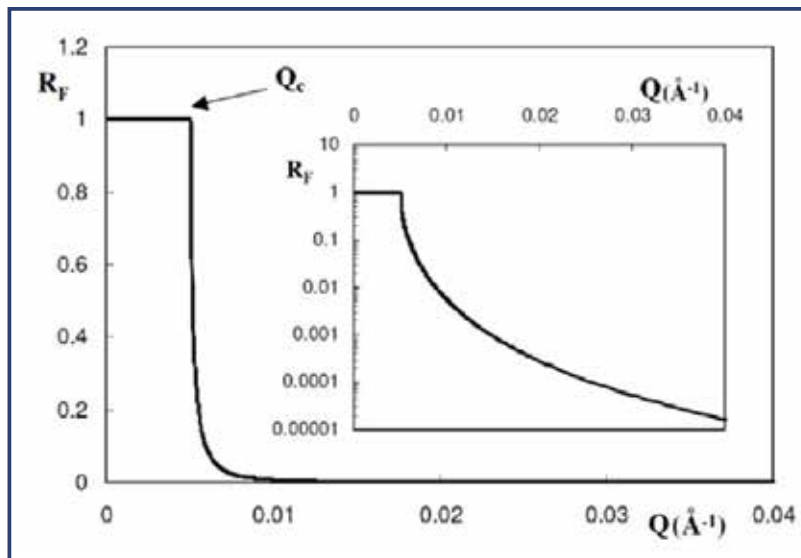


Figura 4.2

Reflectividad de Fresnel en función del vector de *scattering* (Q) para una superficie plana ideal entre aire y Si (SLD $\rho = 2.07 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). El panel principal muestra la representación en escala lineal, mientras que el inset muestra la representación en escala logarítmica.

"Neutron reflectivity. EPJ Web of Conferences" por Cousin, Fabrice & Menelle, Alain. (2015). Bajo Licencia CC BY 4.0.

Reflectividad de interfaces múltiples

Cuando un haz de neutrones propagándose en el aire incide sobre la primera interfase (a una profundidad $z = 0$) será parcialmente reflejado, y parcialmente transmitido (siempre que $q > q_c$). A su vez, la onda transmitida será parcialmente reflejada y parcialmente transmitida en la interfase del primer medio con el sustrato (ubicada en $z = \Delta$). Las dos ondas reflejadas interferirán constructiva o destructivamente dependiendo de su diferencia de fase, la cual está relacionada con su diferencia en caminos ópticos y por tanto con el espesor del primer medio atravesado (Δ). Así entonces la curva de reflectividad presentará franjas de interferencia superpuestas a la reflectividad propia del sustrato. Estas franjas de interferencia son llamadas franjas de Kiessig, y por su periodicidad proveen información sobre el espesor de la película depositada sobre el sustrato. Esto se ilustra en la Fig. 4.3. También es posible modelar la rugosidad de la película a partir del decaimiento de intensidad de las franjas con q . En este caso y otros más complejos se utiliza el formalismo de Parrat, que puede encontrarse en la bibliografía recomendada.

En términos generales, la reflectometría provee información sobre películas de un espesor mínimo cercano a $2/\pi q_{max}$, por lo cual para estudiar películas de un espesor de $\sim 10 \text{ nm}$ debemos realizar mediciones hasta valores de q de al menos $\sim 0.6 \text{ nm}^{-1}$.

La aplicación de la reflectometría al estudio de sistemas más complejos se sustenta en los mismos conceptos, aunque la interpretación puede demandar el empleo concurrente de modelos estructurales para extraer la información deseada. Tampoco debe perderse de vista que la medición de la reflectividad como cociente de intensidades resulta en una pérdida de información sobre la fase de la onda reflejada, y esto implica que perfiles muy diferentes de densidad de longitud de *scattering* pueden originar curvas de reflectividad muy similares. Estas ambigüedades se deben resolver con información adicional

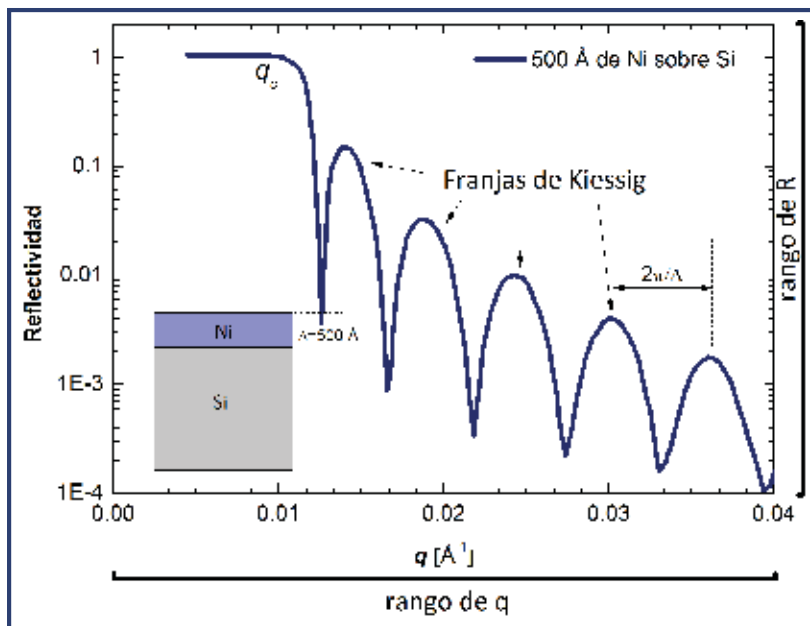


Figura 4.3

Reflectividad calculada para una muestra de 50 nm de espesor de Ni depositado sobre un sustrato de Si. El sustrato de Si dicta la caída de R con q. La distancia entre las franjas de Kiessig brinda información sobre Δ , el espesor de la capa de Ni. Se indican los rangos relevantes de q y R. Adaptada de [Neutron reflectivity. EPJ Web of Conferences](#) por Cousin, Fabrice & Menelle, Alain (2015) bajo licencia [CC BY 4.0](#).

proveniente de otras técnicas (rayos X, TEM), con variaciones controladas del contraste isotópico o magnético, cálculos teóricos, etc.

Reflectometría de neutrones en líquidos y superficies libres

En muchos problemas del área de las biociencias, los procesos que ocurren en las interfaces son de máxima relevancia. Las interfaces líquido-líquido revisten además una gran importancia tecnológica, entre otras cosas para el estudio de procesos a través de membranas.

La técnica de reflectometría de neutrones se ha convertido en una técnica poderosa para el estudio de las inhomogeneidades en composición a través de una interface. En el caso de interfaces líquido/líquido y líquido/aire, la reflectometría de neutrones se beneficia del alto poder dispersor de elementos livianos como H, C, O y N que son componentes esenciales de la mayoría de los materiales orgánicos y biológicos. Otra característica distintiva de experimentos con líquidos es la ventaja que se puede tomar de los métodos de sustitución isotópica y ajuste de contraste, que le otorga un alto valor agregado a la técnica de reflectometría de neutrones en muestras biológicas y materia blanda frente a otras técnicas.

Los principios físicos de la técnica son idénticos a los explicados en este Capítulo, si bien para el estudio de líquidos se requiere que la muestra permanezca en posición horizontal a lo largo de toda la medición y esto impone necesidades de diseño en la geometría y mecánica del instrumento. Además de este aspecto, en esta técnica se debe considerar que para valores de altos de q, cuando la reflectividad se hace muy pequeña, la mayor parte del haz penetra en el líquido subyacente, que generalmente es agua. Allí, los neutrones son dispersados en forma incoherente y sufren también *scattering* múltiple; una fracción de estos neutrones puede llegar entonces al detector junto con la señal de reflectividad especular, generando una fuente adicional de ruido de fondo que debe ser sustraído para analizar los datos. En muestras líquidas el efecto de *scattering incoherente* constituye la fuente principal de ruido de fondo (*background*) y requiere mediciones adicionales para su sustracción.

Reflectividad de neutrones polarizados

En las últimas tres décadas, la reflectometría de neutrones polarizados (RNP) ha contribuido decisivamente al estudio de capas delgadas y multicapas magnéticas. Más recientemente, se ha demostrado que RNP es también una herramienta muy eficaz en el estudio de capas

delgadas lateralmente estructuradas con cintas (*stripes*) o islas magnéticas al poder realizar mediciones en condición no-especular.

La interacción magnética más importante que entra en juego en la RNP es la interacción dipolar del espín del neutrón con la inducción magnética interna de la muestra en estudio (que llamaremos B). El hecho de que el neutrón posea momento magnético genera que su dispersión o *scattering* pueda depender de su estado de espín. En este caso, al campo potencial nuclear con el cual el neutrón interactúa al incidir sobre una superficie, se le suma (o resta) un segundo potencial de origen puramente magnético y que depende de la dirección e intensidad de la inducción magnética propia de la muestra.

Para emplear esta técnica es necesario polarizar el haz de neutrones incidente. Esto se consigue definiendo una dirección preferencial mediante la aplicación de un campo magnético externo H que define un eje de cuantización del espín de los neutrones, es decir, los neutrones alinearán su momento magnético en forma paralela o antiparalela a H . En la configuración experimental, el campo H se aplica en una dirección paralela al plano de la superficie a estudiar, por ejemplo a lo largo del eje x . Utilizando luego un **dispositivo polarizador**, se selecciona sólo uno de los dos posibles sentidos de la polarización del haz incidente, que se denominan “*up*” (+) y “*down*” (-).

Cuando estos neutrones polarizados inciden sobre una superficie de un material magnético, como su potencial de interacción depende de su estado de espín el, ocurrirán dos cosas. Por un lado, los neutrones en estado (+) tendrán un valor de q_c diferente que aquellos en estado (-)—siempre que la inducción magnética B dentro de la muestra tenga una componente B_x . Además, su curva de reflectividad será diferente en ambos casos y partir de ello se podrán inferir conclusiones acerca de B_x en función de la profundidad z .

Si la inducción magnética tiene además una componente B_y , entonces los neutrones comenzarán a precesar durante su interacción con B y

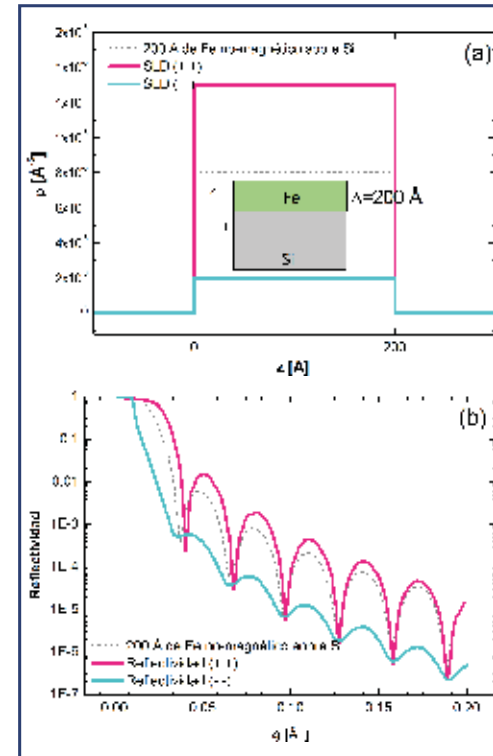


Figura 4.4

(a) Densidad de longitud de scattering para neutrones con espín up (+) y con espín down (-) respecto del valor nuclear (línea punteada) en una película de 20 nm de Fe depositado sobre Si. (b) Reflectividad para el estado de polarización del haz (++) y (--). La línea punteada correspondería a la reflectividad nuclear usando neutrones no polarizados. Fuente de datos: Fitzsimmons, M. R. & Majkrzak, C. F. [Application of polarized neutron reflectometry to studies of artificially structured magnetic materials. Modern Techniques for Characterizing Magnetic Materials, 107-155.](#)

podrían cambiar su estado de espín de (-) a (+) y viceversa, fenómeno que se denomina *spin-flip*.

Con una configuración adecuada del instrumento, la RNP permite la determinación de cuatro reflectividades especulares: R^{++} , R^{--} (*non spin-flip*) y R^{+-} y R^{-+} (o R_{SF} , por *spin-flip*) como se muestra en la Fig.4.4. Al medir estos cuatro canales en función de q , se obtiene entonces no sólo el perfil de densidad de longitud de *scattering* nuclear, sino además, la magnetización de la muestra en el plano xy , y su variación con la profundidad $M_{xy}(z)$.

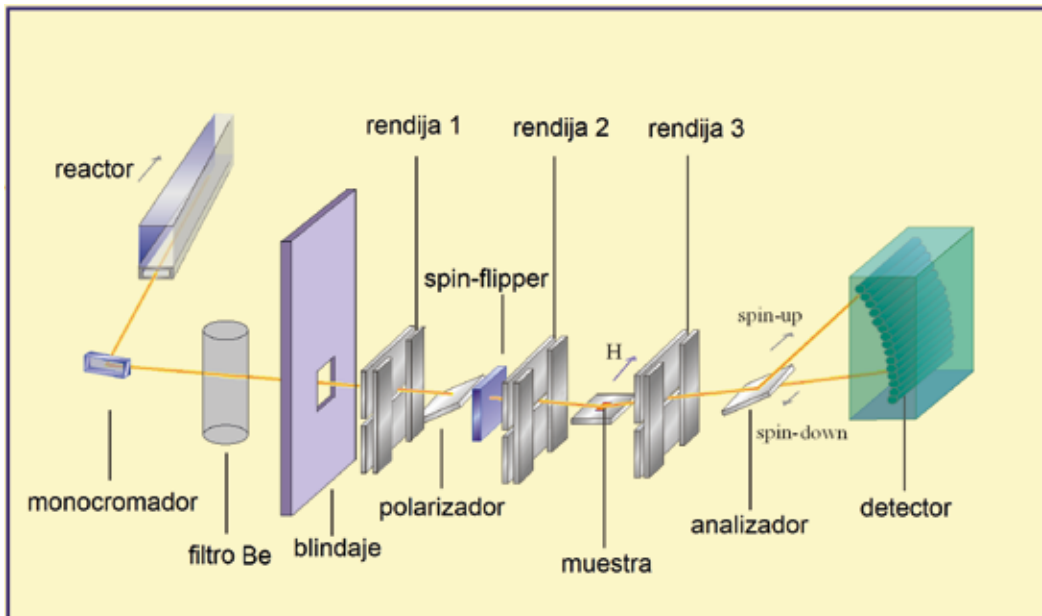
La principal aplicación de esta técnica es en el estudio de heteroestructuras magnéticas, usadas ampliamente en los nuevos dispositivos magneto-electrónicos, donde se combinan capas ferromagnéticas alternadas con capas paramagnéticas, semiconductoras o aislantes antiferromagnéticos. La RNP se aplica a problemas de corrientes de espín, ondas de densidad de espín, fenómenos de *exchange bias*, sensores magnéticos nanoestructurados, y dispositivos de memoria no-volátil, entre otros.

Aspectos instrumentales

Existen dos formas primarias para medir la reflectividad de una muestra como función del vector de *scattering* ($Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$), ya sea variando θ para un valor de λ fijo, o variando λ a un valor de θ constante. En el primer caso, se emplea un monocromador o selector de velocidad para definir la longitud de onda λ deseada. La variación

de q necesaria para estudiar la reflectividad especular de una muestra se logra variando mecánicamente el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra (θ). Debido al rango de q necesario para obtener información en la escala de los nm, se emplean haces de neutrones fríos en la mayor parte de los reflectrómetros de neutrones.

En el segundo caso, llamado “modo **tiempo de vuelo**”, un pulso de neutrones conteniendo todo un espectro de energías se hace incidir sobre la muestra a un ángulo fijo θ . Separando los neutrones de diferentes energías a través del tiempo demandado para recorrer una distancia fija al detector, se obtiene la variación de R con q . Los pulsos de neutrones son naturalmente generados en una fuente pulsada, pero también puede usarse esta técnica en una fuente continua como un reactor, empleando un chopper (o sistema de *choppers*) para producir los pulsos de neutrones.



Un esquema básico de un instrumento de RNP monocromático, con una configuración de muestra vertical se presenta en la Fig.4.5

Bibliografía adicional

- Cousin, F., & Menelle, A. (2015). Neutron reflectivity. *European Physical Journal Web of Conferences*, 104, 01005.
- Fragneto-Cusani, G. (2001). Neutron reflectivity at the solid/liquid interface: examples of applications in biophysics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(21), 4973–4989.

Figura 4.5

Esquema de un instrumento de reflectometría de neutrones de muestra horizontal, monocromático y con haces polarizados.



Casos Científicos para la técnica de reflectometría de neutrones

Coordinación técnica:

Hernán Ritacco

Alejandro Wolosiuk



Estudio de interacción de péptidos y enzimas con membranas biológicas

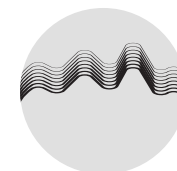
En esta línea de trabajo se estudian los aspectos estructurales y propiedades funcionales de membranas biológicas y en relación a su composición molecular e interacción son aditivos, como péptidos bioactivos. Las membranas biológicas tienen un espesor del orden de 8 nm, formadas por dos hemicapas de lípidos autoensambladas, con proteínas que las atraviesan o que pueden estar fuertemente asociadas. Sin embargo, la estructura de bicapa plana puede verse afectada ya sea por cambios en la composición o por interacción con aditivos, que llevan a la formación de estructuras no bicapa o simplemente a una pérdida de la integridad de la membrana. El grupo de trabajo investiga en particular la interacción de péptidos antimicrobianos con membranas modelo bacterianas, en las cuales el aspecto topológico de la unión del péptido y las variaciones estructurales de la membrana son cuestiones claves en la elucidación del mecanismo de acción antimicrobiana. En este sentido, se estudia cómo la composición lipídica afecta propiedades mecánicas como fluidez, desorden molecular, espesor y propiedades de fases como coexistencia, transiciones, grado de hidratación, mediante diferentes

técnicas espectroscópicas. Mediante difracción de rayos X a bajo ángulo se pudieron determinar rearrreglos estructurales de membranas bacterianas inducidos por bacteriocinas, obtenidas a partir de microorganismos aislados de alimentos fermentados. Por otro lado, el grupo también estudia enzimas de importancia clínica asociadas a membranas y cómo la actividad de las mismas es modulada por polifenoles de alimentos. Se cuenta con diferentes métodos de inmovilización de la enzima a sistemas de micelas, liposomas y nanodiscos. Existe una interesante regulación en función del tipo de asociación de la enzima a las membranas y a la interacción de los polifenoles. Sin embargo, todavía no se pudieron llevar a cabo estudios estructurales de la enzima en sus distintos estados y preparaciones de membrana. El uso de reflectometría de neutrones permitirá el estudio estructural de membranas soportadas en *wafers* de Si. Mediante diferentes técnicas se pueden preparar mono o multicapas de membranas ordenadas, las cuales son adecuadas para reflectometría. Las membranas pueden prepararse con composición definida y con agregado de aditivos, lo cual es importante para el pro-

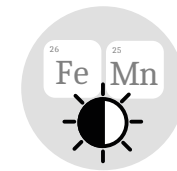
yecto de estudio de interacción de péptidos y agentes tensioactivos con las bicapas lipídicas. La reflectometría de neutrones tiene mayor sensibilidad a fin de determinar cómo se ubican topológicamente los aditivos en la membrana a concentraciones y relaciones molares biológicamente relevantes, respecto a difracción de rayos X. Esto es debido a la mayor diferencia de contraste entre los aditivos y los lípidos en el caso de los neutrones y a la ventaja de poder regular ese contraste por medio de deuteración selectiva. Nuestro equipo ya realizó un trabajo de colaboración durante una estadía en la Universidad Carnegie-Mellon, EEUU, para el estudio del péptido colistina con membranas modelo. Se llevaron a cabo experimentos de reflectividad de neutrones sobre membranas soportadas en Si en el reflectómetro Magik del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, EEUU).



Contraste de elementos livianos



Longitudes de onda



Contraste de elementos vecinos

Amado, C. M. et al. (2020) "Bacteriocin enterocin CRL35 is a modular peptide that induces non-bilayer states in bacterial model membranes", *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*. Elsevier BV, 1862(2), p.p 183135. | Salazar, P. B. et al. (2019) "Membrane order and ionic strength modulation of the inhibition of the membrane-bound acetylcholinesterase by epigallocatechin-3-gallate", *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*. Elsevier BV, 1861(1), p.p 170-177. | Dupuy, F. G. et al. (2018) "Selective Interaction of Colistin with Lipid Model Membranes", *Biophysical Journal*. Elsevier BV, 114(4), p.p 919-928.

Estudio de modelos de membranas biológicas

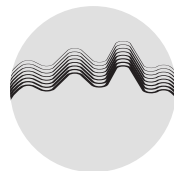
Nuestro equipo trabaja en aspectos biofísicos y estructurales de biomembranas, principalmente de mielina. Los principales fenómenos abordados son la coexistencia de fases sobre el plano lateral en la misma monocapa y la interacción entre capas adyacentes. En cuanto al primer punto, se estudia la respuesta de tal separación de fases frente a diversas variables ambientales (temperatura, solutos, presión, etc), así como a los cambios en composición de la monocapa y empaquetamiento molecular, determinando tensiones interfaciales (tensiones superficiales y lineales), repulsión electrostática y puntos de mezcla. El objetivo es producir diagramas de fases. Estos estudios se realizan en modelos de monocapas en interfase aire/ agua y sobre soportes sólidos. Actualmente, continuamos con estudios en monocapas que mejoran las técnicas de microscopía cuantitativa de ángulos de Brewster (reflectividad, índice de refracción y grosor subnanométrico) y medidas de dispersión de rayos X de incidencia rasante realizadas en el Laboratorio Nacional de Luz de Síncrotrón (LNLS) de Brasil, para obtener patrones de difracción y dispersión difusa que nos informan sobre la organización es-

tructural de las películas monomoleculares. Concomitantemente, extendemos los modelos más allá de la monocapa a bicapas y/o multicapas para abordar el segundo objetivo de nuestro plan, sobre la interacción entre capas. Para estos nuevos sistemas, se están realizando determinaciones estructurales mediante dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) así como dispersión de rayos X de alto ángulo (WAXS) en el LNLS, y de difracción de neutrones a bajo ángulo en el Instituto Laue Langevin de Grenoble, Francia. El objetivo es establecer posibles correspondencias en el diagrama de fases de los sistemas monocapa y bi(multi)capa. Estas técnicas encuentran aplicaciones en otros sistemas de materiales nanoestructurados (sólidos, detergentes, (bio)polímeros, etc). Si bien muchas determinaciones se pueden hacer utilizando rayos X, los neutrones brindan la posibilidad de sustitución isotópica que permite aumentar el contraste para elementos livianos comunes en biología. Además, en un mismo sistema bioquímico con distintas composiciones isotópicas permite generar múltiples curvas de dispersión que se analizan simultáneamente con un mismo modelo estructural, permitiendo con-

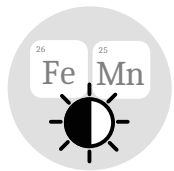
firmar el modelo con mayor seguridad. Se puede emplear la técnica de anulación de contraste (*contrast matching*) para eliminar la dispersión de cierto componente y analizar situaciones donde distintos componentes interactúan entre sí. Por supuesto, será un desafío contar con variables isotópicas. Además, los entornos de muestras son mucho más versátiles por la menor interacción con los neutrones, permitiendo elaborar arreglos experimentales más complejos. Nuestros estudios emplearán cubas de Langmuir para poder realizar reflectividad especular sobre una superficie de agua horizontal con una geometría de dispersión vertical (difícilmente accesible en sincrotrones) y esperamos contar con celdas de control de simultáneo de temperatura y humedad para someter la muestra a diferentes presiones osmóticas o grados de hidratación, lo que es de interés más allá del caso de las membranas biológicas, por ejemplo en membranas de combustibles como Nafion. En el caso de neutrones estas celdas no necesitan contar con ventanas, pueden ser construidas en Aluminio, lo que simplifica la construcción y el arreglo experimental.



Contraste de elementos livianos



Longitudes de onda



Contraste de elementos vecinos

Pusterla, J. M. et al. (2017) "Cooling induces phase separation in membranes derived from isolated CNS myelin", PLOS ONE. Onder redaksie van P. van der Wel. Public Library of Science (PLoS), 12(9), p.p e0184881. | Wesemann, A. et al. (2003) "Internal Interface of a Compressed PEE-PEO Diblock Copolymer Monolayer", Langmuir. American Chemical Society (ACS), 19(3), p.p 709-716. | Schneck, E. et al. (2009) "Mechanical properties of interacting lipopolysaccharide membranes from bacteria mutants studied by specular and off-specular neutron scattering", Physical Review E. American Physical Society (APS), 80(4).

Corrientes de espín en bicapas metal / aislante magnéticamente ordenadas

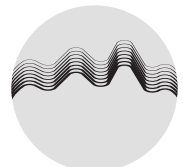
En una bicapa de un material metálico ferromagnético y un metal no magnético (FM/NM) la precesión de la magnetización induce un voltaje simétrico en el NM debido al bombeo de espín desde el FM al NM y al efecto Hall de espín inverso. Adicionalmente aparecen efectos de rectificación de espín debidos a contribuciones de magnetorresistencia (MR) anisotrópica y efecto Hall anómalo. En un sistema ferromagneto aislante (FMI)/NM, la precesión de la magnetización del FMI induce un voltaje en el NM debido al bombeo de espín del FMI al NM, pero por la naturaleza aislante del FMI no se observan los efectos de MR anisotrópica y efecto Hall anómalo es decir, solo se tendrá voltaje debido a la corriente pura de espín. Diversos estudios muestran que en el sistema FMI/NM existe otro tipo de magnetorresistencia llamada MR Hall de espín, donde la resistencia del NM cambia al cambiar la orientación de la magnetización del FMI. La magnetorresistencia Hall de espín se debe a la combinación del efecto Hall anómalo y la dispersión dependiente del espín en la interfase FMI/NM. También es posible combinar un FM aislante con uno metálico para estudiar el efecto combinado de las corrientes de espín en

donde ambas bicapas son magnéticas. El sistema $Y_3Fe_5O_{12}$ (conocido como YIG) / FePt, es ideal para estudiar estos efectos. Por un lado, debido a que el FePt contiene Pt, se espera una interacción espín-órbita "grande" con un valor alto para el ángulo Hall de espín. Por otro lado, el YIG es un material ferrimagnético que tiene líneas de resonancias angostas lo que genera tensiones por efecto Hall de espín inverso relativamente altas en el metal. El YIG y el FePt resuenan en campos diferentes, lo que permite desacoplar ambos efectos. Medidas preliminares muestran efectos no esperados como cambios de fase en la señal de resonancia o cambio de signo en la tensión de efecto Hall de espín inverso, sugiriendo que los efectos de acople magnético entre ambas capas magnéticas pueden jugar un rol hasta ahora poco estudiado en la dinámica de las corrientes de espín. La caracterización magnética de estos sistemas se realiza habitualmente utilizando técnicas de magnetización dc y susceptibilidad ac, microscopía de fuerza magnética y magnetoóptica, resonancia ferromagnética, etc. Sin embargo estas técnicas brindan información indirecta y muchas veces parcial sobre parámetros como acople magnético en bica-

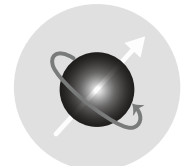
pas y multicapas, reversión de la magnetización con campo aplicado, variación de la magnetización con el espesor de la muestra, etc. Un dato de interés en el caso de bicapas FMI/FM es la medición de la magnitud y el signo del acople magnético entre capas. Este acople parece influenciar el comportamiento observado. En este sentido, la reflectometría de neutrones polarizados en espín permite resolver el perfil de magnetización en profundidad en películas delgadas en el rango de una monocapa hasta unos 500nm y permite la obtención de información relevante, difícilmente obtenible con otras técnicas, en películas delgadas y multicapas y que para nuestro caso científico sería de gran interés. En el caso de bicapas YIG/FePt, permitiría analizar las variaciones del vector magnetización en función de la profundidad de la bicapa, permitiendo investigar el tamaño de dominio magnético, la orientación de la magnetización y los efectos de acople magnético. En el caso de multicapas es fundamental conocer la magnitud y el rango de alcance de las interacciones existentes entre las capas individuales como función del espesor de las capas, su orientación cristalina, la presencia de tensiones, etc.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda



Magnetismo

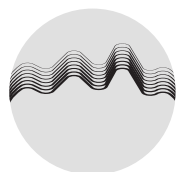
Gladii, O. et al. (2019) "Self-induced inverse espín Hall effect in ferromagnets: Demonstration through nonmonotonic temperature dependence in permalloy", *Physical Review B. American Physical Society (APS)*, 100(17). | Rodríguez, D. V. et al. (2021) "High espín pumping efficiency in Fe80Co20/Ta bilayers", *Journal of Physics D: Applied Physics. IOP Publishing*, 54(32), bl 325002. | Gómez, J. E. et al. (2014) "Espín transport parameters in Ni80Fe20/Ru and Ni80Fe20/Ta bilayers", *Physical Review B. American Physical Society (APS)*, 90(18).

Superficies, interacciones y agregaciones en proteínas intrínsecamente desordenadas

La superficie accesible al solvente de la cadena polipeptídica es fundamental para el plegado y las interacciones de proteínas. Sin embargo, este parámetro fisicoquímico resulta esquivo a la observación directa. Nuestro laboratorio ha sido pionero en el diseño de métodos apropiados para abordar su estudio. El diminuto reactivo fotoquímico diazirina (DZN) mimetiza al solvente acuoso por su tamaño y muestra limitada selectividad química frente a polipéptidos debido a la extrema reactividad de la especie transiente metileno carbeno (MC). Se han logrado obtener perfiles de metilación superficial por señales recuperadas a partir de espectros de masa (MS) y mediante resonancia magnética nuclear (NMR). Nuestra propuesta apunta a: (i) esclarecer aspectos distintivos de la topografía de proteínas solubles; (ii) evaluar la interacción con blancos específicos, a través de su empleo como técnica de footprinting; y (iii) extender el análisis a proteínas intrínsecamente desordenadas como alfa sinucleína (AS) y sus estados complejados y fibrilados. Los mapas de accesibilidad al solvente que resulten serán de gran valor en proteómica e interactómica estructural. La forma amiloide de AS es el componen-

te mayoritario de los cuerpos de inclusión llamados cuerpos de Lewy, que son característica distintiva de la enfermedad de Parkinson. Con AS, interesará explorar la plasticidad conformacional y sus estados de agregación mediante foto-modificación con MC, detectando los productos metilados por técnicas de MS y NMR. El panorama que resulte permitirá distinguir regiones plegadas de aquellas originalmente desestructuradas, y la ganancia de estructura consecuente a la fibrilación o a la interacción con lípidos de membrana. Esta estrategia posibilitará analizar el perfil de accesibilidad al solvente. Las técnicas de SANS y reflectometría de neutrones serán de elección para evaluar la adsorción de AS a bicapas lipídicas. La variación del contraste, ajustando las proporciones de agua/agua deuterada, permitirá revelar separadamente cambios en la fase proteica o lipídica del sistema. Los objetivos incluirán estudiar: (a) aquellos determinantes moleculares para la adsorción de AS a membranas por variación en la composición lipídica; (b) la importancia de la electrostática en el proceso: la carga de la proteína y de la membrana, y el apantallamiento por variación de la fuerza iónica; (c) la depen-

dencia de la proporción lípido/proteína en el proceso de adsorción; (d) las razones subyacentes a la cooperatividad del proceso. Interesará aclarar (a) el grado de penetración y la posición de la AS en relación con la membrana; (b) qué regiones de la proteína son las más proclives a la interacción; (c) las perturbaciones de la membrana (afinamiento, deformación) concomitantes a la adsorción de AS; (d) si es necesaria la interacción proteína-proteína para un acople efectivo con la fase lipídica; (e) la relevancia de la naturaleza de la cabeza polar o del nivel de insaturación de las colas de ácidos grasos. Podrá evaluarse también la influencia del medio alrededor del complejo lípido-proteína en la cinética del proceso. Dada la versatilidad de la técnica de metilación con DZN, workhorse de nuestro laboratorio, todas estas cuestiones se podrán analizar en idénticas condiciones experimentales. En suma, aclarar la estructura del agregado molecular de AS que ocurre aisladamente o en presencia de lípidos de membrana, contribuirá a aclarar la naturaleza de especies relevantes para la patología de la Enfermedad de Parkinson.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Gómez, G. E. et al. (2015) "Solvent Mimicry with Methylene Carbene to Probe Protein Topography", *Analytical Chemistry*. American Chemical Society (ACS), 87(19), p 10080–10087. | Gómez, G. E. et al. (2011) "Probing Protein Surface with a Solvent Mimetic Carbene Coupled to Detection by Mass Spectrometry", *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. American Chemical Society (ACS), 23(1), p 30–42. | Hellstrand, E. et al. (2013) "Adsorption of α -Synuclein to Supported Lipid Bilayers: Positioning and Role of Electrostatics", *ACS Chemical Neuroscience*. American Chemical Society (ACS), 4(10), p 1339–1351.

Películas magnéticas con modulación lateral

MATERIALES

ENERGÍA

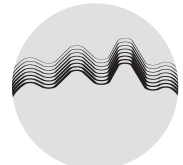
Las propiedades magnéticas de películas delgadas con estructura de dominios magnéticos en forma de franjas han sido investigadas por diferentes grupos experimentales y teóricos en las últimas décadas. Desde su descubrimiento en películas delgadas de permalloy, estos sistemas han llamado la atención por presentar propiedades magnéticas cualitativamente diferentes a las de otros sistemas magnéticos. Se ha observado que este tipo de arreglo magnético puede ser utilizado desde un punto de vista tecnológico en dispositivos espintrónicos y magnónicos, *exchange spring magnets*, inductores sintonizables, y antenas de microondas. La aparición de este particular arreglo de dominios en forma de franjas está determinada por la competencia entre diferentes términos energéticos debido a anisotropías, a la configuración magnética, al intercambio magnético, a la existencia de paredes de dominio y al campo externo aplicado. En la búsqueda de poder manipular la dirección del arreglo de franjas, los sistemas multicapas surgen como una alternativa interesante. En este caso, a través de la interacción magnética entre distintos materiales, es posible modificar de forma controlada el

comportamiento magnético de los mismos. La heteroestructura bicapa FePt/Ni₈₀Fe₂₀ representa un ejemplo de los sistemas mencionados anteriormente. La interacción entre la capa inferior de Ni₈₀Fe₂₀ con un período de franjas mayor al del FePt, genera en la capa superior de FePt una estructura de dominios compleja. A partir de los resultados de magnetometría y MFM se ha podido determinar la existencia de un acoplamiento entre las dos capas. Sin embargo, la naturaleza de este acoplamiento todavía no ha sido determinada. Es también del interés del grupo estudiar sistemas más complejos, incluyendo separadores entre las capas magnéticas. Estos pueden ser materiales no magnéticos (Cu, Ag) o antiferromagnéticos (FeMn) y tienen como objeto de modificar la interacción en la interfase entre los dos materiales. La reflectometría de neutrones polarizados es la técnica ideal para determinar el tipo de acoplamiento entre distintos materiales magnéticos. Con ella podemos definir cuantitativamente la magnetización del sistema completo en función de la profundidad y, en particular, en torno a la interfase entre ambos materiales que con otras técnicas

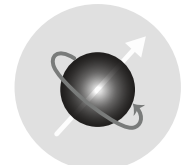
no se puede realizar debido a que se encuentra "enterrada" en el sistema. Ya que el acoplamiento de intercambio y el dipolar magnético tienen diferentes longitudes de interacción, a través de la comparación de los resultados obtenidos por RNP con modelos micromagnéticos, podríamos inferir cuál es el rol de cada acoplamiento. La técnica ha sido utilizada con éxito en sistemas complejos compuestos por materiales ferromagnéticos y espaciadores no magnéticos o antiferromagnéticos, así como para el estudio de películas que presentan dominios en franjas, sin embargo estos estudios no han podido profundizar en el conocimiento de estos sistemas ya que no fueron complementados con cálculos micromagnéticos y con otras técnicas de caracterización magnética.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda



Magnetismo

Saito, N., Fujiwara H., Sugita, Y. (1964) "A New Type of Magnetic Domain Structure in Negative Magnetostriction Ni-Fe Films", Journal of the Physical Society of Japan. Physical Society of Japan, 19(7), p 1116–1125. | Saerbeck, T. et al. (2020) "Magnetic Structure of Ion-Beam Imprinted Stripe Domains Determined by Neutron Scattering", Nanomaterials. MDPI AG, 10(4), p. 752. | Álvarez, N. R. et al. (2017) "Magnetic coupling of stripe domains in FePt/Ni₈₀Fe₂₀bilayers", Journal of Physics D: Applied Physics. IOP Publishing, 50(11), p. 115001.

MATERIALES

SALUD Y
BIOCIENCIAS

Multicapas auto-ensambladas por deposición alternada de especies de carga opuesta

Nuestro Grupo trabaja en varias líneas dentro del campo de la Materia Blanda, entre ellas con multicapas auto-ensambladas sobre interfaces sólidas y fluidas. En el campo de los materiales nano-estructurados, las multicapas de especies de cargas opuestas, ensambladas capa por capa (*layer-by-layer*) sobre sustratos sólidos, tienen un futuro prometedor en una infinidad de aplicaciones: sensores, recubrimientos funcionales, membranas selectivas, encapsulación y administración de fármacos, entre otros. Hong y Decher, utilizando polielectrolitos de cargas opuestas, fueron los primeros en probar la idea de que la exposición alternada de un sustrato sólido cargado a disoluciones acuosas de coloides con carga positiva y negativa da como resultado una capa compleja estabilizada por fuerzas electrostáticas. Cada paso de adsorción conduce a una inversión de carga de la superficie libre (en contacto con la solución) que permite la deposición de los coloides de carga opuesta, de esta manera se pueden construir multicapas a nanoescala, capa a capa, y sin límite en el número de capas (debido a la robustez impuesta por las interacciones coulombicas fuertes). Utilizando diferentes coloides

como polielectrolitos funcionalizados, partículas metálicas, nanotubos de carbono, ADN, proteínas, etc., el número de posibles aplicaciones es casi infinito. Estos sistemas fueron estudiados con una gran variedad de técnicas para entender la influencia de, por ejemplo, la temperatura, el pH, la fuerza iónica, etc., en la estructura y propiedades de las multicapas. Sin embargo, desde el punto de vista de la física, subsisten un número de interrogantes para cuya solución la reflectividad de neutrones es una herramienta única. Sobre la base de los resultados obtenidos por reflectividad de rayos X en multicapas de polielectrolitos, se sospecha que la estequiometría de los grupos aniónicos y catiónicos en la multicapa es 1:1, con lo cual se deduce que no hay contra-iones provenientes de los polielectrolitos en las capas internas. Esto parece válido cuando las multicapas se construyen a partir de soluciones de polielectrolitos sin sal, pero cuando se agrega sal, se produce la condensación de contra-iones sobre la cadena polimérica y la estequiometría general puede desviarse del 1:1. Varias investigaciones han abordado estas cuestiones y la posible presencia de contraiones en las multicapas se ha debatido de forma

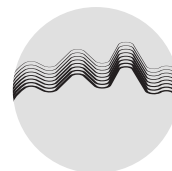
controvertida. Para probar la existencia o no de contraiones en las multicapas, podríamos producir multicapas de polielectrolitos e intentar "apagar" la dispersión de neutrones producida por los polímeros usando la técnica de ajuste de contraste. Esto se puede lograr mezclando H₂O con D₂O en distintas proporciones para, una vez logrado el ajuste de las longitudes de dispersión, utilizar sales orgánicas deuteradas de bajo peso molecular para reemplazar los contra-iones originales de los polímeros (por diálisis o mezcla directa). De esta manera, solo los contra-iones deuterados serían ahora visibles en reflectividad de neutrones, revelando o no su presencia en la estructura multicapa.



Neutralidad
Penetración



Contraste de
elementos livianos



Longitudes
de onda

Guzmán, E. et al. (2009) "Salt-induced changes in the growth of polyelectrolyte layers of poly(diallyl-dimethylammonium chloride) and poly(4-styrene sulfonate of sodium)", *Soft Matter*. Royal Society of Chemistry (RSC), 5(10), p. 2130. | Félix, O. et al. (2009) "Are sprayed LbL-films stratified? A first assessment of the nanostructure of spray-assembled multilayers by neutron reflectometry", *Comptes Rendus Chimie*. Elsevier BV, 12(1-2), p 225-234. | Decher, G. (1997) "Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites", *Science*. American Association for the Advancement of Science (AAAS), 277(5330), p. 1232-1237.

Espumas inteligentes

MATERIALES

MEDIOAMBIENTE

Hernán A. Ritacco - Marcos Fernández Leyes - Claudia Domínguez - Hernán Martinelli
 Instituto de Física del Sur (IFISUR - CONICET/Universidad Nacional del Sur) Buenos Aires, Argentina.

Las espumas líquidas son sistemas dispersos metaestables, fuera del equilibrio termodinámico, formados por burbujas de gas en una matriz continua de líquido. Muchos productos en las industrias farmacéutica, de alimentos, de bebidas, de cosmética y limpieza hacen uso o involucran la formación de espumas líquidas. Las espumas también aparecen en muchos procesos industriales y aplicaciones como la recuperación asistida de petróleo, separación de minerales por flotación, procesos de fermentación, remediación de suelos, prevención y extinción de incendios entre otros. Para estabilizarlas se utilizan agentes tensoactivos o surfactantes, que se adsorben en las interfaces disminuyendo la tensión interfacial e impartiendo a las superficies ciertas propiedades que permiten estabilizar el sistema cinéticamente, mediante la inhibición de los procesos que llevan el sistema al estado de equilibrio, es decir la destrucción de la espuma y la consecuente separación de fases. Estos procesos son el drenaje; la desproporción (o coarsening en inglés) y la coalescencia. Los tensoactivos inhiben estos procesos dificultando la difusión de gas entre burbujas (inhibición del coarsening) o impartiendo a las interfaces ciertas propiedades de viscosidad superficial (inhibiendo el drenaje) y elasticidad

superficial (inhibiendo la coalescencia). Un aspecto interesante es la posibilidad de formular espumas estabilizadas con agentes tensoactivos capaces de responder a estímulos externos, en particular complejos polielectrolito-surfactante. La idea es "encender o apagar" de forma reversible la estabilidad de la espuma con algún disparador externo tal como temperatura, pH, luz o campo magnético. Controlar la estabilidad de una espuma con un estímulo externo puede ser de gran utilidad práctica. Por ejemplo, en remediación de suelos las espumas son capaces de remover con mayor eficiencia que los líquidos los contaminantes, pero una vez removidos es necesario eliminar la espuma cuyo manejo es complicado (flujo bifásico), por lo cual es conveniente su desestabilización. Si esto se puede lograr simplemente variando una condición externa, como la temperatura, el problema se simplifica notablemente. Nuestro grupo ha formulado y estudiado recientemente dos sistemas de espumas responsivas estabilizadas con complejos polielectrolito-tensoactivo capaces de responder a cambios de temperatura uno, y a pH, el otro. La estabilidad de espumas está directamente ligada a las propiedades interfaciales que aporta el sistema tensoactivo a la interfase agua-aire. En particular la viscoelasticidad

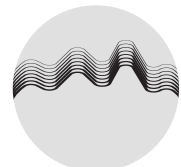
superficial es la responsable de la estabilidad, mientras que la tensión interfacial dinámica lo es de la espumabilidad (la capacidad de formar espuma). Comprender el mecanismo por el cual la espuma responde a un estímulo externo es central para formular este tipo de sistemas sobre bases racionales. En el caso de los complejos que nuestro grupo ha usado para formular espumas inteligentes, suponemos que es un cambio estructural de dichos complejos que ocurre en la interfase al aplicar el estímulo externo. La reflectividad de rayos X que hemos empleado en estos sistemas ha sido de utilidad parcial debido a la falta de contraste entre los polímeros y el sustrato líquido. Es aquí donde la reflectometría de neutrones se vuelve fundamental. La sustitución isotópica ya sea en las moléculas de polímero, en las de tensoactivo o en el solvente, nos permitiría modificar el contraste para estudiar la conformación del polímero en la interfase, la posición y estructura que forman las moléculas de surfactante dentro del agregado, y los cambios de estructura producidos por el estímulo externo que conducen a la respuesta en la estabilidad de la espuma.



Neutralidad Penetración



Contraste de elementos livianos



Longitudes de onda

Fameau, A.-L., Fujii, S. (2020) "Stimuli-responsive liquid foams: From design to applications", Current Opinion in Colloid & Interface Science. Elsevier BV, 50, p. 101380.

MATERIALES

MEDIOAMBIENTE

Esta línea fue iniciada hace algunos años mediante una colaboración con colegas de la TU-Darmstadt (Alemania). Nuestro interés se centra en estudiar las propiedades mecánicas y estructurales de geles y polímeros en entornos "2D" definidos por la interfase entre dos fluidos. Estas configuraciones presentan gran interés básico debido a los efectos de confinamiento 2D así como interés aplicado en diversas áreas como biología (propiedades y comportamiento de fluidos en superficies alveolares), tecnología de recubrimientos, recuperación de contaminantes en entornos ambientales, etc. Por el momento, nuestro grupo ha realizado un breve aporte debido a la falta de acceso a las instalaciones de técnicas neutrónicas, con las cuales es posible investigar interfaces fluidicas en diversas condiciones ambientales de manera mucho más simple que las ofrecidas por técnicas similares como la reflectometría de rayos X. Creemos que la existencia de un reflectómetro de neutrones en Argentina será de gran utilidad para desarrollar esta y otras áreas de investigación.

Estudio de las propiedades mecánicas de películas poliméricas y geles bi-dimensionales en interfases fluidas

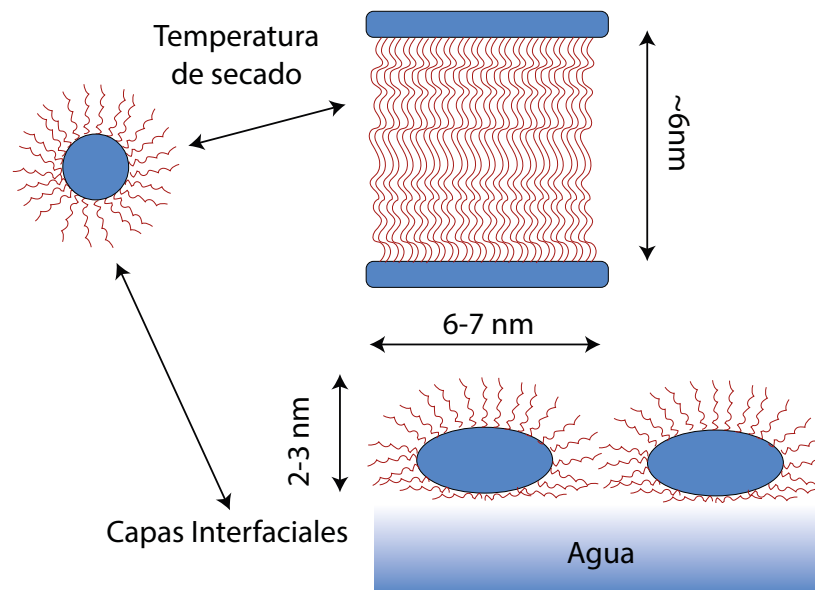


Figura 4.6

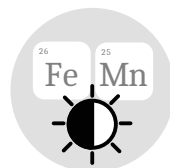
Este caso científico propone el estudio de la estructura supramolecular de tipo core-shell en macromoléculas anfifílicas.



Neutralidad Penetración



Contraste de elementos livianos



Contraste de elementos vecinos

Picco, A. et al. (2014) "On the supramacromolecular structure of amphiphilic macromolecules derived from hyperbranched polyethyleneimine", *Journal of Colloid and Interface Science*. Elsevier BV, 436, p 243–250. | Poteau, S. et al. (2005) "Influence of pH on Stability and Dynamic Properties of Asphaltenes and Other Amphiphilic Molecules at the Oil-Water Interface", *Energy & Fuels*. American Chemical Society (ACS), 19(4), p 1337–1341.

Estudio de la incorporación de especies químicas y biológicas en películas delgadas de óxidos mesoporosos

Una de las líneas de investigación del Grupo de Química de Nanomateriales comprende el diseño, la síntesis y la caracterización de películas delgadas con porosidad en la mesoescala (2 a 50 nm de diámetro). Estas películas pueden ser de óxidos porosos puros, mixtos o híbridos, soportados en una gran variedad de sustratos planos. También es posible combinarlos para formar multicapas de una única o varias composiciones con alta localización espacial. La porosidad controlada, la alta superficie específica y la variabilidad de composición y arquitecturas que es posible obtener hacen posible su uso en una vasta cantidad de áreas, entre las que se destacan: catálisis, adsorción y sensado. Además, el control fino de la porosidad en la nanoescala brinda oportunidades únicas para estudiar y comprender procesos químicos o biológicos que ocurren en entornos confinados. Para conocer las propiedades de estos materiales complejos y estudiar fenómenos fisicoquímicos que ocurren en el interior de los mismos, es necesaria la utilización de diversas técnicas de caracterización, que se complementen entre sí. En forma rutinaria, en el grupo se utilizan espectroscopias, microscopias elec-

trónicas y técnicas de dispersión y difracción de rayos X y electrones. En particular, hemos utilizado la técnica de reflectometría de rayos X para el estudio del espesor, la porosidad y la accesibilidad de películas delgadas tanto mono como multicapas. Se espera que la técnica de reflectometría de neutrones permita, gracias a la posibilidad de obtener diferencias de contraste mediante deuteración, estudiar la incorporación de especies químicas y biológicas en el interior de películas delgadas mesoporosas. En particular, se destacan dos enfoques de interés: 1- Aprovechando la condensación capilar de agua que ocurre en la mesoescala, que ya hemos utilizado para estudios de reflectometría de rayos X, sería posible estudiar el ingreso de ésta dentro de los materiales. Esto permitirá estudiar tanto la accesibilidad total del material como el proceso de llenado de los poros, en función de parámetros de síntesis de interés (arquitectura porosa, diámetro de poros, composición del óxido, tratamiento térmico, espesor de las capas, número de capas, etc.). Posteriormente se podría ampliar este enfoque y utilizar otros solventes cuya interacción con los óxidos sea diferente a la del agua.

2- Estudiar la incorporación de polímeros o proteínas en el interior de los poros, nuevamente analizando el efecto de las condiciones sintéticas sobre la accesibilidad de los sistemas. En ambos casos, se esperaría poder realizar tanto medidas *ex situ* como *in situ*, que permitan observar la dinámica del ingreso de las especies al material. Los resultados obtenidos aportarán, por un lado, a la comprensión fundamental sobre las características estructurales de los materiales sintetizados. Además, permitirán comprender en qué aplicaciones podrían ser aprovechados, de acuerdo a sus posibilidades de incorporar, o no, determinadas especies en su interior.

MATERIALES

MEDIOAMBIENTE



Neutralidad Penetración



Contraste de elementos livianos

Isaksson, S. et al. (2016) "Protein-Containing Lipid Bilayers Intercalated with Size-Matched Mesoporous Silica Thin Films", *Nano Letters*. American Chemical Society (ACS), 17(1), p 476-485. | Islam, S. Z. et al. (2018) "Hydrogen incorporation by plasma treatment gives mesoporous black TiO₂ thin films with visible photoelectrochemical water oxidation activity", *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier BV, 261, p 35-43. | Soler-Illia, G. J. A. A. et al. (2012) "Critical aspects in the production of periodically ordered mesoporous titania thin films", *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry (RSC), 4(8), p. 2549.

MATERIALES

MEDIOAMBIENTE

Crecimiento de películas de carbono amorfo sobre polímeros para su empleo en la industria alimenticia

Los materiales poliméricos son ampliamente utilizados para el embalaje en la industria alimenticia gracias a que son livianos, resistentes a los impactos físicos comparados con otros elementos (vidrio, cerámica) y transparentes. Sin embargo, su permeabilidad a gases es una desventaja comparado con los envases de metal y vidrio. Especialmente la permeabilidad de moléculas de oxígeno, dióxido de carbono y vapor de agua afectan el sabor y la vida útil del producto. La aplicación de recubrimientos de carbono amorfo de algunas decenas de nanómetros de espesor sobre la superficie de polímeros se ha propuesto para mejorar su permeabilidad a los gases. La mayoría de las investigaciones fueron desarrolladas sobre tereftalato de polietileno (PET), polímero habitualmente usado para las botellas. También se ha reportado el recubrimiento con carbono amorfo hidrogenado (conocido como *diamond like carbon*, DLC) de láminas de un bioplástico para mejorar sus propiedades mecánicas. Los bioplásticos son polímeros que son desarrollados a partir de insumos de base biológica (renovables) y/o que se degradan biológicamente. En particular los derivados del almidón tienen la ventaja de provenir de recursos

naturales renovables, económicos, biodegradables y compostables, que pueden contribuir al medio ambiente por la disminución de residuos. Como los recubrimientos DLC están compuestos de carbón e hidrógeno (componentes esenciales de los polímeros) y aportan menos del 1% al material total, su incorporación no afecta la degradación del bioplástico. En el INFIP, se han obtenido films de carbono amorfo tetraédrico empleando una descarga de arco. La aplicación de estos recubrimientos se encuentra limitada por los altos esfuerzos internos residuales presentes en los films que produce problemas de adherencia al aumentar su espesor. Una forma de reducir los esfuerzos internos es la incorporación de hidrógeno al recubrimiento. El objetivo de esta línea estudiar el recubrimiento de carbono amorfo de polímeros empleados para embalaje en la industria alimenticia buscando aumentar su respuesta como barrera de gases. Mediante la incorporación de acetileno durante la descarga arco se investiga el dopaje de los recubrimientos de carbono con hidrógeno para luego evaluar su respuesta como barrera de gases. En nuestro grupo se han realizado varios estudios sobre la estructura de films de car-

bono amorfo crecidos sobre acero, silicio y metacrilato (PMMA). La estructura fue estudiada principalmente por espectroscopía Raman. Para el carbono amorfo, el espectro Raman está dominado por dos picos denominados picos D y G, ubicados alrededor de 1300 cm^{-1} y 1550 cm^{-1} , respectivamente. El pico D corresponde al modo vibracional de breathing de los sitios sp^2 en el caso de una configuración de anillos aromáticos, no para cadenas. El pico G corresponde al modo de *stretching* de cualquier par de sitios sp^2 , ya sean anillos o cadenas. Un rasgo típico de los espectros Raman visibles de muestras hidrogenadas es el fondo de fotoluminiscencia, que aumenta para contenidos de H mayores. A partir del análisis del fondo es posible hacer una estimación del porcentaje de hidrógeno en films con contenidos de hasta aproximadamente un 40%. La medición mediante reflectometría de neutrones de los films de dióxido de titanio permitiría determinar la densidad másica y el porcentaje de hidrógeno presente con mucha mejor precisión. De esta forma podríamos relacionar la respuesta de los films como barrera de gases de acuerdo a la cantidad de hidrógeno incorporada.



Neutralidad Penetración



Contraste de elementos livianos

Fazio, M. et al. (2017) "Depth-resolved study of hydrogen-free amorphous carbon films on stainless steel", *Diamond and Related Materials*. Elsevier BV, 74, p 173–181. | Johnson, J. A. et al (2007) "Complementary neutron and x-ray reflectivity studies of "near-frictionless" carbon films", *Journal of Applied Physics*. AIP Publishing, 101(12), p. 123516. | Johnson, J. A. et al. (2007) "Complementary neutron and x-ray reflectivity studies of "near frictionless" carbon films", *Journal of Applied Physics*. AIP Publishing, 101(12), p. 123516.

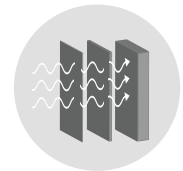
Efecto de proximidad en Interfases de $Y_3Fe_5O_{12}$ con metales no magnéticos

ENERGÍA

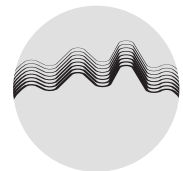
MATERIALES

Existen diversos fenómenos asociados a interfaces compartidas entre materiales ferromagnéticos y metales no magnéticos (NM) que pueden encontrarse en la literatura. Son particularmente abundantes las investigaciones focalizadas en sistemas donde ambos materiales son metálicos y más escasas las dedicadas a materiales aislantes. Dentro de los materiales ferromagnéticos no conductores, son especialmente llamativas las propiedades del $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG). La ausencia de electrones de conducción que faciliten el decaimiento de las excitaciones magnéticas provee a este material una constante de damping excepcionalmente baja, asegurando una vida media relativamente alta de las excitaciones magnéticas, y por ende haciéndolo de interés para aplicaciones en espintrónica. Uno de los fenómenos de interface es conocido como efecto de proximidad, donde una de las consecuencias es que el metal no magnético se polariza en las proximidades de la superficie de contacto con el material ferromagnético. Recientemente, estudiando propiedades magnéticas de bicapas delgadas de YIG(50 nm)/Ta(10 nm) y YIG(50 nm)/Pt(10 nm) por magnetometría de efecto

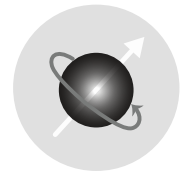
Kerr hemos obtenido resultados llamativos en el signo de la señal Kerr. Estos resultados dependen del metal no magnético utilizado y el cambio en la señal probablemente esté asociado a la diferencia de signo del ángulo Hall de espín que tiene cada metal. Para avanzar en la interpretación de los resultados es importante conocer los efectos de proximidad (cómo se polariza el metal no magnético en la cercanía de la interfase con el YIG). En este sentido consideramos que la técnica de reflectometría de neutrones polarizados puede revelar el perfil de polarización que existe en las bicapas en cuestión. En este proyecto proponemos realizar experimentos de RNP para observar cómo varía el perfil de magnetización en bicapas de YIG(50 nm)/NM(10 nm), con particular interés en la interfase de contacto entre ambos materiales a fin de elucidar cómo se polariza el metal no magnético al estar en contacto con el YIG. Para llevar adelante estos experimentos será necesario aplicar campo magnético paralelo a la superficie de la película delgada. Estos campos suelen elegirse de acuerdo a la curva de histéresis del material.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda



Magnetismo

Manna, P. K. en Yusuf, S. M. (2014) "Two interface effects: Exchange bias and magnetic proximity", Physics Reports. Elsevier BV, 535 (2), p 61–99. | Yang, Y. et al. (2014) "Investigation of magnetic proximity effect in Ta/YIG bilayer Hall bar structure", Journal of Applied Physics. AIP Publishing, 115(17),p. 17C509. | Zhan, X. Z. et al. (2019) "Probing the Transfer of the Exchange Bias Effect by Polarized Neutron Reflectometry", Scientific Reports. Springer Science and Business Media LLC, 9(1).

ENERGÍA

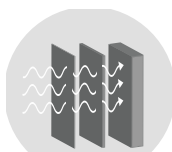
MATERIALES

Estudio de las propiedades magnéticas de interfaces en multicapas y heteroestructuras mixtas basadas en óxidos multifuncionales

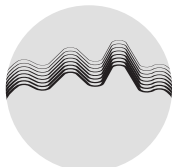
Uno de los proyectos principales del Laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas de Óxidos Multifuncionales se enmarca en el estudio y diseño de materiales y nanoestructuras para aplicaciones en dispositivos de conversión de energía. En particular se ha puesto el foco en celdas de combustible de óxido sólido y dispositivos de efecto magnetocalórico, cuya eficiencia está fuertemente condicionada por las propiedades físico-químicas de intercambio en las superficies e interfaces de los materiales involucrados. Con este fin se abordan diferentes estrategias de diseño que involucran multicapas de películas delgadas de óxidos complejos (especialmente manganitas, epitaxiales y policristalinas, con espesores < 150 nm) y nanoestructuras generadas a partir del llenado de poros con nanopartículas magnéticas en películas delgadas de óxidos mesoporosos (poros de 2 a 50 nm de diámetro). En el caso de las celdas de combustible su funcionamiento no depende de las propiedades magnéticas de los materiales que la conforman. Sin embargo tanto las manganitas como las cobaltitas son conductores mixtos y actualmente se está explorando su uso para el llenado de fil-

ms mesoporosos. La caracterización magnética de las manganitas y las cobaltitas podría dar entonces información complementaria acerca del llenado de los poros. Para determinar las características estructurales y morfológicas de los sistemas obtenidos se utiliza un abanico amplio de técnicas, que incluyen diversas microscopías electrónicas y de barrido por sonda, y difracción y reflectometría de rayos X. De particular relevancia es el estudio tanto de las tensiones entre las láminas de los compuestos y/o con el sustrato, como así también la porosidad accesible y la fracción de llenado de los poros de los films mesoporosos. En este contexto la caracterización magnética microscópica y en particular en las interfaces es un aporte fundamental para la explotación de las propiedades de estos sistemas. Se espera que la técnica de reflectometría de neutrones polarizados permita caracterizar magnéticamente las interfaces presentes en función del espesor. En particular detallamos los aspectos principales que esperamos abordar con esta técnica. Para el caso de las multicapas de manganitas epitaxiales se espera poder determinar los efectos de tensiones condicionadas por

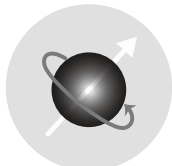
la combinación de compuestos y el sustrato, así como estudiar la localización/ancleaje espacial de estados de coexistencia de fases. Para el caso de películas delgadas de óxidos mesoporosos con nanopartículas magnéticas se espera poder caracterizar las interacciones magnéticas presentes y determinar la variación de las propiedades magnéticas en función del espesor, con diferentes condiciones de llenado.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda



Magnetismo

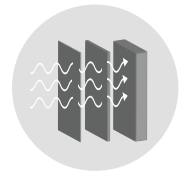
Singamaneni, S. R. et al. (2018) "Polarized neutron reflectivity studies on epitaxial BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ heterostructure integrated with Si (100)", AIP Advances. AIP Publishing, 8(5), p. 055821. | Chernysheva, M. V. et al. (2006) "Ordered nanowire arrays in the mesoporous silica thin films", Thin Solid Films. Elsevier BV, 495(1-2), p 73-77. | Alberca, A. et al. (2015) "Phase separation enhanced magneto-electric coupling in La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/BaTiO₃ ultra-thin films", Scientific Reports. Springer Science and Business Media LLC, 5(1).

Procesos de alteración superficial en rocas y minerales naturales: liberación de elementos contaminantes al medioambiente

Los elementos potencialmente tóxicos o contaminantes (EPTs) en materiales geológicos suelen estar presentes como traza y la mayoría de ellos no forman especies minerales propias (no son un componente esencial en la fórmula química del mineral) sino que se incorporan en las estructuras cristalinas como impurezas. Como resultado de la meteorización química de rocas y minerales, las impurezas contenidas en ellos se liberan al medio ambiente y constituyen potenciales fuentes de contaminación natural. Una evidencia de tal meteorización es la presencia de pátinas o recubrimientos de compuestos de EPTs de unos pocos nm de espesor en la superficie de rocas y minerales. Estos recubrimientos están asociados a compuestos que se producen por las condiciones imperantes del medio ambiente, los cuales una vez en contacto con el medio acuoso se disuelven liberando EPTs. Nuestra línea de investigación trabaja en el estudio de las fuentes naturales y los procesos que controlan la liberación de EPTs presentes en materiales geológicos de diferentes orígenes, provenientes de zonas en Argentina donde se han informado elevadas concentraciones de éstos en el medio

ambiente. Bajo este enfoque, se pretende dar respuesta al ciclo natural de ciertos elementos, desde su origen, liberación, transporte y acumulación en el medio ambiente. Estos estudios se realizan utilizando diversas herramientas de análisis (ICP-MS/OES, DRX, EMPA, SEM-EDS, μ FRX, XPS, XAS). Consideramos que el uso combinado de herramientas espectroscópicas de rayos X y haces de neutrones permitirá estudiar con más detalle los procesos de alteración superficial de rocas y minerales. Tradicionalmente, la investigación en este campo se ha basado en técnicas de microscopía y espectroscopías de rayos X (XAS, XPS) con el objeto de identificar las fases minerales formadas y la distribución de EPTs. Una opción más novedosa y que comenzó a emplearse en años recientes es el uso combinado de estas herramientas espectroscópicas con haces de neutrones. Las técnicas neutrónicas son particularmente poderosas debido a la alta penetración de los neutrones y su elevada sensibilidad a la detección de diferentes isótopos de un elemento. Entre las técnicas neutrónicas más empleadas en nuestra área está la difracción de neutrones en polvo para identificar cambios en la estructura de los minerales por-

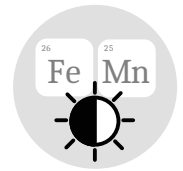
tadores de dichos EPTs. Sin embargo, existen otras técnicas de medición empleando haces de neutrones con gran potencial, en particular la reflectometría de neutrones. Hay varios e importantes antecedentes del uso de la reflectometría de neutrones en el estudio de procesos de alteración superficial en materiales geológicos. Para citar solo algunos: a) se ha estudiado el mecanismo de alteración en vidrios sintéticos al ser expuestos a pH 3 y 6 en medios con D_2O y H_2O , b) se ha caracterizado el espesor de alteración en la superficie de vidrios basálticos luego de estar expuestos a agua.



Neutralidad Penetración



Contraste de elementos livianos



Contraste de elementos vecinos

Rébiscoul, D. et al. (2007) "Water penetration mechanisms in nuclear glasses by X-ray and neutron reflectometry", *Journal of Non Crystalline Solids*. Elsevier BV, 353(22-23), p 2221-2230. | Parruzot, B. et al. (2015) "Long-term alteration of basaltic glass: Mechanisms and rates", *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Elsevier BV, 154, p 28-48. | Richardson, R. M. et al. (2001) "A neutron reflection study of the effect of water on the surface of float glass", *Journal of Non Crystalline Solids*, 292(1), p 93-107.

ENERGÍA

MATERIALES

Estudio de acoplamientos a través de interfaces en multiferroicos artificiales

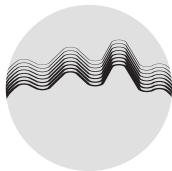
Las propiedades físicas de películas delgadas y nanoestructuras a base de óxidos complejos, definidos recientemente como materiales cuánticos, constituyen un gran atractor para la investigación fundamental que descubre en ellas una extensa variedad de fenómenos interesantes y novedosos como gases electrónicos 2D, efectos de *exchange-bias* o junturas túnel junto a un enorme abanico de aplicaciones que van desde celdas de combustible, catálisis, sensores espintrónicos hasta computación neuromórfica. El desarrollo de multiferroicos artificiales compuestos por capas nanométricas de ferroeléctricos (FE) alternadas con otras de materiales magnéticos (MM) ha permitido en los últimos años investigar distintos tipos de acoplamientos a través de las interfaces FE/MM y visualizar a través de ellos nuevas aplicaciones en dispositivos espintrónicos de bajo consumo de energía. Numerosos trabajos pusieron en evidencia la existencia de importantes efectos magnetoelásticos en películas delgadas y multicapas a base de óxidos de metales de transición. Los mismos se traducen en aumentos significativos de magnetización en films ultradelgados de los MM respecto al material

masivo. Los resultados promedio son reproducidos por cálculos de primeros principios, aunque la relajación continua de las tensiones a lo largo del espesor de los films es imposible de confirmar experimentalmente empleando técnicas usuales de caracterización magnética. Estas tampoco permiten confirmar la uniformidad de la magnetización en las capas más delgadas y en particular en las zonas interfaciales en contacto con el ferroeléctrico. Nos encontramos frente a una falta de elementos para entender de manera cabal la física del problema. Resulta así relevante contar con información acerca de la variación de la magnetización a escala nanométrica a través del espesor en películas delgadas a base de óxidos, de sus superficies e interfaces, fundamental para lograr una comprensión integral del magnetismo de estos sistemas y su comportamiento frente a una interfase ferroelétrica. La resolución a escala nanométrica del perfil de magnetización en multicapas a base de óxidos medido por reflectometría de neutrones polarizados en espín (RNP) ha sido demostrada en diversos trabajos publicados recientemente. La realización de experimentos de RNP nos brindaría la

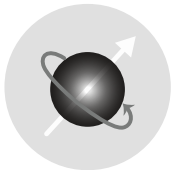
oportunidad de profundizar la investigación de los distintos tipos de acoplamiento en estos sistemas, en particular avanzar en el estudio del acoplamiento magnetoeléctrico en multiferroicos artificiales, contribuyendo a determinar el perfil de magnetización de las interfaces ante la inversión de la polarización FE del sistema, información complementaria a la ya disponible, que permitiría avanzar significativamente hacia una comprensión integral del problema.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda



Magnetismo

Hwang, H. Y. et al. (2012) "Emergent phenomena at oxide interfaces", *Nature Materials*. Springer Science and Business Media LLC, 11 (2), p 103-113. | Giustino, F. et al. (2020) "The 2021 quantum materials roadmap", *Journal of Physics: Materials*. IOP Publishing, 3(4), bl 042006. | Guo, E.-J. et al. (2019) "Exploiting Symmetry Mismatch to Control Magnetism in a Ferroelastic Heterostructure", *Physical Review Letters*. American Physical Society (APS), 122(18).

Efecto magnético de proximidad en metales pesados

ENERGÍA

MATERIALES

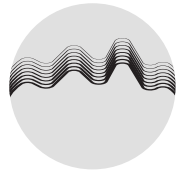
El efecto de proximidad magnético es un fenómeno de interfase en donde un material magnético induce un momento magnético sobre un metal pesado o semiconductor por medio de interacciones de intercambio. Conocido desde hace más de sesenta años, la investigación de este efecto recobró relevancia en los últimos años debido al avance en la producción y estudio de películas delgadas y multicapas magnéticas y el desarrollo de técnicas modernas para su caracterización. El magnetismo en interfaces entre películas ferro/ferri-magnéticas (FM) y anti-ferromagnéticas o paramagnéticas es crucial en el diseño de dispositivos espintrónicos, basados por ejemplo en el efecto Hall de Espín (EHS) o para la inclusión de aislantes topológicos en los mismos. La magnetización de bicapas FM/metal pesado (HM) que presentan EHS puede ser afectada cuando se emplean HMs fácilmente polarizables de acuerdo con el criterio de Stoner. Conocer el perfil de magnetización a través de interfaces FM/HM permite aportar al entendimiento de efectos como el Espín Seebeck y la magnetorresistencia a efecto Hall de espín, críticamente dependientes de la magnetización del sistema. La influencia de la calidad

de las interfaces en los distintos efectos se evalúa a través de distintas estrategias, en general de manera indirecta a excepción de la evaluación de su perfil estructural realizada en general con microscopía electrónica de transmisión. El magnetismo de las interfaces se analiza, en general, a partir de resultados de medidas magneto-eléctricas en multicapas diseñadas a tal fin. La posibilidad de contar con técnicas sofisticadas que permitan derivar, de manera directa, el perfil de la magnetización a través de las distintas interfaces proveerá de información fundamental para evaluar el rol del efecto de la proximidad magnética en distintos fenómenos como los mencionados más arriba, de gran actualidad para la comunidad de magnetismo y en particular para aquella vinculada con el campo de la espintrónica. La reflectometría de neutrones polarizados en espín (RNP) ha puesto en evidencia en numerosos trabajos su gran potencialidad para la investigación de efectos de proximidad magnética, resultando exitosa para la determinación de perfiles de magnetización a través de distintas interfaces, como por ejemplo: FM/superconductor, FM/grafeno y más recientemente en estructuras tipo

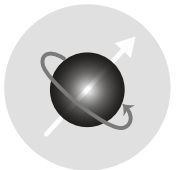
exchange-springs en las que se combinan distintos materiales magnéticos. La determinación de perfiles de magnetización a través de interfaces y su comportamiento en función de temperatura, correlacionada con los perfiles estructurales de las heteroestructuras, permitiría caracterizar el efecto de proximidad y su influencia en fenómenos emergentes en interfaces como los descritos más arriba. La resolución nanométrica del perfil que brinda la técnica de RNP es un aspecto fundamental para la comprensión de estos problemas.



Neutralidad Penetración

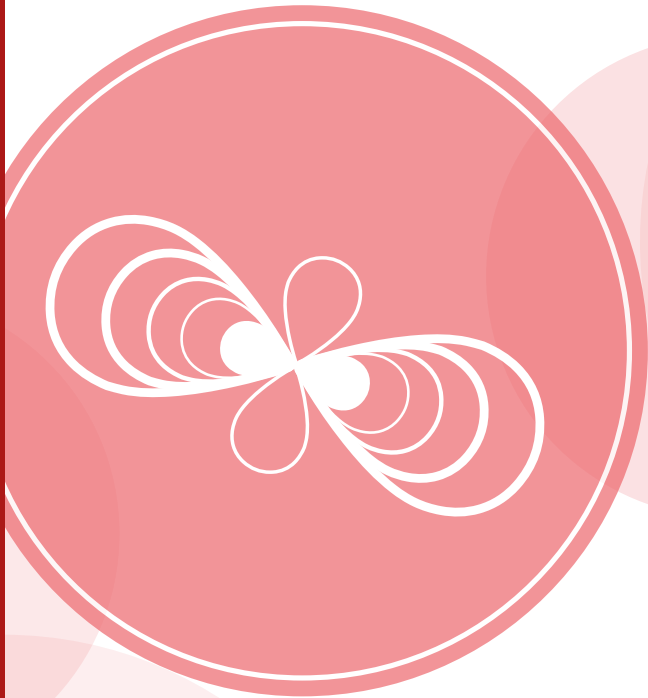


Longitudes de onda



Magnetismo

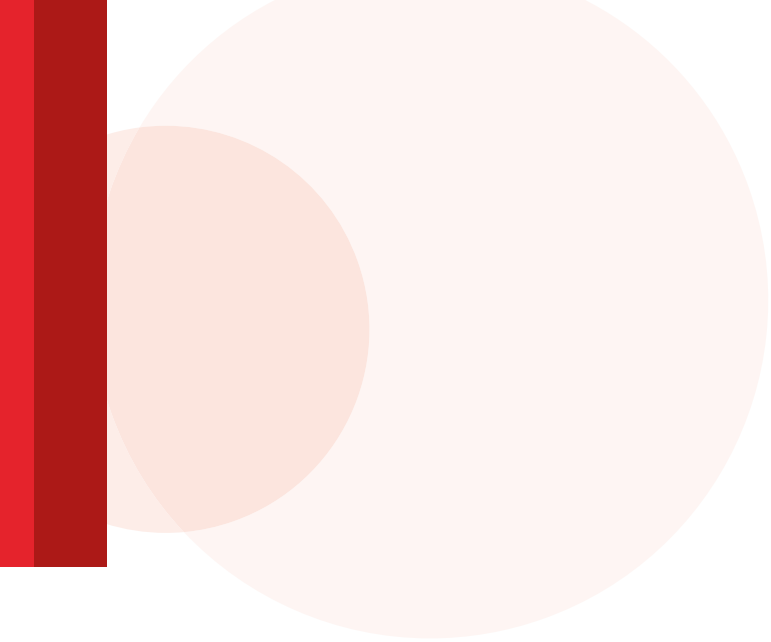
Collet, M. et al. (2017) "Investigating magnetic proximity effects at ferrite/Pt interfaces", Applied Physics Letters. AIP Publishing, 111 (20), bl 202401. | Moskaltsova, A. et al. (2020) "Impact of the magnetic proximity effect in Pt on the total magnetic moment of Pt/Co/Ta trilayers studied by x-ray resonant magnetic reflectivity", AIP Advances. AIP Publishing, 10(1), bl 015154. | Qviller, A. J. et al. (2020) "Direct observation of magnetic proximity effects in amorphous exchange-spring magnets by neutron reflectometry", Physical Review Materials. American Physical Society (APS), 4(10).



| 5

Dispersión de neutrones a pequeño ángulo

ROLANDO GRANADA



Las técnicas de dispersión a pequeños ángulos (abreviadas SAS por su denominación en inglés: *Small Angle Scattering*) permiten estudiar la estructura de la materia en la escala nanométrica y obtener parámetros estructurales relevantes como el tamaño y la forma de partículas en sistemas diluidos o dispersos (coloides, proteínas en solución, nanopartículas, micelas, etc.) así como el análisis estructural en sistemas concentrados y/o correlacionados espacialmente como cristales líquidos, grasas, polímeros, etc. Son técnicas de gran relevancia en el campo de la biología estructural, donde el estudio de bio-macromoléculas en solución (en sistemas únicos o multicomponentes) constituye una de las grandes áreas de aplicación de la técnica. Cabe recordar que otras técnicas importantes en biología estructural son la técnica de microscopía electrónica criogénica (que precisa un entorno de baja temperatura) y la cristalografía (que precisa cristalizar las biomoléculas). En ambos casos, a diferencia de SANS, las moléculas no se pueden estudiar en solución.

Fundamentos de la Dispersión a Pequeños Ángulos

Como se ha visto en el [Capítulo 2](#), las técnicas de dispersión consisten en analizar la función de *scattering* $S(\mathbf{Q}, \omega)$ que da cuenta de los cambios que se producen en el haz dispersado por una muestra tanto en su energía como en su dirección. En el caso de la técnica de SANS (*Small Angle Neutron Scattering*), se analiza únicamente la dispersión elástica de neutrones, es decir $S(\mathbf{Q})$, considerando solo los procesos elásticos donde no hay intercambio de energía entre el haz de neutrones y la muestra. La característica que distingue esta técnica de otras, es el acceso experimental a valores pequeños del vector de *scattering* \mathbf{Q} , lo cual requiere una instrumentación especial. La conveniencia de tener acceso a este rango de \mathbf{Q} surge de la relación recíproca entre las dimensiones características del objeto de estudio (d) y la magnitud del vector de *scattering* para el cual se manifiestan los fenómenos de interferencia en la dispersión de los neutrones:

$$\Delta Q \approx 2\pi / d$$

Así entonces, si la dimensión d en el espacio físico está en el orden de los nanómetros, los valores de \mathbf{Q} necesarios para estudiar esos detalles son pequeños. Recordando que para procesos elásticos

$$Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$$

vemos que para acceder a pequeños valores de \mathbf{Q} se debe cumplir alguna de estas condiciones:

- el ángulo de dispersión deberá ser pequeño para una dada longitud de onda λ
- la longitud de onda λ deberá ser grande y conmensurable con d para que se manifiesten los fenómenos de interferencia
- ambas condiciones a la vez para acceder a valores extremadamente pequeños de \mathbf{Q} .

Los primeros instrumentos dedicados a estudiar objetos cuya dimensión se extiende entre 1 nm y 100 nm, solamente se empleaban neutrones térmicos ($\lambda \approx 1.8 \text{ \AA}$), por lo cual trabajaban bajo la primera condición y de allí deviene el nombre de dispersión de bajo ángulo.

La intensidad recogida por los detectores será en definitiva un patrón de interferencia de las ondas dispersadas por la muestra, en función del ángulo de dispersión. El desarrollo de una expresión analítica que vincule la intensidad medida en el detector de un instrumento de SANS con la sección eficaz doble diferencial está fuera del alcance de este libro pero puede encontrarse en la bibliografía citada al final del Capítulo. Sin embargo, describiremos cómo se relaciona la intensidad medida experimentalmente con algunas magnitudes físicas que brindarán información valiosa sobre el sistema en estudio.

Una expresión genérica para la sección eficaz (por partícula) a pequeño ángulo tiene la forma:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = n(\Delta\rho_b)^2 V_p^2 |P(Q)|^2 S(Q)$$

Vemos así que esta expresión vincula la intensidad en el detector en función de Q con las siguientes magnitudes

- factor de contraste $\Delta\rho_b$
- factor de forma de la partícula $P(Q)$
- factor de estructura $S(Q)$ que da cuenta de la correlación de pares entre partículas

El factor de contraste está relacionado con la densidad de longitud de *scattering* o SLD que hemos presentado en el [Capítulo 4](#). Esto se debe a que la interacción del haz de neutrones descrito como una onda incidiendo sobre un medio (la muestra), depende de la longitud de *scattering* local promedio y de la densidad de centros dispersores, es decir de la SLD (ρ).

Así, la expresión para la sección eficaz $d\Sigma/d\Omega$ nos dice que la intensidad dispersada debido a la presencia de inhomogeneidades en la SLD, por ejemplo moléculas de X en un cierto solvente Y, es proporcional al cuadrado de su diferencia de SLD o factor de contraste ($\Delta\rho^2$).

$$\Delta\rho^2 = (\rho_x - \rho_y)^2$$

Así por ejemplo es posible mezclar sustancias hidrogenadas con sustancias deuteradas y ajustar en forma controlada el valor promedio de la SLD en una estructura o un solvente. La sustitución isotópica es muy frecuentemente empleada en este tipo de experimentos para explotar, por ejemplo, la diferencia de signo entre la longitud de dispersión coherente b del hidrógeno y la del deuterio que permite, variando las proporciones de uno y otro, llegar a un factor de contraste

que oculta o vuelve “invisible a los neutrones” ciertas partes de una molécula, soluto o solvente. En particular, para muestras biológicas, con una mezcla adecuada de H_2O/D_2O como solvente, se puede lograr el mismo valor de SLD que el de la proteína o lípido a estudiar. Esta propiedad es la base de una técnica muy empleada en experimentos de SANS conocida como **ajuste o sintonía de contraste** y permite resaltar diferentes partes de un sistema realizando mediciones para contrastes diferentes, revelando así los detalles de estructuras que pueden ser muy complejas. Es una técnica muy empleada en el área de las biociencias. En las Figs. 5.1 y 5.2 se presenta un esquema de lo que sucede durante un experimento de SANS para una muestra en solución.

El factor de forma $P(Q)$ se puede determinar analíticamente para partículas de formas simples, o computacionalmente para formas más complejas. La forma del espectro de SANS $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q)$ es muy sensible a diferentes geometrías de partículas. En especial, *la aproximación de Guinier* relaciona el rango de bajo Q de dicho espectro con el radio de giro r_G de la partícula. A valores más altos de Q , la intensidad SANS es sensible a la dispersión por interfases locales, como ya vimos en el [Capítulo 4](#) (*régimen de Porod*).

Las aproximaciones de Guinier y Porod brindan relaciones simples que permiten una primera estimación de tamaño y forma de partículas coloidales. Sin embargo, ellas están limitadas a sistemas diluidos, no interactuantes. Además, en muchos casos la fase en dilución no contiene partículas geoméricamente simples y de superficies suaves. Por ejemplo, en procesos de crecimiento estocástico o sistemas de materia blanda, pueden originarse estructuras fractales irregulares, que pueden mostrar autosimilaridad sobre escalas de longitud múltiples. Para estas estructuras, se pueden observar comportamientos de leyes de potencia con otros exponentes diferentes a los de las aproximaciones de Guinier o Porod.

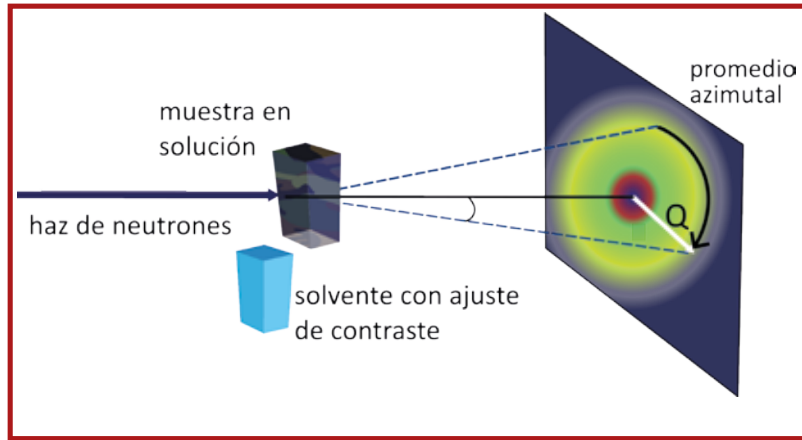


Figura 5.1

Esquema de un experimento de SANS para una muestra en dilución. El haz de neutrones incide sobre la muestra y los neutrones dispersados en función de Q son recogidos en un detector bidimensional. Luego se realiza un promedio azimutal de los datos para obtener una curva de intensidad en función de la transferencia de impulso $I(Q)$ vs Q , que colapsa los datos del detector bidimensional en datos unidimensionales (ver Fig. 5.2(a)). Lo mismo se realiza para una muestra idéntica de solvente donde no se esperan correlaciones de distancia (ver Fig. 5.2(b)), y luego de un procesamiento de los datos con las correcciones necesarias se realiza la diferencia entre ambas mediciones (ver Fig. 5.2(c)).

Esta muy breve introducción a los principios de la dispersión de neutrones a pequeño ángulo, se completa con una mención a algunas de las aplicaciones de esta importante técnica neutrónica en diferentes campos de la ciencia y la tecnología:

- Materia blanda: polímeros y coloides, e.g. micelas, cristales líquidos, geles, cinéticas de reacción de sistemas complejos.
- Ciencia de Materiales: separación de fases en aleaciones y vidrios, microporosidad en cerámicos, superficies e interfaces de catalizadores.
- Macromoléculas biológicas: tamaño y forma de proteínas, complejos macromoleculares, biomembranas, vectores de drogas.
- Magnetismo: correlaciones y dominios ferromagnéticos, redes de líneas de flujo en superconductores.

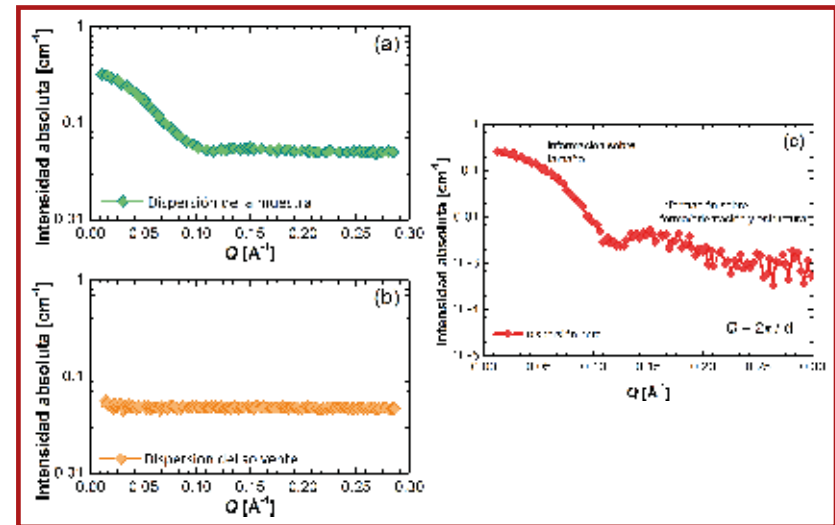


Figura 5.2

Intensidad absoluta en función de Q para una muestra en dilución (a) y para la medición del solvente (b). La curva en (c) se obtiene de la diferencia entre ambas. Esta curva contiene la información sobre las correlaciones espaciales que existen únicamente en la muestra, a partir de lo cual se obtiene información como la forma, la orientación y la estructura de las macromoléculas. Fuente de datos: Jeffries, Cy & Pietras, Zuzanna & Svergun, Dmitri. (2020). The basics of small-angle neutron scattering (SANS for new users of structural biology). EPJ Web of Conferences 236, 03001.

Aspectos instrumentales

En la Figura 5.3 se muestra un bosquejo de un instrumento típico de SANS con geometría de diafragma (*pinhole*), con dos partes principales. La primera es la sección de colimación que incluye un selector de velocidad, y la otra es el tanque del detector, de varios metros de longitud, que comienza inmediatamente después de la posición de la muestra. Estos instrumentos reciben neutrones de una fuente fría, a través de guías de neutrones. El haz policromático que emerge de éstas es monocromatizado por un selector de velocidad. En esta primera parte del instrumento también pueden existir dispositivos para polarizar el haz incidente, una capacidad muy útil para estudiar fenómenos magnéticos.

Los neutrones dispersados por la muestra son detectados típicamente por un multidetector de ^3He bidimensional, dentro del tanque en vacío, como se muestra en la figura 5.3. El detector puede desplazarse horizontalmente dentro del tubo, desde la posición de la muestra, dando lugar a un amplio rango total accesible de transferencias de

impulso. El instrumento D11 del ILL, por ejemplo, cubre un intervalo de Q entre 3×10^{-4} y 1 \AA^{-1} .

Existen igualmente instrumentos SANS operando en fuentes pulsadas de neutrones. Sus características primarias son similares a las de los instrumentos existentes en fuentes continuas, excepto que las energías son determinadas por el tiempo de vuelo de los neutrones sobre longitudes establecidas, en lugar de emplear los selectores de velocidad. El haz pulsado proviene de una fuente fría, el cual es transportado y desviado para evitar la visión directa de los neutrones rápidos y radiación γ al ingreso de la guía. Luego, un conjunto de *choppers* es empleado para definir el rango de longitudes de onda de neutrones que serán utilizados en el instrumento, lo cual dependerá también de la frecuencia de pulsado y la longitud de vuelo total para evitar el solapamiento de cuentas correspondientes a diferentes pulsos. Un instrumento moderno posee un detector bidimensional sensible a posición, de tamaños de hasta $1\text{m} \times 1\text{m}$, el cual puede desplazarse dentro de su tanque a distancias variables ($\approx 1\text{m} - 10\text{m}$) de la posición de la muestra.

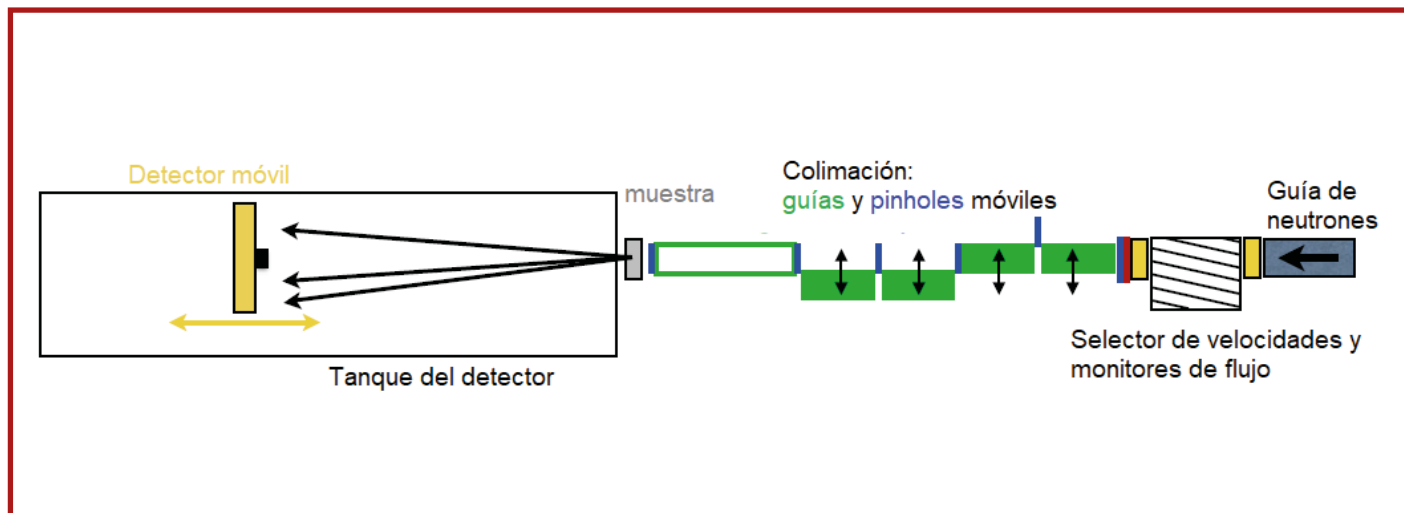


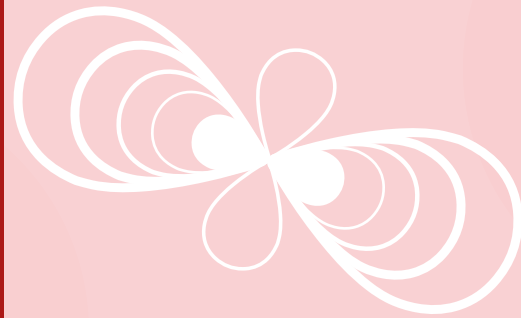
Figura 5.3
Esquema de un instrumento típico de SANS.

Todos los instrumentos poseen equipamiento auxiliar para acondicionar el entorno de muestra, proveyendo parámetros de temperatura, presión, humedad, campos electromagnéticos, para efectuar mediciones sobre un amplio rango de estados y fases.

Bibliografía adicional

Jeffries, Cy & Pietras, Zuzanna & Svergun, Dmitri. (2020). The basics of small-angle neutron scattering (SANS for new users of structural biology). EPJ Web of Conferences. 236. 03001.

Boualem Hammouda. PROBING NANOSCALE STRUCTURES - THE SANS TOOLBOX.

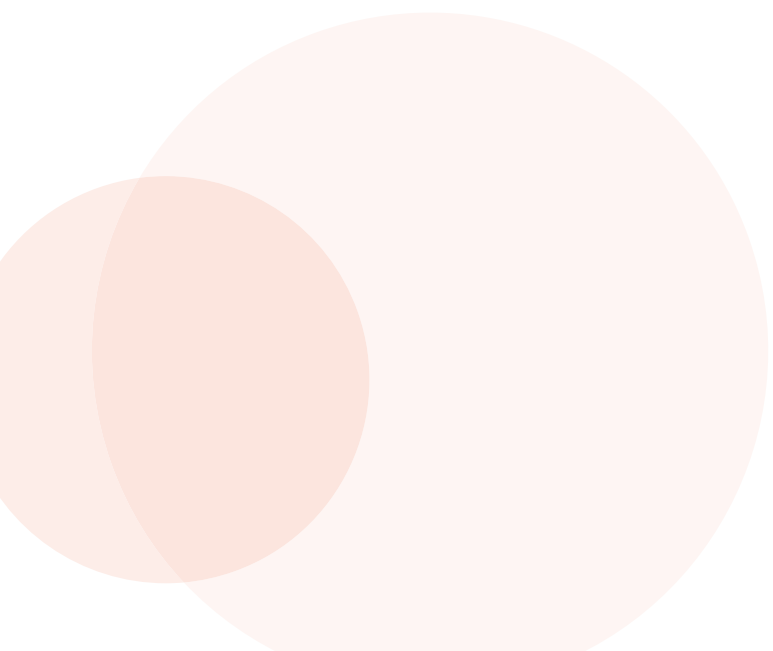


Casos Científicos **para la técnica de dispersión de neutrones a** **pequeño ángulo**

Coordinación técnica:

Guillermo Copello

Alejandro Wolosiuk



Estudio de sistemas biofísicos

SALUD Y
BIOCIENCIAS

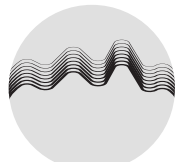
Rafael Gustavo Oliveira - Juan Manuel Vargas Fondacaro
Centro de Investigaciones en Química Biológica de Córdoba (CIQUIBIC - CONICET) Córdoba, Argentina.

Nuestro equipo trabaja en aspectos biofísicos relacionados con la estructura e interacción de biomembranas, principalmente mielina, como así también otras biomoléculas. Los principales enfoques son: a) la coexistencia de fases sobre el plano lateral en las mismas monocapas que constituyen las biomembranas, b) la interacción entre capas adyacentes y c) la interacción y estructuras en sistemas no bicapas. En cuanto a los sistemas planos, se estudia la respuesta de tal separación lateral de fases y el acoplamiento a la interacción entre capas frente a diversas variables ambientales (temperatura, solutos). Más allá de variables externas, también se manipulan cambios en la composición monocapa. Se determinan parámetros de red, longitudes de correlación, parámetros de Caillé y puntos de mezcla. El objetivo parcial es producir diagramas de fases. El objetivo final es establecer posibles correspondencias en el diagrama de fases de los sistemas monocapa y bicapas (obtenidos por técnicas de reflectividad) con los de multicapas. Utilizamos por su accesibilidad principalmente técnicas de dispersión de rayos X a alto ángulo (WAXS) y bajo ángulo (SAXS) en el Laboratorio Nacional de Luz de

Sincrotrón, Campinas, Brasil, para obtener patrones de difracción y dispersión difusa, que nos dan información sobre la organización estructural de las bicapas de membranas biológicas y otras moléculas como proteínas, ácidos nucleicos, detergentes y otras fases lipídicas (hexagonales, cúbicas, micelares, etc).

Muchas determinaciones estructurales a bajo ángulo se pueden realizar utilizando SAXS, que es más accesible y ofrece flujos mayores. Sin embargo, el alto flujo puede ir aparejado del deterioro químico de la muestra, cosa que no ocurre normalmente con neutrones. Pero sobre todo, la principal ventaja de SANS radica en la técnica de sustitución isotópica. Un mismo sistema bioquímico con distintas proporciones isotópicas permite generar múltiples curvas de dispersión que deben ser simultáneamente tenidas en cuenta por un mismo modelo estructural, permitiendo confirmar el modelo con mayor seguridad que en el caso de SAXS. Se puede emplear la técnica de anulación de contraste para eliminar la dispersión de cierto componente, o eliminar la contribución coherente del solvente. Estas manipulaciones no tienen paralelo en SAXS. Esto permite

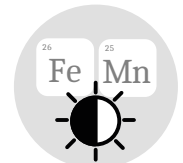
estudiar situaciones donde distintos componentes interaccionan entre sí lo que es muy importante en biología, en la constitución de sistemas supramoleculares y hasta orgánulos subcelulares. Pero también en áreas coloides en general como lo son las áreas de alimentos, cosméticos, farmacia, química orgánica, detergentes, nanotecnología, etc. Para contar con la ventaja mencionada se deben generar las variantes isotópicas, para lo cual se requiere cierta infraestructura y trabajo. Finalmente los entornos de muestras son más manipulables, un caso sencillo que se nos presenta es que por ejemplo en SAXS, los delgados capilares de cuarzo cuentan con solo 10 micrómetros de espesor de pared, para evitar pérdida de flujo. Dichos capilares estallan cuando se los carga con 40 atmósferas de presión, cosa que en un capilar de aluminio más grueso apropiado para SANS, no ocurrirá hasta presiones más altas, las cuales son de interés.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos



Contraste de elementos vecinos

Schneck, E. et al. (2009) 'Mechanical properties of interacting lipopolysaccharide membranes from bacteria mutants studied by specular and off-specular neutron scattering', *Physical Review E. American Physical Society (APS)*, 80(4). | Pan, J. et al. (2013) 'Using small-angle neutron scattering to detect nanoscopic lipid domains', *Chemistry and Physics of Lipids. Elsevier BV*, 170-171, pp. 19-32. | Mahieu, E. & Gabel, F. (2018) 'Biological small-angle neutron scattering: recent results and development', *Acta Crystallographica Section D Structural Biology. International Union of Crystallography (IUCr)*, 74(8), pp. 715-726.

MATERIALES

Evaluación de la deformación inducida por adsorción de agua en películas porosas

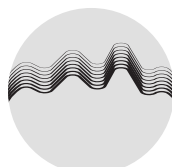
Cuando una superficie sólida adsorbe moléculas de un solvente, se inducen tensiones y deformaciones en el material. Los materiales nanoporosos tienen una gran superficie y, por lo tanto, son muy sensibles a este efecto, que se denomina deformación inducida por adsorción. En los últimos años, ha habido un progreso significativo en el estudio de este fenómeno, impulsado por el desarrollo de nuevos materiales y de técnicas avanzadas de modelado y experimentación. Este fenómeno se manifiesta en numerosos procesos naturales e ingenieriles, como el secado de hormigón, la permeación de membranas de zeolitas, el hinchamiento de shales, etc. Las películas delgadas de óxidos mesoporosos, que poseen una alta relación superficie/volumen y arreglos ordenados de poros, son un sistema interesante para estudiar la deformación inducida por adsorción. Estas películas poseen aplicaciones integrando dispositivos para filtrado y degradación de contaminantes, celdas solares y sensores ópticos, entre otras. En estos escenarios, la presión capilar dentro de los mesoporos inducida por la permeación de líquidos puede causar una deformación irreversible de la nanoestructura porosa. En vista de

la importancia de la deformación estructural en el rendimiento del dispositivo, la comprensión detallada de la evolución temporal de la deformación es de especial interés. Debido a que el comportamiento de adsorción ocurre dentro de los mesoporos, la caracterización *in situ*, que se centra en la deformación a nanoescala/mesoescala, es muy valiosa. Sin embargo, los experimentos *in situ* que estudian estos procesos son bastante poco frecuentes. Las técnicas de dispersión a bajo ángulo se utilizan para estudiar el mecanismo de llenado de poros y la deformación inducida por adsorción de materiales porosos mediante el ingreso de agua a humedad controlada. El alto orden estructural de materiales con mesoporos monodispersos permite calcular las deformaciones a partir del desplazamiento de picos de Bragg mediante SAXS. Pero durante la condensación capilar de agua en los poros se forma un sistema trifásico (paredes de los poros, espacio poroso vacío y líquido condensado) que introduce fuertes cambios en la intensidad de la señal de SAXS, dificultando la determinación precisa de las deformaciones inducidas por la adsorción (típicamente menores al 1%), dependiendo de la

diferencia de densidad electrónica entre el líquido y las paredes de los poros y, en menor medida, de la porosidad y la distribución de tamaños de poros. Recientemente, se ha planteado que este problema puede superarse empleando la dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS) empleando un adsorbato de densidad de longitud de dispersión cero (mezcla H_2O/D_2O). En el caso de films mesoporosos, la técnica de SANS con incidencia rasante (GI-SANS) se puede utilizar para estudiar la evolución temporal de la deformación mesoscópica que ocurre en las películas al ingresar vapor de agua dentro de la estructura porosa. En comparación con las técnicas de obtención de imágenes en el espacio real, como la microscopía de fuerza atómica y la microscopía electrónica de barrido, las mediciones de GI-SANS no se limitan a mapear los cambios en la superficie sino que brindan información sobre cambios morfológicos que ocurren en el interior de la película. Además, al sondear un área macroscópica de la muestra, las mediciones de GI-SANS generan una gran cantidad de datos con una resolución temporal razonable, lo cual es muy útil para sondear procesos cinéticos.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

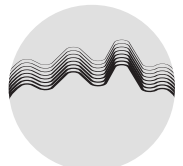
Ludescher, L. et al. (2019) 'In situ Small-Angle Neutron Scattering Investigation of Adsorption-Induced Deformation in Silica with Hierarchical Porosity', *Langmuir: American Chemical Society (ACS)*, 35(35), pp. 11590–11600. | Song, L. et al. (2019) 'In situ Monitoring Mesoscopic Deformation of Nanostructured Porous Titania Films Caused by Water Ingression', *ACS Applied Materials & Interfaces: American Chemical Society (ACS)*, 11(35), pp. 32552–32558. | Ludescher, L. et al. (2020) 'Hierarchically organized materials with ordered mesopores: adsorption isotherm and adsorption-induced deformation from small-angle scattering', *Physical Chemistry Chemical Physics: Royal Society of Chemistry (RSC)*, 22(22), pp. 12713–12723.

Materiales nanocompuestos a base de polímeros naturales

Nuestro proyecto se aboca a contribuir al conocimiento científico en el uso de polímeros naturales, de fuentes renovables y biodegradables, con la meta futura de reemplazar a los polímeros derivados del petróleo en la vida cotidiana. Para ello trabajamos con polímeros naturales de diversas fuentes y estudiamos su desempeño en las aplicaciones más variadas. Entre ellos, podemos mencionar el uso de quitina, quitosano, alginato y pectina entre los polisacáridos y queratina entre las proteínas. Utilizamos los mismos para la generación de materiales en forma de hidrogeles, membranas, partículas o películas. La matriz polimérica puede funcionar como soporte o tener una función específica, como adsorción, o incluso funcionar como actuador y sensor en el caso de ser polímeros inteligentes. Estos materiales tienen una buena perspectiva ambiental pero la química de polímeros naturales todavía está en sus inicios si la comparamos con el conocimiento que se tiene de los polímeros derivados del petróleo. Por esto, para poder acelerar su reemplazo en nuestra sociedad nos valemos de la nanotecnología para generar nuevos materiales optimizados en cuanto a des-

empeño mecánico y/o funcional. La incorporación de nano-objetos en las matrices permite refuerzos mecánicos o aporta propiedades funcionales. Por ejemplo, la incorporación nanopartículas antimicrobianas le confiere al material poder de desinfección, las fotocatalíticas permiten su uso en procesos avanzados de oxidación para remediación ambiental, y otras con geometrías específicas han demostrado alterar las propiedades de barrera a gases en películas. En cualquiera de los casos anteriores, el conocimiento de la estructuración del polímero, la disposición de los nano-objetos en la matriz y la interacción entre éstos es fundamental para el diseño dirigido de materiales funcionales. Existen diversas informaciones que SANS puede brindar sobre el estado de un nano-objeto incluido en una matriz polimérica. 1-Presencia y estado del nano-objeto: Determinar su incorporación en la matriz, formación de agregados o interacción con la matriz. 2-Disolución del nano-objeto: Muchos biomateriales requieren una vida útil de días o semanas. Puede realizarse un seguimiento de la integridad de los nano-objetos en el tiempo o en diversos entornos químicos.

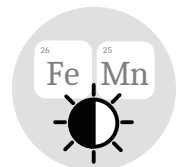
Para el estudio de los polímeros, la técnica de SANS permitirá: 1-Estudios estructurales en ausencia y en presencia de nano-objetos. Análisis de factores de forma y factores de estructura inducidos por los nano-objetos. 2-Respuesta a estímulos: Los hidrogeles inteligentes cambian su estructura frente a un estímulo externo (pH, temperatura, etc). El análisis de cada estado estacionario ayuda a elucidar el mecanismo de estos cambios.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos



Contraste de elementos vecinos

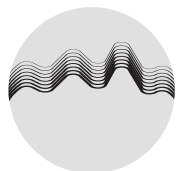
Ramos, M. L. P. et al. (2017) 'Sustainable and smart keratin hydrogel with pH-sensitive swelling and enhanced mechanical properties', *Materials Science and Engineering: C*. Elsevier BV, 78, pp. 619–626. | Galaburri, G. et al. (2019) 'pH and ion-selective swelling behaviour of keratin and keratose 3D hydrogels', *European Polymer Journal*. Elsevier BV, 118, pp. 1–9. | Tovar, G. I. et al. (2021) 'Supramolecular effect of acetate on chitin gelling medium: Structural properties and protein interaction', *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier BV, 170, pp. 317–325.

Sistemas organizados explorados por SAXS y SANS

El empleo de sistemas supramoleculares ha crecido enormemente durante el transcurso de las últimas décadas en diferentes campos como la industria alimenticia, cosmética y farmacéutica. Los mismos son sistemas supramoleculares autoensamblados (sistemas organizados) en los que existe cierto orden en las entidades que los conforman. El término supramolecular hace referencia a aquellas estructuras que involucran agregados de moléculas o iones que se mantienen unidos por interacciones no covalentes, tales como electrostáticas, puentes de H, fuerzas de dispersión y efectos solvofóbicos. La existencia de distintos microentornos en estos sistemas, es una de las características principales que permiten que los mismos sean utilizados en diferentes áreas, como por ejemplo en catálisis química, hidrólisis enzimática, electrosíntesis orgánica y en síntesis de nanopartículas. Particularmente, la nanomedicina se ha convertido en uno de los campos más promisorios con respecto a las diversas aplicaciones de los sistemas organizados donde, por ejemplo, se estudian y utilizan frecuentemente para el transporte de fármacos a través del organismo. Asimismo, vale resaltar las características

biomiméticas que estos sistemas presentan, dado que pueden conformar modelos simplificados que simulan el comportamiento de estructuras altamente complejas como lo son las membranas biológicas. Experimentalmente, al disolver moléculas anfífilas (surfactantes) en distintos medios por encima de cierta concentración, éstas son capaces de autoensamblarse formando agregados macromoleculares con forma y tamaño variado. Dentro de los sistemas más estudiados se destacan las vesículas, micelas directas, inversas y microemulsiones. El tipo de sistema formado dependerá, entre otras variables, de la estructura del surfactante y del tipo de solvente utilizado. El estudio mediante técnicas de dispersión de rayos X y de neutrones permite, por un lado, caracterizarlos exhaustivamente en cuanto a su forma cuando, por ejemplo, otras técnicas tales como DLS no lo permiten. Asimismo es posible obtener valiosa información como ser la conformación estructural en el caso de micelas inversas y el tipo de bicapa (unilamelar vs multilamelar) en el caso de vesículas. Ambos aspectos son fundamentales para su posterior aplicación. Es de destacar además que la posibilidad de

acceder frecuentemente a equipos de SAXS y SANS facilitaría el estudio exhaustivo de estos sistemas organizados.



Longitudes de onda



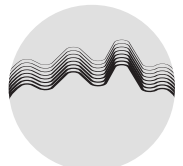
Contraste de elementos livianos

Odella, E. et al. (2018) 'Structural Characterization of Biocompatible Reverse Micelles Using Small-Angle X-ray Scattering, 31P Nuclear Magnetic Resonance, and Fluorescence Spectroscopy', *The Journal of Physical Chemistry B*. American Chemical Society (ACS), 122(15), pp. 4366–4375. | Villa, C. C. et al. (2012) 'A Unique Ionic Liquid with Amphiphilic Properties That Can Form Reverse Micelles and Spontaneous Unilamellar Vesicles', *Chemistry - A European Journal*. Wiley, 18(49), pp. 15598–15601. | Akamatsu, M. et al. (2021) 'Rapid controlled release by photo-irradiation using morphological changes in micelles formed by amphiphilic lophine dimers', *Scientific Reports*. Springer Science and Business Media LLC, 11(1).

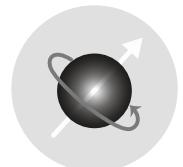
Estudio de propiedades estructurales de la materia de vórtices en superconductores

La materia de vórtices en materiales superconductores constituye un "laboratorio a escala" para el estudio de propiedades estáticas y dinámicas de la materia blanda en general. Esto se debe a que en el caso de los superconductores las escalas de energía que compiten en el establecimiento de diversas fases son fácilmente controlables mediante el ajuste del campo magnético, temperatura y desorden. Otro grado de libertad adicional del problema, la dimensionalidad de la materia de vórtices, puede variarse utilizando materiales superconductores con distintas magnitudes de anisotropía electrónica. Actualmente existen varias controversias respecto a las propiedades estáticas y dinámicas de las fases estables de la materia de vórtices, particularmente en el caso de las nuevas familias de superconductores que se han descubierto en los últimos años. En nuestro laboratorio contamos con la facilidad de crecimiento de muestras superconductoras y técnicas de caracterización de propiedades magnéticas locales tales como la decoración magnética y la magnetometría Hall local. En particular, la técnica de decoración magnética permite la observación directa de la materia de vórtices en

espacio real y en toda la extensión de la muestra, aunque permite obtener imágenes de las posiciones de los vórtices en la superficie. En este contexto, la decoración magnética se complementa con la técnica de dispersión de neutrones de bajo ángulo (SANS) que permite obtener patrones de difracción y curvas de hamacado de la estructura de vórtices en toda la muestra y provee información a lo largo de la dirección de los vórtices. Un programa de investigación que combine ambas técnicas permite obtener toda la información necesaria para caracterizar las propiedades estructurales de la materia de vórtices en todas las direcciones espaciales, y con observación directa tanto en el espacio recíproco como real.



Longitudes de onda



Magnetismo

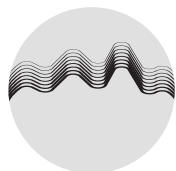
Sánchez, J. A. et al. (2019) 'Unveiling the vortex glass phase in the surface and volume of a type-II superconductor', *Communications Physics*. Springer Science and Business Media LLC, 2(1). | Cubitt, R. et al. (1993) 'Direct observation of magnetic flux lattice melting and decomposition in the high-Tc superconductor $\text{Bi}_{2.15}\text{Sr}_{1.95}\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ', *Nature*. Springer Science and Business Media LLC, 365(6445), pp. 407–411. | Toft-Petersen, R. et al. (2018) 'Decomposing the Bragg glass and the peak effect in a Type-II superconductor', *Nature Communications*. Springer Science and Business Media LLC, 9(1).

Superficies, interacciones y agregación en proteínas intrínsecamente desordenadas

La superficie accesible al solvente de la cadena polipeptídica es fundamental para el plegado y las interacciones de proteínas. Sin embargo, este parámetro fisicoquímico resulta esquivo a la observación directa. Nuestro laboratorio ha sido pionero en el diseño de métodos apropiados para abordar su estudio. El diminuto reactivo fotoquímico diazirina (DZN) mimetiza al solvente acuoso por su tamaño y muestra limitada selectividad química frente a polipéptidos debido a la extrema reactividad de la especie transiente metileno carbeno (MC). Se han logrado obtener perfiles de metilación superficial por señales recuperadas a partir de espectros de masa (MS) y mediante resonancia magnética nuclear (NMR). Nuestra propuesta apunta a: esclarecer aspectos distintivos de la topografía de proteínas solubles; evaluar la interacción con blancos específicos, a través de su empleo como técnica de *footprinting*; y extender el análisis a proteínas intrínsecamente desordenadas como alfa sinucleína (AS) y sus estados complejados y fibrilados. Los mapas de accesibilidad al solvente que resulten serán de gran valor en proteómica e interactómica estructural. La forma amiloide de AS es el componen-

te mayoritario de los cuerpos de inclusión llamados cuerpos de Lewy, que son característica distintiva de la enfermedad de Parkinson. Con AS, interesará explorar la plasticidad conformacional y sus estados de agregación mediante foto-modificación con MC, detectando los productos metilados por técnicas de MS y NMR. El panorama que resulte permitirá distinguir regiones plegadas de aquellas originalmente desestructuradas, y la ganancia de estructura consecuente a la fibrilación o a la interacción con lípidos de membrana. Esta estrategia posibilitará analizar el perfil de accesibilidad al solvente. Las técnicas de SANS y reflectometría de neutrones serán de elección para evaluar la adsorción de AS a bicapas lipídicas. La variación del contraste, ajustando las proporciones de agua/agua deuterada, permitirá revelar separadamente cambios en la fase proteica o lipídica del sistema. Los objetivos incluirán estudiar: aquellos determinantes moleculares para la adsorción de AS a membranas por variación en la composición lipídica; la importancia de la electrostática en el proceso: la carga de la proteína y de la membrana, y el apantallamiento por variación de la fuerza iónica; la dependencia de la

proporción lípido/proteína en el proceso de adsorción; las razones subyacentes a la cooperatividad del proceso. Interesará aclarar el grado de penetración y la posición de la AS en relación con la membrana; qué regiones de la proteína son las más proclives a la interacción; las perturbaciones de la membrana (afinamiento, deformación) concomitantes a la adsorción de AS; si es necesaria la interacción proteína-proteína para un acople efectivo con la fase lipídica; la relevancia de la naturaleza de la cabeza polar o del nivel de insaturación de las colas de ácidos grasos. Podrá evaluarse también la influencia del medio alrededor del complejo lípido-proteína en la cinética del proceso. Dada la versatilidad de la técnica de metilación con DZN, *workhorse* de nuestro laboratorio, todas estas cuestiones se podrán analizar en idénticas condiciones experimentales. En suma, aclarar la estructura del agregado molecular de AS que ocurre aisladamente o en presencia de lípidos de membrana, contribuirá a aclarar la naturaleza de especies relevantes para la patología de la Enfermedad de Parkinson.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Gómez, G. E. et al. (2015) 'Solvent Mimicry with Methylene Carbene to Probe Protein Topography', *Analytical Chemistry*, 87(19), pp. 10080–10087. | Gómez, G. E. et al. (2011) 'Probing Protein Surface with a Solvent Mimetic Carbene Coupled to Detection by Mass Spectrometry', *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, American Chemical Society (ACS), 23(1), pp. 30–42. | Hellstrand, E. et al. (2013) 'Adsorption of α -Synuclein to Supported Lipid Bilayers: Positioning and Role of Electrostatics', *ACS Chemical Neuroscience*, American Chemical Society (ACS), 4(10), pp. 1339–1351.

Microestructura de poros en polvos de dióxido de cerio dopado para aplicaciones en catálisis y celdas de combustible de estado sólido

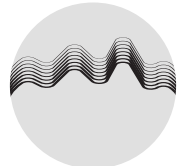
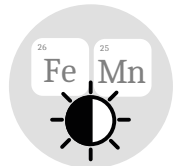
El dióxido de cerio (CeO_2) constituye la base de un gran número de materiales tecnológicos con aplicaciones como catalizador, sensor de gas, absorbedor de radiación ultravioleta y como electrodo y electrolito de celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFCs). En particular, para aplicaciones en IT-SOFCs es fundamental conservar la microestructura porosa de los electrodos y la nanoestructura tanto del electrolito como de los electrodos durante los procesos constructivos y de operación de la celda. Nuestro grupo de trabajo viene trabajando desde hace más de quince años en la síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas y en IT-SOFCs de nanomateriales de óxido de cerio dopado. En las aplicaciones catalíticas nos interesa estudiar la estructura de poros de los materiales sintetizados pues esta estructura está íntimamente relacionada con la difusión de reactivos y productos hacia y desde la superficie del catalizador. En este caso los materiales son sintetizados por técnicas de solución-complejación-combustión y síntesis hidrotérmica, con temperaturas habituales de preparación del catalizador que no superan los 800 °C. En las aplicaciones para IT-SOFCs, nos interesa estudiar la

evolución de la estructura de poros en el proceso de formación de los discos compactos de electrolito constituidos por óxido de cerio dopado. Durante el proceso de fabricación tradicional, los discos son prensados y sinterizados en el rango 1400-1500 °C. Sin embargo, estamos desarrollando nuevos procesos tendientes a la obtención de discos de electrolito ultradelgados por tape-casting. En ambos casos, resulta fundamental estudiar la evolución de la morfología de los poros con la temperatura, dado que la temperatura de sinterizado depende fuertemente de la red de poros y su conectividad. En el proceso de sinterizado los poros son eliminados gradualmente pero la presencia de poros ciegos puede disminuir considerablemente la eficiencia del transporte iónico a través del disco de electrolito. Además, nos interesa el estudio de la evolución de la porosidad de electrodos, especialmente del ánodo que se encuentra sometido a una atmósfera reductora en condiciones de alta temperatura para el desarrollo de celdas SOFC operadas con combustibles con carbono en su composición (biogás, bioetanol). La técnica de SANS se presenta como una técnica no destructiva que permite carac-

terizar en detalle los poros tanto abiertos como cerrados en tamaños que van desde 0,1 nm a 1000 nm. Por tener secciones eficaces de absorción mucho menores que otras radiaciones, los neutrones pueden penetrar a mayor profundidad en los materiales revelando estructuras internas. Instrumentos que produzcan haces con poca divergencia permitirán identificar un rango más amplio de tamaño de partículas. En el caso particular de la existencia de poros, se pueden ver éstos como inhomogeneidades dispersas en la matriz sólida, teniendo los poros una densidad de longitud de *scattering* o SLD igual a cero mientras que la muestra tiene un valor definido. Para obtener información acerca del tamaño y forma de los poros presentes es necesario analizar el perfil SANS estableciendo modelos de interpretación del fenómeno. Nuestro grupo no cuenta con antecedentes de uso de técnicas con neutrones, pero sí con experiencia de caracterización de estructura porosa por SAXS.

ENERGÍA

MATERIALES

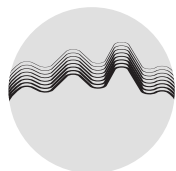
Neutralidad
PenetraciónLongitudes
de ondaContraste de
elementos vecinos

Toscani, L. M. et al. (2019) 'Methane catalytic combustion over CeO_2 - ZrO_2 - Sc_2O_3 mixed oxides', *Applied Catalysis A: General*. Elsevier BV, 587, p. 117235. | Anzorena, R. S. et al. (2020) 'Hierarchical, template-free self-assembly morphologies in CeO_2 synthesized via urea-hydrothermal method', *Ceramics International*. Elsevier BV, 46(8), pp. 11776-11785. | Toscani, L. M. et al. (2018) 'In situ X-ray absorption spectroscopy study of $\text{CuO}/\text{NiO}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ oxides: redox characterization and its effect in catalytic performance for partial oxidation of methane', *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry (RSC), 8(22), pp. 12190-12203.

Modificación del balance estabilización agregación en una familia de proteínas beta

En la secuencia proteica está codificada no sólo aquella información relevante para alcanzar el estado nativo, sino también las claves que conducen a estados alternativos, incluyendo la formación de fibras amiloides. Las fibras amiloides son agregados proteicos estables y ordenados formados por proteínas que, aunque en su conformación nativa son solubles, bajo determinadas circunstancias son capaces de ensamblarse para formar fibras que serán insolubles y resistentes a la degradación. En este trabajo estudiamos *scaffolds* abreviados derivados de la proteína ligadora de ácidos grasos (IFABP) -una proteína modelo todo beta. La disponibilidad de esta familia de proteínas susceptibles de ser desafiadas con co-solventes adecuados, osmolitos y agentes caótipos, abre posibilidades para intervenir en el balance entre los eventos que conducen a la estabilización de la estructura nativa y aquellos que promueven la agregación y/o fibrilación. Profundizar en los aspectos morfológicos y estructurales de las variantes solubles y de los agregados sentará la base para intervenir eficazmente en la selección del entorno adecuado (formulación) que evite o promueva la agregación de este tipo

de proteínas. Para completar el entendimiento de este sistema elegiremos la técnica neutrónica SANS. Esta técnica nos permitirá estimar la masa, radio de giro y diámetro máximo de las tres proteínas nativas en solución. Asimismo, de verificarse cambios en estos parámetros, nos permitirían poner en evidencia el efecto ejercido sobre la conformación proteica de la presencia aditivos o cosolventes. Por otra parte, ciertas variaciones en el entorno proteico (formulación) disparan una agregación diferencial. Dicho proceso ocurre a diferentes temperaturas y concentraciones de aditivos pudiéndose obtener agregados tanto del tipo amorfo, como coloidales y amiloides. Conocer acerca del tamaño, forma y flexibilidad de estos complejos proteicos aportará información que colaboraría con la elucidación del mecanismo de agregación involucrado.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Curto, L. M. et al. (2012) 'Truncation of a β -Barrel Scaffold Dissociates Intrinsic Stability from Its Propensity to Aggregation', *Biophysical Journal*. Elsevier BV, 103(9), pp. 1929–1939. | Angelani, C. R. et al. (2014) 'Toward a common aggregation mechanism for a b-barrel protein family: Insights derived from a stable dimeric species', *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics*. Elsevier BV, 1844(9), pp. 1599–1607. | Angelani, C. R. et al. (2017) 'Structural coalescence underlies the aggregation propensity of a b-barrel protein motif', *PLOS ONE*. Eds.R. Khodarahmi. Public Library of Science (PLOS), 12(2), p. e0170607.

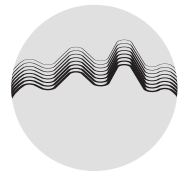
Reorganización espacial en sistemas de vórtices superconductores

ENERGÍA

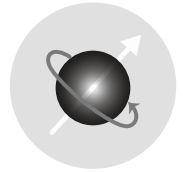
En la fase mixta de los superconductores de tipo II el campo magnético penetra en cuantos de flujo, apantallados por corrientes y conocidos como vórtices, que tienden a formar una red. Las propiedades magnéticas y de transporte de la fase superconductora están determinadas principalmente por la dinámica del sistema de vórtices subyacente, por lo que el dominio y comprensión de estas propiedades son esenciales para todas sus aplicaciones. Por otro lado, desde el punto de vista de la investigación básica, el sistema de vórtices superconductores es un sistema modelo para el estudio experimental de sistemas complejos. En este sistema la competencia de interacciones determina una gran variedad de fases (ordenadas, vítreas y líquidas) y una dinámica compleja que lleva a una variedad de comportamientos dinámicos como pueden ser jamming, envejecimiento, movimiento elástico y plástico, etc. Uno de los fenómenos más estudiados y controvertidos es la transición orden-desorden (TOD), en la que la configuración más favorable de la red de vórtices pasa de ser una red casi ordenada o Vidrio de Bragg a una fase topológicamente desordenada. En la región del

diagrama de fases cercana a la TOD se han reportado diversos efectos de historia en las propiedades de transporte. Actualmente, en base a predicciones teóricas, numerosos resultados de simulaciones numéricas y observaciones directas experimentales, hay consenso en que los distintos regímenes de transporte y movilidad de los vórtices que se observan en un mismo punto del diagrama de fases campo-temperatura están relacionados con distintas configuraciones de la red de vórtices y su distinto grado de ordenamiento. En este contexto, los efectos de historia han sido generalmente asociados con el pasaje de una fase metaestable desordenada a la estable ordenada (o viceversa) a ambos lados de la TOD. En general las configuraciones de equilibrio se alcanzan con la ayuda de corrientes o campos alternos capaces de mover o agitar los vórtices. La técnica de SANS es ideal para el estudio de las configuraciones espaciales de la red de vórtices. Los neutrones incidentes son difractados por la modulación periódica en campo magnético; debido a que los parámetros de red para campos típicos usados en los experimentos (del orden 1 T) son del orden de 100 nm, la escala espacial accesible

mediante esta técnica. Modificaciones en el patrón de difracción indican cambios en la simetría de la red de vórtices, mientras que el ancho de los picos permite obtener el tamaño típico de las regiones ordenadas, determinado por la densidad de dislocaciones de la red. Nuestro grupo ha incorporado esta técnica en la última década, con resultados muy exitosos. A partir de los experimentos realizados encontramos la primera evidencia directa de una reorganización dinámica, que lleva al sistema de vórtices a configuraciones preferenciales con un grado de desorden intermedio. Los resultados nos permitieron proponer un escenario novedoso para explicar los efectos de historia térmica en la respuesta y dieron fundamento a modelos y experimentos ulteriores.



Longitudes de onda



Magnetismo

Bermúdez, M. M. et al. (2015) 'Dynamic Reorganization of Vortex Matter into Partially Disordered Lattices', *Physical Review Letters*. American Physical Society (APS), 115(6). | Bermúdez, M. M. et al. (2017) 'Metastability and hysteretic vortex pinning near the order-disorder transition in NbSe₂: Interplay between plastic and elastic energy barriers', *Physical Review B*. American Physical Society (APS), 95(10). | Pasquini, G., Bermúdez, M. M. & Bekeris, V. (2020) 'AC dynamic reorganization and critical phase transitions in superconducting vortex matter', *Superconductor Science and Technology*. IOP Publishing, 34(1), p. 013003.

MATERIALES

MEDIOAMBIENTE

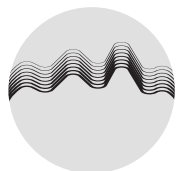
Síntesis y caracterización de sistemas coloidales y nanoparticulados porosos de estructura jerárquica

Las actividades de nuestro grupo están centradas en la elaboración de sistemas coloidales y nanoparticulados mesoporosos altamente dispersos. En este ámbito, desarrollamos una línea que involucra el estudio de sistemas mesoporosos y matrices estructuradas como matrices de reacción, adsorción y detección, con las siguientes características: i) altamente organizadas, ii) de porosidad e interacciones controlada, iii) ordenadas de manera jerárquica, iv) con componentes integrados. Estos objetos se enfocan sobre aplicaciones ambientales y energéticas, tales como detección temprana de moléculas, remediación y tratamiento de efluentes y residuos, catálisis y control de procesos industriales. En este contexto, los fenómenos fisicoquímicos que ocurren en las distintas escalas (molecular, nano y microescala) modulan las aplicaciones y propiedades de las estructuras obtenidas. Por este motivo, es esencial comprender los procesos básicos y mecanismos asociados a la síntesis y modificación química de estos materiales (química supramolecular y coloidal). Nuestros esfuerzos se concentran en depositar en forma controlada y secuencial capas de SiO₂ mesoporoso lográndose un coloide

monodisperso con una avanzada estructura y organización interna. En este sentido, la versatilidad en la síntesis sol-gel del coloide multiestructurado mesoporoso permite jugar con distintos bloques de construcción (nanopartículas, polímeros, biomoléculas) y diferentes alcóxidos para sintonizar el material a depositar en las sucesivas capas. De esta manera, se obtuvieron partículas de diámetro y espesor de capas controladas y funcionalidades químicas diseñadas a priori. Más aún, hemos funcionalizado las paredes mesoporosas de coloides de SiO₂ mediante la reacción tiol-eno, para la síntesis de alcoxisilanos funcionalizados como agentes para la modificación química de superficies. El esquema de modificación de partículas puede también realizarse usando técnicas de precipitación controlada.

Las técnicas neutrónicas ampliarán la descripción de las interfases que se encuentran en coloides porosos organizados radialmente. En particular permitirá conocer los perfiles de densidad de los distintos materiales depositados en forma de capas sobre partículas coloidales y/o nanométricas. La fortaleza de las técnicas SANS radican en que la

sustitución isotópica permite acceder a una gran variedad de condiciones de contraste (p.ej. utilizando mezclas D₂O/H₂O) donde puede sintonizarse la dispersión de neutrones de capas individuales y de esta manera complementar datos obtenidos mediante otras técnicas de dispersión (SAXS, dispersión dinámica y estática de luz, DLS/SLS). Por otra lado, mediante esta misma técnica podrá analizarse el entorno químico de las paredes porosas en relación a su hidrofiliicidad/hidrofobicidad.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Bordoni, A. V. et al. (2015) 'Simple thiol-ene click chemistry modification of SBA-15 silica pores with carboxylic acids', *Journal of Colloid and Interface Science*. Elsevier BV, 450, pp. 316–324. | Lombardo, M. V. et al. (2017) 'Chemisorption of lanthanide ions on succinate-functionalized mesoporous silica: An in situ characterization by fluorescence', *Journal of Colloid and Interface Science*. Elsevier BV, 507, pp. 139–144. | Erko, M. et al. (2009) 'In-situ small-angle neutron scattering study of pore filling and pore emptying in ordered mesoporous silica', *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography (IUCr), 43(1), pp. 1–7.

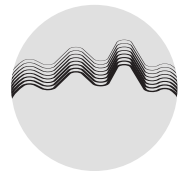
Desarrollo y caracterización de hidrogeles sintetizados por radiación gamma

Los hidrogeles (HG) son redes poliméricas entrecruzadas que constituyen estructuras tridimensionales con capacidad de modificar su volumen en presencia de agua. Estos materiales poseen excelentes propiedades de biocompatibilidad y son de gran interés en aplicaciones biomédicas como andamios para crecimiento celular, apósitos para heridas dérmicas, en la liberación controlada de drogas, cosmética, limpieza de bienes culturales y agricultura. La utilización de la radiación ionizante como agente entrecruzante presenta ventajas por sobre otros métodos, tales como la facilidad y rapidez en la generación del producto, su esterilización de manera simultánea y la no incorporación de nuevas sustancias químicas. Nuestro equipo multidisciplinario con experiencia en aplicaciones de las tecnologías de la radiación, desarrolla HG utilizando rayos gamma para diversas aplicaciones, entre las que se encuentran apósitos para quemaduras dérmicas o para liberación de principios activos, que incluyen antibióticos para evitar la contaminación en heridas, nanopartículas de plata con propiedades antibacterianas, antiinflamatorias y que promueven la cicatrización. También se encuentran en desa-

rollo HG de aplicación en cosmética y agricultura. Estos geles han sido caracterizados física, química y morfológicamente. Sin embargo, las técnicas que permiten analizar su estructura porosa, tales como la microscopía electrónica, son insuficientes para entender algunos procesos cinéticos que derivan de la morfología de la malla polimérica como así también de su capacidad de relajación.

Las técnicas de dispersión basadas en neutrones como SANS se encuentran entre las más avanzadas por su nivel de resolución y permitirán analizar la conformación polimérica a nivel de micro y nanoescala. Estas técnicas, además nos permitirán estudiar cómo cambia la estructura polimérica ante diferentes estímulos en compuestos inteligentes. Particularmente en HG, esta técnica utiliza el etiquetado con deuterio para marcar las cadenas poliméricas, las cuales presentan un gran contenido de grupos hidrófilos y/o principios activos que puedan incorporarse al material y de esta manera hacerlas visibles para facilitar su estudio. Constituye una herramienta poderosa para estudiar la distribución de moléculas marcadas con y sin deuterio, y obtener información de la or-

ganización estructural en la nano y microescala con una resolución espacial de ~ 10 nm a diferencia de los experimentos de difracción convencionales, donde la estructura del material se examina a una resolución atómica ~ 0,2 nm. En base a lo anterior, se propone emplear la técnica de SANS como una herramienta complementaria para la caracterización de HG, considerando el estudio de tamaño y distribución de los arreglos cristalinos, densidad y tamaño de poros de la malla polimérica, evaluación de tamaños, formas y estructura núcleo-capa de los principios activos incorporados al gel, tales como nanopartículas o micelas, así como también el estudio de la difusión de las mismas.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Bustamante, P. et al. (2019) 'Synthesis and Characterization of Hydrogels Cross-Linked with Gamma Radiation for Use as Wound Dressings', *pro IFMBE Proceedings*. Springer International Publishing, pp. 643–651. | Puspitasari, T. et al. (2012) 'Structural Organization of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Obtained by Freezing/Thawing and γ -Irradiation Processes: A Small-Angle Neutron Scattering (SANS) Study', *Procedia Chemistry*. Elsevier BV, 4, pp. 186–193. | Murthy, N. S. (2013) 'Scattering techniques for structural analysis of biomaterials', *pro Characterization of Biomaterials*. Elsevier, pp. 34–72.

ENERGÍA

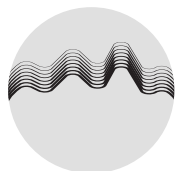
MEDIOAMBIENTE

Estudio de membrana polimérica de intercambio protónico para celdas de combustible

La implementación de las celdas de combustibles con membrana de intercambio protónico (PEMFC) es un paso estratégico en el sistema energético mundial; su inclusión en autos ecológicos representa una mejora crucial para el medio ambiente, a partir de la reducción de emisión de CO_2 . Por ello, cualquier mejora en su uso y optimización es fundamental para nuestra sociedad. Uno de los componentes principales de PEMFC es su membrana polimérica de intercambio protónico, las cuales están diseñadas para permitir el paso de protones hacia el cátodo además de ser una barrera impermeable al paso de electrones, líquidos o gases reactantes. La correcta caracterización de su estructura proporciona una nueva visión sobre ellas que permite optimizar y mejorar las futuras condiciones de funcionamiento de PEMFC.

En este proyecto se propone realizar un estudio estructural de las membranas comerciales Fumapem F-14100 y F-1850. Dichas membranas representan una alternativa barata y eficaz en aplicaciones en celdas combustibles. La técnica de dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS) permite realizar una caracterización estructural nanométrica

de estas membranas, que es clave para entender sus propiedades fisicoquímicas. En una primera instancia, se estudiaron las membranas en condiciones normales de humedad y temperatura, realizando experimentos SANS combinados con la aplicación de modelos de ajuste empíricos y simulaciones Monte Carlo. A partir de estos estudios se propuso un modelo estructural, basado en canales de agua lamelares rodeado por una capa hidrofílica formada por cadenas sulfónicas. El siguiente paso es realizar experimentos SANS en diferentes condiciones de humedad y temperatura. Estas mediciones tienen como objetivo conocer la evolución detallada de la estructura en el proceso de hidratación a diferentes temperaturas, simulando las condiciones de funcionamiento de PEMFC; con el fin de optimizar las condiciones con la mejor performance.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Bordín, S. P. F. et al. (2021) 'Water channel structure of alternative perfluorosulfonic acid membranes for fuel cells', *Journal of Membrane Science*. Elsevier BV, 636, p. 119559. | Karimi, M. B., Mohammadi, F. & Hooshyari, K. (2019) 'Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: A review', *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 44(54), pp. 28919–28938.

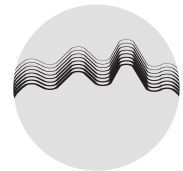
Caracterización de monocapas y multicapas de óxidos mesoporosos

Una de las áreas de trabajo más destacadas del Grupo de Química de Nanomateriales es el diseño, la síntesis y la caracterización de películas delgadas con alto grado de control de la porosidad en mesoescala (2-50 nm). Así, hemos obtenido una gran variedad de óxidos porosos puros, híbridos y combinados con nanopartículas metálicas y/o biomoléculas. Estos óxidos han sido soportados en una gran variedad de sustratos y pueden combinarse para formar multicapas. La porosidad controlada y la alta relación área/masa de los materiales obtenidos hacen posible las aplicaciones de estos materiales en una vasta cantidad de áreas, entre las que se destacan: catálisis, adsorción y sensado. En estas aplicaciones se aprovecha también la posibilidad de controlar una gran variedad de parámetros estructurales a partir de la síntesis. Además, el fino control de la porosidad en la nanoescala brinda oportunidades únicas para comprender procesos químicos que ocurren en confinamiento espacial.

Para conocer las propiedades de estos materiales complejos y estudiar fenómenos fisicoquímicos que ocurren en el interior de los mismos, es necesaria la utilización

de diversas técnicas de caracterización, complementarias entre sí. En forma rutinaria, en el grupo se utilizan espectroscopias, microscopias electrónicas y técnicas de dispersión y difracción. En particular, hemos utilizado la técnica de SAXS para el estudio de la formación de películas delgadas mesoporosas, así como su evolución al ser sometida a cambios de temperatura o a inmersión prolongada en solventes. Las técnicas de SANS brindan información complementaria a la que se ha obtenido previamente a partir de técnicas basadas en rayos X. En particular, consideramos que pueden aportar información sobre la estructura porosa en diferentes escalas (micro, meso y macro). El patrón de SANS de estructuras porosas se caracteriza típicamente por (i) una dispersión ajustada por una ley de potencia, combinada con (ii) un factor de forma para la forma y el tamaño de poro. Esto haría posible obtener tamaño de los poros junto con información sobre la densidad y la estructura de la red porosa (porosidades multimodales, interconexiones entre poros, etc). Por otro lado, se espera poder estudiar la accesibilidad de los sistemas porosos en función de su arquitectura y ordenamiento

poroso, mediante la realización de medidas en presencia de distintas presiones de vapor de agua deuterada. El agua condensada dentro de los poros a distintas presiones dependiendo de su estructura, por lo que la realización de medidas de SANS en función de la presión permitirá destacar regiones particulares dentro de una estructura jerárquica o multicapa. Así sería posible estudiar los mecanismos de llenado de los poros y cuellos entre poros en función de diversos parámetros de síntesis. Esto aportaría tanto a la comprensión sobre la estructura de los materiales obtenidos como al estudio de procesos dinámicos que ocurren dentro de los poros.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Hollamby, M. J. (2013) 'Practical applications of small-angle neutron scattering', *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), 15(26), p. 10566. | Solveyra, E. G. et al. (2017) '2D-SAXS In situ Measurements as a Tool To Study Elusive Mesoporous Phases: The Case of p6mm TiO₂', *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), 121(6), pp. 3623–3631. | Lionello, D. F. et al. (2017) 'Structural and Mechanical Evolution of Mesoporous Films with Thermal Treatment: The Case of Brij 58 Templated Titania', *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), 121(40), pp. 22576–22586.

MATERIALES

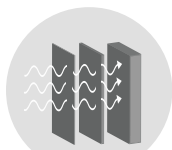
PROCESOS E INDUSTRIA

Comparación de los efectos de rayos gama y haces de electrones en polímeros comúnmente empleados en dispositivos médicos

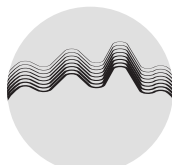
En la actualidad, la esterilización de dispositivos médicos se lleva a cabo utilizando mayormente óxido de etileno y rayos gama (γ). Los irradiadores gamma industriales de ^{60}Co se emplean principalmente en aplicaciones alimentarias, fitosanitarias y esterilización de dispositivos médicos. La radiación gamma como método de esterilización se puede utilizar sobre el producto envasado, no deja residuos químicos y tiene alto poder de penetración, permitiendo irradiar grandes volúmenes de producto. Por otro lado, la esterilización mediante haces de electrones y rayos X está adquiriendo relevancia debido a que no requiere de una fuente radiactiva para su generación. Los haces de electrones presentan altas tasas de dosis (rápida esterilización) pero bajo poder de penetración. Por otro lado, los rayos X poseen tasas de dosis intermedias entre los γ y los haces de electrones, un alto poder de penetración, pero su eficiencia de conversión es baja. Uno de los principales motivos por los cuales la industria no está migrando su tecnología de esterilización es la falta de conocimiento sobre los efectos de los haces de electrones y los rayos X en las propiedades de los materiales utilizados

en los dispositivos médicos. Para promover la esterilización por haces de electrones, nos encontramos investigando y comparando los efectos de γ y haces de electrones sobre algunos polímeros comúnmente utilizados, empleando diferentes dosis y tasas de dosis de irradiación, analizando sus propiedades mecánicas, térmicas, químicas en un entorno oxidante (aire) y en vacío. Para ello, diferentes polímeros son sometidos a ensayos mecánicos, análisis de calorimetría diferencial de barrido y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. Asimismo, se investiga el comportamiento de los polímeros ante envejecimiento acelerado. Finalmente, se elegirá un dispositivo médico compuesto por alguno de los polímeros descritos, se analizará su dosis de esterilización, y se evaluará su funcionalidad y propiedades luego de ser esterilizado. En este contexto, proponemos emplear haces de neutrones para la caracterización de los polímeros irradiados. Consideramos que la técnica de SANS nos permitirá analizar cambios estructurales y conformacionales sobre polímeros sintéticos (polietileno, polipropileno, acrilonitrilo butadieno estireno) y biodegradables, comúnmente empleados

en productos médicos, antes y luego de ser procesados y sometidos a las distintas fuentes de irradiación. El comportamiento de los biomateriales poliméricos dentro del cuerpo humano se ve afectado invariablemente por sus interacciones con el agua. Debido a ello, el análisis por SANS de muestras hidratadas con óxido de deuterio (D_2O) para proporcionar contraste, tal vez sea la única técnica adecuada para medir la distribución espacial de los dominios de agua de tamaño nanométrico en la mayor parte del material con un volumen promedio de más de 100mm^3 en entornos fisiológicos.



Neutralidad
Penetración



Longitudes
de onda



Contraste de
elementos livianos

Starovoitova, V. N. (2021) 'Public Safety: High Radiation Sources and Alternative Technologies', pro Encyclopedia of Nuclear Energy. Elsevier, pp. 556–564. | Roland, C. M. (2012) 'Neutron Scattering in the Analysis of Polymers' Update based on the original article by D. G. Bucknall, Encyclopedia of Analytical Chemistry, ©textcopyright 2000, John Wiley & Sons, Ltd. | John Wiley & Sons, Ltd. | Luk, A. et al. (2012) 'Study of nanoscale structures in hydrated biomaterials using small-angle neutron scattering', Acta Biomaterialia. Elsevier BV, 8(4), pp. 1459–1468.

Fragilización por irradiación en recipientes a presión de centrales nucleares

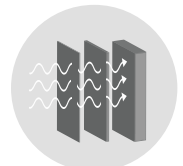
ENERGÍA

MEDIOAMBIENTE

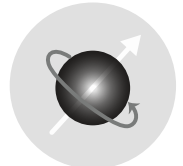
En un reactor nuclear de potencia, las partes que lo conforman suelen sufrir, a lo largo de su vida útil, daños producidos mayormente por la radiación a la que se ven expuestos. Un componente crítico es el recipiente a presión del reactor (RPR) que contiene el corazón del reactor y no puede ser reemplazado durante su vida útil. El RPR se encuentra formado por un acero ferrítico. El ferromagnetismo del acero del RPR persiste en circunstancias normales de funcionamiento en el reactor, debido a su alta temperatura de Curie ($T_c = 770^\circ\text{C}$). Cuando el RPR se encuentra en servicio, la exposición a los neutrones degrada la tenacidad a la fractura del material. El acero cambia de fractura dúctil a frágil cuando su temperatura de deformación cae por debajo de un valor crítico (la temperatura de transición de dúctil a frágil, TTDF). La fragilización por irradiación se caracteriza típicamente por un aumento en la TTDF, marcando la transición entre los regímenes de rotura dúctil de baja tenacidad y alta tenacidad. La irradiación de neutrones aumenta el límite elástico y disminuye la ductilidad. El endurecimiento por irradiación desplaza el TTDF a temperaturas más altas que dependen de la dosis de neu-

trones y otros factores como la temperatura de irradiación y la composición del acero. El material suele fragilizarse debido a la radiación recibida lo cual, bajo alguna circunstancia podría llevar a la rotura del mismo. En los reactores que poseen recipiente a presión es necesario asegurar su entereza para lo cual se suelen llevar a cabo programas de vigilancia que siguen la evolución del material a distintas dosis de radiación. Para anticipar los efectos, se suelen irradiar muestras del acero en reactores experimentales, de manera acelerada. El daño por irradiación produce precipitados, defectos puntuales (vacancias, autointersticiales, etc.) que son obstáculos para el movimiento de las dislocaciones, lo cual termina causando endurecimiento y fragilización. Relacionar las propiedades mecánicas y magnéticas es sumamente importante, ya que podría conducir a un sistema de monitoreo en línea *in situ* una vez establecido. La técnica de SANS permite detectar pequeños precipitados, brindando información sobre tamaño, el número relativo de estas nanoestructuras, composición y su fracción volumétrica, en un tamaño de muestra mas representativo que el que es necesario

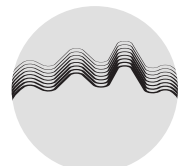
para estudios de microscopía electrónica de transmisión. Adicionalmente, es posible estudiar propiedades magnéticas a partir de la relación entre la intensidad de dispersión nuclear y magnética. En nuestro caso, queremos caracterizar precipitados, principalmente magnéticos, que se producen en los aceros que sufren daño por radiación. Proponemos realizar experimentos de SANS con neutrones no polarizados, aplicando un campo magnético en dos configuraciones posibles. La primera geometría consiste en aplicar el campo paralelo al haz de neutrones, para observar precipitados que se hallen alineados a lo largo del haz de neutrones. Por otro lado, aplicar un campo magnético perpendicular al haz de neutrones. Comparando ambas geometrías es posible separar la componente magnética de la nuclear, estimar una longitud de correlación magnética y observar la profundidad de los precipitados.



Neutralidad Penetración



Magnetismo



Longitudes de onda

SALUD Y
BIOCIENCIAS

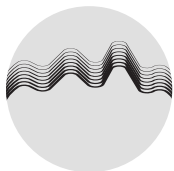
PROCESOS

Longitudes de correlación y estructuras magnéticas en magnetosomas de bacterias magnetotácticas y nanopartículas modelo

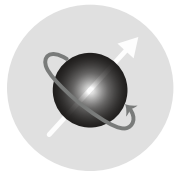
Las bacterias magnetotácticas son microorganismos acuáticos que nadan a lo largo de las líneas del campo magnético terrestre hacia regiones con baja concentración de oxígeno, usando cadenas de nanopartículas biomineralizadas internamente (magnetosomas) como brújula. Las diferentes especies de bacterias magnetotácticas sintetizan nanocristales de magnetita perfectamente estequiométricos, con formas y tamaños controlados genéticamente, y rodeados de una membrana biocompati-

ble que les hace ideales para aplicaciones biomédicas. Este proyecto se orienta en dos direcciones complementarias: por un lado el estudio de las propiedades magnéticas de los magnetosomas y su relación con otros sistemas de nanopartículas y por otro la explotación de las bacterias magnetotácticas para aplicaciones biomédicas. En primer lugar, la calidad de los magnetosomas les convierte en un sistema modelo perfecto para investigar la relación entre estructura y propiedades magnéticas, así como

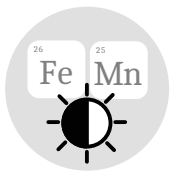
para definir técnicas experimentales y características para la evaluación de los sistemas de nanopartículas. Para ello se compararán los magnetosomas con otras nanopartículas con orígenes y propiedades diferentes: nanopartículas de magnetita producidas químicamente y nanopartículas de tierras raras obtenidas por aleado mecánico. Las técnicas neutrónicas permiten conocer la estructura atómica y magnética en la escala atómica y en la escala nanométrica (a diferentes temperaturas y campos magnéticos).



Longitudes de onda



Magnetismo



Contraste de elementos vecinos



Bacteria magnetotáctica. Wikimedia Commons.
Bajo Licencia CC BY 4.0.

Bender, P. et al. (2018) 'Dipolar-coupled moment correlations in clusters of magnetic nanoparticles', *Physical Review B*. American Physical Society (APS), 98(22). | Orue, I. et al. (2018) 'Configuration of the magnetosome chain: a natural magnetic nanoarchitecture', *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry (RSC), 10(16), pp. 7407–7419.

Desarrollos metodológicos para el estudio estructural de materiales mediante la técnica de SANS

DESARROLLOS

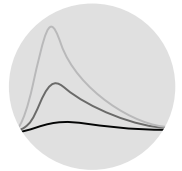
El fenómeno de SANS, tiene influencia central en las secciones eficaces totales neutrónicas observadas para energías sub-térmicas, en el caso de materiales porosos y nanoestructurados. Proponemos un enfoque metodológico con atención principal en dispersión de neutrones a pequeño ángulo, y con el uso de otras técnicas asociadas. Por una parte se enfoca en la influencia del fenómeno en la sección eficaz total neutrónica a energías sub-térmicas, y su utilización como herramienta de análisis. Por otro lado, se estudiará el fenómeno de dispersión múltiple en experimentos de SANS, con el objetivo de elaborar herramientas computacionales para su corrección y evaluar su influencia en los resultados obtenidos por esta técnica en general. Por último se aplicará la técnica al estudio de casos de interés en el estudio de materiales. Se propone la utilización de esta técnica para los siguientes objetivos:

1- Desarrollar expresiones que relacionen la sección eficaz total por SANS, en función del contraste de densidad de longitud de *scattering* soluto-solvente, concentración de soluto, factor de forma del soluto.

2- Desarrollar un método de cuantificación de la fase disuelta. Esto deberá dar como resultado un método alternativo para el estudio de la porosidad de un material, no invasivo y no destructivo.

3- Estudiar de la sensibilidad del método a la distribución de tamaños de los cuerpos en suspensión.

El fenómeno de dispersión múltiple en experimentos de SANS no ha sido abordado en profundidad hasta la fecha. Se propone aquí valorar el fenómeno en situaciones experimentales realistas con sistemas estándar, y desarrollar un software de corrección a partir de información básica sobre el sistema desarrollado en el párrafo anterior. En aplicaciones tecnológicas de SANS, se proponen estudios experimentales de sistemas de interés, como la determinación de fracciones de volumen transformada y morfología de la fase martensítica obtenida por deformación plástica heterogénea en aceros AISI 304 y el estudio de un sistema coloidal de arcillas.



Energías

Petriw, S., Dawidowski, J. & Santisteban, J. (2010) 'Porosity effects on the neutron total cross section of graphite', *Journal of Nuclear Materials*. Elsevier BV, 396(2-3), pp. 181-188. | Jensen, G. V. & Barker, J. G. (2018) 'Effects of multiple *scattering* encountered for various small-angle *scattering* model functions', *Journal of Applied Crystallography*. International Union of Crystallography (IUCr), 51(5), pp. 1455-1466. | Brûlet, A. et al. (2007) 'Improvement of data treatment in small-angle neutron scattering', *Journal of Applied Crystallography*. International Union of Crystallography (IUCr), 40(1), pp. 165-177.

ENERGÍA

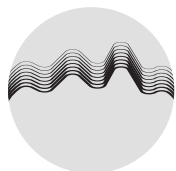
MATERIALES

Separación isotópica de litio por electrodeposición en materiales nanoporosos

La separación isotópica de litio es un tema de gran interés en tecnología nuclear por las aplicaciones de ambos isótopos, ${}^6\text{Li}$ y ${}^7\text{Li}$, en diversos aspectos de la misma. Así, el ${}^7\text{Li}$ se emplea en forma de hidróxido para el acondicionamiento del pH en el circuito primario de centrales de agua pesada presurizada y como refrigerante en reactores avanzados de sales fundidas. El ${}^6\text{Li}$ es empleado como captador de neutrones en placas centelladoras para tomografía de neutrones o sensores de flujo neutrónico y también como precursor de tritio (es decir, como combustible) en reactores de fusión nuclear. Nuestro grupo está desarrollando métodos electroquímicos para la separación isotópica de litio por inserción o deposición de litio metálico sobre distintos tipos de sustratos que incluyen diversos metales como Ni, Zn, Sn y también sobre carbono con alto contenido de plateletas de grafeno (hard carbons) y sobre óxidos metálicos mixtos como los empleados en cátodos de baterías de Li-ion. Para que el proceso de separación isotópica sea eficiente es necesario aumentar el área específica del sustrato sobre el que se realiza la electrodeposición de litio y ello se logra preparando estos materiales con elevada micro

y mesoporosidad. En este proyecto hay dos técnicas neutrónicas que se complementan con otros estudios fisicoquímicos para tratar de elucidar el mecanismo mediante el cual se produce la separación isotópica del litio al depositarlo o insertarlos electroquímicamente en diversos sustratos nanoporosos. La técnica de SANS puede brindar información sobre tamaño, conectividad de la estructura porosa de los sustratos y también sobre adsorción de iones, complementando la información obtenida por las técnicas convencionales como las isotermas de sorción BET de N_2 . Para ello se recurre al llenado con D_2O , que en el caso de sustratos de carbón permite invisibilizar la estructura de poros donde el líquido penetra, resaltando los poros vacíos. En el grupo hay experiencia en la preparación de estructuras metálicas nanoporosas y también de carbones con estructura jerárquica de poros y su caracterización por SAXS. Se han realizado medidas preliminares de accesibilidad de sales de litio en carbón con distribución bimodal de poros utilizando SANS con promisorios resultados. Se espera continuar con esos trabajos para encontrar las nanoestructuras óptimas para la electrodeposición de

litio dentro de los poros. Estos estudios se completarán con estudios de reflectometría neutrónica para determinar si durante el proceso electroquímico el litio se deposita o se inserta sobre diversos sustratos y comparar los resultados experimentales con predicciones realizadas usando simulación computacional. La técnica de reflectometría de neutrones permitiría determinar la penetración del litio en los sustratos durante el proceso de electrodeposición monitoreando los cambios en la densidad de longitud de *scattering*, o la formación de una capa manométrica de litio sobre la superficie del sustrato. Estos resultados, combinados con las mediciones del factor de enriquecimiento isotópico permitirían optimizar el proceso de separación isotópica.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Boukhalfa, S. et al. (2013) 'Small-Angle Neutron Scattering for InSitu Probing of Ion Adsorption Inside Micropores', *Angewandte Chemie International Edition*. Wiley, 52(17), pp. 4618–4622. |
 Jafta, C. J. et al. (2017) 'Correlating pore size and shape to local disorder in microporous carbon: A combined small angle neutron and X-ray *scattering* study', *Carbon*. Elsevier BV, 123, pp. 440–447. |
 Jerliu, B. et al. (2013) 'Neutron reflectometry studies on the lithiation of amorphous silicon electrodes in lithium-ion batteries', *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry (RSC), 15(20), p. 7777.

Nanoestructuras en líquidos iónicos

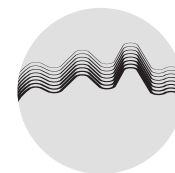
MATERIALES

ENERGÍA

Los Líquidos Iónicos (LIs) son sales compuestas por cationes y/o aniones orgánicos. Su estado de agregación es líquido entre -80 y 300°C. Su presión de vapor es baja y son químicamente estables frente al aire, la humedad y agentes oxidantes moderados. Además de la interacción coulombica entre los iones, pueden estar presentes interacciones de dispersión, π - π , puente hidrógeno, dipolo-dipolo, dipolo magnético, dependiendo de la naturaleza química de los iones constituyentes. Estas interacciones pueden dar lugar a heterogeneidades mesoestructurales asociadas a separación en dominios polares y no-polares, formación de micelas e incluso a microemulsiones, lo cual permite una modulación fina de las propiedades macroscópicas de estos compuestos. El grupo de trabajo ha sintetizado exitosamente líquidos iónicos radioluminiscentes capaces de detectar y cuantificar radiación ionizante por emisión de radiofluorescencia. Este logro ha dado lugar a una solicitud de patente. También permitió desarrollar una rama de investigación que apunta a mejorar el rendimiento de radioluminiscencia de este tipo de compuestos, para aplicaciones como solventes de cente-

lleo líquido. Otra rama de interés incluye LIs magnéticos. Los mismos pueden manipularse y recuperarse utilizando campos magnéticos externos, lo cual les otorga un particular atractivo para futuras aplicaciones. Sin embargo, hay pocos estudios relacionados con el orden micro y nanoscópico de este tipo de LIs y aún menos relacionándolo con propiedades fluorescentes o magnéticas, por lo que queda un vasto terreno por explorar. Debido a las interacciones intermoleculares presentes en los LIs, pueden formarse dominios estructurados de tamaño nanométrico. La mayor evidencia de la presencia de éstos proviene de modelado molecular. Sin embargo, en literatura surgen cada vez con mayor relevancia trabajos que utilizan tanto SAXS como SANS para caracterizarlos. Estos estudios experimentales son complementarios y, en ocasiones, es necesario utilizar ambas técnicas en simultáneo para llegar a una interpretación completa. Actualmente, en el equipo de trabajo se estudia la formación de micelas por dilución de LIs en agua, observándose que algunos sistemas requieren necesariamente del uso de un haz de neutrones y deuteración selectiva para el análisis debido al bajo contraste logrado con

rayos X . Proponemos estudiar las propiedades estructurales de los LIs puros o de sus diluciones en función de la temperatura (de 5°C a 80°C). En esta línea de trabajo, la utilización de técnicas neutrónicas como SANS brindará información acerca de la forma y estructura de los agregados y los dominios internos de los LIs.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

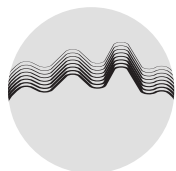
Horwitz, G. et al. (2021a) 'The Nanostructure of Water-in-Salt Electrolytes Revisited: Effect of the Anion Size', ACS Nano. American Chemical Society (ACS), 15(7), pp. 11564–11572. | Wang, Y.-L. et al. (2020) 'Microstructural and Dynamical Heterogeneities in Ionic Liquids', Chemical Reviews. American Chemical Society (ACS), 120(13), pp. 5798–5877. | Rodrigues, D. et al. (2020) 'Radioluminescent Ionic Liquids: Designer Materials for Detecting and Quantifying Ionizing Radiation', ACS Applied Electronic Materials. American Chemical Society (ACS), 2(8), pp. 2662–2668.

Preparación y estudio de nuevos materiales basados en dispersiones coloidales de nanopartículas magnéticas

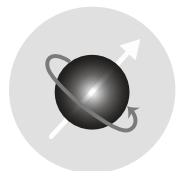
Nuestro grupo se ocupa de la fisicoquímica y la química de superficies de nanomateriales basados en dispersiones coloidales de nanopartículas inorgánicas. En particular, nos enfocamos en sistemas de interés biomédico formados por nanopartículas magnéticas o plasmónicas combinadas con polímeros o SiO₂. Numerosos estudios demostraron que la estabilidad química, las propiedades ópticas y la respuesta magnética de tales sistemas dependen, en gran medida, de la conformación de los ligandos en su superficie y de las interacciones entre las nanopartículas. En particular, la distribución espacial de nanopartículas que resulta de la aplicación de un campo magnético es un factor determinante para aplicaciones biomédicas como hipertermia magnética o transporte de fármacos asistido magnéticamente. Por ejemplo, la formación de arreglos unidimensionales de nanopartículas permite incrementar las tasas de disipación de potencia en ensayos de hipertermia magnética, mientras que el control de la distancia entre partículas en estructuras híbridas permite obtener materiales con una respuesta magnética independiente de su concentración. A pesar de ello, aun no están claros cómo distintos

factores (incluyendo la concentración, composición, tamaño/forma de los nanocristales, la naturaleza y densidad de ligandos superficiales o la intensidad de campo aplicado) gobiernan el autoensamblado de las nanopartículas y la formación de estructuras 1D, 2D o 3D. Esto es particularmente importante en el caso de nanopartículas híbridas magneto-plasmónicas, donde se ha observado que el arreglo espacial de las nanopartículas producto de la interacción con el campo magnético permite controlar simultáneamente las propiedades ópticas y magnéticas. En los últimos años, nos hemos enfocado en comprender los mecanismos de disipación de calor y la estabilidad química de sistemas coloidales basados en nanopartículas magnéticas, la formación de ensamblados formados por nanopartículas y polímeros y los métodos de preparación de nanopartículas híbridas formadas por óxidos de Fe y metales. El grupo se especializa en la síntesis de sistemas coloidales de nanopartículas monodispersas con tamaños y morfologías controladas, las que son estudiadas mediante técnicas avanzadas de microscopía electrónica y dispersión de rayos X, que podrían complementarse muy bien con experimentos

de SANS, técnica que permite evidenciar estructura dentro de estos compuestos complementando la técnica de SAXS. Esta información es de vital importancia para el diseño racional de materiales que, entre otras cosas, aprovechen de manera eficiente la energía de excitación molecular y permitan manejar los estados de agregación del sistema. Dada la posibilidad de realizar experimentos con distintas proporciones de solventes deuterados y con nanopartículas preparadas con ligandos deuterados, el contraste obtenido en los experimentos de SANS permitiría estudiar la conformación de los ligandos sobre la superficie de las mismas. Asimismo, permitirían estudiar los mecanismos de formación de autoensamblados nanopartículas-polímeros, y caracterizar la distribución espacial de nanopartículas en distintos medios y bajo estímulos externos controlados. Sería particularmente interesante la posibilidad de ensayar muestras líquidas aplicando campos magnéticos continuos de hasta 2 T. Además, la técnica de SANS combinada con análisis de la polarización permite distinguir el scattering nuclear del magnético y es ideal para investigar nanoestructuras magnéticas con configuraciones complejas.



Longitudes de onda



Magnetismo



Contraste de elementos livianos

Luo, Z. et al. (2019) 'Multidimensional Characterization of Mixed Ligand Nanoparticles Using Small Angle Neutron Scattering', *Chemistry of Materials*. American Chemical Society (ACS), 31(17), pp. 6750-6758. | Nandakumaran, N. et al. (2021) 'Unravelling Magnetic Nanochain Formation in Dispersion for In Vivo Applications', *Advanced Materials*. Wiley, 33(24), p. 2008683. | Krycka, K. L. et al. (2010) 'Core-Shell Magnetic Morphology of Structurally Uniform Magnetite Nanoparticles', *Physical Review Letters*. American Physical Society (APS), 104(20).

Desarrollo de superficies biomiméticas para regeneración de tejidos

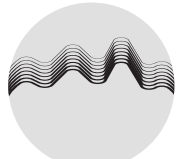
Se estudiará la capacidad de nanocompuestos de colágeno y nanopartículas mesoporosas de sílica colocados sobre films mesoporosos de titanía en implantes destinados a la reparación ósea. Los implantes insertados en un organismo vivo están sujetos a la colonización por microorganismos. Entre las numerosas estrategias para evitar o disminuir la adhesión de microorganismos a los biomateriales o para proporcionarles propiedades antimicrobianas, se incluyen modificaciones en las propiedades fisicoquímicas de su superficie (cambios en la nanotopografía o grupos químicos) y la inmovilización o desarrollo de sistemas de liberación de agentes antimicrobianos. El éxito de las dos primeras estrategias está limitado a los primeros microorganismos que entran en contacto con la superficie del material. El desafío es el desarrollo de sistemas capaces de liberar activamente fármacos durante las primeras horas y hasta varios días post-implantación para permitir la integración del biomaterial y la regeneración del tejido sin sufrir procesos infecciosos. El efecto terapéutico de un fármaco está dado por su concentración en el sitio de acción. La principal ventaja de administrar fármacos *in situ* es evitar efectos tóxicos por sobredosificación. La liberación de fármacos puede ser

modulada controlando el tamaño del poro del material que los contiene. Las estructuras sintéticas de colágeno presentan baja resistencia mecánica; una de las estrategias es la inclusión de nanopartículas en el interior de los hidrogeles. Cuando se trata de regeneración ósea, las nanopartículas de sílica presentan la ventaja de facilitar la mineralización del tejido óseo y, además, es conocida su función de delivery de fármacos antimicrobianos. Uno de los principales objetivos de la línea de trabajo es el desarrollo de un sistema de liberación dual desde los mesoporos del film de titanía y los mesoporos de las nanopartículas de sílica incluidas en el nanocompuesto de colágeno. Para esto, SANS nos permitirá analizar a las nanopartículas incluidas en el nanocompuesto fornado por el hidrogel de colágeno, la estructura del colágeno y la mesoestructura del film de titanía donde se apoya. Una de las ventajas de esta técnica es que la probabilidad de daño al irradiar con un haz de neutrones es prácticamente nula. Otra ventaja es que la muestra no sufre deformaciones por preparación como ocurre en técnicas de microscopía. Al estudiar las nanopartículas buscamos la presencia y estado de la nanopartícula: determinar su incorporación, distribu-

ción, formación de agregados o interacción con la matriz. Además, se busca en estos biomateriales que requieren una vida útil de días o semanas, realizar un seguimiento de la integridad de las nanopartículas. En el estudio del polímero buscamos analizar la estructura en ausencia y en presencia de nanopartículas, los factores de forma y de estructura inducidos por las nanopartículas y la influencia de la liberación de fármacos en la estructura proteica del nanocompuesto. Estudiando el film de titanía mesoporoso queremos averiguar el tamaño de poros en los films de titanía y monitorear el llenado y vaciado de dichos poros en el tiempo. Otra aplicación interesante es el estudio de la interacción del colágeno con el film, y la posibilidad de que esta proteína afecte a los mesoporos. Finalmente, estudiando el material en contacto con células o microorganismos patógenos, podemos determinar la colonización, cercanía a las nanopartículas, cercanía al film mesoporoso de titanía, cambios estructurales en el hidrogel e interacciones con el microorganismo en las fases de pegado, colonización, propagación, al igual que los cambios estructurales derivados del efecto biocida de los fármacos.



Neutralidad
Penetración



Longitudes
de onda



Contraste de
elementos vivos

Alvarez, G. S. et al. (2014) 'Antibiotic-loaded silica nanoparticle/collagen composite hydrogels with prolonged antimicrobial activity for wound infection prevention', *Journal of Materials Chemistry B*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2(29), p.4660. | Murugan, B. et al. (2020) 'Role of mesoporous silica nanoparticles for the drug delivery applications', *Materials Research Express*. IOP Publishing, 7(10), p. 102002. | Andersson, M. et al. (2016) 'Antimicrobial performance of mesoporous titania thin films: role of pore size, hydrophobicity, and antibiotic release', *International Journal of Nanomedicine*. Informa UK Limited, p. 977.

DESARROLLOS

Técnicas de aprendizaje automático aplicadas a la interpretación de experimentos de SANS

La comprensión del fenómeno de dispersión a bajo ángulo de neutrones ha consolidado a esta técnica como la estándar para determinar las propiedades estructurales de escala nano y micrométrica. En esta línea de trabajo nos centramos en la asistencia y optimización de experimentos de SANS mediante algoritmos de inteligencia artificial (AI). El procesamiento de la información medida en un experimento de SANS depende de un correcto modelado teórico del factor de estructura del sistema en estudio. Entre los modelos más utilizados se encuentran los de esferas uniformes rígidas, cilindros, elipsoides, cascarones esféricos, etc. El modelo suele ser evaluado mediante parámetros estadísticos de bondad de ajuste, pero la selección del modelo depende fuertemente del conocimiento y la experiencia del usuario. Nuestro objetivo consiste en entrenar algoritmos de aprendizaje automático, en particular redes neuronales convolucionales, para generar un clasificador de imágenes provenientes de experimentos SANS que permita asistir al usuario del LAHN a la hora de plantear un modelo de estructura. También estamos investigando en utilizar métodos estadísticos cono-

cidos, como la estimación de densidad de kernel (KDE), para optimizar la recolección de datos en un experimento de SANS. Esto permite acelerar los tiempos de los experimentos de neutrones, lo que suele ser un limitante a la cantidad de experimentos que se llevan a cabo en una línea experimental. Los algoritmos de aprendizaje automático que se pretenden utilizar deben ser entrenados con un conjunto de datos fehaciente al problema que intentan abordar. Se propone generar una base de datos de los experimentos llevados a cabo en los instrumentos de SANS del LAHN para entrenar redes neuronales y poder brindar una herramienta de asistencia a los usuarios.

Song, G. et al. (2020) Deep Learning Methods On Neutron Scattering Data, EPJ Web of Conferences. Eds. A. Lyoussi et al. EDP Sciences, 225, p. 01004. | Doucet, M. et al. (2020) 'Machine learning for neutron scattering at ORN, Machine Learning: Science and Technology. IOP Publishing, 2(2), p. 023001. | Chang, M.-C. et al. (2020) Deep learning-based super-resolution for small-angle neutron scattering data: attempt to accelerate experimental workflow', MRS Communications. Springer Science and Business Media LLC, 10(1), pp. 11–17.

Estudios estructurales en polímeros de polietilenimina

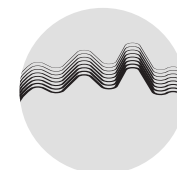
SALUD Y
BIOCIENCIAS

MEDIOAMBIENTE

Los polímeros catiónicos se unen al ADN a través de interacciones electrostáticas y son los vehículos no virales de transporte y liberación de genes más ampliamente utilizados. Muchos factores afectan la eficiencia de transfección de estos polímeros, como el peso molecular, la carga superficial, la densidad de carga, la hidrofiliidad y su estructura química. Por lo tanto, es necesario optimizar su uso y desarrollar nuevos agentes de transfección para lograr una alta eficiencia en dicho proceso. En esta área, nuestro grupo de investigación ha desarrollado una formulación comercial denominada PolyAr87 que se basa en polímeros sintéticos de polietilenimina lineales con un peso molecular promedio de 87 KDa para llevar a cabo procesos de transfección celular transiente a distintos grupos de investigación y al sector privado. En particular, el diseño de mejores sistemas de transfección tiene importancia en nuestro país para optimizar dichos procesos en líneas celulares bovinas. En este aspecto los fibroblastos fetales bovinos son los más utilizados para iniciar el desarrollo de vacas transgénicas para la producción de leches maternizadas que contengan lisozima y lactoferrina humanas entre otras aplicaciones. Los resultados muestran que el polímero de

PEI lineal de 87 KDa sintetizado por nuestro grupo superó el rendimiento de transfección en un 10-20% en comparación con los polímeros comerciales junto a una significativa menor citotoxicidad sobre las líneas celulares ensayadas de fibroblastos fetales bovinos. En este contexto, nos abocamos a estudiar aspectos estructurales en diversas formas químicas de PEI que hasta el momento no habían sido analizadas en el estado sólido. La importancia de estudiar las formas sólidas radica en que los polímeros de PEI bajo su forma química de clorhidratos (PEI.HCl), como otros reactivos de transfección, pueden ser conservados en su forma liofilizada por extensos períodos de tiempo sin pérdida de su actividad y reconstituirse de una manera rápida antes de su uso. Además, permite obtener valiosa información relacionada con la arquitectura polimérica que adoptan las distintas cadenas de PEI en el arreglo cristalino y como es posible modular la arquitectura polimérica para el desarrollo de nanomateriales e hidrogeles con aplicaciones en catálisis medioambiental y sensado de proteínas. Para ello, se llevaron a cabo estudios de resonancia magnética nuclear en estado sólido en complementación con técnicas de difracción de

rayos X y SAXS (LNLS, Brasil), que demuestran que el agua posee un rol estructural importante. A partir de los datos de SAXS se encontró que los polímeros de PEI.HCl, con diferentes pesos moleculares promedio, presentaron una estructuración de tipo fractal de superficie. Los datos también muestran la hidratación de la estructura del PEI, el cual forma estructuras ordenadas a través de la coordinación con moléculas de agua entre 0.5 y 1.5 moléculas de agua por celda unidad. Estos resultados permitieron inferir que los polímeros de PEI bajo su forma química de clorhidrato el agua juega un rol estructural importante al igual que en el caso de los polímeros de PEIbase-libre. La técnica de SANS permitirá un abordaje en la escala nanométrica para comprender procesos de cristalinidad y desorden en diversos polímeros sintéticos y nanocompuestos a base de cobre y oro para potenciar sus aplicaciones concretas en sistemas de transfección, transporte de fármacos y remediación ambiental. Además, permitirá estudiar geles de PEI y su respuesta al pH, temperatura y salinidad lo cual permitirá evaluar de una manera certera el impacto de modificaciones químicas sobre la respuesta de estos materiales a diversos estímulos.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Lázaro-Martínez, J. M. et al. (2015) 'Solid-state Studies of the Crystalline/Amorphous Character in Linear Poly(ethyleneimine hydrochloride) (PEI.HCl) Polymers and Their Copper Complexes', *Macromolecules*, American Chemical Society (ACS), 48(4), pp. 1115–1125. | Forcato, D. O. et al. (2017) 'Transfection of bovine fetal fibroblast with polyethyleneimine (PEI) nanoparticles: effect of particle size and presence of fetal bovine serum on transgene delivery and cytotoxicity', *Cytotechnology*, Springer Science and Business Media LLC, 69(4), pp. 655–665. | Lázaro-Martínez, J. M. et al. (2019) 'Linear polyethyleneimine-decorated gold nanoparticles: One-step electrodeposition and studies of interaction with viral and animal proteins', *Electrochimica Acta*, Elsevier BV, 301, pp. 126–135.

MATERIALES

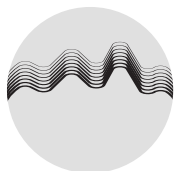
MEDIOAMBIENTE

Estudio de nanogranos ensamblados formando partículas huecas

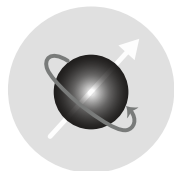
Nuestro grupo de trabajo viene estudiando compuestos con estructura perovskita en diferentes morfologías, las cuales definen sus propiedades físico-químicas. Un ejemplo de esto es el caso del compuesto $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_2$ (LCMO), el cual ha sido investigado en forma de nanopartículas, nanotubos, nanohilos y microesferas huecas (HMS). Se ha encontrado que las propiedades magnéticas de las muestras están fuertemente correlacionadas con su morfología, tamaño y método de síntesis. Las muestras policristalinas de LCMO ferromagnéticas presentan una gran magnetorresistencia de campo bajo (LFMR), debido a la existencia de bordes de grano. Este efecto se potencia en muestras nanocristalinas. En particular, debido a su forma, las microesferas huecas presentan ventajas en aplicaciones donde es necesaria una gran área reactiva. La técnica de spray pirólisis es un método versátil para crecer partículas esféricas huecas de óxidos en la microescala. Además, éste es uno de los métodos más apropiados para fabricar diferentes tipos de óxidos nanogranulares, que son sistemas ideales para estudiar la física de las interfases. Este método es rápido y económico en comparación con otras técnicas de deposición, y ha demostrado

que permite la fabricación de muestras de alta calidad. Por esta técnica en el laboratorio hemos obtenido compuestos ferroeléctricos (BiFeO_3), superconductores ($\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4.8}$) y materiales para sensores de gases ($\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ CTO) todos con altísima calidad. La técnica de SANS es una herramienta interesante ya que no requiere muestras cristalinas. Esto es importante para analizar las interfases amorfas entre granos cristalinos. En particular SANS aplicando un campo magnético externo es una técnica poderosa para estudiar la separación de fases en el rango de 1 a 50 nm entre dominios ferromagnéticos, antiferromagnéticos y no ordenado magnéticamente debido al gran contraste magnético entre ellos. Esta técnica se utilizó en varios sistemas de manganitas. Por ejemplo, en el caso de las HMS de LCMO, la fase ferromagnética es el núcleo del grano y la fase no magnética es la cáscara amorfa. Esta capa es el origen de la barrera del túnel determinada por el análisis de las curvas I-V de HMS aislado. El tamaño de la capa amorfa concuerda bien con nuestras mediciones realizadas por TEM y la susceptibilidad en nanotubos de este compuesto. A partir de medidas SANS en este tipo de materiales, esperamos corroborar el

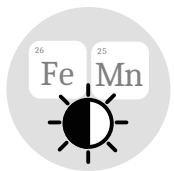
modelo geométrico propuesto para describir las mediciones de transporte. Asimismo, esperamos determinar si la mejora del comportamiento magnético se debe al incremento del núcleo cristalino (cristalización de la capa amorfa) o al incremento de la calidad cristalina del núcleo (sin perder la capa amorfa). En el caso de los sistemas para la detección de gases (CTO) esperamos utilizar SANS para analizar las fases magnéticas entre la cáscara externa y el centro de la misma. En particular en este compuesto hemos encontrado, para muestras fabricadas por Sol-Gel, que además de iones Cr(III), magnético, los iones Ti dentro del CTO se encuentran en estado IV (no magnético) en la parte externa y en la interna se hallan en estado III y IV.



Longitudes de onda



Magnetismo



Contraste de elementos vecinos

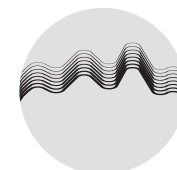
Saletá, M. E. et al. (2011) 'Room-temperature characteristics of a single hollow $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_2$ microparticle', *Journal of Physics: Condensed Matter*. IOP Publishing, 23(27), p. 275301. | Saurel, D. et al. (2006) 'Magnetic field dependence of the magnetic phase separation in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ manganites studied by small angle neutron scattering', *Physical Review B*. American Physical Society (APS), 73(9). | Mühlbauer, S. et al. (2019) 'Magnetic small-angle neutron scattering', *Reviews of Modern Physics*. American Physical Society (APS), 91(1).

Desarrollo de medicamentos de base nanotecnológica para enfermedades de alto impacto social

Nuestro equipo diseña y estudia plataformas nanotecnológicas para la vehiculización de fármacos basadas en micelas poliméricas con el objetivo de desarrollar formulaciones más eficaces frente a las formulaciones comerciales que actualmente se utilizan para el tratamiento contra el cáncer y enfermedades infecciosas de alto impacto social como la tuberculosis (TB) y el VIH/SIDA. Sus integrantes tienen experiencia en la síntesis y caracterización de biomateriales, que son utilizados en el desarrollo de los vehículos nanotecnológicos, en el trabajo *in vitro* en líneas celulares, y en el análisis farmacocinético en animales de experimentación. En el caso de cáncer diseñamos y desarrollamos formulaciones para vehicular fármacos anticancerígenos (como paclitaxel y doxorubicina) con el objetivo de obtener un perfil de liberación del fármaco funcional a la patología, una mejora en la penetración celular (mejor citotoxicidad *in vitro*) y un direccionamiento activo al sitio tumoral. Para TB, desarrollamos diferentes estrategias nanotecnológicas para la encapsulación de fármacos antiTBs como la rifampicina con el objetivo de desarrollar formulaciones pediátricas líquidas, desarrollando además

sistemas que pueden hacer *targeting* activo en macrófagos alveolares (reservorios del *Mycobacterium*) y que puedan ser administradas por la vía inhalatoria. Por último, en HIV/SIDA, al igual que en TB, estamos abocados al desarrollo de formulaciones pediátricas de fármacos antirretrovirales (efavirenz y tenofovir), y también sistemas que pueden combinar dos o más fármacos para lograr una combinación en dosis fijas y mejorar de esta manera la adherencia terapéutica. Además, nuestro laboratorio se caracteriza por utilizar excipientes farmacéuticos ya aprobados por entes regulatorios internacionales como la FDA, lo que facilitaría la evaluación de los protocolos pertinentes para llevar a cabo ensayos clínicos y acelerar el proceso de aprobación de las formulaciones por parte de la ANMAT. La técnica de SANS aportaría información para caracterizar el sistema de trabajo, nos permitiría examinar la estructura de los agregados micelares en la escala de los nanómetros y analizar de esta manera la forma y el tamaño de estas nanoestructuras. Las muestras que solemos desarrollar son micelas poliméricas las cuales pueden estar cargadas con fármacos hidrofóbicos y

en algunos casos sustancias hidrofílicas. En el caso de las moléculas hidrofóbicas estas se supone se alojarían en la parte hidrofóbica de la micela, y las moléculas hidrofílicas deberían ordenarse en la corona hidrofílica de la micela. Esta técnica neutrónica nos permitiría no solamente determinar los parámetros anteriormente mencionados sino que también mediante un cambio en la relación $D_2O:H_2O$ poder determinar el radio del núcleo y el radio de la esfera. Estos parámetros determinados en el sistema cargado y sin cargar nos podría brindar información de donde se estaría alojando el ingrediente farmacológicamente activo y de esta manera poder relacionar con el comportamiento de estos sistemas no solo *in vitro*, si no también *in vivo*.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Riedel, J. et al. (2021) 'Paclitaxel and curcumin co-loaded mixed micelles: Improving *in vitro* efficacy and reducing toxicity against Abraxane', *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. Elsevier BV, 62, p. 102343. | Grotz, E. et al. (2019) 'Pulmonary delivery of rifampicin-loaded soluplus micelles against *Mycobacterium tuberculosis*', *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. Elsevier BV, 53, p. 101170. | Moretton, M. A. et al. (2014) 'Novel nelfinavir mesylate loaded d- α -tocopheryl polyethylene glycol 1000 succinate micelles for enhanced pediatric anti HIV therapy: *In vitro* characterization and *in vivo* evaluation', *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. Elsevier BV, 123, pp. 302-310.

SALUD Y
BIOCIENCIAS

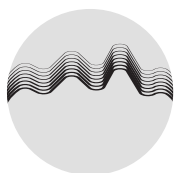
MATERIALES

Estudio de nanopartículas bimagnéticas tipo carozo/cáscara para aplicaciones biomédicas

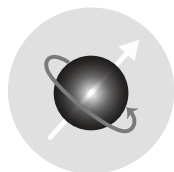
En los últimos años se han desarrollados nuevos métodos de síntesis que han permitido la fabricación de sistemas complejos de nanopartículas magnéticas (NPs) con estructura tipo carozo/cáscara (core/shell). Esta arquitectura combina materiales con diferentes composiciones y propiedades, permitiendo sintonizar propiedades físico-químicas específicas, brindando así nuevas perspectivas para sus potenciales aplicaciones. Sin embargo, la complejidad que presentan estos sistemas también requiere de un estudio exhaustivo de la estequiometría, morfología y cristalinidad de cada una de sus componentes, así como del rol que desempeñan los efectos de superficie y el acoplamiento magnético en las interfases. En este contexto hemos fabricado por ruta química sistemas tipo core/shell basados en la combinación de ferritas mixtas, tales como $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, obteniendo un control de la anisotropía y magnetización del sistema a través de variaciones controladas de tamaños y de las sustituciones iónicas. Estos sistemas tienen potencial para ser utilizados en aplicaciones biomédicas, como la hipertermia de fluido magnético (MFH), que consiste en calentar un tejido o células por las

pérdidas magnéticas de NPs en un campo magnético alterno, siendo una promisoría técnica para tratamientos oncológicos. Sin embargo, uno de los factores que más influencia tiene en el desempeño en MFH es el grado de aglomeración de las partículas en el medio intracelular, ya que cambia drásticamente la relajación magnética del sistema. Con el objetivo de investigar la configuración magnética local de cada componente de las NPs, así como sus efectos de agregación, en este trabajo se propone un estudio por dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS). Complementada con caracterizaciones tradicionales como difracción de rayos X y microscopía electrónica, así como con difracción de neutrones, la técnica de SANS brindaría una comprensión y predicción precisas de los mecanismos de relajación magnéticos involucrados en los procesos de MFH. Esto aportaría información fundamental para elegir las condiciones apropiadas en el proceso de síntesis de NPs y elegir composiciones y tamaños que optimicen los mecanismos de absorción de potencia del campo magnético y su capacidad de calentamiento. En comparación con la dispersión de rayos X, la cual puede inducir daños, degradación o

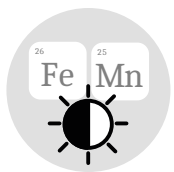
cambios químicos en biomateriales, la técnica SANS es un método no destructivo capaz de proporcionar información estructural y magnética estadísticamente representativa de una muestra en una amplia gama de condiciones de los sistemas investigados. NPs con arquitectura core/shell con composición $\text{M}_y^1\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4/\text{M}_x^2\text{M}_{1-x}^3\text{Fe}_2\text{O}_4$ (donde M^1 , M^2 y M^3 son distintos iones metálicos 3d) son sistemas ideales para su uso en MFH que podrían ser estudiados con SANS, realizando medidas en función de la temperatura, viscosidad del medio y concentración de las NPs para estudiar la aglomeración, así como estudios con haz polarizado en estos sistemas autensamblados.



Longitudes de onda



Magnetismo



Contraste de elementos vecinos

Fabris, F. et al. (2019) 'Controlling the dominant magnetic relaxation mechanisms for magnetic hyperthermia in bimagnetic core/shell nanoparticles', *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry (RSC), 11(7), pp. 3164–3172. | Oberdick, S. D. et al. (2018) 'Spin canting across core/shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles', *Scientific Reports*. Springer Science and Business Media LLC, 8(1). | Lombardo, D., Calandra, P. & Kiselev, M. A. (2020) 'Structural Characterization of Biomaterials by Means of Small Angle X-rays and Neutron Scattering (SAXS and SANS), and Light Scattering Experiments', *Molecules*. MDPI AG, 25(23), p. 5624.

Caracterización de nanopartículas metálicas multifuncionales

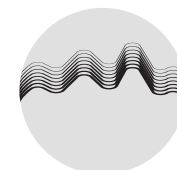
MATERIALES

 SALUD Y
BIOCIENCIAS

Entre los nanomateriales que se sintetizan en nuestro Grupo de Química de Nanomateriales se encuentran las nanopartículas metálicas. En particular, una de las líneas de trabajo está enfocada en el diseño, la síntesis y la caracterización de nanopartículas de metales nobles (Au y Ag). Éstas presentan gran área específica y propiedades ópticas diferenciales, que hacen posible su uso para la construcción de sensores ópticos, sensores electroquímicos y catalizadores. La preparación de estas nanopartículas se realiza tanto en solución (acuosa u orgánica) como dentro de geles basados en hidróxidos. En ambos casos, las partículas deben ser estabilizadas durante la síntesis para mantener su estabilidad coloidal. Esto puede hacerse a través de la incorporación de iones, moléculas orgánicas pequeñas, polímeros y/o macromoléculas mediante interacción electrostática o uniones covalentes. A su vez, estas funciones pueden ser reemplazadas después de la síntesis, mediante reacciones que ocurren en superficie. Esta versatilidad en la química superficial de las nanopartículas metálicas hace posible expandir sus aplicaciones. Para conocer las propiedades de los materiales así obtenidos, es necesaria la utiliza-

ción de diversas técnicas de caracterización complementarias entre sí. En forma rutinaria, en el grupo se utilizan espectroscopias (UV-vis, Raman e IR), microscopias electrónicas y técnicas de dispersión. En particular, se ha utilizado la técnica de SAXS para estudiar la formación de las nanopartículas tanto *in situ* como *ex situ*, lo que permite comprender la cinética de la reacción, así como comprender cuáles son las variables que determinan la forma y el tamaño de las partículas obtenidas. La técnica de SANS brinda información complementaria a la que se ha obtenido previamente a partir de técnicas basadas en rayos X. En particular, consideramos que puede aportar información sobre la distribución espacial de las especies orgánicas que se encuentren sobre la superficie de las nanopartículas tanto durante como después de la síntesis. Esto incluye tanto la morfología como el espesor de esta capa orgánica, que no es fácilmente caracterizable mediante otras técnicas. Además, en algunos casos particulares en los que se espera que la distribución de estas moléculas no sea isotrópica, las técnicas neutrónicas permitirían conocer las características de esta dis-

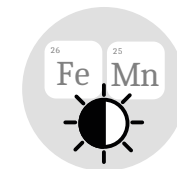
tribución. En ambos casos, se espera poder encontrar relaciones claras entre las condiciones que se hayan utilizado para sintetizar y funcionalizar las partículas y la estructura final obtenida. Eventualmente, también sería de interés realizar estudios de SAXS y SANS simultáneos para comprender más cabalmente el proceso de formación y las características finales de los nanomateriales.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos



Contraste de elementos vecinos

Oestreicher, V. et al. (2020a) 'Mild Homogeneous Synthesis of Gold Nanoparticles through the Epoxide Route: Kinetics, Mechanisms, and Related One-Pot Composites', *Chemistry* \textendash A European Journal. Wiley, 26(14), pp. 3157–3165. | Angelomé, P. C. et al. (2012) 'Seedless Synthesis of Single Crystalline Au Nanoparticles with Unusual Shapes and Tunable LSPR in the near-IR', *Chemistry of Materials*. American Chemical Society (ACS), 24(7), pp. 1393–1399. | Gómez-Graña, S. et al. (2011) 'Surfactant (Bi)Layers on Gold Nanorods', *Langmuir*. American Chemical Society (ACS), 28(2), pp. 1453–1459.

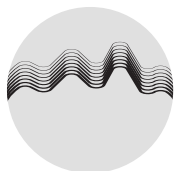
MEDIOAMBIENTE

Estudio del efecto de metales en algas unicelulares

Los cultivos de algas unicelulares tienen múltiples aplicaciones biotecnológicas. Se utilizan para generar productos tales como carotenoides, vitaminas o ácidos grasos insaturados. Además, las algas son utilizadas para sanear efluentes domésticos e industriales. El uso de algas unicelulares para remover metales de efluentes ofrece una alternativa práctica, económica, y amigable con el ambiente. Una de las ventajas que brindan es la posibilidad de remediar efluentes con una baja concentración de metales (<100 mg/L) en los cuales los métodos tradicionales se tornan ineficientes. Las algas unicelulares comprenden un amplio grupo de microorganismos fotosintéticos que se encuentran en ambientes de agua dulce y salada. Son un grupo polifilético, lo que hace que exista una gran variedad de algas con características fisiológicas diversas. Se ha reportado que las algas nativas de ambientes contaminados han evolucionado con un cierto grado de resistencia a la toxicidad del metal. Además, la capacidad para lidiar con los metales en diferentes especies de algas puede ser altamente cepa-específica. En nuestro grupo de trabajo abordamos la biorremediación de metales por cultivos de algas desde dos estrategias. Por un lado, generando

en el laboratorio cepas resistentes al metal y por otro lado aislando algas unicelulares desde ambientes contaminados. En tal sentido, contamos con una cepa de *Scenedesmus dimorphus* resistente a Cr(VI) que logra evitar el estrés oxidativo, que genera el Cr, mediante el aumento de pigmentos accesorios y la exclusión del metal. Además contamos con numerosas cepas nativas con una gran capacidad de remoción de metal mediada por la adsorción a los grupos funcionales de la pared celular. Uno de nuestros objetivos es poder dilucidar los mecanismos de remoción de metal en las distintas especies de algas. Asimismo estamos interesados en determinar los efectos que producen los metales tanto en el cloroplasto como en la acumulación de diferentes macromoléculas. En este proyecto lo que proponemos es estudiar las modificaciones que generan los metales tanto en la pared como en el interior celular. Se ha descrito que mediante la técnica de SANS se pueden determinar cambios estructurales y dinámicos en organismos vivos tales como algas. Particularmente, con esta técnica se han podido determinar cambios en la ultraestructura de los tilacoides que son las membranas de los cloroplastos en donde se produce la fotosíntesis. La cepa de alga resis-

tente al Cr(VI) presenta cambios en la composición de pigmentos y en la conformación cloroplástica detectados mediante microscopía de campo claro. Poder determinar de manera más precisa y comparar estructuras de la cepa control y la cepa resistente va a permitir comprender más a fondo el mecanismo de resistencia desarrollado por esta alga. Asimismo, debido al contraste de dispersión entre biomoléculas como proteínas, lípidos, y ácidos nucleicos entre otros, se puede estudiar las estructuras de componentes individuales en sistemas biológicos complejos. Mediante FT-IR hemos observado cambios en la estructura y en la composición de la pared celular, pero no distinguimos si solo aumentan las macromoléculas, o si además hay un cambio en la composición o conformación tridimensional de los mismos, lo cual es de fundamental importancia para entender los mecanismos de remoción de metal y predecir así las afinidades entre las distintas especies de algas y los diferentes metales. Determinar estos cambios es de gran importancia para profundizar nuestro conocimiento sobre la fisiología celular que permitirán luego optimizar los procesos de biorremediación.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Toranzo, R. et al. (2020) 'Natural and acquired mechanisms of tolerance to chromium in a *Scenedesmus dimorphus* strain', *Algal Research*. Elsevier BV, 52, p. 102100. | Ünneþ, R. et al. (2020) 'Thylakoid membrane reorganizations revealed by small-angle neutron scattering of *Monstera deliciosa* leaves associated with non-photochemical quenching', *Open Biology*. The Royal Society, 10(9), p. 200144. | Qian, S., Sharma, V. K. & Clifton, L. A. (2020) 'Understanding the Structure and Dynamics of Complex Biomembrane Interactions by Neutron Scattering Techniques', *Langmuir*. American Chemical Society (ACS), 36(50), pp. 15189–15211.

Estudio de nanomateriales compuestos

MATERIALES

ENERGÍA

Nuestro grupo de trabajo se dedica al diseño, simulación, preparación y caracterización de materiales cerámicos y vítreos con propiedades específicas (eléctricas, ópticas, ferro y piezo eléctricas, fotovoltaicas, fotocatalíticas, biosidas, anticorrosivas, etc.) en forma de películas delgadas, membranas autoportadas, polvos, bulk, nanopartículas (semiconductoras, metálicas, cerámicas etc), como así también en materiales compuestos nanoestructurados. El proyecto que estamos desarrollando aborda los siguientes tópicos:

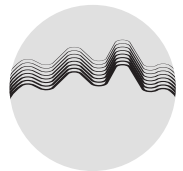
a) Nanopartículas embebidas en matrices cerámicas y vítreas: Desarrollo de sistemas compuestos basados en nanopartículas (metálicas y semiconductoras) embebidas en matrices (dieléctricas y ferroeléctricas) para ser utilizados como materiales fotocatalíticos, biocidas y fotovoltaicos.

b) Piezoeléctricos libres de plomo: Los piezocerámicos de uso comercial están basados en Zirconato Titanato de Plomo (PZT) y por lo tanto encuentran serios inconvenientes desde el punto de vista ecológico debido a los altos niveles de toxicidad del plomo. La legislación vigente demanda el desarrollo de piezoeléctricos libres de plomo

como alternativas al PZT. El objetivo del proyecto es desarrollar piezocerámicos libres de plomo de última generación basados en BaTiO_3 , con porosidad controlada, para aplicaciones en actuadores y transductores electroacústicos. Se desarrollarán además materiales compuestos de partículas piezocerámicas dispersas matrices poliméricas para dispositivos flexibles.

La utilización de técnicas neutrónicas para la caracterización de los materiales que desarrollamos en nuestro laboratorio nos brindará un entendimiento mucho más preciso y detallado de sus estructuras en la nanoescala. Por ejemplo, para nanopartículas de Ag, Cu, Au, mixtas, y de sus correspondientes óxidos, BaTiO_3 , TiO_2 , estabilizadas superficialmente por aminosilanos, podríamos determinar distribución de tamaños de nanopartículas, formación de interfases a través del estudio de grupos aminos ligados a la superficie y la forma de su interacción con las nanopartículas como así también con el entorno o solvente. En otros sistemas, como films densos y porosos de SiO_2 , TiO_2 y PZT obtenidos por sol-gel dopados con nanopartículas metálicas y

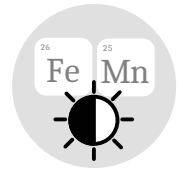
semiconductoras, los estudios de SANS nos permitirían avanzar en el entendimiento de la integración de las nanopartículas en la película delgada, y sobre todo avanzar en el análisis de la estabilidad de las mismas. La deposición de los films sobre sustratos de cuarzo o eventualmente silicio, permitiría una detección sencilla de esos grupos por la capacidad moderadora de los H en los grupos aminos funcionales, y la baja interacción del sustrato con los neutrones. Además, podríamos avanzar en la caracterización nanoestructural de orden local para análisis de amorficidad en algunas de las composiciones de films que estudiamos, y ver si estas son alteradas por la inclusión de nanopartículas. En el caso de los piezocerámicos de BCZT en forma de películas delgadas y pastillas, los estudios de SANS nos permitirán caracterizar sistemas con nanoporosidad controlada. Estudiaremos también compuestos híbridos (orgánico-inorgánico) de BCZT con PVDF (polímero flexible que presenta piezoelectricidad).



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos



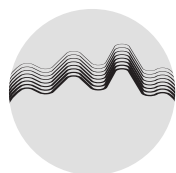
Contraste de elementos vecinos

Porta, E. et al. (2019) 'Stable Colloidal Copper Nanoparticles Functionalized with Siloxane Groups and Their Microbicidal Activity', *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. Springer Science and Business Media LLC, 29(3), pp. 964–978. | Roldán, M. V. et al. (2015) 'Enhanced photocatalytic activity of mesoporous $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sol-gel coatings doped with Ag nanoparticles', *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Springer Science and Business Media LLC, 76(1), pp. 180–194. | Loreto, A. D. et al. (2016) 'Improvement in the sintering process of $\text{Ba}_0.85\text{Ca}_0.15\text{Zr}_0.1\text{Ti}_0.9\text{O}_3$ ceramics by the replacement of Zr by Hf', *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. Springer Science and Business Media LLC, 28(1), pp. 588–594.

ENERGÍA

MATERIALES

Estudios estructurales en materia blanda



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Este caso de investigación comprende el estudio de distintos tipos de materia blanda, que incluyen electrolitos con muy poca cantidad de agua (electrolitos Water-in-Salt, o WiS), cristales líquidos, surfactantes y sistemas poliméricos. En todos ellos la caracterización de estructuras nano o mesoscópicas es de gran interés en relación a sus posibles aplicaciones. Algunos electrolitos WiS de base litio ya han sido estudiados por el equipo de CNEA usando SANS en las facilidades HZB (Alemania) e ISIS (Inglaterra) para relacionar su nanoestructura con las propiedades de transporte, en busca de optimizar estos electrolitos para su uso en baterías avanzadas de litio. En este trabajo se ha concluido que el tamaño del anión de la sal de litio cumple un rol importante en la formación de una estructura percolada de agua dentro de una matriz de aniones, por donde se produce un transporte preferencial de iones litio. La continuación de estos estudios permitirá optimizar la formulación de estos electrolitos para su uso en baterías y supercapacitores. El grupo de INQUIMAE, en colaboración con la Universidad de Nebraska, estudia el autoensamblado de péptido-anfifilos (PAs). Los PAs poseen actividad

antimicrobiana intrínseca y es de interés encapsular moléculas antibióticas tradicionales en las micelas autoensambladas de Pas con el fin de potenciar su acción bactericida. Para esta aplicación es muy relevante entender como la inclusión de la molécula huésped modifica la estructura de las micelas autoensambladas (morfología cilíndrica vs esférica, dimensiones, estructura interna, etc.). El grupo de Chile estudia reacciones de polimerización mediadas por campo eléctrico y el objetivo es determinar si el crecimiento de las cadenas poliméricas es homeótrofo u homogéneo cuando el polímero se deposita sobre un sustrato de vidrio. La técnica SANS es particularmente apropiada para material conteniendo litio. En este caso el uso de D_2O como solvente es crucial para evitar la alta dispersión incoherente proveniente del H presente en H_2O y para maximizar el contraste. SANS es particularmente útil para caracterizar "grafted polymers" por su sensibilidad isotópica, especialmente entre H y D. La sustitución H/D puede utilizarse para marcar selectivamente la molécula de surfactante de modo de poder investigar la distribución estructural dentro micelas usando surfactantes total-

mente protonados, deuterados en el grupo polar o deuterados en la cadena en D_2O y surfactantes totalmente deuterados en H_2O . En el caso de usar las micelas para solubilizar moléculas huésped, se podrían emplear moléculas huésped deuteradas para estudiar su distribución dentro en las micelas. Con un adecuado entorno de muestra, SANS permitiría estudiar la cinética de electropolimerización o de cambios estructurales en las micelas frente a cambios de pH o de temperatura, que son de sumo interés para el suministro controlado de drogas.

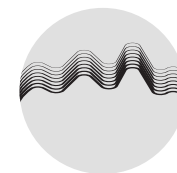
Horwitz, G. et al. (2021b) 'The Nanostructure of Water-in-Salt Electrolytes Revisited: Effect of the Anion Size', ACS Nano. American Chemical Society (ACS), 15(7), pp. 11564–11572. | Zaldivar, G. et al. (2019) 'Self-Assembled Nanostructures of Peptide Amphiphiles: Charge Regulation by Size Regulation', The Journal of Physical Chemistry C. American Chemical Society (ACS), 123(28), pp. 17606–17615. | Martínez-Miranda, L. J. et al. (2017) 'Incommensurate structures investigated by X-ray studies of electropolymerised methacrylic monomer with TiO_2 nanoparticles', Liquid Crystals. Informa UK Limited, 44(10), pp. 1549–1558.

Análisis conformacional de los complejos entre proteínas de membrana y detergentes

El detergente dodecilsulfato de sodio (SDS) es ampliamente utilizado como desnaturante de proteínas. En particular constituye la herramienta principal para investigar la estabilidad en proteínas de membrana con estructura transmembrana del tipo α helicoidal. Sin embargo, el mecanismo por el cual este detergente lleva a cabo el efecto desnaturante aún no ha sido completamente dilucidado. La estructura de los complejos proteína-SDS fue descrita históricamente como la de un elipsoide de revolución del tipo "varilla". Con el advenimiento de técnicas de SAXS se han mejorado los modelos para estos complejos que suelen representarse mediante dos estructuras alternativas: el denominado modelo de micelas decoradas, donde la proteína envuelve las micelas de detergente, y el modelo de collar de perlas, donde las micelas interactúan con ciertas partes de la cadena polipeptídica que las atraviesa. No obstante, son pocos los complejos estudiados hasta el presente de modo que todavía no es posible tener una imagen general de la conformación del estado desnaturado inducido por SDS en proteínas y aún menos en proteínas integrales de membrana.

Nuestro equipo ha estudiado la desnaturación de una ATPasa hipertermófila transportadora de Cu(I) de *Archaeoglobus fulgidus* inducida por SDS mediante técnicas de fluorescencia y dicroísmo circular junto con un análisis termodinámico y el modelado matemático del proceso. Con esta información hemos propuesto un mecanismo para el plegado de esta proteína hasta recuperar su estructura nativa y actividad catalítica. Para complementar este estudio se propone analizar la estructura de los complejos entre esta proteína y el detergente SDS a lo largo del proceso de desnaturación, complementando los estudios realizados con técnicas de calorimetría de titulación isotérmica, dinámica molecular, SAXS y SANS. La combinación de estudios de SANS y SAXS nos permitirá obtener información estructural complementaria para analizar los complejos proteína-SDS. Para esto trabajaremos tanto con la proteína completa como con los dominios funcionales solubles aislados. Se utilizará la información obtenida de calorimetría de titulación isotérmica para determinar las relaciones estequiométricas necesarias para alcanzar cada uno de los intermediarios del proceso de desnaturación.

La complementación con simulaciones de dinámica molecular permitirá alcanzar un mayor detalle molecular de las estructuras compatibles con los perfiles de SAXS/SANS. La ventaja del contraste que tiene la técnica de SANS utilizando D_2O es crítica para aislar la señal proveniente de la proteína y la correspondiente al detergente, obteniendo así una mejor descripción estructural al integrar la información separada de cada componente de los complejos formados.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

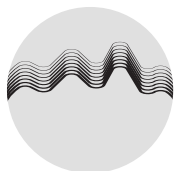
ENERGÍA

Nanopartículas núcleo-cáscara para aplicación en fotocatalisis

El constante desarrollo de vías de síntesis de nanopartículas y materiales nano-estructurados favoreció la optimización de diversos procesos industriales. El incremento de la relación área/volumen combinado con la construcción racional de los bloques elementales que constituyen un producto final se ha podido mejorar con creces la eficiencia de electrodos, sensores, catalizadores, celdas de combustible, etc. Sin embargo, aún hay muchos interrogantes desde la ciencia básica y aplicada por develar en el área. Las nanopartículas núcleo-cáscara (core-shell) son sistemas bifásicos constituidos por dos materiales diferentes. Los mismos permiten sintonizar o incrementar las zonas activas de la partícula, ya sea cambiando propiedades eléctricas, ópticas, electroquímicas o bien para reducir el coste de producción (por ejemplo núcleos inertes pero de bajo coste recubiertos de un metal noble catalizador como Pt). El estudio en orden en la nano-meso escala es fundamental para correlacionar estructura con función. El empleo la técnica de SANS es fundamental para caracterizar dichos sistemas. La posibilidad de variar el contraste al cambiar la relación H/D en el solvente de la fase

continua permitiría desacoplar las contribuciones dadas por la cáscara, como por el núcleo. Para ejemplificar, puede mencionarse que se ha estudiado un sistema núcleo@cáscara por SAXS empleando una fuente de rayos X convencional. Al no contar con la posibilidad de variar contraste como puede hacerse por SANS, se decidió medir la partícula cáscara-núcleo y el núcleo por separado. Al suspender el núcleo en el solvente las partículas se agregan rápidamente por lo que no se pudo obtener un factor de forma adecuado que represente el sistema. En la presente propuesta se propone estudiar una serie de nanopartículas núcleo@cáscara de diferentes geometrías (esferas, cilindros) basados en núcleos Ag o TiO_2 con cáscaras como tantalatos o niobiatos para emplearlos como potenciales fotocatalizadores aptos para almacenadores solares basados en captura y conversión de CO_2 a alcanos simples. Nuestro grupo cuenta con amplios antecedentes en SAXS actualmente empleando el equipamiento del Laboratorio de Cristalografía Aplicada de la Universidad Nacional de San Martín, y anteriormente el del laboratorio del INIFTA, CONICET-Universidad Nacional de La Plata, y del Instituto de

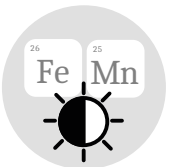
Física de la Universidad de San Pablo (USP), San Pablo, Brasil, y con radiación sincrotrón en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), Campinas, Brasil.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos



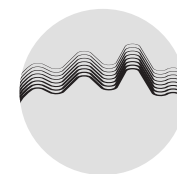
Contraste de elementos vecinos

Oestreicher, V. et al. (2020b) 'Mild Homogeneous Synthesis of Gold Nanoparticles through the Epoxide Route: Kinetics, Mechanisms, and Related One-Pot Composites', *Chemistry A European Journal*, Wiley, 26(14), pp. 3157–3165. | Torasso, N. et al. (2021) 'Enhancing arsenic adsorption via excellent dispersion of iron oxide nanoparticles inside poly(vinyl alcohol) nanofibers', *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier BV, 9(1), p. 104664. | Borovik, P. et al. (2021) 'Amorphous Calcium Phosphates: Solvent-Controlled Growth and Stabilization through the Epoxide Route', *Chemistry A European Journal*, Wiley, 27(39), pp. 10077–10086.

Estudios estructurales de proteínas de membrana

Alrededor del 25% de todos los genomas secuenciados, desde bacterias al humano, codifican para proteínas de membrana. Estas proteínas desempeñan roles esenciales en la fisiología celular, regulando el flujo de los metabolitos entre las células y su entorno o entre los compartimentos subcelulares -canales y transportadores- y la respuesta ante diversos estímulos receptores. Debido a su localización, constituyen potenciales blancos terapéuticos o diagnósticos. En la actualidad las proteínas de membrana constituyen el blanco de cerca del 60% de los fármacos utilizados en humanos. A pesar de su importancia, el estudio de estas proteínas y la posibilidad del diseño de drogas para el tratamiento de diversas patologías se ha visto postergado por las dificultades en su producción y purificación. Los grupos de investigación que conforman este proyecto tienen una amplia experiencia en estudios de relaciones estructura-dinámica-función en proteínas de membrana transportadoras de agua (acuaporinas), iones (ATPasas de tipo P) y azúcares-nucleótido (NSTs). Para este fin se emplea una amplia variedad de técnicas experimentales que incluyen biología molecular, cinética

enzimática, espectroscopía y microscopía de fluorescencia, difracción circular, calorimetría de titulación isotérmica, bioinformática, dinámica molecular, modelado matemático, etc. La inclusión de técnicas neutrónicas permitirá complementar los estudios que se están desarrollando. La posibilidad que ofrece la técnica de SANS de ocultar (variando la relación H_2O/D_2O) la señal de dispersión proveniente de los fosfolípidos que constituyen la membrana donde estas proteínas están insertas es crítica para evaluar cambios conformacionales importantes para el desarrollo de su función biológica en ambientes nativos. La complementación con simulaciones de dinámica molecular a partir de las estructuras de alta resolución disponibles, o de modelos moleculares confiables, permitirá alcanzar un mayor detalle molecular de las estructuras compatibles con los perfiles de SANS obtenidos experimentalmente.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Vitali, V. et al. (2018) 'Cooperativity in proton sensing by PIP aquaporins', *The FEBS Journal*. Wiley, 286(5), pp. 991–1002. | Toscanini, M. A. et al. (2019) 'Conserved Glu-47 and Lys-50 residues are critical for UDP-N-acetylglucosamine/UMP antiport activity of the mouse Golgi-associated transporter Slc35a3', *Journal of Biological Chemistry*. Elsevier BV, 294(26), pp. 10042–10054. | Bredeston, L. M. & Flecha, F. L. G. (2016) 'The promiscuous phosphomonoesterase activity of *Archaeoglobus fulgidus* CopA, a thermophilic Cu + transport ATPase', *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*. Elsevier BV, 1858(7), pp. 1471–1478.

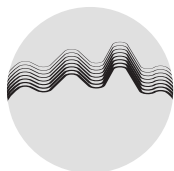
SALUD Y
BIOCIENCIAS

MATERIALES

Caracterización de coronas proteicas formadas sobre nanopartículas de interés biomédico

Cuando nanopartículas (nanomedicinas) entran en contacto con fluidos biológicos como la sangre, se recubren espontáneamente de proteínas y otras biomoléculas por adsorción, formándose así lo que se conoce como "corono proteica" o "corona biomolecular". La misma afecta radicalmente la manera en que las nanopartículas interaccionan con sistemas biológicos, modificando su performance biomédica y sus propiedades toxicológicas. Las coronas proteicas pueden estudiarse en varios niveles (parámetros de binding, estructura, composición, efectos sobre la estabilidad coloidal, etc) y mediante técnicas muy diversas: espectroscopias UV-Visible y de fluorescencia, dicroísmo circular, dispersión de luz dinámica o DLS, microscopías electrónicas, SAXS, SDS-PAGE, cromatografía líquida, entre otros. Nuestro grupo de trabajo ha realizado varios estudios dedicados a entender la formación de coronas proteicas sobre nanopartículas de sílica mediante técnicas como ITC y DLS. También, más recientemente, se ha utilizado SAXS para evaluar el proceso de formación de dichas coronas proteicas *in situ* y extraer parámetros termodinámicos. Un gran desafío, difícil todavía de enfrentar, es

dilucidar los detalles estructurales de la corona proteicas, como su forma, homogeneidad y cantidad de capas de manera *in situ*. En principio SAXS sería una técnica que podría contribuir a dicha tarea. Sin embargo, el bajo contraste electrónico de las proteínas en comparación con las nanopartículas y en relación al solvente, hace difícil el modelado detallado de las coronas proteicas mediante esta técnica. En este contexto, la técnica de SANS aparece como una alternativa atractiva debido a la posibilidad de variación del contraste entre las partes constituyentes del sistema mediante el uso de agua o proteínas deuteradas.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Martínez-Negro, M. et al. (2021) 'Insights into colloidal nanoparticle-protein corona interactions for nanomedicine applications', *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier BV, 289, p. 102366. | Galdino, F. E. et al. (2020) 'Effect of particle functionalization and solution properties on the adsorption of bovine serum albumin and lysozyme onto silica nanoparticles', *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. Elsevier BV, 186, p. 110677. | Picco, A. S. et al. (2021) 'Protein corona meets freeze-drying: overcoming the challenges of colloidal stability, toxicity, and opsonin adsorption', *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry (RSC), 13(2), pp. 753–762.

Diseño y caracterización de polimerosomas como plataforma de liberación de principios activos

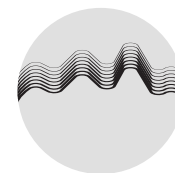
En los últimos años, el desarrollo de nuevos sistemas de liberación de drogas junto con los avances en nanotecnología se ha focalizado en sistemas transportadores que encapsulen y protejan un principio activo de los agentes de degradación ambientales con el objetivo de aumentar el tiempo de vida efectivo de acción terapéutica y dirigirlo específicamente al sitio de acción. Entre estos nuevos desarrollos se destacan los sistemas de liberación de drogas terapéuticas basados en "nanocarriers", donde se destacan las nanopartículas con estructuras vesiculares que pueden obtenerse a partir de compuestos sintéticos (copolímeros en bloque anfifílicos), designados como polimerosomas. Por lo expuesto, en esta línea de trabajo se aborda el desarrollo de nuevos polimerosomas preparados en base a polímeros anfifílicos tribloque compuestos por poli(etilenglicol) como bloque hidrofílico, y un bloque hidrofóbico conformado por benzoato de vinilo y monómeros fumáricos, para ser empleados en la liberación de principios activos hidrofóbicos tales como la vitamina D. La posibilidad de obtener diferentes polímeros en bloque a través de la variación de los parámetros de síntesis (condiciones

de reacción, selección de monómeros) permite contar con una variedad de polímeros precursores para la formación de las estructuras vesiculares al variar su composición y peso molecular, características determinantes en la formación de las diferentes nanoestructuras. En este sentido, para los nuevos copolímeros anfifílicos tribloque propuestos, el efecto de estas variables sobre la estructuras obtenidas en base a las características de los polímeros de partida y el método de preparación empleado es un tema central de interés con el fin de optimizar la obtención de vesículas poliméricas y conocer sus características estructurales como también su mecanismo de formación. El conocimiento de las características estructurales de las vesículas poliméricas son de primordial importancia con el fin de determinar si las mismas son aptas para la aplicación buscada. Las propiedades generales tales como su diámetro medio, carga superficial y morfología pueden obtenerse utilizando técnicas de uso habitual como dispersión de luz dinámica (DLS), potencial Zeta, y microscopía de transmisión electrónica (TEM) o microscopía de barrido electrónico (SEM). Sin embargo, a menudo se nece-

sitan técnicas con mayor resolución espacial y temporal para una caracterización estructural más profunda. Las técnicas de dispersión a bajo ángulo SAXS y SANS proporcionan información en la nanoescala por lo que son utilizadas con este fin. No obstante, en el caso de SAXS, los inconvenientes relacionados con el contraste electrónico entre las fases involucradas en el sistema suelen dificultar el estudio de los mismos. En este sentido, dada la naturaleza de la dispersión de neutrones, algunos de estos inconvenientes pueden ser salvados conduciendo a una mejor caracterización de los sistemas poliméricos nanoestructurados. En complemento con las demás técnicas experimentales que el grupo emplea habitualmente, el uso de la metodología SANS contribuirá a obtener un "cuadro completo" sobre la morfología de estos sistemas y su relación con las variables de síntesis para profundizar en el conocimiento de los factores que gobiernan sus propiedades finales.

SALUD Y
BIOCIENCIAS

MATERIALES

Longitudes
de ondaContraste de
elementos livianos

Besada, L. N. et al. (2018) 'Preparation, characterization, and in vitro activity evaluation of triblock copolymer-based polymersomes for drugs delivery', *Journal of Nanoparticle Research*. Springer Science and Business Media LLC, 20(3). | Salva, R. et al. (2013) 'Polymersome Shape Transformation at the Nanoscale', *ACS Nano*. American Chemical Society (ACS), 7 (10), pp. 9298–9311.10054. | Jang, J. D. et al. (2019) 'Self-Assembly of Temperature Sensitive Unilamellar Vesicles by a Blend of Block Copolymers in Aqueous Solution', *Polymers*. MDPI AG, 11(1), p. 63.



|6

Difracción de neutrones

ROLANDO GRANADA



Las técnicas de difracción están entre las más utilizadas en los laboratorios de dispersión de neutrones de todo el mundo, debido a la importancia que reviste el conocimiento de la estructura de la materia. Como ya se aludiera en el [Capítulo 2](#), el principio de dualidad onda-partícula es aplicable a fotones y neutrones, lo que permite inferir que la teoría formal de dispersión es la misma en ambos casos. Así entonces, en este último caso la descripción de la evolución de las ondas neutrónicas dispersadas por un dado arreglo de centros dispersores habrá de ser equivalente y mostrar comportamientos similares a los de la óptica física.

Supongamos que una onda neutrónica incide sobre un conjunto de centros dispersores fijos en el espacio. Como resultado de la interacción, que tendrá un carácter elástico debido a que los dispersores están fijos, en cada uno se generará una onda esférica emergente con la misma longitud de onda. Además, debido a la distribución espacial de los centros, cada onda emergente tendrá una fase relativa bien definida respecto a las demás, lo cual conducirá a la aparición de fenómenos de interferencia producidos por el solapamiento constructivo o destructivo de sus amplitudes coherentes en ciertas direcciones. De esta forma, los máximos de intensidad dispersada se correlacionan con la distribución espacial del arreglo de centros dispersores, esto es, sus simetrías, distancias, ángulos etc.

En este Capítulo nos referiremos a la difracción de neutrones por sistemas donde los centros dispersores son átomos, moléculas o momentos magnéticos (espines) y los arreglos tienen dimensiones características del orden de los Angströms (Å), causando efectos de interferencia a ángulos "grandes", o no tan pequeños como aquellos discutidos en la técnica de SANS en el [Capítulo 5](#).

Cada arreglo ordenado de estos centros dispersores produce un patrón de difracción particular, caracterizado por la presencia de picos de intensidad de neutrones difractados muy angostos, que ocurren

en direcciones muy precisas y con una determinada relación de intensidades entre ellos. Se los denomina picos de Bragg. La intensidad de los picos de difracción queda determinada por el tipo y posición relativa de los distintos centros dispersores que componen la unidad de orden mínima a partir de la cual se genera un cristal, lo que llamamos celda unidad. Del estudio de estos patrones de difracción se puede caracterizar la estructura cristalina y/o magnética de las fases que componen una muestra (simetrías y parámetros de celda, posición de los átomos y los espines dentro de la celda unidad, grado de ocupación de sitios de la red, cuantificación de cada fase, defectos, etc). Con estas técnicas es posible estudiar materiales metálicos, cerámicos, compuestos orgánicos, polímeros y materia blanda, macromoléculas cristalizadas, e incluso el orden de corto o mediano alcance en materiales amorfos y en líquidos.

Al igual que en todas las técnicas de dispersión mencionadas a lo largo de este libro, desde un punto de vista formal, la información estructural de un dado sistema está contenida en la función de *scattering* $S(Q, \omega)$. La difracción se caracteriza porque el instrumento de medición detecta la intensidad del haz dispersado, sin realizar análisis en energía de los neutrones que lo componen. Al igual que lo discutido en el [Capítulo 5](#) para SANS, la difracción analiza únicamente la dispersión elástica de neutrones, es decir $S(Q)$, donde

$$S(Q) = \hbar \int_{-\infty}^{\infty} S_{coh}(\mathbf{Q}, \omega) d\omega$$

Una derivación detallada de las ecuaciones que describen la dependencia de la intensidad difractada medida en un detector con los parámetros que describen la estructura cristalográfica y magnética de una muestra ordenada está fuera del alcance de este libro, pero puede consultarse en la bibliografía citada al final del Capítulo.

A los fines de comprender el fundamento básico de la teoría de la difracción de neutrones por sistemas cristalinos, podemos sintetizar la expresión para la sección eficaz de dispersión elástica y coherente $(d\sigma/d\Omega)_{\text{coh}}$ como:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{coh}} = N_c \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum \delta(\mathbf{Q}-\boldsymbol{\tau}) |F(\boldsymbol{\tau})|^2$$

donde N_c es el número de átomos en el cristal, v_0 es el volumen de la celda unidad y $\boldsymbol{\tau}$ son los puntos o vectores de la red recíproca que representan un set de planos cristalinos en el espacio real. Esta ecuación indica que el *scattering* sólo puede ocurrir cuando el vector transferencia de impulso \mathbf{Q} coincide con un vector de la red recíproca $\boldsymbol{\tau}$, lo que es equivalente a la Ley de Bragg.

Un experimento de difracción consistirá en medir esta sección eficaz como función de \mathbf{Q} , con el objetivo de obtener información sobre la magnitud F o **factor de estructura**. Es el factor de estructura el que condensa toda la información cristalográfica de la fase que genera esa difracción, ya sea a partir de sus átomos o de su orden magnético.

Siempre que exista un arreglo ordenado de átomos, se podrán definir planos cristalinos, los cuales se identifican mediante un set de 3 índices llamados índices de Miller ($h k l$). Cada pico de Bragg en un patrón de difracción puede ser correlacionado con un set de índices de Miller. Así, de acuerdo a la ecuación anterior, la intensidad de un pico observado para un determinado \mathbf{Q} estará dada por el factor de estructura que se expresa como

$$F(\boldsymbol{\tau}) = \sum_j b_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-B_j \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}}$$

donde j representa cada átomo de la celda unidad, ubicado en una posición (x_j, y_j, z_j) , b_j es la longitud de *scattering* coherente de cada

átomo (definida en el [Capítulo 2](#)), y B_j es el llamado factor de temperatura, que da cuenta del efecto de las vibraciones atómicas, es decir del carácter no fijo de los centros dispersores. Esta expresión para el factor de estructura es completamente análoga a la utilizada en difracción de rayos X, con la diferencia de que el coeficiente b_j es reemplazado por un factor de forma en ese caso. El factor de estructura es la transformada de Fourier de la densidad nuclear, que es en definitiva la magnitud física que se quiere estudiar mediante un experimento de difracción. La intensidad difractada dará la información necesaria para calcular la amplitud del factor de estructura.

Geometrías para la difracción

Un instrumento para realizar experimentos de difracción ya sea en muestras monocristalinas (difractómetro de cristal único) o policristalinas (difractómetro de polvos) consiste típicamente de los siguientes elementos básicos:

- Un haz incidente ya sea monocromático o policromático, y con una divergencia bien determinada
- Un sistema posicionador de la muestra que permita orientarla frente al haz. En el caso de polvos esto es simplemente un sistema de rotación uniaxial. En el caso de cristal único se utiliza una **cuna de Euler**.
- Un sistema de detección que se monta en un brazo independiente y que permite una variación angular en 2θ , que cuenta también con una colimación para definir la divergencia angular del haz difractado.

Las dos geometrías más utilizadas son los difractómetros de 4 círculos para la difracción de cristal único – así llamado porque permite rotaciones alrededor de cuatro ejes que se intersectan sobre la muestra: tres rotaciones de la muestra según los ángulos de Euler, y una rotación del detector según el ángulo 2θ – y la geometría de

Debye-Scherrer para la difracción de polvos o difracción de dos ejes donde únicamente rota el brazo del detector.

Muestras policristalinas

En una muestra que consiste en un polvo los millones de pequeños cristales que la conforman están orientados al azar. La dispersión por un conjunto particular de planos (h,k,l) de la red cristalina será equivalente a la dispersión obtenida girando un monocristal en condición de difracción alrededor de la dirección del haz incidente. Luego, los haces difractados forman los llamados conos de Debye-Scherrer, como se muestra en la Fig. 6.1. Estos conos intersectan el detector dando lugar a lo que conocemos como difractograma, condensando en una única dimensión la información tridimensional de la difracción, en la forma de $I(2\theta)$ o $I(Q)$. Esto es así porque en el caso de un polvo, la sección eficaz de dispersión depende únicamente del módulo del vector de *scattering* y no de su dirección.

Este difractograma puede ser analizado utilizando métodos de ajuste por mínimos cuadrados a través de un método llamado Rietveld, haciendo uso del formalismo de grupos espaciales y teniendo en cuenta las características instrumentales y microestructurales de las muestras. Esto permite obtener información estructural de muy alta calidad, ya sea del arreglo de átomos dentro de la celda unidad en un cristal o del ordenamiento de espines en muestras con orden magnético.

Cuando los conos de Debye-Scherrer muestran una falta de uniformidad en su perímetro, eso significará la existencia de cierta orientación preferencial de los micro-cristales que componen la muestra. Estas desviaciones de la policristalinidad perfecta se denominan *texturas*, y constituyen un gran campo de estudio en la Ciencia de los Materiales. La textura cristalográfica se define a partir de una función de probabilidad conocida como función de distribución de orientaciones ODF

(*Orientation Distribution Function*, en inglés). Para realizar la determinación de la ODF, se utiliza un difractómetro con la muestra montada sobre una cuna de Euler. Los haces incidentes y difractados quedan fijos de manera de que el vector de *scattering* esté fijo en el espacio y se rota la muestra sobre dos ejes gracias a la cuna de Euler. Las figuras que se obtienen se conocen como figuras de polos y cambian cuando se analizan distintos picos de difracción del material. A través

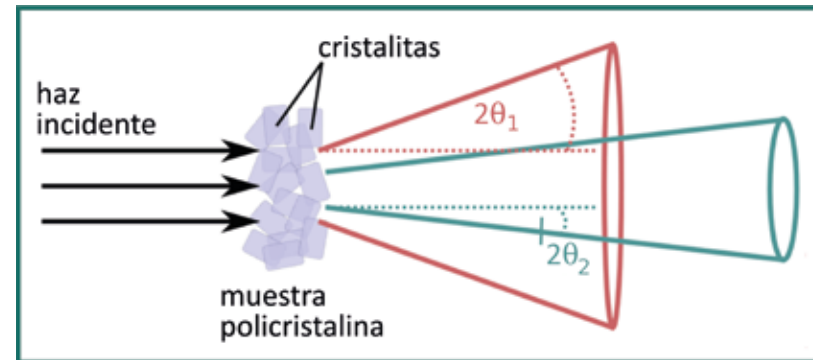


Figura 6.1

Conos de Debye-Scherrer. Para una muestra policristalina con una aleatoriedad perfecta de las cristalitas que componen el polvo, se observan conos de difracción cuyo ángulo característico, 2θ , depende de la distancia interplanar de aquellos planos atómicos que están en condición de difracción.

de un programa computacional de inversión se logra estimar la ODF a partir de un conjunto de figuras de polos medidas para varios picos de difracción.

Muestras líquidas o amorfas

En el caso de sistemas líquidos o amorfos, la derivación de la expresión para la sección eficaz de dispersión elástica coherente se realiza en forma diferente, pero es igualmente posible obtener una distribución angular de la intensidad dispersada que se correlaciona con

la función de correlación de pares, $g(r)$ donde ρ_0 es la densidad promedio del material e $I(\infty)$ es la intensidad dispersada a valores grandes de Q . Esta función caracteriza el ordenamiento local o de corto alcance de los átomos:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho_0} \int_0^\infty Q^2 [I(Q) - I(\infty)] \frac{\sin Qr}{Qr} dQ$$

Muestras con orden magnético

El neutrón gracias a su momento magnético puede interactuar con electrones no apareados en un material, ya sea a través de un acoplamiento dipolar magnético o a través del movimiento orbital de aquéllos. La intensidad de esta interacción magnética dipolo-dipolo es comparable a la interacción nuclear de los neutrones con núcleos atómicos, por consiguiente las secciones eficaces magnéticas son de una magnitud similar a las del *scattering* nuclear. Es gracias a esta propiedad que se pueden determinar las estructuras magnéticas de los materiales. De hecho, los primeros experimentos de difracción de neutrones hacia fines de los años '40 estuvieron dedicados al estudio del ordenamiento antiferromagnético en óxidos de Fe, imposibles de ser realizados por otros métodos entonces conocidos.

En resumen, las aplicaciones de las técnicas de difracción de neutrones son múltiples:

- Ciencias de la Vida: estructura de macromoléculas biológicas, ubicación de átomos de H y otros elementos livianos en estructura de proteínas, estudio de compuestos orgánicos.
- Química: estudios cristalográficos de nuevos compuestos, posición y discriminación de átomos livianos o de número atómico similar, cinética de reacciones con resolución temporal, procesos catalíticos.
- Ciencia de Materiales: transformaciones de fases, determi-

nación de tensiones residuales, textura de los materiales, microestructura, sistemas nanoscópicos y de baja dimensionalidad, procesos difusivos, transporte iónico, **MOFs**.

- Ciencias de la Tierra: análisis de fases composicionales y texturas, ubicación de contaminantes, identificación de fases intermedias ricas en elementos livianos.
- Física del Estado Sólido: relaciones entre estructura-funciones, cristalografía magnética, densidades de *espin*.
- Ingeniería: estudios no destructivos, envejecimiento de los materiales.

Es importante destacar la gran complementariedad entre la cristalografía de neutrones y de rayos X. En particular en el área de las biociencias, los neutrones proveen una gran alternativa para determinar la posición de átomos de H altamente ionizados (H^+) que al no poseer electrones son completamente invisibles a los rayos X. La cristalografía de neutrones tiene sus limitaciones sobre todo porque debido al flujo relativamente bajo de los haces, en comparación con los rayos X, se requieren cristales grandes y también otras estrategias de colección de datos y análisis. Sin embargo, estas limitaciones técnicas se ven compensadas por la información única que ha sido posible obtener mediante esta técnica.

Aspectos instrumentales

Los difractómetros tienen diferentes configuraciones dependiendo de las características de la fuente de neutrones que emplean. En la Figura 6.2 se muestra un instrumento típico en una fuente de neutrones continua.

En un difractómetro de polvos instalado en un reactor de investigación, un haz de neutrones con una dada longitud de onda es seleccionado por un dispositivo llamado monocromador y dirigido hacia la muestra. Usualmente el monocromador está constituido por un

conjunto de monocristales – típicamente de grafito pirolítico, Ge, Si, Cu – los cuales están correctamente orientados para difractar un haz monoenergético de neutrones hacia la muestra en estudio. Los neutrones dispersados por la muestra en polvo o policristalina son contados por detectores apropiados y acumulados en función de los ángulos en los cuales ellos han sido dispersados. Los picos de Bragg que resultan en el difractograma medido se corresponden con el haz difractado por los planos atómicos del cristal.

Bibliografía adicional

Stephen W. Lovesey, "Theory of neutron scattering from condensed matter", Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford (1984).

G.L. Squires "Introduction to thermal neutron scattering" Dover Publications, Cambridge, New York, (1978).

E. H. Kisi and C. J. Howard, "Applications of neutron powder diffraction", Oxford University Press, Oxford, New York, (2008).

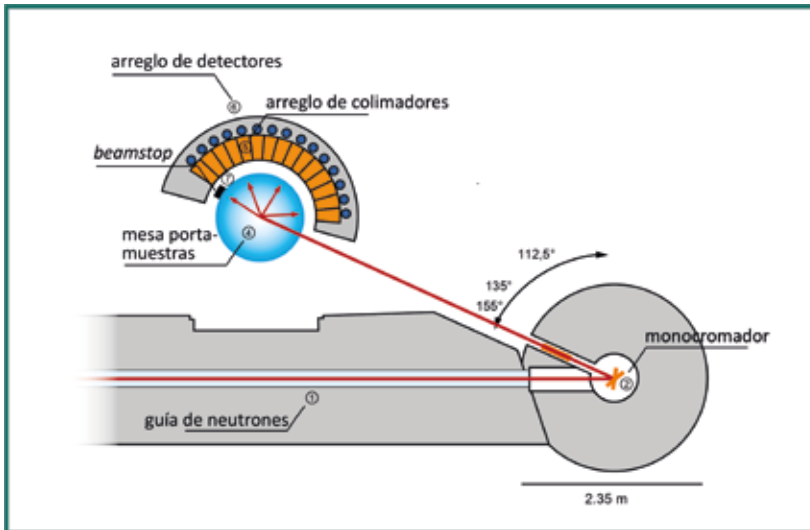


Figura 6.2

Configuración típica de un difractómetro de fuente estacionaria. Adaptado del instrumento SPODI instalado en la fuente FRM-II. <https://mlz-garching.de/spodi>.



Casos Científicos **para la técnica de difracción de neutrones**

Coordinación técnica:

Sergio Soria

Elisa Pannunzio Miner

Loreto Troncoso

Javier Ellena

César Sobrero



MEDIOAMBIENTE

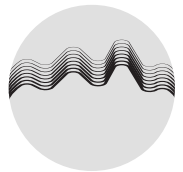
MATERIALES

Estructura cristalina de minerales naturales que contienen H₂O y OH y su impacto en la caracterización de nuevas especies

El objetivo de este proyecto es el de investigar la estructura cristalina, el desorden y las características físicas de óxidos de tantalio y niobio pertenecientes a diferentes minerales nuevos descubiertos en Brasil. Algunas de estas muestras minerales pertenecen al supergrupo de los pirocloros A₂B₂X₆Y₇, donde A y B son cationes y X e Y son grupos aniónicos. La estructura de los pirocloros tiene una notable capacidad de tolerar distorsiones estructurales y presenta una amplia gama de aplicaciones tecnológicas como la fabricación de cerámicas especiales, materiales superconductores y eliminación de desechos nucleares, refuerzo de aceros para aplicaciones de alta tecnología, etc. La caracterización de estos minerales implica el uso de técnicas variadas tales como análisis químico de microsonda electrónica en combinación con dispersión Raman y difracción de rayos X de monocristal. Sin embargo, un componente esencial de la caracterización de especies es la descripción precisa del H₂O y grupos OH y de las posiciones de los átomos de H, lo cual se logra por difracción de neutrones. Esta investigación científica pretende así determinar las estructuras cristalinas mediante

difracción de neutrones de monocristalinos de muestras minerales pertenecientes al supergrupo de los pirocloros con diferentes contenidos naturales de agua, es decir, pertenecientes a diferentes especies. Recientemente nuestro grupo caracterizó una nueva especie mineral, la hidroxicalciomicrolita, mediante difracción de neutrones de monocristal. El objetivo del análisis fue el de localizar la posición de los átomos de H en una estructura cristalina conteniendo metales pesados. El instrumento seleccionado fue el Very Intense Vertical Axis Laue Diffractometer (VIVALDI), utilizando un haz de neutrones térmicos policromáticos (0,8-5,2Å) acoplado con un detector cilíndrico "placa de imagen" de gran ángulo sólido en el Institut Laue-Langevin de Grenoble, Francia. La posición del átomo de H hallada con neutrones fue fundamental para caracterizar la especie mineral y se incorporó al modelo basado en difracción de rayos X con el grupo espacial P4₃32. Cabe destacar que en estos minerales no es posible asegurar el contenido de H₂O a partir de la determinación de la densidad de electrones que brinda la técnica de difracción de rayos X, por la presencia de átomos significativamente más pesados

como Ta y Nb. Sin embargo, a efectos de nomenclatura, es importante determinar el contenido de H₂O en las posiciones A e Y para caracterizar de forma precisa estas nuevas especies minerales descubiertas recientemente en Brasil, y es por eso que emplearemos la difracción de neutrones.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Atencio, D. et al. (2010) 'The pyrochlore supergroup of minerals: Nomenclature', *The Canadian Mineralogist*. Mineralogical Association of Canada, 48(3), pp. 673–698. | Andrade, M. B. et al. (2013) 'Hydrokenomicrolite, (H₂O)₂Ta₂(OH)₆(H₂O), a new microlite-group mineral from Volta Grande pegmatite, Nazareno, Minas Gerais, Brazil', *American Mineralogist*. Mineralogical Society of America, 98(2–3), pp. 292–296. | Andrade, M. B. et al. (2017) 'Hydroxycalciumicrolite, Ca₁₃Ta₂O₆(OH), a new member of the microlite group from Volta Grande pegmatite, Nazareno, Minas Gerais, Brazil', *Mineralogical Magazine*. Mineralogical Society, 81(3), pp. 555–564.

MATERIALES

PROCESOS E INDUSTRIA

Efectos de las tensiones residuales en muestras metálicas fabricadas por manufactura aditiva sobre la formación de fisuras en ensayos de fatiga

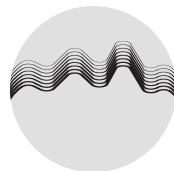
La manufactura aditiva (MA) de piezas metálicas se puede definir como la producción de piezas a través de una adición continua de capas de material que se forman por el sinterizado de polvos metálicos. Esta técnica permite la fabricación de piezas de geometría compleja y difíciles de conseguir por otras técnicas de fabricación. Además se logra la reducción de los tiempos de fabricación y la cantidad de material utilizado, en comparación con la tecnología extractiva. Para ello, se utilizan principalmente dos tipos de técnicas denominadas EBM (*electron beam melting*) y SLM/DMLM (*selective laser melting/direct metal laser melting*). En Buenos Aires, los polvos del metal con el que se fabricará la pieza se sinterizan a través de un haz de electrones (EBM) o un láser de alta potencia (SLM). Durante la fusión, se producen localmente una serie de calentamientos y enfriamientos cíclicos sobre los polvos a fundir y la fase sólida que se va formando. Esto conduce a la generación de tensiones residuales en las piezas, las cuales pueden tener diversos orígenes tales como la presencia de transformaciones de fases o tensiones térmicas por el ciclado antes

mencionado. Dichas tensiones residuales pueden generar pequeñas fisuras internas que reducen la resistencia de las piezas metálicas ante cargas cíclicas, llevando a una reducción de la vida a fatiga. Las tensiones residuales también afectan los procesos de nucleación y propagación de fisuras, afectando la vida a la fatiga del componente. Para la determinación de tensiones residuales en piezas, la difracción de neutrones presenta la ventaja de la mayor penetración de los neutrones en las piezas, y se ha usado exitosamente en el estudio de muestras producidas por SLM que permitieron validar el proceso térmico durante la producción. En general se estudian volúmenes del orden de 1 mm^3 y mapeando diferentes partes de la pieza se puede determinar el campo de tensiones completo utilizando un algoritmo de reconstrucción. El uso combinado de difracción e imágenes con selectividad en longitud de onda permitiría determinar los campos de tensiones internas resultantes del proceso de fabricación. Además, mediante ensayos in-situ sobre el haz de neutrones, utilizando muestras con una muesca maquinada sobre la pieza, se podría observar la interacción entre las tensiones residuales y defec-

tos superficiales, para comprender mejor la interacción entre las tensiones residuales y la formación de fisuras ante cargas cíclicas.



Neutralidad Penetración

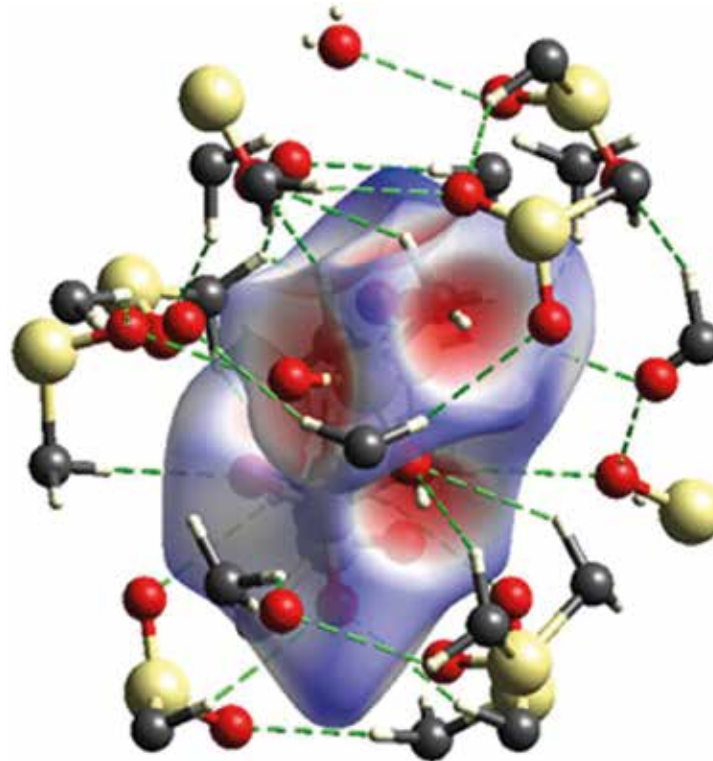


Longitudes de onda

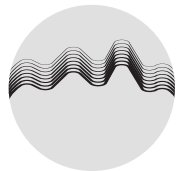
Zach, M. F. and Branner, G. (2009) 'Investigations on residual stresses and deformations in selective laser melting', *Production Engineering*. Springer Science and Business Media LLC, 4(1), pp. 35-45. | Pant, P. et al. (2020) 'Mapping of residual stresses in as-built Inconel 718 fabricated by laser powder bed fusion: A neutron diffraction study of build orientation influence on residual stresses', *Additive Manufacturing*. Elsevier BV, 36, p. 101501. | Busi, M. et al. (2021) 'Nondestructive characterization of laser powder bed fusion parts with neutron Bragg edge imaging', *Additive Manufacturing*. Elsevier BV, 39, p. 101848.

Síntesis y estudios estructurales y espectroscópicos de compuestos inorgánicos, orgánicos y biológicos

Este proyecto apunta a la síntesis, purificación y caracterización de nuevos compuestos inorgánicos y orgánicos y al estudio estructural de sustancias sintetizadas en nuestro laboratorio para determinar sus reactividades químicas. Se abordan las síntesis y estudios estructurales de derivados iónicos y covalentes tales como 2-haloetil sulfonatos y derivados del ácido trifluorometansulfónico que contienen grupos fenilo. Se determinan los campos de fuerza moleculares y se correlacionan las propiedades de las moléculas en estudio según las series bajo estudio. Esta línea de trabajo se aborda mediante metodologías tales como técnicas espectroscópicas en infrarrojo, Raman y UV-visible, complementándose con otras herramientas: dispersión de neutrones, resonancia magnética nuclear, difracción de rayos X, dicroísmo circular, calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y cálculos químico-cuánticos.



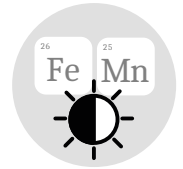
Estructura cristalina del bis-(methylsulfonylmethyl) sulfone. Las interacciones CH...O se han representado sobre la superficie de Hirshfeld como puntos de color rojo intenso. Galván, Jorge Edgardo; *Estudios estructurales y conformacionales de 2-haloetilmetansulfonatos y moléculas relacionadas*; Tesis doctoral, 2019. Bajo licencia (CC BY-NC-SA 2.5)



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos



Contraste de elementos vecinos

Lestard, M. E. D. et al. (2012) 'Bis (trifluoromethyl) sulfone, $CF_3SO_2CF_3$: Synthesis, vibrational and conformational properties', *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Elsevier BV, 96, pp. 332–339. | Galván, J. E. et al. (2015) 'Theoretical study on the molecular structure and vibrational properties, NBO and HOMO--LUMO analysis of the POX3 (X=F, Cl, Br, I) series of molecules', *J. Mol. Struct.* Elsevier BV, 1081, pp. 536–542. | Galván, J. E. et al. (2021) 'Synthesis, characterization and crystal structure of bis-(methylsulfonylmethyl) sulfone, a symmetric acyclic trisulfoné', *J. Mol. Struct.* Elsevier BV, 1230, p. 129655.

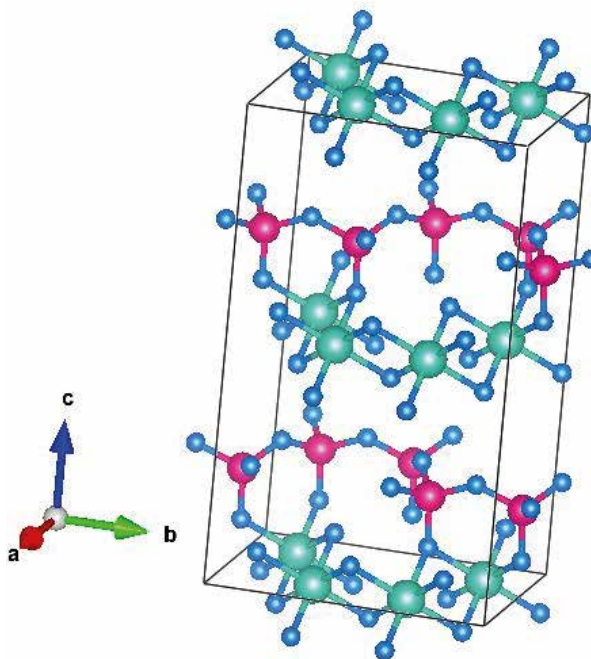
PROCESOS E INDUSTRIA

MATERIALES

Argentina cuenta con varios depósitos de arcillas caoliníticas que son explotados comercialmente, siendo la industria cerámica el mayor consumidor final. A diferencia de las caolinitas consideradas estándares de referencia, las caolinitas naturales presentan una mayor complejidad debido a la presencia de defectos estructurales y fases adicionales tales como cuarzo e illita. Por lo tanto, el estudio comparativo de las transformaciones estructurales en los distintos tipos de muestras resulta un desafío atractivo dado el valor de las arcillas como recurso estratégico. Existen pocas técnicas experimentales que permiten analizar *in situ* y con una resolución temporal adecuada los detalles de las transformaciones estructurales durante la transición caolinita-mullita, en particular debido a las fases efímeras no detectables con técnicas tradicionales. En este sentido, la termodifracción de neutrones ha probado ser una técnica valiosa para estos propósitos que permiten seguir los procesos de deshidroxilación de arcillas en el rango 400-600°C, dentro del cual se forma el metacaolín, fase metaestable con un orden estructural de corto alcance. Aquí, se propo-

ne estudiar una serie de arcillas caoliníticas naturales de nuestro entorno, mediante termodifracción, y compararlas con patrones de referencia. Se pretende seguir la evolu-

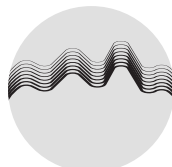
ción estructural con la temperatura *in situ*, y obtener información cristalográfica relevante correspondiente a las fases intermedias.



Estructura cristalina de la caolinita [Gruner, W J. The Crystal Structure of Kaolinite. Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, 1932, 83, 75-88]



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

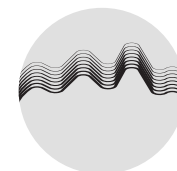
De Aza, A. H. et al. (2014) "Time-resolved powder neutron diffraction study of the phase transformation sequence of kaolinite to mullite", J. Eur. Ceram. Soc. Elsevier BV, 34(5), pp. 1409-1421. | Tezuka, N. et al. (2006) "In situ neutron diffraction investigation on the phase transformation sequence of kaolinite and halloysite to mullite", Physica B: Condensed Matter. Elsevier BV, 385-386, pp. 555-557. | Conconi, M. S. et al. (2019) "Thermal behavior (TG-DTA-TMA), sintering and properties of a kaolinitic clay from Buenos Aires Province, Argentina", Cerámica. FapUNIFESP (SciELO), 65(374), pp. 227-235.

Densidad de carga en cocristales e ingredientes activos farmacéuticos

Los estudios de densidad de carga en cocristales e ingredientes farmacéuticos activos (IFAs) presentan relevancia para entender adecuadamente la naturaleza de las uniones químicas en estos compuestos. En este proyecto estudiamos desde hace algunos años compuestos de imidazol y piridina carbonilo. Sus estructuras cristalinas contaban con una determinación ambigua de la posición de algunos átomos de hidrógeno, cruciales para definir la correcta distribución de cargas en las entidades catiónicas y aniónicas involucradas. Estos átomos de hidrógeno fueron preliminarmente determinados a una distancia de enlace de dos posibles aceptores de enlace de hidrógeno fuertes (O, N), una situación que en principio podría explicarse a través de dos modelos igualmente aceptables. Problemática similar hemos encontrado al estudiar cocristales, donde asegurar la neutralidad del IFA y el coformador son indispensables pues un cocrystal consiste en la presencia de dos moléculas con carga formal nula (en este caso un IFA y un coformador), que como compuestos aislados se encuentran en forma sólida en condiciones ambientales, coexistiendo en una misma estructura cristalina en forma estequiométrica. Se es-

pera que los cocristales puedan mejorar las propiedades de un dado IFA, en particular su solubilidad. En este proyecto se estudian varios cocristales de un analgésico/antiepiléptico con diferentes ácidos como coformadores. Los estudios estructurales y térmicos de los cocristales permitieron observar la existencia de varias formas cristalinas y transiciones de fases entre ellas, siendo de interés avanzar en los estudios que confirmen la distribución de cargas propuesta. Los estudios de densidad de carga son de relevancia para obtener información sobre todas las posiciones atómicas y la distribución de los electrones, ya que definen la mayoría de las propiedades. Debido a su diferente contraste, la difracción de rayos X y de neutrones provee información complementaria. Mientras que la difracción de rayos X produce información relevante sobre los electrones, la difracción de neutrones provee la información necesaria para conocer las posiciones de los núcleos atómicos (incluidos los átomos livianos como el hidrógeno), pudiendo observar con detalle la naturaleza de las uniones químicas.

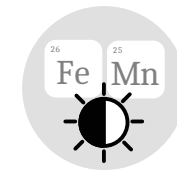
Athimoolam, S. and Rajaram, R. K. (2005) 'Bis(nicotinic acid) hydrogen perchlorate', *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*. International Union of Crystallography (IUCr), 61(8), pp. o2674–o2676. | Pandiarajan, S., Sridhar, B. and Rajaram, R. K. (2002) 'Bis(L-proline) hydrogen nitrate', *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*. International Union of Crystallography (IUCr), 58(8), pp. o862–o864. | Piccoli, P. M. B. et al. (2008) 'Variable Temperature Neutron Diffraction and X-Ray Charge Density Studies of Tetraacetylene', *The Journal of Physical Chemistry A*. American Chemical Society (ACS), 112(29), pp. 6667–6677.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos



Contraste de elementos vecinos

PROCESOS E INDUSTRIA

MATERIALES

Tensiones residuales en componentes metálicos obtenidos por manufactura aditiva

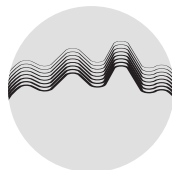
La tecnología de Manufactura Aditiva (AM) está expandiendo rápidamente su alcance de prototipo a producción en escala industrial en industrias como la aeroespacial, salud, automotriz, naval, entre otras. Sin embargo, las partes impresas con tecnologías de AM que permiten obtener grandes tamaños y pueden fácilmente alcanzar los 2 m de longitud en su mayor eje, pueden demorar días y hasta semanas para su producción, siendo fundamental el ajustado control de las propiedades y comportamiento previo a su adopción para la fabricación de componentes estructurales críticos. Aleaciones metálicas como aceros inoxidable, aceros maraging, aleaciones de aluminio, titanio o base níquel, son algunos de los materiales de mayor requerimiento para la fabricación de componentes mediante la tecnología de AM. Uno de los mayores desafíos son las distorsiones y tensiones residuales inducidas térmicamente, especialmente para partes de tamaño considerable y con geometría compleja. Bajo las condiciones dinámicas de impresión asociadas a ciclos térmicos variables, transformaciones de fase, deformación inelástica, apilamiento de tensiones internas, entre otros, se produce en las partes

impresas un campo de tensiones residuales que pueden generar la degradación de la resistencia en alguna zona, así como la falla de un componente estructural. Si bien en los últimos años ha habido grandes avances, existen aún diversos desafíos en relación con la impresión 3D de partes de mayor tamaño y la influencia de las condiciones de impresión sobre las tensiones residuales generadas, lo cual limita la transición hacia una producción masiva y confiable. En este sentido, la caracterización y minimización de las tensiones residuales es relevante para asegurar la calidad de los componentes producidos por AM. Los métodos principales para la medición de tensiones residuales se basan en relajación de tensiones o difracción. La difracción de rayos X y de neutrones son técnicas muy desarrolladas, pero la DRX se limita a la superficie del componente. En cambio empleando neutrones se puede obtener información sobre el campo de tensiones residuales de componentes de tamaño considerable en el volumen, debido a la alta penetración de los neutrones dentro de los muchos de los materiales de interés. A modo de ejemplo, Nycz *et al.* emplearon la técnica de difracción de neutrones para

mapear el campo de tensiones residuales en paredes de 300 mm x 80 mm x 13 mm acero estructural, impresas con la tecnología WAAM (*Wire Arc Additive Manufacturing*). Masoomi *et al.* aplicaron la técnica de ND para el estudio del campo de tensiones residuales en cilindros de 8 mm de diámetro y 80 mm de longitud en acero inoxidable 17-4 endurecible por precipitación, impresos mediante la técnica de SLM (*Selective Laser Melting*). Wang *et al.* estudiaron las tensiones residuales en paredes de Inconel 625 de 100 mm x 30 mm x 7 mm, impresas empleando la técnica de DED (*Direct Energy Deposition*). Nuestro equipo ha venido trabajando en la medición de tensiones residuales en soldaduras y recubrimientos mediante diversas técnicas. Asimismo, en el último tiempo ha comenzado a trabajar en manufactura aditiva mediante las técnicas de WAAM y SLM. En este proyecto se prevé estudiar mediante difracción de neutrones el campo de tensiones residuales generadas durante el proceso de AM empleando diversas técnicas, procedimientos y materiales.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda

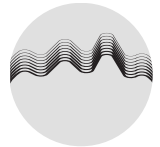
Nycz, A. *et al.* (2021) 'Effective residual stress prediction validated with neutron diffraction method for metal large-scale additive manufacturing', *Materials & Design*. Elsevier BV, 205, p. 109751. | Masoomi, M. *et al.* (2017) 'Residual stress measurements via neutron diffraction of additive manufactured stainless steel 17-4 PH', *Data in Brief*, Elsevier BV, 13, pp. 408-414. | Wang, Z. *et al.* (2017) 'Residual stress mapping in Inconel 625 fabricated through additive manufacturing: Method for neutron diffraction measurements to validate thermomechanical model predictions', *Mater. Des.* Elsevier BV, 113, pp. 169-177.

Óxidos semiconductores para la detección de compuestos volátiles y gases

En esta línea de trabajo en el área de la Físico-Química de Materiales abordaremos el estudio de materiales para la detección de gases, hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles (VOCs) nocivos para el ser humano, animales y medio ambiente. El estudio de este tipo de materiales tiene grandes perspectivas tanto desde el punto de vista académico como tecnológico, abarcando varias áreas como pueden ser la ciencia y tecnología de los alimentos, seguridad industrial, detección de enfermedades y control del impacto antropogénico en el medio ambiente, por mencionar algunos ejemplos. El desarrollo y diseño de este tipo de materiales es un área en la ciencia y tecnología de los materiales en constante crecimiento en la cual se ha puesto y se está poniendo un gran esfuerzo de investigación. En este proyecto aprovecharemos la enorme versatilidad que poseen los óxidos semiconductores con estructura corundum. En particular estudiaremos materiales con fórmula $(Cr,M)_2O_3$ ($M = Ti, Fe$ o mezcla de ambos). Los mismos serán sintetizados por diferentes técnicas (principalmente Sol-Gel, reacción de estado sólido y spray pirólisis). Esto nos permitirán obtener el

mismo compuesto desde la escala nanométrica hasta el material masivo (*bulk*). Además, en el caso de los óxidos nanoestructurados, variando los procesos de síntesis esperamos obtener materiales con diferentes morfologías y bordes de grano. Además de ser un detector de VOCs y gases, el sistema $(Cr,Ti)_2O_3$ posee interesantes propiedades físicas. Su magnetismo en los extremos de la solución sólida es muy diferente. Medidas de magnetometría y resonancia de espín electrónico muestran un orden antiferromagnético en el óxido mixto, pero el orden de los espines es una incógnita. Estudios de difracción de neutrones realizados en óxidos de cromo muestran que los espines de los iones Cr se ordenan antiferromagnéticamente sobre el eje [111], mientras que en el caso del Ti sus momentos magnéticos no poseen un orden determinado. Además, medidas de absorción de rayos X realizadas en nuestras muestras revelan que el Ti se encuentra en estados de oxidación III y IV. El Ti(III) es magnético con $S = \frac{1}{2}$, mientras que el Ti(IV) es no magnético. La difracción de neutrones nos permitiría resolver la posición de átomos livianos, como lo es el oxígeno, en coexistencia con átomos

pesados. Las posiciones de estos átomos en la estructura dan información sobre sus enlaces con el ion del metal (el cual en nuestro caso es un ion magnético). Esto es importante para entender las interacciones magnéticas y permiten inferir estados de orden de carga. Además, podremos distinguir átomos vecinos en la Tabla Periódica, en nuestro caso los átomos de Ti, Cr y Fe, que poseen números atómicos cercanos entre sí. Adicionalmente, la difracción de neutrones brinda información directa sobre el ordenamiento magnético de los compuestos. Por último, por su alto poder de penetración en la materia, de hasta varios milímetros, permite obtener información del interior del material masivo.



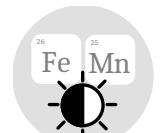
Longitudes de onda



Magnetismo



Contraste de elementos livianos



Contraste de elementos vecinos

Saleta, M. E. et al. (2021) 'Nonadiabatic Small Polarons Produced by Ti Ions in Granular and Paramagnetic $Cr_{1.8}Ti_{0.2}O_{3+z}$ Particles', *The Journal of Physical Chemistry C*. American Chemical Society (ACS), 125(17), pp. 9371–9382. | Peter, C. et al. (2012) 'Preparation, material analysis, and morphology of $Cr_{2-x}Ti_xO_{3+z}$ for gas sensors', *physica status solidi (a)*. Wiley, 210(2), pp. 403–407. | Shull, C. G., Strauser, W. A. and Wollan, E. O. (1951) 'Neutron Diffraction by Paramagnetic and Antiferromagnetic Substances', *Physical Review*. American Physical Society (APS), 83(2), pp. 333–345.

MATERIALES

PROCESOS E INDUSTRIA

Campo de tensiones residuales en uniones soldadas de materiales disímiles y en materiales con microestructura gradiente

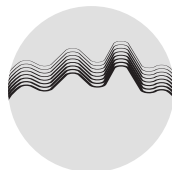
Las tensiones residuales tienen un efecto importante en la integridad estructural de componentes sin y con fisuras preexistentes. En el primer caso, la presencia de tensiones residuales en la superficie de materiales sometidos a cargas cíclicas afecta sensiblemente el proceso de nucleación de fisuras por fatiga. En el segundo, tienen un efecto importante en la fuerza impulsora para la propagación de las mismas y en la restricción de la deformación plástica en el material cercano a la punta de la fisura y, consecuentemente, en la tenacidad a la fractura del material. Por otro lado, la propagación de una fisura, mediante una carga monotónica o por fatiga, produce una redistribución de las tensiones. Si bien existen códigos que presentan información de la distribución de tensiones residuales en casos sencillos, estas soluciones no suelen estar validadas para soldaduras de materiales disímiles o con geometrías complejas. Por esta razón se debe recurrir a mediciones físicas o cálculos numéricos de simulación de soldaduras. En la presente propuesta se propone estudiar los campos de tensiones residuales asociados a piezas conteniendo uniones de materiales disímiles (soldaduras de compo-

nentes nucleares y las uniones de aleaciones de Al obtenidas por la técnica de *Friction Stir Welding*), y los componentes fabricados con materiales con gradiente de composición química obtenidos por la técnica de manufactura aditiva denominada *Directed Energy Deposition*. Estos temas son objeto de estudio actual en nuestro equipo de trabajo. Se caracterizarán los campos de tensiones residuales en probetas de fractura y fatiga obtenidas de las piezas anteriores. La realización de mediciones antes de iniciar el ensayo y luego de la propagación de las fisuras permite describir la redistribución de las tensiones residuales y su efecto en el comportamiento observado. La dependencia con la temperatura de trabajo en materiales de microestructura heterogénea es otro aspecto de gran interés asociado a la presente propuesta. La difracción de rayos X es empleada frecuentemente para estimar componentes de tensiones residuales, pero limitándose generalmente a la superficie de las muestras. Si bien esta información suele ser de gran interés en el caso de iniciación de fisuras por fatiga (proceso que típicamente ocurre en la superficie de los materiales), presenta ciertas dificultades para ser aplicada para carac-

terizar los campos de tensiones en el interior de los componentes sin fisura, mientras que resulta inadecuada para estudiar las tensiones en una probeta con una fisura que propagó por fatiga o en un proceso de fractura. En estos casos, la difracción por neutrones se presenta como la técnica más conveniente para realizar este tipo de estudios, que involucran mediciones en el volumen interior del material y en la zona cercana a la punta de la fisura. Si bien las mediciones podrían realizarse en una misma probeta en la que el daño (iniciación de fisura, propagación de fisura por fatiga y eventualmente propagación de la fisura por carga monotónica) se va generando mediante la realización de ensayos que se interrumpen repetidamente de manera conveniente, la posibilidad de realizar un ensayo *in situ* en un difractómetro de neutrones presenta ventajas evidentes desde el punto de vista experimental. Este tipo de experimentos sería viable en un instrumento equipado con una máquina de ensayos mecánicos que sea capaz de aplicar cargas en cíclicas y monotónicas.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda

Zerbst, U. et al. (2014) 'Review on fracture and crack propagation in weldments – A fracture mechanics perspective', *Engineering Fracture Mechanics*. Elsevier BV, 132, pp. 200–276. | Woo, W. et al. (2016) 'Two-dimensional mapping of residual stresses in a thick dissimilar weld using contour method, deep hole drilling, and neutron diffraction', *Journal of Materials Science*. Springer Science and Business Media LLC, 51(23), pp. 10620–10631. | Dawson, H. et al. (2017) 'Residual stress distribution in friction stir welded ODS steel measured by neutron diffraction', *Journal of Materials Processing Technology*. Elsevier BV, 246, pp. 305–312.

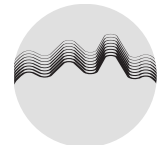
Orden magnético en nanopartículas de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ en función del contenido de Zn: aplicaciones biomédicas

Las nanopartículas de ferritas de fórmula general $M_x(Fe^{2+}_yFe^{3+}_{1-y})_{3-x}O_4$ (M=Mn, Fe, Ni y Zn) pertenecen a las familias de óxidos de Fe más estudiadas por sus interesantes y variadas propiedades químicas, electrónicas y magnéticas. Estos sistemas permiten una funcionalización superficial y presentan alta biocompatibilidad, siendo muy atractivos para aplicaciones en biomedicina, tal como la hipertermia de fluidos magnéticos (MFH), que consiste en calentar un tejido o células por las pérdidas magnéticas de nanopartículas en un campo magnético alterno. La optimización de la respuesta en MFH a partir del control de las propiedades de las nanopartículas requiere una comprensión profunda de las propiedades magnéticas intrínsecas de las mismas, estando éstas relacionadas con su morfología y cristalografía. También tiene fuerte influencia en el desempeño en MFH el grado de aglomeración de las partículas en el medio, lo que incluso puede ocurrir durante el experimento de MFH. La ferrita mixta $Zn_xFe_{3-x}O_4$ presenta potencial interés en el área de MFH, ya que una sustitución controlada del ion Fe^{2+} por Zn^{2+} puede reducir la anisotropía efectiva y aún

producir una magnetización de saturación razonable. En nuestro equipo de trabajo estudiamos nanopartículas de ferrita de zinc preparadas por diferentes métodos para su aplicación en MFH. El objetivo es determinar los efectos de la sustitución del Zn sobre la estructura y el orden magnético, aspectos fundamentales con consecuencias directas sobre aplicaciones biomédicas. Además, estudiamos el proceso de aglomeración de las nanopartículas, lo que cambia la relajación magnética del sistema. La sustitución catiónica de Zn por Fe y los efectos que genera, dependen fuertemente del método de síntesis del material. Por un lado, la incorporación de Zn, además de cambiar la anisotropía magnetocristalina, conduce a diferentes órdenes magnéticos. Por otro lado, la distribución de los iones de Fe y Zn en los diferentes sitios de la estructura espinela también tiene un rol fundamental. La síntesis de formas nanométricas a menudo da como resultado el desorden de los iones Zn y Fe sobre los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura espinela, lo que proporciona otra fuente de variación significativa de las propiedades magnéticas y que depende de la ruta de síntesis.

La difracción de neutrones permitiría estudiar este tipo de sistemas, dando detalles de la estructura cristalina, incluida la distribución de cationes (grado de inversión) y su influencia en la estructura magnética. Su mayor contraste para elementos cercanos en número atómico, como el Fe y el Zn, es una ventaja frente al uso de rayos X. El estudio de la serie $Zn_xFe_{3-x}O_4$ permitirá evaluar la incorporación real de Zn en la espinela, estudiar el grado de inversión catiónica y determinar el orden magnético en función de x, todo ello en función de la temperatura. Con estos datos podremos correlacionar el desempeño de las nanopartículas en experimentos de MFH. Estos resultados podrían sentar las bases para el estudio de sistemas de espinelas más complejas tanto en fases puras, como con morfologías tipo *core/shell*, que presentan también potencial interés en MFH. Los estudios de difracción de neutrones se pueden complementar con experimentos SANS e INS, que permitirían estudiar los efectos de la aglomeración de las nanopartículas en su orden y relajación magnética.

Lima, E. et al. (2014) 'Relaxation time diagram for identifying heat generation mechanisms in magnetic fluid hyperthermia', Journal of Nanoparticle Research. Springer Science and Business Media LLC, 16(12). | Cobos, M. A. et al. (2019) 'Magnetic Phase Diagram of Nanostructured Zinc Ferrite as a Function of Inversion Degree δ ', The Journal of Physical Chemistry C. American Chemical Society (ACS), 123(28), pp. 17472-17482. | Blanco-Gutierrez, V. et al. (2011) 'Neutron diffraction study and superparamagnetic behavior of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles obtained with different conditions', Journal of Solid State Chemistry. Elsevier BV, 184(7), pp. 1608-1613.



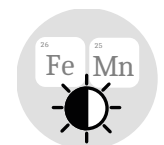
Longitudes de onda



Magnetismo



Contraste de elementos livianos



Contraste de elementos vecinos

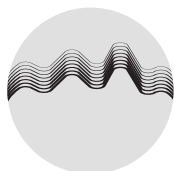
ENERGÍA

MATERIALES

Nuevos materiales para cátodo en celdas de combustible de óxido sólido

Los óxidos conductores mixtos con metales de transición han sido sistemáticamente estudiados en los últimos años como potenciales candidatos a ser utilizados para membranas de separación de oxígeno o como cátodo en celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC). En particular, resulta necesario el desarrollo de nuevos materiales con alta conductividad iónica-electrónica y con alta actividad catalítica para la reacción de reducción del oxígeno en el rango de temperaturas de $500^{\circ}\text{C} < T < 800^{\circ}\text{C}$. Las propiedades de conductividad mixta de óxidos con estructura perovskita con Co en el sitio B han sido intensamente investigadas como material de cátodo para IT-SOFC puesto que tienen altos valores de conductividad iónica reportados en los compuestos: $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_{3-d}$ y $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ ($\sim 1 \text{ Scm}^{-1}$). Estos compuestos exhiben gran no-estequiometría de oxígeno para compensar la carga del catión Sr^{2+} en el sitio A, lo cual es importante para incrementar la conductividad iónica. Esto también es responsable de la transformación de la estructura cristalina de perovskita cúbica a la fase brownmillerita $\text{Sr}_2\text{Co}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{5-d}$ con simetría ortorróm-

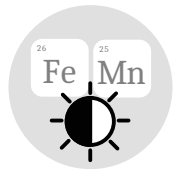
bica, debido a la interacción electrostática entre las vacancias de oxígeno. La sustitución de Sr^{2+} por una tierra alcalina mayor radio iónico como Ba^{2+} , da como resultado el compuesto $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ (BSCF). La estructura cristalina de BSCF se reportó inicialmente cúbica en un amplio rango de no estequiometría de oxígeno, sin la presencia de transformaciones estructurales, dando lugar a elevados valores de flujo de permeabilidad de oxígeno a elevadas temperaturas. Más aún, diversos autores han reportado un excelente rendimiento de BSCF como material de cátodo en IT-SOFC. De todas maneras, estudios recientes han mostrado que la estructura perovskita cúbica de los compuestos $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ son metaestables transformando a una mezcla de fases cuando se realiza un tratamiento térmico a una temperatura de 900°C durante varios días.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos



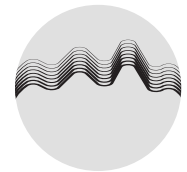
Contraste de elementos vecinos

Crecimiento y estudio de sistemas magnéticos intermetálicos basados en tierras raras

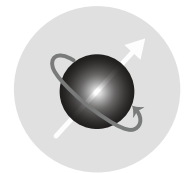
Los compuestos $R_aT_bX_c$, en donde R es una tierra rara, T un metal de transición y X un elemento del bloque p de la Tabla Periódica, despiertan gran interés ya que presentan un amplio espectro de propiedades magnéticas y/o eléctricas, según las distintas estructuras cristalinas adoptadas, como así también por la combinación de un elemento con electrones localizados con un elemento con electrones itinerantes, como son R y T respectivamente. Esta línea de investigación se dedica a la síntesis de policristales y/o monocristales de materiales basados en tierras raras y a la caracterización de los mismos mediante mediciones de propiedades a baja temperatura y en presencia de campo magnético. Los estudios experimentales se complementan con modelos teóricos, los cuales permiten contrastar la fenomenología encontrada y construir una imagen más completa acerca de las interacciones relevantes para el sistema y que, en última instancia, explican las propiedades encontradas. Finalmente, en base a los resultados obtenidos, se puede diseñar un nuevo material con propiedades mejoradas. En particular, un sistema de interés es EuIr_2P_2 , el cual cristaliza en una estructura qui-

ral y que podría formar texturas magnéticas. Las propiedades magnéticas se corresponden con la de un antiferromagneto, aunque las interacciones predominantes son de tipo ferromagnéticas. Dicha aparente contradicción sugiere algún tipo de frustración magnética, lo cual se ha confirmado mediante modelos teóricos basados en interacciones ferro y antiferromagnéticas que compiten. Otra familia de compuestos de interés es la solución sólida $\text{CeSc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ge}$. Mientras que las composiciones ricas en Sc son antiferromagnéticas, las de alto contenido de Ti son ferromagnéticas. Las composiciones intermedias muestran características ferro como así también antiferromagnéticas. Los modelos teóricos propuestos indican un rol importante del metal de transición, el cual media el acoplamiento entre las capas de tierra rara. El conocimiento de la estructura magnética que adopta el material resulta de gran relevancia para el entendimiento de las propiedades macroscópicas del mismo como así también a la hora de proponer y/o identificar las interacciones relevantes. Algunos indicios acerca del ordenamiento microscópico de los momentos magnéticos pueden inferirse a partir de mediciones experimentales,

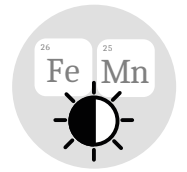
especialmente si se cuenta con monocristales. Sin embargo esta información es limitada y, naturalmente, requiere la obtención de muestras monocristalinas. Nuestra línea de investigación aborda la síntesis de monocristales, pero para los compuestos mencionados muchas veces no es posible la obtención de los mismos y lo que se logra sintetizar corresponde a muestras policristalinas. Es por ello que la difracción de neutrones en policristales es la técnica idónea para estudiar los distintos ordenamientos magnéticos. Típicamente es necesario controlar la temperatura mediante el uso ya sea de hornos o de sistemas criogénicos, según los intervalos de temperatura adecuados para cada muestra. Dependiendo del sistema en estudio puede ser también interesante estudiar la evolución de la estructura magnética con la presión, para lo cual se necesitan celdas de alta presión. Adicionalmente la difracción de neutrones permite la identificación de ordenamientos entre elementos vecinos, o incluso la existencia de superestructuras.



Longitudes de onda



Magnetismo



Contraste de elementos vecinos

Franco, D. G. and Geibel, C. (2021) 'Synthesis and study of the chiral magnetic system EuIr_2P_2 ', *Physical Review B. American Physical Society (APS)*, 104(5) 054416. | Oropesa, W. G. C. et al. (2020) 'Minimal model for the magnetic phase diagram of $\text{CeTi}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}$, $\text{GdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$, and related materials', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Elsevier BV*, 503, p. 166614. | Sereni, J. G. et al. (2015) 'Local character of the highest antiferromagnetic temperature of Ce systems in Sc-rich $\text{CeTi}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}$ ', *Physical Review B. American Physical Society (APS)*, 91(17) 174408.

MATERIALES

PROCESOS E INDUSTRIA

Estabilidad y cristalografía de fases estables y metaestables en aleaciones de interés nuclear e industrial

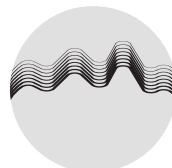
Las fases cristalinas estables y metaestables que se forman en sistemas ternarios, cuaternarios y de orden superior, constituyen un tema de investigación siempre vigente debido al enorme abanico de posibilidades que se abren al combinar múltiples elementos en una aleación. En particular, todo desarrollo tecnológico basado en nuevos materiales exige una comprensión acabada de la estabilidad de la estructura cristalina, donde los detalles cristalográficos son esenciales a la hora de comprender e intervenir las propiedades físicas, termomecánicas y microestructurales. Cada vez más poderosas se han vuelto las herramientas predictivas para el cálculo de diagramas de fase. Enfoques como el CALPHAD para el modelado de la estabilidad relativa de fases en sistemas multi-componente, requieren como datos de entrada los modelos cristalográficos más precisos posibles. La determinación experimental de la estructura cristalina de las fases se vuelve esencial para este tipo de modelados. En los últimos 20 años hemos abordado desde esta perspectiva el estudio de la cristalografía y estabilidad de fases en aleaciones de interés nuclear e industrial, como Zr-Nb, Ti-V, Zr-Nb-Fe, Cu-Sn-In, Fe-Mn-Si, entre

otras. Los detalles de su estructura cristalina para diversas composiciones y temperaturas, los estudios *in situ* durante tratamientos térmicos con diferentes cinéticas, y la evaluación crítica de parámetros cristalográficos obtenidos por distintas metodologías, nos han permitido hacer contribuciones significativas en la literatura sobre la cristalografía de aleaciones de interés nuclear e industrial. En todos los casos, la difracción de neutrones ha sido la técnica destacada para dar respuesta a las preguntas abiertas sobre los aspectos estructurales de estas aleaciones. Existe una tradición muy bien establecida en la comunidad metalurgista, donde las técnicas experimentales empleadas con mayor frecuencia están relacionadas con el uso de fotones y electrones como sonda experimental. Microscopías, análisis cuantitativos, imágenes metalográficas, difracción de rayos X entre otras, han sido históricamente las técnicas más empleadas para la determinación de diagramas de fase. Sólo en los últimos 25 años comenzó a abordarse este tipo de problemas empleando haces de neutrones, para poder sacar rédito de algunas ventajas relativas. En primer lugar, en comparación con rayos X, la posibilidad de distin-

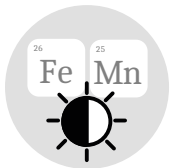
guir elementos vecinos en la tabla periódica permite estudiar ciertos sistemas donde los rayos X no poseen suficiente contraste, y esto resulta útil para estudios de fases intermetálicas donde el orden de los elementos dentro de la celda cristalográfica es clave. Esto muchas veces permite comprender mecanismos de difusión, entre otras cosas. Los haces de neutrones penetran una distancia mucho mayor dentro de las aleaciones, con lo cual son menos sensibles a efectos de contaminación superficial o deformaciones producidas en la superficie por molienda, limado, o tratamientos mecánicos para obtener "polvos" o policristales adecuados para la técnica de difracción de polvos. Por último, la posibilidad de utilizar entornos de muestra complejos y voluminosos, es más accesible al utilizar haces de neutrones. Esto permite estudios de transiciones de fase, evolución en temperatura, aplicación de tensión, campos magnéticos, etc.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda



Contraste de elementos vecinos

Aurelio, G. et al. (2005) 'Structural properties and high-temperature reactions of the metastable Ω phase in Zr-Nb alloys', *Journal of Nuclear Materials*. Elsevier BV, 341(1), pp. 1-11. | Aurelio, G., Sommadossi, S. A. and Cuello, G. J. (2012) 'Neutron diffraction study of stability and phase transitions in Cu-Sn-In alloys as alternative Pb-free solders', *Journal of Applied Physics*. AIP Publishing, 112(5), p. 053520. | Martínez, J. et al. (2006) 'Structural properties of FCC and HCP phases in the Fe-Mn-Si system: A neutron diffraction experiment', *Materials Science and Engineering: A*. Elsevier BV, 437(2), pp. 323-327.

Óxidos piezoelectricos y multiferroicos

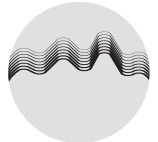
MATERIALES

ENERGÍA

El grupo de trabajo se dedica al diseño, simulación, preparación y caracterización de materiales cerámicos y vítreos con propiedades específicas (eléctricas, ópticas, ferro y piezo eléctricas, fotovoltaicas, fotocatalíticas, biosidas, anticorrosivas, etc.) en forma de películas delgadas, membranas autosoportadas, polvos, *bulk*, nanopartículas (semiconductoras, metálicas, cerámicas etc), como así también en materiales compuestos nanoestructurados. El proyecto que estamos desarrollando aborda los siguientes tópicos: a) Multiferroicos: Los materiales multiferroicos se caracterizan por la coexistencia en simultaneo de más de un tipo de ordenamiento: magnético, ferroeléctrico y/o ferroelástico. Dado que los mecanismos que permiten la ferroelectricidad y el magnetismo son en general incompatibles, los materiales en los cuales ambas propiedades están presentes son extremadamente raros. El objetivo es desarrollar materiales que sean magnetoeléctricos a temperatura ambiente mediante el dopado con iones magnéticos de óxidos ferroeléctricos con estructura de perovskita y aurivillius. En particular, estamos trabajando en películas delgadas de $\text{Pb}(\text{FeNb})_x(\text{Zr,Ti})_{1-x}\text{O}_3$ (PZTFN) y cerámicas de

$\text{La}_{0.75}\text{Bi}_{1-3.25}\text{TiNb}_{0.5}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co})_{y/0.5}\text{O}_{12}$ (BTFCN), mostrando que las mismas presentan propiedades multiferroicas a temperatura ambiente. b) Piezoelectricos libres de plomo: Los piezocerámicos de uso comercial están basados en Zirconato Titanato de Plomo (PZT) y por lo tanto encuentran serios inconvenientes desde el punto de vista ecológico debido a los altos niveles de toxicidad del plomo. La legislación vigente demanda el desarrollo de piezoelectricos libres de plomo como alternativas al PZT. El objetivo del proyecto es desarrollar piezocerámicos libres de plomo de última generación basados en BaTiO_3 , con porosidad controlada, para aplicaciones en actuadores y transductores electroacústicos. Se desarrollarán además materiales compuestos de partículas piezocerámicas dispersas matrices poliméricas para dispositivos flexibles. La difracción de neutrones en estos dos tipos de materiales oxídicos nos permitirá resolver de manera precisa la posición de átomos livianos (O) en coexistencia con átomos pesados (como el Bi, Co, Fe) la cual brinda información sobre el enlace metal-O relevante para las interacciones magnéticas. Es importante además estudiar el ordenamiento

magnético en los materiales multiferroicos. Se planea estudiar las transiciones de fases estructurales inducidas por la temperatura que presentan estos materiales, y co-tejar las mediciones con simulaciones computacionales realizadas en nuestro grupo.



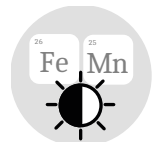
Longitudes de onda



Magnetismo



Contraste de elementos livianos



Contraste de elementos vecinos

Imhoff, L. et al. (2019) 'Sol-gel synthesis and characterization of $0.5\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 - 0.5\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ thin films', *Ferroelectrics*. Informa UK Limited, 545(1), pp. 1-9. | Lavado, C. and Stachiotti, M. G. (2018) 'Fe³⁺/Nb⁵⁺ co-doping effects on the properties of Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics', *J. Alloys Compd.* Elsevier BV, 731, pp. 914-919. | Loreto, A. D., Frattini, A. and Stachiotti, M. G. (2017) 'Influence of post-calcination grinding on the properties of $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ lead-free piezoceramics', *Materials Letters*. Elsevier BV, 191, pp. 69-72.

MATERIALES

PROCESOS E INDUSTRIA

Microestructura en materiales policristalinos base Zr para la industria nuclear

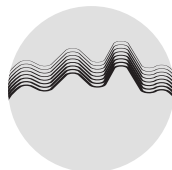
La microestructura de un material policristalino define fuertemente sus propiedades. En el caso de las propiedades mecánicas en particular, el tamaño de grano, la densidad de dislocaciones y la concentración de aleantes fijan mayormente los valores de las tensiones de fluencia, de su capacidad de carga y de su ductilidad ante procesos de deformación plástica. En los materiales de uso nuclear, además del control de las propiedades mecánicas se imponen requerimientos estrictos sobre la densidad de defectos de los granos que forman el policristal. Esto tiene que ver con cuál será el performance del material en servicio, lo que finalmente determinará su vida útil. La determinación de la densidad de dislocaciones puede hacerse de dos formas, mediante el uso de microscopía electrónica de transmisión (TEM) o mediante el análisis de la forma de los picos de difracción. En este último caso, se obtienen valores promediados en el volumen de medición que resulta más significativo a la hora de relacionar dichos valores con el proceso de producción. En esta línea de investigación se busca caracterizar la densidad de dislocaciones de materiales procesados base Zr para la in-

dustria nuclear. En particular, los tubos de presión para las centrales tipo CANDU. Esto incluye tubos deformados en frío como recocidos a distintas temperaturas. Esto se lleva a cabo a través del estudio de la forma de los picos de difracción. El experimento de difracción para la determinación de la densidad de defectos consiste simplemente en realizar un barrido angular utilizando un haz de neutrones monocromáticos. Luego se repite el barrido para una muestra libre de defectos y se determina el ensanchamiento físico mediante un proceso de deconvolución. El ancho físico es el valor que puede luego asociarse con el estado de la microestructura del material. La determinación de la densidad de dislocaciones por difracción se realiza mediante el análisis simultáneo de los anchos físicos de los picos de difracción de varios planos cristalinos. El ensanchamiento físico, en particular su ancho, dependen de varias características de la microestructura: 1) tamaño del cristal difractante, 2) presencia de defectos planares (maclas, etc.), 3) desorden de los átomos que forman el cristal (principalmente por la presencia de dislocaciones). Cada una de estas contribuciones afecta de

manera distinta a los distintos picos de difracción. En particular, el tamaño de cristal ensancha todos los picos de difracción de igual manera mientras que la densidad de dislocaciones ensancha más a los picos con mayores valores de sus índices de Miller hkl . La separación entre una y otra contribución se logra mediante gráficos del tipo Williamson-Hall o análisis más complejos basados en la transformada de Fourier (métodos tipo Warren-Averbach). La base teórica de estos métodos es independiente de la partícula de prueba que produce difracción (rayos X o neutrones). Los haces de neutrones permiten definir anchos instrumentales muy finos para todo el rango angular y seleccionar la longitud de onda de trabajo. En nuestro caso, estas características serán explotadas para tener accesibles un gran número de picos del α -Zr con muy buena resolución instrumental.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda

Alvarez, M. A. V. et al. (2016) 'Quantification of dislocations densities in zirconium hydride by X-ray line profile analysis', Acta Materialia. Elsevier BV, 117, pp. 1-12. | Wang, Z. et al. (2014) 'Microstructure and texture analysis of δ -hydride precipitation in Zircaloy-4 materials by electron microscopy and neutron diffraction', Journal of Applied Crystallography. International Union of Crystallography (IUCr), 47(1), pp. 303-315.

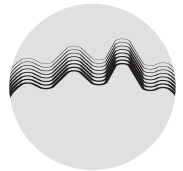
Materiales catalíticos

Fabiola Agüero - Flavia Durán - Sebastian Larrégoia - Carlos López - Luis Cadús
 Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI - CONICET/Universidad Nacional de San Luis, Argentina)

El diseño de catalizadores para diferentes reacciones requiere de la identificación y conocimiento de las fases activas, la potencial cooperación o sinergia entre fases diferentes, la dispersión y la repartición de las mismas, su resistencia a la desactivación y/o envenenamiento, su estabilidad intrínseca y su estabilidad en los ciclos desactivación-regeneración. La potencialidad del control de la desactivación por acción de otras fases o la resistencia inducida por una modificación de la fase activa por ejemplo por soluciones sólidas, decoración con otros elementos en superficie, en el *bulk* o en los bordes de los clusters, etc. resulta de gran interés. De esta manera, conocer la arquitectura superficial y su relación con el *bulk* del catalizador constituye -junto a las condiciones operativas- el conocimiento fundamental para controlar la fabricación de un catalizador. Los óxidos mixtos como las perovskitas y las espinelas tienen arreglos cristalinos en los que cada catión de acuerdo a su posición interviene con un número de coordinación diferente. La posibilidad de sustituir uno de ellos por otro catión depende principalmente de factores geométricos. Los factores electrónicos del catión sustituyente pueden

inducir distorsiones de la estructura cristalina. Una adecuada combinación de efectos puede permitir tener una estructura estable de base que permita la eliminación en condiciones precisas del catión sustituyente. El conocimiento de cada una de las reacciones estudiadas en nuestro grupo, permite una identificación de los parámetros de dispersión, repartición y morfología que constituyen la arquitectura superficial necesaria para controlar la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores en las mismas. Las reacciones estudiadas en nuestro grupo son: reformado con vapor de etanol para la producción de H_2 , Hidrogenación de CO_2 para producir metano y combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles clorados. Por lo antes mencionado, resulta de gran interés estudiar en detalle las estructuras sintetizadas y las modificaciones que puedan sufrir a nivel cristalográfico de manera de correlacionarlas con el comportamiento catalítico que las muestras presentan. En el grupo se ha trabajado en el desarrollo de catalizadores basados en Ni a partir de estructuras definidas como perovskitas y espinelas en la reacción de reformado de etanol. Los estudios estructurales de los sistemas

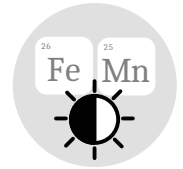
estudiados han sido realizados mediante el refinamiento de datos de difracción de rayos X y/o de difracción de neutrones. Con estas técnicas se logró determinar la inclusión de los diferentes cationes en las estructuras base y detectar en algunos casos la presencia de fases segregadas o impurezas. También se ha trabajado con perovskitas del tipo $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ y $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ en la reacción de combustión de compuestos orgánicos clorados que requieren de estructuras de gran estabilidad para evitar la desactivación de los catalizadores debido a la presencia de Cl_2 . En ambos casos resolver los aspectos estructurales en relación al oxígeno y algunos de los cationes involucrados resultan imposibles por técnicas de rayos X. La difracción de neutrones será fundamental para el estudio de estos sistemas. El acceso a esta herramienta permitiría mejorar el entendimiento de las fases estudiadas aportando información fundamental para comprender el mecanismo de acción de los catalizadores desarrollados en nuestro grupo facilitando así el diseño de futuros sistemas catalíticos.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos



Contraste de elementos vecinos

Agüero, F. N. et al. (2015) 'La_{1-x}Ce_xAl_{1-y}Ni_yO₃ perovskites used as precursors of nickel based catalysts for ethanol steam reforming', International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier BV, 40(45), pp. 15510–15520. | Meireles, M. N. et al. (2020) 'Ni particles generated in situ from *espinel* structures used in ethanol steam reforming reaction', Materials Today Chemistry. Elsevier BV, 15, p. 100213. | Pérez, H. A. et al. (2021) 'Catalytic feasibility of Ce-doped LaCoO₃ systems for chlorobenzene oxidation: An analysis of synthesis method', Journal of Rare Earths. Elsevier BV.

ENERGÍA

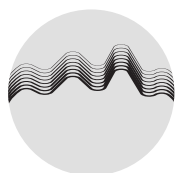
MATERIALES

Materiales para dispositivos de conversión y almacenamiento de energía

Dentro del campo de la conversión y almacenamiento de energía se requiere permanentemente de nuevos y mejores materiales. En este contexto en el grupo se estudian materiales para Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC) y baterías de ion Li⁺ (LIB). Ambos dispositivos juegan un rol fundamental en el escenario energético ya que su desarrollo resulta estratégico. Las SOFC son dispositivos de interés por su alta eficiencia y su versatilidad en el uso de combustibles. Debido a estas características son consideradas como un medio de conversión de energía con un bajo impacto para el medio ambiente. Dentro de la tecnología para SOFC se busca reducir las temperaturas de operación manteniendo la eficiencia de conversión de dichos dispositivos. Estas temperaturas están limitadas por las propiedades de los materiales que las constituyen, por este motivo, resulta necesario el desarrollo nuevos materiales como así también su profundo conocimiento a través de diversas técnicas. Por otro lado respecto de los dispositivos de almacenamiento LIB el interés radica tanto la complementariedad con las fuentes alternativas y estacionarias de generación (solar, eólica, etc.) como con la creciente demanda

en el desarrollo de la electromovilidad. A esto se suma la ventaja en nuestra región de contar con considerables fuentes de litio y la consecuente necesidad de hacer un aprovechamiento estratégico de dicho recurso. En las tareas de investigación que se realizan en el grupo, además de la medida directa de las propiedades de los materiales desarrollados, resulta de suma importancia la comprensión a nivel estructural o cristalográfico de los materiales estudiados. Los materiales desarrollados para ambos dispositivos presentan características estructurales como son efectos de orden de carga, polarizaciones o desplazamientos catiónicos dentro de la red que son de gran importancia conocer para lograr un verdadero entendimiento de las propiedades de dichos materiales. Se ha trabajado en el desarrollo de nuevos materiales con propiedades de conductividad iónica y/o electrónica que le permitan ser utilizados para conformar SOFC. En diversos estudios se han reportado las propiedades de la fase Sr₁₁Mo₄O₂₃ con diversos dopajes químicos. Las medidas de conductividad mostraron resultados interesantes para ser propuestos como electrolitos en SOFC, estas propiedades pudieron ser correlacio-

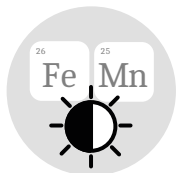
nadas y mejor comprendidas con los datos cristalográficos obtenidos por difracción de neutrones. Se refinó su estructura cristalina y se propuso un mecanismo de conducción iónica producida por la movilidad de los iones O²⁻. Para ello resultó fundamental contar con datos de difracción de neutrones de alta resolución y a diferentes temperaturas (25 a 1000 °C). Actualmente, también se está trabajando en materiales con litio como cátodos para LIBs. En estos casos buscamos resolver características estructurales principalmente las relacionadas a las posiciones de Li⁺ y su movilidad en la estructura que serían de gran importancia para el entendimiento de esto materiales.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos



Contraste de elementos vecinos

López, C. A. et al. (2014) 'The strongly defective double perovskite Sr₁₁Mo₄O₂₃: crystal structure in relation to ionic conductivity', *Journal of Applied Crystallography*. International Union of Crystallography (IUCr), 47(4), pp. 1395–1401. | Miranda, C. D. et al. (2017) 'Structural origin of the enhanced ionic conductivity upon Nb doping in Sr₁₁Mo₄O₂₃ defective double perovskite', *Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry (RSC), 46(12), pp. 3934–3942. | Miranda, C. D. et al. (2019) 'Aluminum dual doping and oxygen transport pathway in novel Sr₁₁Mo_{4-x}Al_xO₂₃ oxide-ion solid electrolytes', *Solid State Ionics*. Elsevier BV, 339, p. 115003.

Tensiones residuales en uniones soldadas disimilares de aleaciones metálicas

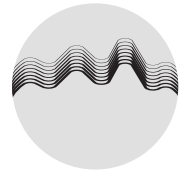
Los procesos de soldadura tienen intrínsecamente asociados la generación de campos de tensiones residuales, los cuales pueden ser elevados y por lo tanto comprometer la integridad estructural de los componentes. Dado que las tensiones residuales generadas durante la soldadura se asocian a la historia térmica de la junta, los procesos de soldadura en fase sólida presentan en general menores valores. La soldadura por fricción-agitación (FSW) es un proceso en fase sólida, que en el último tiempo ha encontrado numerosas aplicaciones. A su vez, ha mostrado ser un proceso eficiente en la unión de materiales disímiles, encontrando particular aplicación en las uniones acero/aluminio de gran interés en diversas industrias. En el caso de uniones soldadas disimilares, se espera que las tensiones residuales que sean mayores que en el caso de uniones similares, debido a la diferencia de estructuras cristalinas, microestructura, propiedades térmicas y mecánicas entre ambos materiales. A fin de asegurar la integridad estructural de los componentes soldados, el estudio de las tensiones residuales es un aspecto de relevancia. El tipo de proceso de soldadura, así como los parámetros de proceso

empleados pueden afectar sensiblemente la distribución del campo de tensiones residuales. Existen pocos antecedentes en el estudio de las tensiones residuales en uniones soldadas disimilares, particularmente para soldadura FSW Al/acero, siendo un tema que requiere aún una mejor comprensión. Algunas de las ventajas de la difracción de neutrones respecto de otras técnicas para estudiar tensiones residuales es la capacidad de penetración de los neutrones en el espesor del material, la alta resolución espacial y la posibilidad de determinar el tensor de tensiones completo. La técnica se ha empleado con éxito en trabajos recientes para la distribución de tensiones residuales en uniones soldadas de solape Aluminio/Acero. Nuestro grupo viene trabajando en soldaduras de materiales disimilares, en particular Acero/Aluminio mediante diversos procesos. En este proyecto se prevé estudiar mediante difracción de neutrones el campo de tensiones residuales generadas durante el proceso de soldadura por fricción-agitación en uniones disimilares de solape de acero/aluminio. La mejor comprensión de la distribución de tensiones residuales en el espesor de la junta, sobre cada uno de los materiales

y en la interfase donde se genera un compuesto intermetálico, es un aspecto de relevancia donde esta a técnica es excluyente para la realización del análisis mencionado.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda

Avettand-Fènoël, M.-N. et al. (2021) 'Investigation of residual stresses in planar dissimilar magnetic pulse welds by neutron diffraction', *Journal of Manufacturing Processes*. Elsevier BV, 68, pp. 1758–1766. | Jimenez-Mena, N. et al. (2019) 'Residual stresses of friction melt bonded aluminum/steel joints determined by neutron diffraction', *Journal of Materials Processing Technology*. Elsevier BV, 266, pp. 651–661. | Shymlal, C. and Rajesh, S. (2020) 'A comprehensive analysis on assessing and controlling of residual stresses in friction stir welded joints', *Materials Today: Proceedings*. Elsevier BV.

ENERGÍA

MATERIALES

Estructura, formación y descomposición de hidruros/deuteruros

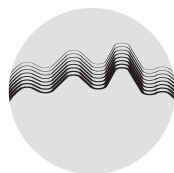
La línea de trabajo principal en la que se basa esta propuesta se concentra en el estudio de diferentes materiales formadores de hidruros. El interés en ellos surge por la posibilidad de contribuir al desarrollo de una economía energética sustentable y no contaminante basada en el uso del hidrógeno como vector de energía. Específicamente, estos materiales tienen el potencial para almacenar energía en forma de hidrógeno de manera segura, eficiente, práctica y económica. Sin embargo, para que esto sea una realidad, hace falta superar barreras científico/tecnológicas que aún persisten. Efectivamente, aún no se ha encontrado un material formador de hidruros que funcione en un rango de presión y temperatura cercanos a las condiciones ambientales, que tenga una alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno, que resista un número elevado de cargas y descargas, que entregue y capture el hidrógeno de manera rápida, y que sea económicamente competitivo. Por este motivo, hay una importante actividad a nivel mundial y también en nuestro país, centrada en el desarrollo y la caracterización de nuevos materiales formadores de hidruros que permitan acercarnos a las

condiciones necesarias para poder utilizar estos materiales en aplicaciones masivas. La caracterización estructural de nuevos hidruros/deuteruros y la determinación de los detalles de las reacciones involucradas en los procesos de hidruración y deshidruración son aspectos fundamentales que hacen al conocimiento de estos sistemas, y que permiten diseñar estrategias de mejora de los materiales para una aplicación específica. Para estos fines, la difracción de neutrones es una herramienta muy útil, debido a que los métodos convencionales y más accesibles de caracterización estructural, basados en la difracción de rayos X, presentan la limitación de que el hidrógeno es prácticamente "invisible" para ellos, por su bajo número atómico. Por el contrario, la interacción de los neutrones con el hidrógeno (y con el deuterio) es mucho más importante, motivo por el cual las técnicas de difracción de neutrones son particularmente útiles para revelar los detalles estructurales asociados al hidrógeno en un hidruro. Además, la baja absorción de los neutrones por una gran cantidad de materiales permite la construcción de reactores "transparentes" a los neutrones que permiten realizar estu-

dios de hidruración y deshidruración *in situ* en condiciones de presión de H_2 y temperatura adecuadas con los cuales es posible conocer la o las reacciones involucradas en esos procesos.



Neutralidad
Penetración



Longitudes
de onda



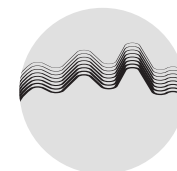
Contraste de
elementos livianos

Hansen, T. C. and Kohlmann, H. (2014) 'Chemical Reactions followed by in situ Neutron Powder Diffraction', *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. Wiley, 640(15), pp. 3044–3063.
| Dixit, V., van Eijck, L. and Huot, J. (2020) 'Investigation of dehydrogenation of Ti–V–Cr alloy by using in-situ neutron diffraction', *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 844, p. 156130.
| Sato, T. et al. (2020) 'Crystal Structural Investigations for Understanding the Hydrogen Storage Properties of YMgNi4-Based Alloys', *ACS Omega*. American Chemical Society (ACS), 5(48), pp. 31192–31198.

Herramientas complementarias en la elucidación estructural de $[\text{Cu}(\text{ImH})_5][\text{SO}_4]\cdot\text{ImH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

El grupo imidazol (ImH) está presente en muchas moléculas con relevancia biológica, la más común es el aminoácido histidina presente en un gran número de proteínas y enzimas. En muchas metaloproteínas el grupo imidazol de la histidina es uno de los ligandos preferenciales para cobre(II). La gran afinidad del imidazol para coordinarse a centros metálicos se puede explicar en base a su gran flexibilidad, su predominancia a pH fisiológico y que puede coordinarse a iones metálicos a través de enlaces sigma y pi. Además se encontró que algunos complejos de cobre(II) con ligandos imidazol presentan gran variedad de actividades farmacológicas. Con el interés centrado en obtener distintos compuestos biomiméticos se llevó a cabo la síntesis de nuevos complejos de cobre(II) con ligandos imidazol, y luego la caracterización de los mismos a través de difracción de rayos X de monocristal y estudios térmicos. De los compuestos de coordinación obtenidos se obtuvo en forma incompleta la estructura del complejo $[\text{Cu}(\text{ImH})_5][\text{SO}_4]\cdot\text{ImH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ debido a las limitaciones de la difracción de rayos X de monocristal en cuanto a la determinación de los parámetros estructurales de los átomos de H.

En este sentido el análisis estructural por difracción de neutrones puede resultar fundamental en química bioinorgánica como herramienta complementaria. En muchos casos es importante determinar el estado de deprotonación de diferentes especies que pueden actuar como intermediarias en ciclos catalíticos o en otras circunstancias los enlaces puente de hidrógeno con aminoácidos son cruciales para la estabilización de ciertas especies. Por el momento, la información que aporta la difracción de rayos X a 200 K del complejo mencionado $[\text{Cu}(\text{ImH})_5][\text{SO}_4]\cdot\text{ImH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ no es suficiente, sobre todo en lo que respecta a la determinación de los parámetros estructurales de los átomos de H de los imidazoles libres. Sería interesante llevar a cabo difracción de neutrones de forma de obtener parámetros estructurales más precisos del complejo de cobre, particularmente de los átomos de H. Cabe mencionar que se encuentra reportada la estructura del imidazol a $-150\text{ }^\circ\text{C}$ mediante difracción de neutrones.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Tamura, H. et al. (1987) 'A new antitumor complex: bis(acetato)bis(imidazole)copper(II)', *Journal of the American Chemical Society*. American Chemical Society (ACS), 109(22), pp. 6870–6871. | Craven, B. M. et al. (1977) 'The crystal structure of imidazole by neutron diffraction at 20°C and -150°C', *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. International Union of Crystallography (IUCr), 33(8), pp. 2585–2589. | Brachet, J. C. et al. (2014) 'Microstructure and Properties of a Three-Layer Nuclear Fuel Cladding Prototype Containing Erbium as a Neutronic Burnable Poison', *Zirconium in the Nuclear Industry: 17th Volume*. ASTM International, pp. 184–224.

ENERGÍA

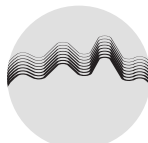
MATERIALES

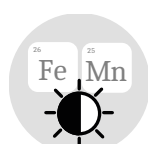
Transiciones de fases orden-desorden de vacancias de oxígeno en perovskitas con aplicación en celdas de óxido sólido

El contenido de oxígeno de perovskitas no estequiométricas con metales de transición 3d en el sitio B determina muchas de sus propiedades de transporte y magnéticas. Adicionalmente, el estado de ordenamiento de las vacancias incide directamente en el magnetismo y la conductividad eléctrica e iónica, relevantes para la aplicación de estos materiales como electrodos o electrolitos en celdas de combustible y electrolizadoras de óxido sólido para la futura economía del hidrógeno. Estudiando la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (conocido superconductor de alta temperatura crítica), encontramos que presenta conductividad mixta (iónica/electrónica) por encima de 450°C , lo cual nos ha permitido utilizarla como cátodo de SOFC, obteniendo una potencia de $\sim 250 \text{ mW/cm}^2$ en una celda preparada en nuestro laboratorio. La fase superconductor ortorrómbica (ordenada) se transforma en una fase tetragonal con vacancias de oxígeno desordenadas con significativa movilidad. Esta transición puede conseguirse a $\sim 450^\circ\text{C}$ modificando la microestructura del material y el contenido de oxígeno de la muestra de partida. También puede eliminarse

completamente cambiado Y por La o Nd. Otro sistema estudiado es el SrMnO_x donde se han detectado al menos 4 fases con ordenamiento de vacancias diferentes entre $x=2.25$ y $x=2.715$, y hay evidencias de coexistencia de orden-desorden de vacancias para $x=2.8$, así como una posible conductividad mixta de esta fase para $x\sim 1$. Algo similar ocurre con fases de la serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-d}$, que contiene al compuesto LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$) que es el más utilizado como cátodo en SOFCs de temperatura intermedia y análogos sustituyendo Fe y Co por otros metales 3d. Este sistema presenta distintos tipos de ordenamiento de vacancias dependientes de x en el rango $0.75 < d < 0.1$ y un contenido de oxígeno en equilibrio dependiente de la composición y de $p\text{O}_2$ que no está completamente caracterizado. La difracción de neutrones es la técnica ideal para el estudio de estos sistemas en donde pequeñas variaciones de temperatura (T), atmósfera ($p\text{O}_2$) y contenido total de O_2 en la muestra pueden producir grandes variaciones. Es difícil obtener información mediante experimentos estáticos con muestras enfriadas muy rápidamente,

ya que es frecuente que muestren inhomogeneidades en el contenido de O_2 entre superficie y *bulk*. Aun cuando fuera posible "congelar" el estado de orden/desorden de las vacancias, la variación de T produce cambios significativos de simetría en estos sistemas. Por lo dicho, sólo estudios in-situ variando T y $p\text{O}_2$ permitirían entender las relaciones de fase vs T, composición y estequiometría. El caso de esta propuesta es acoplar al difractómetro de polvos a una termobalanza, que permita estudiar el contenido de O_2 a la vez que se coleccionan datos de difracción. Esto permitirá establecer inequívocamente las condiciones de formación de fases con vacancias ordenadas/desordenadas. Además, permitirá hacer estudios de dinámica de absorción/desorción de O_2 tremendamente relevantes para procesos catalíticos en óxidos de todo tipo, lo que permitirá explicar comportamientos hasta ahora poco entendidos.


 Neutralidad
Penetración

 Longitudes
de onda

 Contraste de
elementos livianos

 Contraste de
elementos vecinos

Suescun, L. et al. (2008) 'Oxygen Ordered Phases in $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_y$ ($0 \leq x \leq 0.2$, $2.5 \leq y \leq 3$): An In situ Neutron Powder Diffraction Study', *Chemistry of Materials*. American Chemical Society (ACS), 20(4), pp. 1636–1645. | Świerczek, K. et al. (2009) 'Crystal structure and magnetic properties of high-oxygen pressure annealed $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)', *J. Solid State Chem.* Elsevier BV, 182(2), pp. 280–288. | Vázquez, S. et al. (2015) 'Synthesis and characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxide as cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells', *Journal of Solid State Chemistry*. Elsevier BV, 228, pp. 208–213.

Tensiones residuales en tubos generadores de vapor de Inconel 690

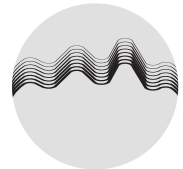
Prácticamente todos los procesos de manufactura son proclives a generar tensiones residuales dentro de los materiales, pudiendo ser beneficiosos o perjudiciales para su rendimiento o vida útil. Es por ello que resulta crítico medir con precisión las tensiones residuales y conocer cómo se originan. Esta línea de trabajo comprende el estudio de las tensiones residuales en tubos generadores de vapor (TGVs) de Inconel 690 para el reactor CAREM25. Estos tubos son curvados en “U” y en helicoide, proceso susceptible de generar tensiones de tracción. Unos de los principales mecanismos de degradación de estos tubos es la corrosión bajo tensión (*Stress Corrosion Cracking*, SCC), la cual genera fisuras por medio de la interacción sinérgica entre ambientes corrosivos y la presencia de tensiones residuales de tracción. Para reducir la ocurrencia del SCC, los TGVs son sometidos a tratamientos térmicos de relajado de tensiones y a diversos tratamientos superficiales para generar un estado de tensiones compresivas, inhibiendo la propagación de fisuras. Estos procedimientos generan complejos gradientes de tensiones con el espesor de los tubos. Por ello, los TGVs deben cumplir

ciertos requerimientos en cuanto al nivel de tensiones residuales presentes para un desempeño satisfactorio en los reactores. Esto genera la necesidad de comprender el efecto del proceso fabril, de los tratamientos térmicos y de los tratamientos superficiales sobre las tensiones residuales en los TGVs. En este trabajo proponemos emplear difracción de neutrones para realizar mapeos de tensiones, de forma de analizar zonas específicas y a lo largo de determinadas direcciones (por ejemplo en las direcciones axial, tangencial y radial de los TGVs) con buena resolución espacial. Esto facilitaría enormemente el estudio de la dependencia de las tensiones residuales con el espesor de pared, ya que para realizar este estudio por medio de rayos X se requiere de procedimientos de remoción controlada de material y la aplicación de algoritmos que modelen la relajación causada por dicha remoción. Empleando neutrones, las tensiones residuales pueden ser caracterizadas sin requerir preparación alguna de las muestras, evitando complejos métodos que con frecuencia introducen tensiones residuales espurias. Otra ventaja de emplear neutrones es que facilita el empleo de entornos de muestra

tales como hornos y cámaras de atmósfera controlada, útiles para el estudio *in situ* del efecto de los TT sobre las tensiones residuales. Esto tendría aplicación, por ejemplo, en el análisis del relajado de tensiones en Inconel 690.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda

Noyan, I. C. and Cohen, J. B. (1987) *Residual Stress*. Springer New York. | Van Rooyen, D. (1975) 'Review of the Stress Corrosion Cracking of Inconel 600', *Corrosion*. NACE International, 31(9), pp. 327– 337. | Airey, G. P., Vaia, A. R. and Aspden, R. G. (1981) 'A Stress Corrosion Cracking Evaluation of Inconel 690 for Steam Generator Tubing Applications', *Nuclear Technology*. Informa UK Limited, 55(2), pp. 436–448.

MATERIALES

PROCESOS E INDUSTRIA

Disolución *in situ* de hidruros y difusión de hidrogeno en aleaciones de circonio a temperaturas cercanas y de operación de un reactor nuclear de potencia

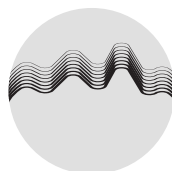
Las aleaciones de Zr que presentan la mejor performance frente a la corrosión tienen contenidos de niobio que varían desde 0.5% al 2.5%. Este es el caso de las aleaciones E110 o la M5 de origen francés, con 1% de niobio, lo cual mejora sustancialmente su comportamiento frente a la corrosión respecto de los Zircalloys-2/4. En Argentina la aleación utilizada en los canales de los reactores de Atucha I y II es el Zircaloy-4. En estos reactores de potencia, por criterio de diseño, los canales también deben permanecer en servicio toda la vida útil del reactor, siendo por este motivo fundamental la buena performance de la aleación frente de la corrosión. Por otra parte la aleación Zr-2.5Nb ha mostrado una excelente performance frente a la corrosión en los tubos de presión CANDU. La reacción de corrosión determina la liberación de hidrógeno, parte del cual es incorporado la matriz y cuando se supera el límite de solubilidad precipita como hidruro de circonio, fase frágil que degrada las propiedades mecánicas de la matriz. Estos precipitados tienen forma de plaqueta y su orientación es susceptible a las tensiones presentes en la matriz. Los aspectos morfológicos de la microestructura son de fundamental im-

portancia en la difusión del hidrógeno. La forma laminar continua en dirección axial de la fase beta es responsable de la alta movilidad del hidrógeno expresado en un mayor coeficiente de difusión en esa dirección. En componentes de larga permanencia en servicio y sobre todo en los casos de alta sollicitación mecánica el contenido de hidrógeno debe mantenerse en el nivel más bajo por su efecto fragilizador sobre la matriz y para evitar exponerlo a un mecanismo de falla denominado Fisuración Diferida por Hidrógeno (FDH). Estudios recientes han mostrado que la precipitación de hidruros es afectada por las tensiones aplicadas, sean externas o residuales internas debidas al proceso de fabricación de estos componentes. También han establecido que, debido a las conocidas relaciones de orientación de precipitación del hidruro en la matriz α -Zr, la fase hidruro desarrolla una textura fuertemente ligada a la de la matriz. Estos estudios motivaron el planteo de una línea de investigación que permitiera poner en evidencia cuales de las propiedades microestructurales favorecen el FDH y cuales lo limitan o impiden. Proponemos un análisis de esta textura cristalográfica empleando difracción de neutro-

nes, los cuales pueden penetrar varios centímetros de material logrando una cobertura tridimensional completa de la muestra y por lo tanto obteniendo la distribución de las orientaciones en un volumen muy representativo del material a escala macroscópica. Además, la técnica nos posibilitará detectar tanto las fases mayoritarias como las minoritarias (hidruros) en las aleaciones de circonio.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda

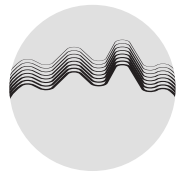
Vizcaíno, P. et al. (2014) 'Effect of crystallite orientation and external stress on hydride precipitation and dissolution in Zr2.5%Nb', Journal of Nuclear Materials. Elsevier BV, 447(1-3), pp. 82-93. | Grosse, M. et al. (2011) 'In-situ neutron radiography investigations of hydrogen diffusion and absorption in zirconium alloys', Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. Elsevier BV, 651(1), pp. 253-257.

Nuevos materiales con estructura K_2NiF_4 para ser usados como electrolitos en celdas de combustible de óxido sólido

El objetivo de este proyecto es estudiar la síntesis y las propiedades estructurales, térmicas y eléctricas de nuevos materiales óxidos de estructura perovskita en capas, K_2NiF_4 usando derivados de $(La,Sr)(N,M)O_{4+d}$ ($N= Al^{3+}, Ga^{3+}$; $M= Si^{4+}, Zr^{4+}, Mg^{2+}$) para constatarlos como posibles electrolitos en sistemas de celdas de combustible de estado sólido (SOFC). La incorporación de elementos dopantes aliovalentes en estas estructuras que desbalancean la carga neta de la celda, la compensarán con la producción de vacantes y/o intersticiales. Creemos que la combinación de defectos puntuales sumado a una estructura reticular amplia mejorará considerablemente la conductividad iónica. Para dar con una estructura tipo perovskita es importante que se cumpla con un factor de Goldschmidt entre 0.8 y 1, por lo que la elección de los elementos debe ser específica. La estrategia será conservar las tierras raras como catión A estructural y cambiar el catión B por un ion metálico pequeño, pero aliovalente como Al y/o Ga. El dopante tiene que ser de una valencia distinta para promover la formación de defectos (vacantes y/o intersticiales) y con un radio iónico similar ya que el tamaño del dopante es fun-

damental para no distorsionar demasiado la estructura. Por otro lado, avanzar en el entendimiento de los mecanismos de conducción que tienen estos materiales permitirá avanzar en el trazado de caminos difusionales que a su vez permitirá la optimización de estos materiales para que se transformen en la nueva generación de electrolitos de óxido sólido para sistemas SOFC. Los desafíos desde el punto de vista experimental están puestos entonces en la obtención de materiales puros con buenas propiedades microestructurales, buenas propiedades mecánicas, estabilidad química y lo más importante, buena conductividad iónica. En este proyecto se hará un uso intensivo de difracción de neutrones para obtener una completa caracterización cristalográfica, ajustando mediante el método de Rietveld parámetros de red, posiciones atómicas, distancias interatómicas, factores térmicos anisotrópicos y vacantes de oxígeno. Igualmente, con los difractogramas se realizarán cálculos de mapas de Fourier y mapas energéticos de valencia de enlace. Estos resultados nos permitirán trazar los caminos difusionales de los iones de oxígeno y proponer distintos tipos de mecanismos.

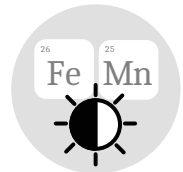
Mariño, C. et al. (2021) 'Structural, electrical characterization and oxygen-diffusion paths in $LaSrGa_{1-x}Mg_xO_{4-\delta}$ ($x = 0.0-0.2$) layered perovskites: an impedance spectroscopy and neutron diffraction study', *New Journal of Chemistry*. Royal Society of Chemistry (RSC). | Mariño, C. et al. (2020) 'Structural characterization and electrochemical properties of $(La,Sr)(Al,Mg)O_{4-d}$ perovskites', *New Journal of Chemistry*. Royal Society of Chemistry (RSC), 44(27), pp. 11608-11614. | Troncoso, L., Alonso, J. A. and Aguadero, A. (2015) 'Low activation energies for interstitial oxygen conduction in the layered perovskites $La_{1+x}Sr_{1-x}NiO_{4+\delta}$ ', *Journal of Materials Chemistry A*. Royal Society of Chemistry (RSC), 3(34), pp. 17797-17803.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos



Contraste de elementos vecinos

MATERIALES

PROCESOS E INDUSTRIA

Textura cristalina en aleaciones de circonio durante transformaciones de fase

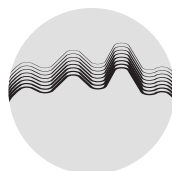
Los metales con estructura cristalina hexagonal compacta como el circonio, titanio, magnesio, zinc y sus respectivas aleaciones, exhiben un inherente comportamiento mecánico anisotrópico principalmente asociado al desarrollo de una fuerte textura cristalina (orientación preferencial de los cristales) durante el proceso de deformación en la manufactura de piezas. La textura cristalográfica es muy importante porque durante la fabricación influye en la capacidad de conformación, y durante el servicio de las piezas, afecta propiedades como la tensión de fluencia y rotura, resistencia a la corrosión bajo tensión, orientación de los hidruros y el crecimiento inducido por irradiación. La formación de la textura cristalográfica puede estar influenciada por varios factores durante el procesado, incluyendo: el mecanismo de deformación aplicada, la velocidad de deformación, condiciones del tratamiento térmico (temperatura máxima, velocidades de calentamiento y enfriado). También algunas variables que influyen están atribuidas al material como: la estructura cristalina, la cantidad de soluto, partículas de segunda fase y tamaños de grano, los que pueden afectar los procesos metalúrgi-

cos durante el tratamiento térmico. En esta línea de trabajo se propone estudiar principalmente la aleación Zry-4, ampliamente utilizada en componentes de reactores nucleares, como las vainas de elementos combustibles. La fabricación de ciertos componentes involucra pasos de soldadura calientan al material sobre su temperatura de transformación (~1000°C) cambiando por completo su textura cristalina original. Estos cambios están principalmente afectados por 3 variables que necesitan ser estudiadas en detalle, que son: La morfología de los granos en alta temperatura, la velocidad de enfriamiento y el estado de tensiones que afecta al material durante la transformación. En este proyecto proponemos realizar estudios de textura cristalina, en muestras muestras que experimentan tratamientos térmicos, donde el tamaño de los granos puede incrementarse en varios órdenes de magnitud y los neutrones ofrecen la ventaja de acceder a un volumen de medición grande y en profundidad. Otra ventaja de elegir neutrones es que facilita el empleo de entornos de muestra tales como cunas de Euler para rotar la muestra hacia cualquier orientación, hornos de alta temperatura y máquinas de

ensayos mecánicos. Con la operación de estos equipos *in situ* durante un experimento de difracción de neutrones, se puede estudiar cómo las variables de temperatura y tensión afectan los cambios de textura cristalina al final de un proceso termo-mecánico de manufactura.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda

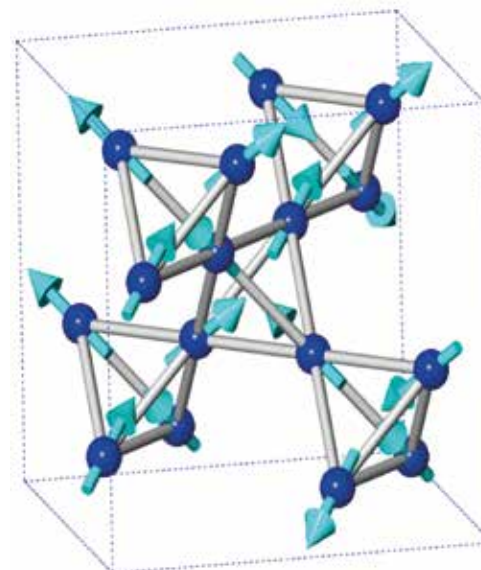
Murty, K. L. and Charit, I. (2006) 'Texture development and anisotropic deformation of zirconium alloys', *Progress in Nuclear Energy*. Elsevier BV, 48(4), pp. 325-359. | Holt, R. A. (1970) 'The beta to alpha phase transformation in zirconium-4', *J. Nucl. Mater.* Elsevier BV, 35(3), pp. 322-334. | Massih, A. R. et al. (2003) 'Effect of quenching rate on the β -to- α phase transformation structure in zirconium alloy', *J. Nucl. Mater.* Elsevier BV, 322(2-3), pp. 138-151.

Estudio de sistemas magnéticos

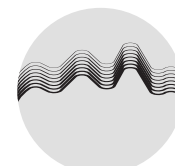
MATERIALES

Como en la dialéctica de Hegel, en los sistemas electrónicos y magnéticos la lucha entre dos fuerzas contrarias puede dar lugar a la formación de una tercera entidad, distinta a las anteriores. En este caso se estudian experimentalmente las nuevas formas de orden que surgen cuando se balancean tendencias usualmente dominantes. En particular, de los estados que resultan de la frustración de las interacciones magnéticas en los llamados hielos y líquidos de espín. El término "frustrado" parece dar la idea de oportunidades perdidas; la verdad es exactamente opuesta en términos científicos: los sistemas frustrados presentan una gran riqueza de comportamiento y son sistemas ideales para estudiar conceptos generales relativos a fenómenos colectivos. La frustración en el caso magnético surge a partir de al menos una interacción que no puede ser satisfecha, es decir, cuyo mínimo absoluto no es alcanzado. La frustración de una interacción es distinta a su inexistencia: el sistema puede resultar ordenado a partir de un compromiso de los distintos grados de libertad, las fluctuaciones térmicas o cuánticas pueden resultar tanto en orden como en distintos sistemas parcialmente ordenados.

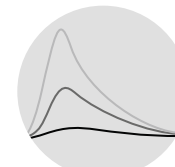
Ni teoríani experimento. No existe al momento un conocimiento cabal, teórico ni experimental, de todas las distintas fases posibles, ordenadas o no, de los sistemas frustrados. Más importante aún, ni siquiera estamos seguros qué esperar exactamente en situaciones nuevas, ya que el problema es de naturaleza no-perturbativa. Una caracterización experimental detallada y rigurosa de algunos sistemas modelo es ciertamente necesaria. Buscar estas nuevas formas de orden -auténticos nuevos estados de la materia-, entender los mecanismos que favorecen la aparición de algunas de estas fases, descubrir sus características esenciales y los mecanismos microscópicos que plausiblemente las forman, son la base general de este caso. En este proyecto se utiliza difracción de neutrones elástica, inelástica y difusa en muestras monocristalinas a bajas temperaturas (entre 10 K y 0.1 K), con la aplicación de campos magnéticos externos y bajo presión (en colaboración con laboratorios internacionales). Parte del esfuerzo experimental que se realiza consiste en el tratamiento de los datos con ayuda de técnicas de *Machine Learning*.



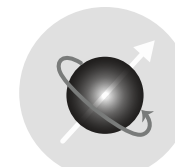
Fragmento de la red pirocloro mostrando los momentos magnéticos (representados con flechas celestes) que obedecen la regla de los hielos de spin two-in, two-out. Bajo licencia: (CC BY-SA 4.0).



Longitudes de onda



Energías



Magnetismo

Morris, D. J. P. et al. (2009) 'Dirac Strings and Magnetic Monopoles in the *Espín* Ice $Dy_2Ti_2O_7$ ', *Science*. American Association for the Advancement of Science (AAAS), 326(5951), pp. 411–414. | Samarakoon, A. M. et al. (2020) 'Machine-learning-assisted insight into spin ice $Dy_2Ti_2O_7$ ', *Nature Communications*. Springer Science and Business Media LLC, 11(1). | Borzi, R. A. et al. (2007) 'Formation of a Nematic Fluid at High Fields in $Sr_3Ru_2O_7$ ', *Science*. American Association for the Advancement of Science (AAAS), 315(5809), pp. 214–217.

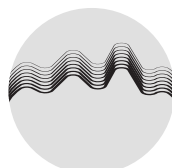
MATERIALES

ENERGÍA

Diagramas de fases experimentales binarios y ternarios en aleaciones de base Zr

Esta línea está dedicada al estudio de aleaciones de base Zr, de extendida aplicación en el campo de la tecnología nuclear. Estas aleaciones se utilizan como elemento estructural y como revestimiento de combustibles en reactores nucleares de potencia debido a sus excelentes propiedades mecánicas, estabilidad a la radiación y resistencia a la corrosión. Aunque el Zr es el principal constituyente en este tipo de aleaciones, es de vital importancia conocer los diagramas de fases de sus componentes lo mejor posible. Un mayor conocimiento del efecto de los distintos aleantes permitirá avanzar en el conocimiento de la microestructura de estas aleaciones, de las que dependen en gran medida las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión. Sin embargo, la información sobre los diagramas de fases ternarios de las aleaciones tipo Zircaloy (Fe-Sn-Zr) y Zirloy (Fe-Nb-Zr) es aún incompleta y, según muchos autores, persisten algunas incertezas. Tradicionalmente, la caracterización de los diagramas de fases en aleaciones de base Zr se realiza mediante el uso de técnicas complementarias como ser: metalografía óptica y electrónica, difracción de rayos X, microanálisis cuantitativo y cuali-cuantitativo,

entre otras. La técnica de difracción de rayos X permite identificar fases mediante su estructura cristalina y determinar los parámetros de red. Sin embargo, para el sistema Fe-Nb-Zr, ha demostrado no ser tan efectiva para diferenciar las fases de Laves Fe_2Nb (C14) y $Fe_2(Zr_{1-x}Nb_x)$ (C36) en función del contenido de Nb. Por ello, el trazado de la zona rica en Fe de los diagramas de fases a diferentes temperaturas se realiza en base a mediciones de microanálisis, lo que da lugar a incertezas y controversias en las propuestas realizadas. Proponemos aquí emplear la técnica de difracción de neutrones en muestras policristalinas aprovechando sus ventajas relativas en cuanto a emplear rayos X para una mejor determinación del diagrama de fases en aleaciones ternarias de base Zr.


 Neutralidad
Penetración

 Longitudes
de onda

Liang, J. et al. (2015) 'Contribution on the phase equilibria in Zr-Nb-Fe system', Journal of Nuclear Materials. Elsevier BV, 466, pp. 627-633. | Arreguez, C. et al. (2018) 'Short communication on experimental phase diagram of the Fe corner in the Zr-Nb-F system at 800 °C', Journal of Nuclear Materials. Elsevier BV, 509, pp. 158-161. | Savidan, J.-C., Joubert, J.-M. and Toffolon-Masclat, C. (2010) 'An experimental study of the Fe-Sn-Zr ternary system at 900 °C', Intermetallics (Barking). Elsevier BV, 18(11), pp. 2224-2228.

Nuevos óxidos multiferroicos

ENERGÍA

MATERIALES

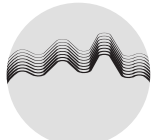
Esta línea está dedicada al estudio de nuevos materiales masivos con propiedades multiferroicas/magnetoeléctricas, con el fin de analizar el rol de la estructura cristalina, el desorden y la frustración sobre los mecanismos que conducen a estados acoplados magnetoeléctricos (MEs). En el tipo de compuestos que proponemos estudiar, la frustración de interacciones magnéticas resulta o bien en estados magnéticamente desordenados, o bien en estados de orden magnético no-colineal con un período de modulación largo. La multiferroicidad resulta del acople entre la quiralidad de espín y la polarización bajo diferentes mecanismos. Los materiales donde la ferroelectricidad es inducida por el orden de *espín* son grandes candidatos para aplicaciones en sensores MEs, dispositivos de memoria, etc. Por eso, es relevante diseñar materiales con temperaturas de orden magnético cercanas a ambiente. El multiferroico YBaFeCuO_5 es uno de los poquísimos óxidos donde se forma una fase espiral magnética por encima de 200 K. Aún hay controversias en la literatura respecto de la simultaneidad con una fase ferroeléctrica y su origen, lo cual motiva nuevos estudios. En este Proyecto proponemos investigar pe-

rovskitas del tipo $\text{YBaM}_A\text{M}_B\text{O}_5$ que combinen $\text{M}_A=\text{Fe,Co}$ con $\text{M}_B=\text{Ni, Cu}$ y otras combinaciones. Existen aún escasos estudios del acoplamiento ME en estos sistemas y el reciente hallazgo de efectos ME por encima de 300 K en YBaCuFeO_5 abre nuevas posibilidades. Otra familia de compuestos a abordar es la de óxidos $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ y derivados, donde el acoplamiento ME por debajo de 60 K es inusualmente fuerte. Las sustituciones catiónicas han revelado un delicado balance de interacciones, que sumado a la topología frustrada de la red cristalina favorecen la aparición de fases magnéticas incommensuradas que podrían estar vinculadas al acople ME. La técnica de difracción de neutrones es determinante para estos estudios, ya que es la única que permite resolver las estructuras magnéticas ordenadas a nivel microscópico. Además ofrece algunas ventajas complementarias a la difracción de rayos X como mayor resolución en las distancias Metal-Oxígeno relevantes en el acople ME y mayor contraste entre los metales de transición que se combinan en los compuestos a abordar, como el Co, Ni y Fe, Mn.

Lohr, J. et al. (2020) 'Intermediate magnetic phase of the magnetoelectric compound $(\text{Ca,Sr})\text{BaCo}_2\text{O}_7$, described with the superspace formalism', *Physical Review B. American Physical Society (APS)*, 102(13) 134406. | Aurelio, G. et al. (2013) 'On the location of host ca atoms responsible for ferrimagnetism in the layered cobaltites $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ', *Chemistry of Materials. American Chemical Society (ACS)*, 25(16), pp. 3307-3314. | Aurelio, G. et al. (2007) 'Probing phase coexistence and stabilization of the *espín*-ordered ferrimagnetic state by calcium addition in the $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Co}_2\text{O}_{5.5}$ layered cobaltites using neutron diffraction', *Physical Review B. American Physical Society (APS)*, 76(21) 214417.



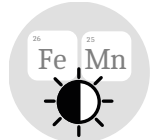
Neutralidad Penetración



Longitudes de onda



Magnetismo



Contraste de elementos vecinos

MATERIALES

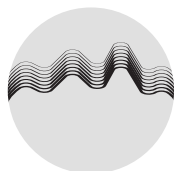
OTROS

Materiales vítreos con potencial tecnológico

Los vidrios bóricos de composición $(B_2O_3)_{1-x}(MO)_x$ resultan de interés debido a que presentan importantes variaciones en sus propiedades al modificar la cantidad presente de óxidos de elementos alcalinos o alcalinotérreos (MO). Una propiedad notable de estos materiales es la luminiscencia estimulada térmicamente (TL) que consiste en la emisión de luz visible al calentar la muestra luego de excitarla con algún tipo de radiación. Los vidrios y cristales de boratos son materiales TL prometedores dado que poseen coeficientes de absorción similar al tejido humano y pueden ser utilizados como dosímetros, es decir materiales que permiten cuantificar la radiación absorbida por el material. Recientemente se ha demostrado que la cristalización de vidrios puede mejorar la eficiencia de la TL en vidrios y en particular en algunos vidrios de boratos. Esta mejora está asociada a posibles cambios estructurales que aún no han sido estudiados ni caracterizados en forma completa y sistemática. Por otra parte, es conocido que la incorporación de compuestos a base de fluoruros en la matriz vítrea permite la mejora en los procesos ópticos debido a que es posible su cristalización a

escala nanométrica sin perder transparencia disminuyendo a la vez la energía del fonón. Se sabe además que la TL está correlacionada a la presencia de oxígenos no puente en la red. El entendimiento de los cambios estructurales de estos materiales contribuirá a la creación, el diseño y la optimización de su uso en aplicaciones tecnológicas. Por todo esto nuestra línea de trabajo se centra en la caracterización de compuestos de borato de bario de la forma $(BaO \cdot 2B_2O_3)_{1-x}(NaF)_x$, en los cuáles se varía el valor de x entre 0 y 0,4. Nuestro principal objetivo es comprender cómo la incorporación del NaF al borato de bario afecta la estructura y por ende la termoluminiscencia. Los materiales amorfos y en particular los vidrios presentan orden a corto y mediano alcance que determinan en gran medida sus propiedades y pueden ser estudiados mediante difracción de neutrones, en particular con longitudes de onda cortas (neutrones calientes) y el método Monte Carlo Reverso (RMC). El RMC permite ajustar el factor de estructura experimental con uno calculado variando las posiciones atómicas de una configuración inicial obtenida de manera aleatoria o uti-

lizando Dinámica Molecular. Con un proceso iterativo se obtienen las posiciones atómicas del compuesto estudiado y se deduce información estructural de interés; como funciones de correlaciones de pares, funciones de distribución radial y números de coordinación, entre otras. Al estudiar compuestos con B surge un problema: la sección eficaz de absorción neutrónica del ^{10}B es muy alta impidiendo observarlo con difracción de neutrones. Este problema se soluciona mediante sustitución isotópica con ^{11}B durante la preparación de las muestras, disminuyendo la absorción. Resulta crucial conocer las posiciones de los átomos de B y O ya que estos son los constituyentes principales de las estructuras típicas de corto alcance, como BO_3 y BO_4 . Su agrupamiento arroja información del orden de mediano alcance y de los oxígenos no puentes que han sido relacionados con la termoluminiscencia.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Chialanza, M. R. et al. (2021) 'New Perspective on Thermally Stimulated Luminescence and Crystallization of Barium Borate Oxyfluoride Glasses', Crystals. MDPI AG, 11(7), p. 745. | Chialanza, M. R. et al. (2015) 'Correlation between structure, crystallization and thermally stimulated luminescence response of some borate glass and glass-ceramics', Journal of Non-Crystalline Solids. Elsevier BV, 427, pp. 191-198. | Gereben, O. and Pusztai, L. (2011) 'Extension of the invariant environment refinement technique + reverse Monte Carlo method of structural modelling for interpreting experimental structure factors: The cases of amorphous silicon, phosphorus, and liquid argon', The Journal of Chemical Physics. AIP Publishing, 135(8), p. 084111.

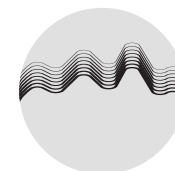
Fases topológicas en sistemas magnéticos

OTROS

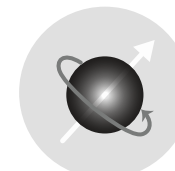
El objetivo principal de esta línea de investigación es el estudio y caracterización de fases topológicamente no triviales en sistemas magnéticos, principalmente en fases de skyrmiones, utilizando técnicas numéricas y analíticas. Los skyrmiones magnéticos son nano-objetos topológicos cuya estructura consiste en un enrollamiento periódico en una región acotada del espacio, y están caracterizados por un invariante topológico llamado la carga topológica. Desde su descubrimiento experimental los skyrmiones magnéticos han ganado un enorme interés no sólo por sus propiedades físicas sino también por sus potenciales aplicaciones tecnológicas para el almacenamiento y procesamiento de información. Originalmente fueron identificadas redes de skyrmiones en el material MnSi y otros materiales no centrosimétricos llamados helimagnetos B20, en una pequeña región de temperatura y campo magnético. La detección de esta fase se realiza a través de mediciones de dispersión de neutrones, donde se observa la llamada fase triple-q, caracterizada por la presencia de seis picos de Bragg. Esta característica es clave para la comparación con el factor de estructura obtenido a

partir de simulaciones numéricas. Este mismo tipo de patrón de intensidad se ha observado en el material magnéticamente frustrado MnSc_2S_4 , donde el análisis de diferentes modelos ha evidenciado que la fase triple-q corresponde a una nueva fase de skyrmiones antiferromagnéticos fraccionarios. En esta línea de investigación se propone el estudio de modelos microscópicos con fases topológicas emergentes, planteando distintos tipos de geometrías e interacciones, y explorar la estabilidad de estas fases con temperatura, deformaciones, desorden. Para ello se utilizan técnicas numéricas como la aproximación de Luttinger-Tisza y simulaciones de Monte-Carlo Metropolis, Heat-Bath y Landau-Lifshitz-Gilbert, donde el cálculo del factor de estructura es fundamental para la identificación de estas fases. Las mediciones experimentales de difracción de neutrones en monocristales son directamente contrastables con el factor de estructura estático y dinámico calculado a partir de simulaciones numéricas, y la estructura de bandas obtenidas a partir de técnicas analíticas como la aproximación de Luttinger-Tisza. El complemento entre las técnicas experimentales y teóricas es esencial para la

exploración de estas fases y la propuesta de modelos microscópicos o fenomenológicos relevantes.



Longitudes de onda



Magnetismo

Mühlbauer, S. et al. (2009) 'Skyrmion Lattice in a Chiral Magnet', *Science*. American Association for the Advancement of Science (AAAS), 323(5916), pp. 915-919. | Rosales, H. D., Cabra, D. C. and Pujol, P. (2015) 'Three-sublattice skyrmion crystal in the antiferromagnetic triangular lattice', *Physical Review B*. American Physical Society (APS), 92(21) 214439. | Gao, S. et al. (2020) 'Fractional antiferromagnetic skyrmion lattice induced by anisotropic couplings', *Nature*. Springer Science and Business Media LLC, 586(7827), pp. 37-41.

MATERIALES

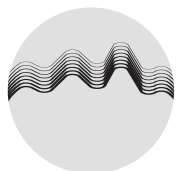
ENERGÍA

Desarrollo de compuestos magnetocalóricos para la impresión 3D funcional

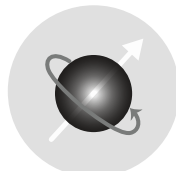
A nivel mundial, se estima que entre el 15%-30% de la energía es utilizada en dispositivos de refrigeración/climatización tanto doméstica como industrial. El funcionamiento de estos equipos está basado en la compresión/expansión de gases que dañan la capa de ozono y su eficiencia se encuentra limitada, por lo que resulta inminente el reemplazo de esta tecnología. Por ello, dispositivos basados en materiales magnetocalóricos (MC) aparecen como una de las mejores opciones para reemplazarlos. Sin embargo, hasta la fecha no se han logrado refrigeradores magnéticos de alta potencia con perspectivas comerciales. Para aumentar su potencia es necesario incrementar la conductividad térmica y el conformado de geometrías con alta relación superficie-volumen. Para ello, la impresión 3D resulta una técnica altamente promisoría debido a su alta versatilidad y posibilidad de generar geometrías diversas y complejas. Sin embargo, para metales, esta técnica involucra temperaturas de fusión altas y enfriamientos bruscos donde los materiales pierden sus propiedades MC. Por estas razones, proponemos mezclar polvos magnetocalóricos de aleaciones metamagnéticas con me-

moría de forma (MMSMA) con aleaciones de bajo punto de fusión (low melting point alloy LMPA) para lograr composites aptos para la impresión 3D a temperaturas menores a 300 C. En este novedoso método de impresión, la aleación LMPA funde y funciona de aglomerante, pero no se afectan las propiedades de las MMSMA ni su efecto magnetocalórico. Luego, proponemos optimizar las condiciones de elaboración, y lograr una impresión 3D de geometrías de alta relación superficie/volumen con propiedades magnetocalóricas. La realización de este proyecto de investigación permitirá avanzar en el desarrollo de dispositivos de enfriamiento más eficientes, compactos, silenciosos y menos dañinos para el medio ambiente. La técnica de difracción de neutrones permite realizar un análisis microestructural que no puede ser abordado por otras técnicas, en particular para determinar cuantitativamente la evolución del orden atómico, parámetros de la red, microdeformaciones y tensiones internas a partir del refinamiento Rietveld. Además, la difracción de neutrones es una herramienta fundamental en la investigación de este tipo de compuestos debido al

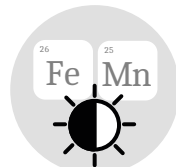
contraste que proporciona para elementos con número atómico similar y para explorar posibles fases con orden magnético.



Longitudes de onda



Magnetismo



Contraste de elementos vecinos

López-García, J. et al. (2021) 'Effect of high-energy ball-milling on the magnetostructural properties of a Ni₄₅Co₅Mn₃₅Sn₁₅ alloy', *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 858, p. 158350. | Bonifacich, F. G. et al. (2021) 'Magnetically tunable damping in composites for 4D printing', *Composites Science and Technology*. Elsevier BV, 201, p. 108538. | Pérez-Landazábal, J. I. et al. (2020) 'Influence of Structural Defects on the Properties of Metamagnetic Shape Memory Alloys', *Metals*. MDPI AG, 10(9), p. 1131.

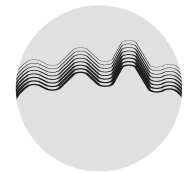
Interacción del hidrógeno e hidruros con aleaciones base Zr

Las aleaciones base Zr son ampliamente utilizadas en la industria nuclear debido a sus buenas propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y baja interacción con los neutrones. En Argentina este tipo de aleaciones está en uso dentro de los reactores de potencia Atucha I y II (vainas combustibles, canales) y Embalse (vainas, tubos de presión). Durante su servicio en el reactor, estas aleaciones pueden sufrir diversos mecanismos de degradación que afectan su integridad estructural y su vida útil. En particular, el ingreso de H en el material, causado por la oxidación y altas temperaturas del reactor, da lugar a diversos fenómenos que pueden limitar la vida útil de esos componentes. Específicamente, el mecanismo conocido como Rotura Diferida Inducida por Hidruros (DHC, delayed hydride cracking) junto con la formación de ampollas de hidruros (blisters) son los dos fenómenos principales de daño, que involucran fenómenos de difusión del H bajo de gradientes de tensiones y/o temperatura, la precipitación de fases hidruro muy frágiles, y la interacción mecánica de los campos de tensiones/deformaciones presentes en los componentes con el H/hidruro. A su vez, las propiedades

metalúrgicas (textura, tamaño de grano, morfología, etc.) de estas aleaciones tienen importancia sobre la factibilidad de ocurrencia del daño. Por todo lo anterior, se han desarrollado diversos estudios enfocados en medir y/o comprender los detalles de estos fenómenos asociados al H. Dentro de nuestro laboratorio se viene llevando adelante un programa de investigación, que abarca la realización de ensayos termo-mecánicos de calificación de materiales (DHC, fractomecánico KIH) y estudios del efecto de la microestructura y la metalurgia de las aleaciones de Zr sobre estos fenómenos asociados al H. El potencial riesgo de los fenómenos de degradación por hidruros depende de parámetros característicos de la formación de esta fase minoritaria, como el tamaño del precipitado, su orientación respecto de las direcciones del material, y su estado de tensiones. Los resultados obtenidos por la difracción de neutrones pueden complementarse con los datos ya conocidos medidos por otras técnicas, como luz sincrotrón, y permitir el desarrollo de estudios in-situ con condiciones ambientales (tensiones, temperatura) en dimensiones de muestra que no pueden lograrse en otras instalaciones.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

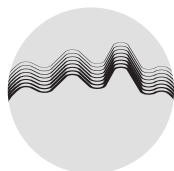
Woracek, R. et al. (2018) 'Diffraction in neutron imaging\textemdashA review', Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. Elsevier BV, 878, pp. 141–158. | Lehmann, E. H., Vontobel, P. and Kardjilov, N. (2004) 'Hydrogen distribution measurements by neutrons', Applied Radiation and Isotopes. Elsevier BV, 61(4), pp. 503–509. | Buitrago, N. L. et al. (2018) 'Determination of very low concentrations of hydrogen in zirconium alloys by neutron imaging', Journal of Nuclear Materials. Elsevier BV, 503, pp. 98–109.

Factores de virulencia de *Brucella* y fotorreceptores bacterianos

Nuestro laboratorio se dedica a estudiar los mecanismos moleculares que subyacen a la patogenicidad bacteriana y a la respuesta del sistema inmune contra proteínas inmunogénicas. Entre la batería de técnicas bioquímicas y biofísicas utilizadas, se destaca la cristalografía de rayos X de macromoléculas. En particular, uno de los proyectos principales se centra en la descripción estructural de las enzimas que participan en la ruta biosintética de la vitamina B2 (riboflavina) en la bacteria *Brucella abortus*. Este microorganismo es un patógeno intracelular que afecta severamente a diversos mamíferos, y que depende en forma exclusiva de la riboflavina que sintetiza en modo endógeno. La ausencia de esta ruta metabólica en mamíferos hace que las enzimas involucradas en la biosíntesis de este compuesto sean blancos atractivos con potencial terapéutico, comportándose como verdaderos factores de virulencia. Otro de los proyectos en donde aplicamos cristalografía de rayos X es el estudio de dos proteínas fotorreceptoras: (i) Bacteriofitocromo de la bacteria patógena de plantas *Xanthomonas campestris*, una proteína multidominio que presenta la capacidad de transducir la señal perteneciente a la absor-

ción de fotones en el rojo y en el rojo lejano en una respuesta biológica de adaptación y modificación de la virulencia bacteriana, y (ii) histidina quinasa LOV-HK de *Brucella abortus*, una proteína citoplasmática multidominio activada por luz azul que desencadena un aumento de la virulencia de la bacteria al autofosforilarse. Nuestro proyecto se basa en el entendimiento de los mecanismos a nivel atómico que se disparan ante la absorción de los distintos tipos de luz. Asimismo, nuestro laboratorio forma parte de la Plataforma PLABEM, donde brindamos el servicio de resolución de estructuras de macromoléculas por cristalografía de rayos X para toda la comunidad académica de Argentina. Si bien nuestro grupo no tiene experiencia previa en difracción de neutrones, consideramos importante destacar que nuestro laboratorio es pionero en Argentina en difracción de rayos X de macromoléculas tanto en know-how como en instrumentación. Desde comienzos de 2014, y a través de la Plataforma PLABEM, operamos el único difractómetro de rayos X de macromoléculas de Argentina (un equipo de microfoco Bruker D8 QUEST) y tenemos un total de más de

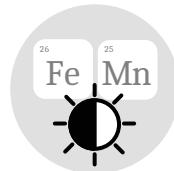
20 estructuras resueltas a la fecha. Asimismo, desde 2012 nuestro grupo coordina el acceso global de otros 10 laboratorios de Argentina al sincrotrón SOLEIL de Francia, para hacer uso de las líneas de cristalografía de macromoléculas PROXIMA 1 y PROXIMA 2A. Consideramos de alto interés la posibilidad de acceder a difracción de neutrones en un futuro cercano en Argentina, lo que sin duda aumentará el impacto de nuestras investigaciones.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos



Contraste de elementos vecinos

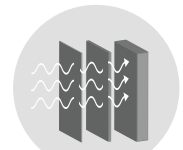
Rinaldi, J. et al. (2021) 'Dimer Asymmetry and Light Activation Mechanism in *Brucella* Blue-Light Sensor Histidine Kinase', *mBio*. ASM Journals. American Society for Microbiology, 12(2). | Otero, L. H. et al. (2016) 'Structure of the Full-Length Bacteriophytochrome from the Plant Pathogen *Xanthomonas campestris* Provides Clues to its Long-Range Signaling Mechanism', *Journal of Molecular Biology*. Elsevier BV, 428(19), pp. 3702–3720. | Serer, M. I. et al. (2014) 'Crystallographic and kinetic study of riboflavin synthase from *Brucella abortus*, a chemotherapeutic target with an enhanced intrinsic flexibility', *Acta Crystallographica D Biological Crystallography*. International Union of Crystallography (IUCr), 70(5), pp. 1419–1434.

Textura cristalográfica de materiales base Zr para la industria nuclear

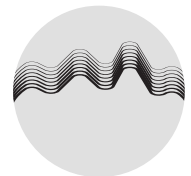
Gracias a sus excelentes propiedades mecánicas, junto con su alta transparencia a los neutrones térmicos, las aleaciones base circonio son utilizadas para construir las piezas estructurales que forman parte del núcleo de los reactores nucleares. Dos ejemplos de dichos componentes son las vainas para los elementos combustibles y los tubos de presión en los reactores del tipo CANDU. Estas piezas son fabricadas siguiendo un proceso que comienza en la fundición para fabricar los tochos. Luego dichos tochos son perforados en caliente y laminados en caliente primero y luego en frío. Durante este proceso termo-mecánico la microestructura y la textura cristalográfica, definida como la distribución de orientaciones de los granos de un material policristalino, cambian sustancialmente. La caracterización de la textura durante el proceso es muy importante ya que las propiedades finales del material, en particular sus propiedades mecánicas y su atenuación de neutrones térmicos, entre otras, dependen fuertemente de la orientación de los granos. En esta línea de investigación se busca caracterizar la textura cristalográfica durante distintas etapas del proceso de producción, en

particular las que corresponden con las que se realizan en Argentina: la laminación en frío y el recocido final. Esto se realiza mediante el estudio de muestras extraídas de piezas procesadas, así como también con muestras generadas en el laboratorio. Con estas últimas se busca simular parte del proceso de producción y variantes del mismo en condiciones controladas. Las técnicas utilizadas incluyen difracción de rayos X en laboratorio, difracción de neutrones y *Electron Back Scattered Diffraction* (EBSD). También se está avanzando en la utilización de la transmisión de neutrones como método de caracterización de la textura con resolución espacial. La técnica neutrónica comúnmente utilizada para la caracterización de la textura cristalográfica es la difracción de neutrones. Según la ley de Bragg, los cristales del material que se encuentran en condición de difracción son aquellos cuya normal al plano difractante es paralelo al vector de *scattering*. Para medir una textura cristalográfica el objeto debe ser rotado en por lo menos 2 ejes para poder cubrir un amplio rango de orientaciones. Esto se logra mediante el uso de una cuna de Euler. Una ventaja de la difracción

de neutrones es que permite sensar un volumen de medición del orden de los 5mm^3 lográndose una mejor determinación de la textura especialmente en el caso de tamaño de grano del orden de 20 micrones o mayores. La baja atenuación de los neutrones en estos materiales permite obtener figuras de polos experimentales con cobertura completa sin necesidad de realizar correcciones por apantallamiento o desenfoque. Esto es ventajoso para los casos que deseamos estudiar, que son muestras con tamaño de grano grande producto de soldaduras, medición en el interior de los tubos de presión de manera no destructiva, etc.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda

Malamud, F. et al. (2018) 'Characterization of crystallographic texture of Zirconium alloy components by neutron diffraction', Journal of Nuclear Materials. Elsevier BV, 510, pp. 524–538. | Riffo, A. M. et al. (2017) 'Crystallographic texture and microstructural changes in fusion welds of recrystallized Zry-4 rolled plates', Journal of Nuclear Materials. Elsevier BV, 488, pp. 83–99. | Santisteban, J. R. et al. (2012) 'Texture imaging of zirconium based components by total neutron cross-section experiments', Journal of Nuclear Materials. Elsevier BV, 425(1–3), pp. 218–227.

DESARROLLOS

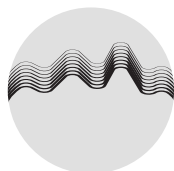
Cristalografía Cuántica

Javier Ellena - Juan Carlos Tenorio - Ihosvany Camps
 Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil

La cristalografía cuántica (CC) es una rama de la cristalografía que investiga materiales cristalinos en el marco de la mecánica cuántica, con análisis y representación— en posición o en espacio de momento— de cantidades como función de onda, carga electrónica y densidad de espín, matrices de densidad y todas las propiedades relacionadas con ellas (como potencial eléctrico, momentos eléctricos o magnéticos, densidades de energía, función de localización de electrones, potencial de un electrón, etc.) La CC implica un trabajo tanto experimental como computacional. La parte teórica de la CC se basa en cálculos mecánico-cuánticos de funciones de onda atómicas / moleculares / cristalinas, matrices de densidad o modelos de densidad, que se utilizan para simular la estructura electrónica de un material cristalino. Los trabajos experimentales se basan principalmente en técnicas de difracción de rayos X en combinación con técnicas de difracción de neutrones. Uno de los primeros estudios experimentales fueron realizados por P. Coppens ya en la década del '70 en el que calculó modelos de la densidad de carga de un electrón a partir de la dispersión de rayos X y luego

de la densidad de espín a partir de la difracción de neutrones. Estos estudios derivaron en la creación de una amplia comunidad dentro de la IUCr para el estudio de "carga, espín y densidad de momento". Así, por ejemplo, el modelo multipolar utilizado para modelar la densidad de carga electrónica en el proceso de refinamiento de datos permite una descripción simultánea de la densidad de carga y las densidades de espín gracias a la combinación de datos de difracción de rayos X y difracción de neutrones. Nuestro grupo de trabajo tiene una larga experiencia iniciada en la década del '90 en el área de análisis de densidad de carga combinando datos de difracción de neutrones y de rayos X. Utilizando difracción de neutrones en monocristales se logra la deconvolución de la densidad de carga electrónica de las vibraciones nucleares y al mismo tiempo obtener una localización precisa de las posiciones de los átomos de hidrógeno. Estos estudios permitieron así, obtener un modelo de alta complejidad de las interacciones intermoleculares en Nitroanilinas las cuales son responsables directas de los efectos cooperativos de largo alcance en estos compuestos, y que a su vez llevan a incrementos

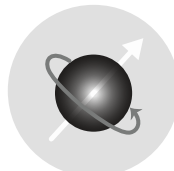
en los momentos dipolares macroscópicos, los cuales son mucho mayores que la suma de los momentos moleculares individuales.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos



Magnetismo

Coppens, P. and Vos, A. (1971) 'Electron density distribution in cyanuric acid. II. Neutron diffraction study at liquid nitrogen temperature and comparison of X-ray neutron diffraction results', Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry. International Union of Crystallography (IUCr), 27(1), pp. 146–158. | Genoni, A. and Macchi, P. (2020) 'Quantum Crystallography in the Last Decade: Developments and Outlooks', Crystals. MDPI AG, 10(6), p. 473. | Ellena, J. et al. (1999) 'Experimental evidence for the amino-group non-planarity in nitroanilines: neutron diffraction study of 2 methyl-5-nitroaniline at 100 K', Acta Crystallographica Section B Structural Science. International Union of Crystallography (IUCr), 55(2), pp. 209–215.

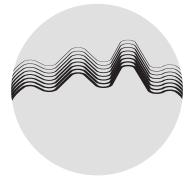
Caracterización estructural del litio en materiales geológicos

M. Gabriela García - Elisa Pannunzio Miner - Laura Gabriela Borda - Daniela Ailén del Bono - Natalia Chiaromonte
 Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA - CONICET/UNC) Cordoba, Argentina

Nuestra línea de trabajo está dedicada al estudio de las fuentes y de los procesos que controlan la distribución de litio entre las fases sólida y acuosa en ambientes hipersalinos. El objetivo final es entender la dinámica geoquímica de este elemento en los yacimientos de salmueras litíferas, que se encuentran actualmente en explotación en la región de la Puna. Nuestros primeros resultados revelan que las rocas aflorantes en las cuencas de los salares, son las principales fuentes de litio en salmueras en la región de la Puna. Además, en base a la correlación positiva observada entre las concentraciones de Li^+ y Mg^{2+} en las salmueras, inferimos que el litio estaría alojado en micas ricas en Mg. Estructuralmente, esto puede explicarse por la similitud entre los radios iónicos del Li (0,76 Å; NC = 6) y el Mg^{2+} (0,79 Å; NC=6), que permite la sustitución isomórfica entre ambos elementos. Una vez que el litio es liberado a la solución, es transportado aguas abajo hasta la cuenca del salar donde se infiltra hasta los acuíferos desarrollados en profundidad. Los análisis químicos de los sedimentos profundos muestran un marcado enriquecimiento de este elemento en los niveles arcillosos, probablemente

debido a que el Li puede ser adsorbido en la interlámina de las esmectitas, o bien incluirse como una impureza en los sitios octaédricos de la illita. El proceso de adsorción o de sustitución del litio en los filosilicatos da lugar al fraccionamiento de sus isótopos. Esto ocurre como consecuencia de que el ^6Li queda preferentemente retenido en los minerales secundarios (por ejemplo, óxidos, hidróxidos y arcillas), mientras que el ^7Li permanece en la solución. El grado del fraccionamiento isotópico depende del tipo de arcillas formada durante la meteorización. Así por ejemplo, los procesos de adsorción física ocurren principalmente en esmectitas y casi no producen fraccionamiento, mientras que los procesos de adsorción química ocurren sobre la superficie de caolinita o gibbsita y producen un fraccionamiento significativo. Asimismo, parte del litio medido en los sedimentos puede estar alojado en inclusiones fluidas en sales evaporíticas. La asociación del Li con los filosilicatos, tanto en la roca de origen como en los sedimentos acumulados en el salar no ha podido ser caracterizada estructuralmente, lo cual constituye uno de los objetivos de nuestro trabajo. Debido al número de electrones, el litio es

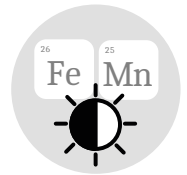
casi indetectable mediante análisis de difracción de rayos X, ya sea de monocristal o de muestras en polvo. En esta propuesta, el uso de haces de neutrones para realizar experimentos de difracción sería crucial para determinar el sitio en donde es incorporado el litio, y además, con experimentos de alta resolución, seríamos capaces de determinar el fraccionamiento isotópico del litio distinguiendo entre aquel que es incorporado en la estructura del que queda segregado en las inclusiones fluidas o queda adsorbido en la superficie. Esto es posible ya que los dos isótopos del litio tienen longitudes de dispersión muy diferentes.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos



Contraste de elementos vecinos

García, M. G. et al. (2020) 'Characterization of lithium cycling in the Salar De Olaroz, Central Andes, using a geochemical and isotopic approach', *Chemical Geology*. Elsevier BV, 531, p. 119340. | Dove, M. T. (2002) 'An introduction to the use of neutron scattering methods in mineral sciences', *European Journal of Mineralogy*. Schweizerbart, 14(2), pp. 203–224. | Rinaldi, R. (2002) 'Neutron scattering in Mineral Sciences: Preface', *European Journal of Mineralogy*. Schweizerbart, 14(2), pp. 195–202.

MATERIALES

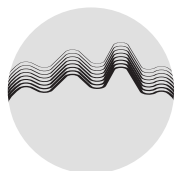
 SALUD Y
BIOCIENCIAS

Los materiales de origen biogénico son un tópic de estudio en crecimiento en varias ramas de la investigación moderna gracias a sus interesantes propiedades en combinación con su intrínseca biocompatibilidad. Un ejemplo fascinante es el de los cristales de guanina biogénica. Estos poseen refractividad y reflectividad, propiedades que les confieren características muy especiales. Están íntimamente relacionados con la producción de color estructural en diferentes seres vivos; son, por ejemplo, los responsables del brillo metálico de algunos peces, o el camuflaje en camaleones y lagartos. Resulta particularmente interesante el hecho de que sea uno sólo de los polimorfos conocidos de la guanina el responsable de este comportamiento. El estudio en profundidad del ensamblado y la estructura de este tipo de material, junto con la comprensión del rol que cumplen las interacciones intermoleculares en su desarrollo, resulta fundamental para entender sus propiedades y permitir el diseño racional de materiales de base biológica. En el grupo estamos desarrollando un proyecto vinculado a la síntesis de polimorfos de guanina cristalizada en presencia de moléculas de colorantes de relevancia biológi-

ca, como naranja de acridina o bromuro de etidio. Por las características estructurales, estas moléculas son capaces de ocluirse o intercalarse en la estructura cristalina de la guanina, modificando sus propiedades. Las variables de síntesis que se exploran son el pH, fuerza iónica, solvente de cristalización y tipo de intercalador, lo que permite obtener una familia de materiales formados por diferentes polimorfos de guanina con intercaladores. Estos materiales ya se han caracterizado utilizando técnicas de difracción de monocristal de rayos X con fuente de luz sincrotrón y, actualmente, estamos estudiando las propiedades fotofísicas. En este proyecto se propone el estudio estructural detallado y preciso, combinando técnicas de difracción de rayos X y de neutrones de alta resolución, dado que los materiales propuestos están formados principalmente de moléculas constituidas por átomos livianos (CHNO). A su vez, para el estudio completo de las características estructurales y las propiedades de los diferentes polimorfos es fundamental el entendimiento de las interacciones intermoleculares presentes en el sistema, como son las uniones de hidrógeno. Poder ubicar con precisión los hidrógenos lábiles o inter-

Polimorfos de guanina

cambiables que son los que se encuentran implicados en las interacciones intermoleculares de interés, sería posible empleando neutrones. Puntualmente, la mayoría de los polimorfos de guanina varían esencialmente en su estado de carga y su capacidad de interactuar con aguas de solvatación empleando hidrógenos vinculados a grupos sensibles al pH. Por consiguiente, poder emplear técnicas neutrónicas es esencial para garantizar una elucidación precisa de sus estructuras. La difracción de polvos permite caracterizar un mayor número de cristales y estudiar muestras lábiles con una preparación sencilla, evitando tener que producir mayores alteraciones sobre el material que podrían impactar en el polimorfismo. También buscaremos estudiar los ensamblados moleculares conformados, tanto en solución como en sólido, para comprender los comportamientos colectivos de las moléculas, combinando con estudios de SANS.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Hirsch, A. et al. (2015) "Guanigma": The Revised Structure of Biogenic Anhydrous Guanine, *Chemistry of Materials*. American Chemical Society (ACS), 27(24), pp. 8289–8297. | Gur, D. et al. (2016) 'Guanine Crystallization in Aqueous Solutions Enables Control over Crystal Size and Polymorphism', *Crystal Growth & Design*. American Chemical Society (ACS), 16(9), pp. 4975–4980. | Sawinski, P. K. et al. (2013) 'Single-Crystal Neutron Diffraction Study on Guanidine, CN₃H₅', *Crystal Growth & Design*. American Chemical Society (ACS), 13(4), pp. 1730–1735.

Compuestos Er-Zr, Er-Zr/Nb

ENERGÍA

MATERIALES

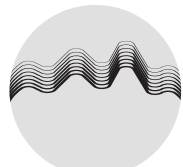
Los venenos quemables se utilizan en los reactores nucleares de potencia para el control de la reactividad en el núcleo y la optimización del consumo de combustible, prolongando la vida útil del elemento combustible. Esto genera una reducción de los costos de producción y la cantidad de uranio utilizado y, finalmente, una menor cantidad de residuos nucleares. Se utilizan materiales con una alta sección eficaz de absorción de neutrones (Gd, B, Er) que se introducen normalmente en la pastilla combustible o en el agua refrigerante con el objetivo de reducir la alta reactividad inicial. Dichos elementos en forma de polvos de óxido de gadolinio (Gd_2O_3) u óxido de erbio (Er_2O_3), se mezclan mecánicamente con el uranio en forma de óxido (UO_2) y se sinterizan bajo compresión para obtener el pellet o pastilla combustible. Una forma alternativa de incorporar Er es introducirlo en la vaina metálica. En este caso se incorpora Er metálico como recubrimiento o aleado en un material tradicional de uso nuclear base Zr. Sin embargo se debe considerar también que el Er reduce la resistencia a la corrosión en aleaciones base Zr. Por ello se plantea una vaina generada por tres capas: una externa e interna de un ma-

terial base Zr y la capa intermedia de un material Er-Zr. Las propiedades mecánicas de un material en servicio dependen en buena medida de su microestructura y la comprensión del diagrama de fases y los procesos difusivos. Sin embargo, aún existen incertidumbres sobre la difusión de Er en Zr y los límites de solubilidad en α -Zr- y β -Zr. Por otro lado, el sistema Er-Nb también es uno de los componentes binarios de sistemas base Zr de interés nuclear, con escasa información bibliográfica de su diagrama de fases, siendo una línea de trabajo a desarrollar. Debido a esto es importante una correcta comprensión de los procesos difusivos y diagramas de fases de los sistemas Er-Zr y Er-Nb para el desarrollo de nuevas vainas combustibles que incorporen venenos quemables. En el estudio de diagramas de fases, resulta imperativa la determinación de la estructura cristalina de las distintas fases del sistema para lograr identificarlas. En este sentido la difracción de rayos X podría resultar suficiente, sin embargo, al tratarse compuestos con velocidades de formación muy bajas y difíciles de obtener a partir de un proceso de solidificación, aparece como alternativa para el estudio del diagrama de fases la

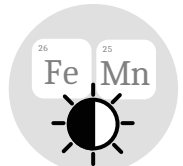
formación de pares de difusión que darían lugar a la formación en la interface de los compuestos en equilibrio. Estas fases formadas por difusión tienen una superficie de análisis de pocos micrones, con lo cual es interesante como herramienta la difracción de neutrones para poder estudiar un mayor volumen de materia en el interior de la cupla difusiva.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda



Contraste de elementos vecinos

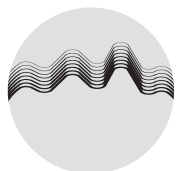
Jourdan, J., Toffolon-Masclat, C. and Joubert, J.-M. (2010) 'Experimental re-determination and thermodynamic assessment of the erbium--zirconium system', *J. Nucl. Mater.* Elsevier BV, 402(2-3), pp. 102-107. | Carricondo, J. et al. (2021) 'Analysis of erbium diffusion in zirconium-niobium alloys using neutron imaging and laser-induced breakdown spectroscopy', *Journal of Nuclear Materials.* Elsevier BV, 549, p. 152869. | Petit-Haertlein, I. et al. (2009) 'Perdeuteration, purification, crystallization and preliminary neutron diffraction of an ocean pout type III antifreeze protein', *Acta Crystallographica Section F Structural Biology and Crystallization Communications.* International Union of Crystallography (IUCr), 65(4), pp. 406-409.

Proteínas provenientes de organismos extremófilos

La mayor parte del conocimiento que tenemos de la actividad proteica proviene de organismos mesófilos, con temperaturas similares a los ambientes habitados por nuestra especie. El estudio de proteínas provenientes de organismos extremófilos (termófilos y psicrófilos) permite ampliar nuestra comprensión de la influencia del medio en la estructura y función de las proteínas. Las proteínas anticongelantes (AFPs), de múltiples orígenes y estructuras, comparten la característica de inhibir el crecimiento de los núcleos de hielo, y evitar la recristalización, otorgando al organismo una ventaja adaptativa que le permite colonizar ecosistemas de temperaturas muy bajas. Nuestro trabajo está orientado a estudiar la estructura de la AFP-III a temperaturas cercanas al punto de congelación del agua, y a comprender el mecanismo de inhibición del crecimiento del hielo. La estructura del agua líquida a temperaturas cercanas a 0° C difiere de la estructura a 20° C y, entre otros, da por resultado una variación significativa del efecto hidrofóbico, efecto que es determinante en el mantenimiento de la estructura nativa de las proteínas. Hemos realizado medidas de SANS a

diferentes temperaturas para analizar la influencia de este efecto sobre la AFP-III. La función biológica de estas proteínas depende de su capacidad de interactuar con el hielo (hielo hexagonal) "envenenando" la superficie del cristal e impidiendo el crecimiento. Para comprender la especificidad de la interacción, hemos estudiado la hidratación a nivel atómico, utilizando técnicas de difracción de neutrones combinadas con difracción de rayos X a muy alta resolución, pudiendo reconstruir la red de puentes de hidrógeno (deuterio) de la proteína con el solvente (óxido de deuterio) y presentando evidencia experimental del mecanismo de reconocimiento de la superficie de hielo y por tanto de su función biológica. Como se trabaja con el sistema completamente deuterado, se obtiene señal tanto del oxígeno como de los deuterios del agua pesada, lo cual permite acceder a información experimental sobre la orientación de las moléculas de agua más ordenadas, y la posición de moléculas de agua semiordenada. Además, como los neutrones no dañan el cristal, puede realizarse la colección de datos a la temperatura que sea más conveniente para el tipo de estudio deseado.

Por el momento, el costo y termolabilidad de estas proteínas han limitado su uso en aplicaciones médico/industriales. La comprensión de los mecanismos de acción abre la puerta al diseño racional de nuevas proteínas, más estables y con mayor poder anticongelante.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Petit-Haertlein, I. et al. (2010) 'Incorporation of methyl-protonated valine and leucine residues into deuterated ocean pout type III antifreeze protein: expression, crystallization and preliminary neutron diffraction studies', *Acta Crystallographica Section F Structural Biology and Crystallization Communications*. International Union of Crystallography (IUCr), 66(6), pp. 665–669. | Howard, E. I. et al. (2011) 'Neutron structure of type-III antifreeze protein allows the reconstruction of AFP-ice interface', *Journal of Molecular Recognition*. Wiley, 24(4), pp. 724–732 | Blakeley, M. P. et al. (2010) 'Neutron macromolecular crystallography with LADI-III', *Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography*. International Union of Crystallography (IUCr), 66(11), pp. 198–1205.

Materiales aero-eutéticos para dispositivos de almacenamiento de energía

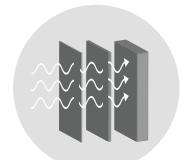
ENERGÍA

MATERIALES

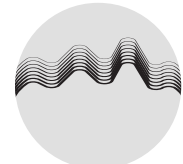
Esta línea se dedica al estudio de materiales aero-eutéticos utilizados en dispositivos de almacenamiento de energía como baterías, con el fin de correlacionar parámetros cristalográficos con el desempeño electroquímico. La investigación y desarrollo de nuevos materiales, para dispositivos de generación y almacenamiento de energía es fundamental para impulsar el uso de energías renovables y reducir el impacto ambiental de las fuentes energéticas convencionales. En particular, los materiales porosos estructurados jerárquicamente (HSPM, *Hierarchically Structured Porous Materials*) como el grafito aero-eutético tienen excelentes conductividades eléctrica y térmica y baja reactividad química. El grafito aero-eutético se obtiene mediante la disolución selectiva de la matriz metálica obtenida durante la solidificación eutética por aire, reteniendo la estructura cristalina del grafito, la cual es principalmente hexagonal con una menor proporción de fase romboédrica. Esto permite obtener el grafito aero-eutético de forma simple y barata, sin necesidad de realizar procesos complejos de polimerización, sinterización y pirólisis. En las baterías de Li-O₂, el grafito aero-eutético puede ser usado como elec-

trodo, obteniendo rendimientos similares a los reportados en materiales como nanofibras de C/Pd y papel carbono comercial. La red interconectada de poros provee una gran superficie para la reacción de transferencia de electrones y un camino corto para la difusión del Li en la matriz de C. Por lo tanto, estos materiales se presentan como candidatos para ser usados en dispositivos de almacenamiento de energía, motivando la utilización de técnicas de caracterización avanzadas como difracción de neutrones para continuar con el mejoramiento de su desempeño (aumentar el número de ciclos y disminuir la pérdida irreversible de carga). La realización de ensayos *in situ* de difracción de neutrones permite estudiar el comportamiento electroquímico del grafito aero-eutético durante los procesos de carga/descarga de las baterías de litio. Esto permite observar de forma directa la intercalación/desintercalación de los iones de litio en el grafito aero-eutético en función de variables como el voltaje y el número de ciclos de carga/descarga, lo cual contribuye notablemente a mejorar la comprensión de las correlaciones entre los parámetros estructurales y las propiedades físico-químicas.

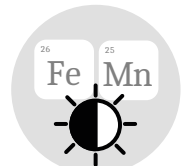
En este proyecto hará un uso extensivo de la difracción de neutrones para el diseño, fabricación, caracterización y funcionalización de materiales HSPM como el grafito aéreo-eutético, con base en requerimientos comerciales de dispositivos de almacenamiento de energía como las baterías. Para la ejecución de este proyecto, se requiere un entorno de muestra que permita la carga/descarga de las baterías de litio, en un ambiente de temperatura controlada.



Neutralidad
Penetración



Longitudes
de onda



Contraste de
elementos vecinos

Gregorutti, R. W. et al. (2020) 'Synthesis and Characterization of Aero-Eutectic Graphite Obtained by Solidification and Its Application in Energy Storage: Cathodes for Lithium Oxygen Batteries', *Electronic Materials*. MDPI AG, 1(1), pp. 17–27. | Zinth, V. et al. (2017) 'Inhomogeneity and relaxation phenomena in the graphite anode of a lithium-ion battery probed by in situ neutron diffraction', *Journal of Power Sources*. Elsevier BV, 361, pp. 54–60. | Li, J. et al. (2015) 'In-situ Neutron Diffraction Study of a High Voltage Li(Ni_{0.42}Mn_{0.42}Co_{0.16})O₂/Graphite Pouch Cell', *Electrochimica Acta*. Elsevier BV, 180, pp. 234–240.

MATERIALES

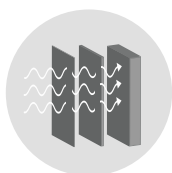
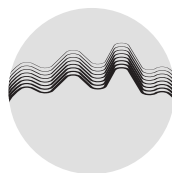
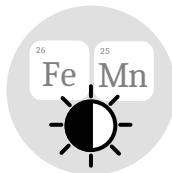
Aleaciones biomédicas

 John Jairo Hoyos Quintero - Luiz Henrique Martínez Antunes - Miloslav Beres
 Universidad de Buenos Aires, Argentina

Esta línea se dedica al estudio de aleaciones biomédicas de Co-Cr-Mo fabricadas por manufactura aditiva, con el fin de analizar el efecto de las transformaciones de fase y los cambios en la subestructura sobre la resistencia al desgaste. En las prótesis articulares metal-metal, la deformación plástica local ocurre alrededor de la superficie, generando cambios estructurales en el material como el maclado mecánico y la transformación martensítica. Esto afecta tanto la resistencia al desgaste como la resistencia mecánica, las cuales son dos de los criterios más importantes en la selección de prótesis para implantes porque la generación de asperezas y desechos pueden causar reacciones adversas como hipersensibilidad, inflamación y neuropatía. Por lo tanto, el desarrollo y diseño de aleaciones biomédicas es importante para satisfacer la demanda de prótesis para implantes, mejorar la calidad de vida de los pacientes durante el periodo postoperatorio e incrementar la expectativa de vida en los pacientes. Las aleaciones de Co₂₈Cr₆Mo son materiales biocompatibles, con alta resistencia mecánica y alta resistencia al desgaste. En estas aleaciones, la transformación martensítica de la fase

(cúbica centrada en las caras) a la fase ϵ (hexagonal compacta) se puede inducir por tratamientos térmicos o deformación mecánica. La transformación alotrópica de la fase ϵ (baja temperatura) en la fase γ (alta temperatura) se produce alrededor de 970°C. Además, el enfriamiento rápido permite obtener una fase γ metaestable a temperatura ambiente, la cual puede transformar en ϵ por deformación a temperatura ambiente. Estas aleaciones son susceptibles a la transformación martensítica inducida por deformación porque tienen una energía de falla de apilamiento negativa por debajo de 850 °C. Además, una alta microdeformación y la orientación preferencial de los granos puede favorecer la transformación de fase. El uso de la técnica de difracción de neutrones en aleaciones biomédicas fabricados por manufactura aditiva permitirá estudiar los mecanismos de formación de fases durante los tratamientos térmicos, los mecanismos de la transformación martensítica inducida por deformación, el efecto de la deformación en la cinética de la transformación martensítica, y la evolución de la microdeformación y de la macrodeformación de las fases presentes durante tratamientos termome-

cánicos. Para ello se requiere un entorno de muestra capaz de variar la temperatura y la deformación de forma controlada. Así, es necesario contar con un horno que permita variar la temperatura entre 300 K y 1200 K, con tasas de calentamiento/enfriamiento del orden de 10°/s. Adicionalmente, se requiere de equipo que permita deformar la muestra de forma controlada con tasas de deformación del orden de 10⁻⁴-10⁻⁵ s⁻¹.


 Neutralidad
Penetración

 Longitudes
de onda

 Contraste de
elementos vecinos

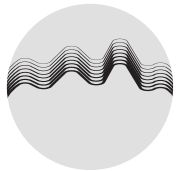
Antunes, L. H. M. et al. (2021) 'Deformation-induced martensitic transformation in Co-28Cr-6Mo alloy produced by laser powder bed fusion: Comparison surface vs. bulk', Additive Manufacturing. Elsevier BV, 46, p. 102100. | Antunes, L. H. M. et al. (2019) 'Effect of phase transformation on ductility of additively manufactured Co-28Cr-6Mo alloy: An in situ synchrotron X-ray diffraction study during mechanical testing', Materials Science and Engineering: A. Elsevier BV, 764, p. 138262 | Benson, M. L. et al. (2011) 'Strain-induced phase transformation in a cobalt-based superalloy during different loading modes', Materials Science and Engineering: A. Elsevier BV, 528(18), pp. 6051-6058.

Cristaloquímica de fosfatos de elementos de transición

El estudio de las variaciones composicionales en minerales y la distribución de los elementos en los diversos sitios estructurales (incluyendo orden/desorden) tienen implicancias en los modelos termodinámicos que se aplican para obtener rangos de estabilidad de las fases, y que son de gran aplicación para inferir condiciones genéticas. La asignación de metales a diferentes sitios cristalográficos en un mineral generalmente se basa en estudios estructurales combinados con análisis químicos, teniendo como datos las distancias promedio de enlace metal-oxígeno (<M-O>), número de electrones de los metales que ocupan cada sitio y la cantidad de cada elemento en la muestra. Dependiendo del mineral en consideración, las distancias <M-O> pueden asemejarse a las tabuladas o apartarse marcadamente, llegando a ser casi inútiles para este propósito. Dos metales que muy frecuentemente se sustituyen entre sí son el Mn y Fe, pero es bastante difícil asignarlos con confianza en estudios rutinarios de difracción de rayos X de monocristal (el método más aplicado) porque sus números atómicos son muy similares (25 y 26, respectivamente) y la diferencia de un electrón cae dentro

del error experimental del método. Dado que la difracción de neutrones no muestra esa dependencia con el número atómico, es posible refinar las ocupaciones con un grado mucho mayor de certidumbre. El grupo de la graftedonita, $XY_2(PO_4)_2$ (X=Ca, Mn, Fe, Y=Fe, Mn) puede presentar además cantidades apreciables de Mg. Si bien se ha establecido que Ca, Mn y Fe están ordenados en los tres sitios estructurales M1, M2 y M3, sus distancias <M-O> no coinciden con las generalmente aceptadas para estos metales en oxisales. Por ejemplo, en el refinamiento de beusita-(Ca), en el sitio M3, ocupado por $0,13 Fe^{2+} + 0,87 Mn^{2+}$, la distancia refinada es 2,285 Å, cuando sería de 2,184 Å de acuerdo a lo calculado empleando ocupaciones y distancias típicas Fe-O y Mn-O. Por ello debe recurrirse a espectroscopía Mössbauer, que provee evidencias adicionales para una asignación confiable de enlaces que involucran al Fe. La aplicación de la técnica de difracción de neutrones permitiría un refinamiento directo de las ocupaciones de metales, complementando o reemplazando a la espectroscopía Mössbauer.

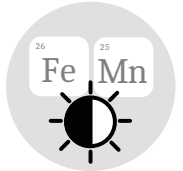
Hawthorne, F. C. and Pieczka, A. (2018) 'Classification of the minerals of the graftedonite group', Mineralogical Magazine. Mineralogical Society, 82(6), pp. 1301–1306. | Hawthorne, F. C. et al. (2018) 'Beusite-(Ca), ideally $CaMn_2^{2+}(PO_4)_2$, a new graftedonite-group mineral from the Yellowknife pegmatite field, Northwest Territories, Canada: Description and crystal structure', Mineralogical Magazine. Mineralogical Society, 82 (6), pp. 1323–1332. | Pieczka, A. et al. (2018) 'Graftedonite-(Mn), ideally $M1MnM2, M3Fe_2(PO_4)_2$, and graftedonite-(Ca), ideally $M1CaM2, M3Fe_2(PO_4)_2$, two new minerals of the graftedonite group from Poland', Mineralogical Magazine. Mineralogical Society, 82 (6), pp. 1307–1322.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos



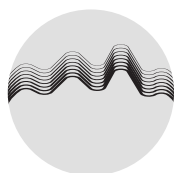
Contraste de elementos vecinos

Polimorfismo inducido por presión en componentes activos farmacéuticos

Uno de los aspectos de mayor relevancia en cristalografía es el estudio del polimorfismo. En particular, dentro del área de los cristales utilizados en compuestos farmacéuticos cobra aún más importancia, debido a que las consecuencias de un cambio de fase no contemplado podrían ser fatales. La mayoría de los trabajos reportados en la literatura se enfocan principalmente en cambios estructurales en función de la temperatura. En las últimas décadas, gracias a la aplicación de dispositivos del tipo *diamond anvil cell*, se han reportado numerosos estudios sobre compuestos farmacéuticos que utilizan, además, la presión como variable, ampliando las posibilidades de encontrar polimorfos en dichos compuestos. Dos de los ejemplos conocidos son el de la glicina y el paracetamol. La glicina tiene tres polimorfos en condiciones ambientales. En cada uno de ellos, la aplicación de presión produce efectos similares, que son la reducción de huecos en la estructura así como un aumento en el número y acortamiento de los contactos C-H...O. Sin embargo, se cree que las diferentes respuestas de estos polimorfos con la presión se deben a la relación de orientación entre las moléculas antes y

después de las transiciones de fase. Por otra parte, el paracetamol presenta dos polimorfos, la forma monoclinica I, que requiere aditivos para la fabricación de comprimidos y la forma ortorrómbica II, que se puede formar directamente en comprimidos. Recientemente, un estudio indicó que no se observaron transformaciones polimórficas bajo presión en las formas I y II en muestras de monocristales. Sin embargo, en muestras de polvos sometidas a presiones por debajo de 2 GPa se observó una transformación parcial irreversible de la forma I a la forma II. Estos ejemplos nos muestran la posibilidad de descubrir nuevos polimorfos para seguir avanzando en el estudio del polimorfismo inducido por presión y los cambios estructurales de compuestos farmacéuticos. La principal herramienta de caracterización estructural de cristales de componentes farmacéuticos es la difracción de rayos X tanto en muestras de monocristales como en las de polvos. Complementando con la difracción de neutrones, se logrará hallar la ubicación del átomo de H en forma más precisa, ya que las posiciones nucleares, en lugar de los centroides de densidad electrónica, constituyen el modelo estructural.

Por lo tanto, una aplicación común de la difracción de neutrones es obtener información métrica precisa sobre las enlaces de hidrógeno. Estos enlaces son una clase importante de interacciones no covalentes y han sido objeto de un amplio estudio en muchas áreas de la química. La mayoría de los primeros estudios sobre el efecto de la temperatura en los enlaces de hidrógeno se realizaron mediante difracción de neutrones, siendo este tipo de experimento muy importante en el estudio de la naturaleza de los enlaces de hidrógeno fuertes y débiles. Este Proyecto hará un uso intensivo de la técnica en materiales monocristalinos y policristalinos (polvos) sintetizados por diferentes rutas de síntesis. El estudio de transiciones de fases inducidas por presión necesita imperativamente de un entorno de muestra capaz de alcanzar una presión de hasta 5 GPa (idealmente hasta 10 GPa). Para estudiar también transiciones de fase en función de la temperatura sería deseable poder variar la misma en forma controlada en el rango entre 100 K y 500 K.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Braga, D. and Grepioni, F. (Eds.) (2006) *Making Crystals by Design*. Wiley. | Guerain, M. (2020) 'A Review on High Pressure Experiments for Study of Crystallographic Behavior and Polymorphism of Pharmaceutical Materials', *Journal of Pharmaceutical Sciences*. Elsevier BV, 109(9), pp. 2640–2653. | Oswald, I. D. H. et al. (2009) 'Putting pressure on elusive polymorphs and solvates', *Cryst. Eng. Comm. Royal Society of Chemistry (RSC)*, 11(2), pp. 359–366.

Minerales portadores de elementos de interés ambiental y económico (As, F, U, Li)

La geoquímica ambiental es una disciplina que ha crecido en los últimos años de la mano de la necesidad de aportar información científica que permita obtener un diagnóstico adecuado a problemas derivados de actividades naturales y antrópicas, con impacto en el medio ambiente. En general, los estudios evalúan la interacción de determinados elementos con fases minerales, su transformación como consecuencia de procesos de meteorización y la disposición final en el medio circundante. En este sentido, nuestra línea de investigación trabaja en el estudio de las fuentes naturales y los procesos que controlan la liberación de elementos de interés ambiental y económico (ej.: As, Li, F, U, etc.) desde diferentes tipos de muestras geológicas. Bajo este enfoque, se pretende dar respuesta al ciclo natural de ciertos elementos, desde su origen, liberación, transporte y acumulación en el medio ambiente. Estos estudios se realizan utilizando diversas herramientas de análisis (ICP-MS/OES, DRX, EMPA, SEM-EDS, μ FRX, XPS, XAS). Al momento, nuestro grupo de trabajo no posee experiencia en técnicas neutrónicas. Sin embargo consideramos valioso la incorporación de las mismas a nuestros estudios,

como una herramienta complementaria de análisis. Las técnicas neutrónicas en el área de la Geoquímica Ambiental tienen múltiples aplicaciones. En la literatura se encuentran publicaciones que reportan el uso de las mismas, aplicadas a esta área de estudio como muestran las referencias. En particular, para nuestra línea de investigación, el uso de la difracción de neutrones permitirá analizar los minerales naturales portadores de los elementos de interés. Además, los datos obtenidos en muestras sintéticas, que simulan diferentes estructuras cristalinas naturales, permitirá estudiar adecuadamente los cambios en la red como consecuencia de la sustitución de aniones (ej.: sustitución de arseniato por carbonato en la estructura de calcita, o por sulfato en yeso o sulfosales) o cationes (ej.: sustitución Mg^{2+}/Sr^{2+} en calcita y aragonita), la incorporación de F en estructuras tipo aluminosilicatos, e incluso, los cambios en la estructura de óxidos (ej.: UO_2) debido a variaciones de temperatura y/o presión.

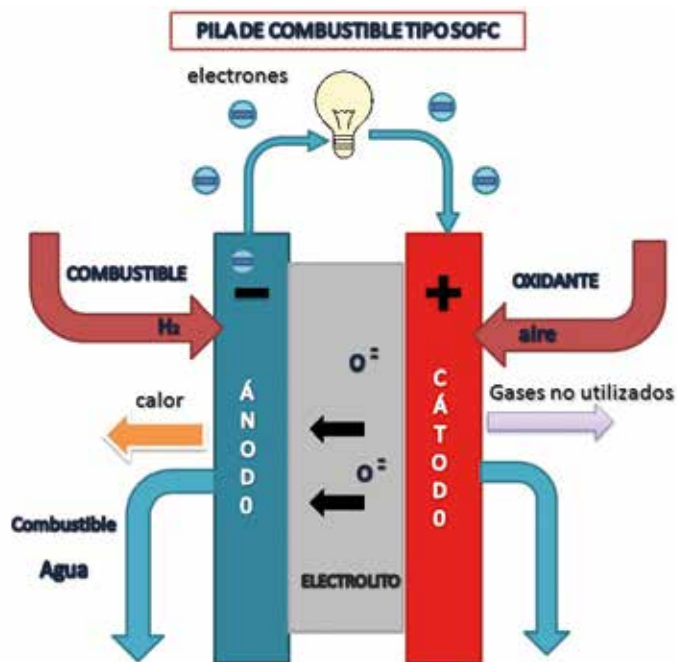
Fernández-Martínez, A. et al. (2006) 'Arsenic uptake by gypsum and calcite: Modelling and probing by neutron and X-ray scattering', *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier BV, 385–386, pp. 935–937. | Desgranges, L. et al. (2009) 'Neutron Diffraction Study of the in situ Oxidation of UO_2 ', *Inorganic Chemistry*, American Chemical Society (ACS), 48(16), pp. 7585–7592. | Aurelio, G. et al. (2010) 'Structural study of selenium(IV) substitutions in calcite', *Chemical Geology*, Elsevier BV, 270(1–4), pp. 249–256.

ENERGÍA

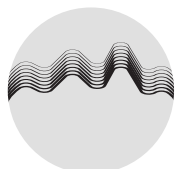
Óxidos conductores mixtos para su utilización como electrodos de oxígeno y de combustible en celdas IT-SOFC

En nuestro grupo hemos utilizado la técnica de difracción de neutrones para el estudio de la cristalquímica en alta temperatura de conductores mixtos que exhiben conductividad electrónica e iónica simultáneamente y pertenecen a las fases de Ruddlesden-Popper (R-P) $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ con valor de parámetro $n=2$ y 3 . En estos casos el objetivo ha sido determinar la estructura de defectos en alta temperatura de manera confirmar resultados experimentales obtenidas a partir de medidas termogravimétricas de equilibrio en función del potencial químico del oxígeno y la temperatura y proponer mecanismos de difusión de los iones oxígeno en estos materiales. Por otra parte hemos estudiado mediante la técnica de difracción de neutrones la presencia de transformaciones estructurales en el sistema $LaSr_3(Fe,Co,Ga)_nO_{3n+1}$ en función de la composición catiónica y variaciones en el contenido de oxígeno. Actualmente nuestras líneas de investigación consisten en el desarrollo y estudio de óxidos con conductividad mixta pertenecientes a las doble perovskita o fases de Ruddlesden-Popper con $n=3$. Proponemos la utilización de la técnica

de difracción de neutrones para analizar la cristalquímica de estos materiales en alta temperatura y correlacionar la misma con las propiedades de conductividad mixta.



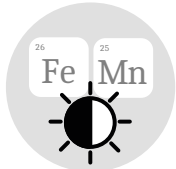
Esquema de funcionamiento de una celda de combustible de estado sólido, o SOFC. (Wikimedia Commons, Amalia1983). Bajo licencia: (CC BY-SA 3.0)



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos



Contraste de elementos vecinos

Mogni, L. V. et al. (2009) 'Study of the Crystal Chemistry of the $n = 2$ Ruddlesden-Popper Phases $Sr_3FeMO_6+\delta$ ($M = Fe, Co,$ and Ni) Using in situ High Temperature Neutron Powder Diffraction', Chemistry of Materials. American Chemical Society (ACS), 21 (13), pp. 2614-2623. | Prado, F. et al. (2015) 'High temperature crystal chemistry of the $n = 3$ Ruddlesden -- Popper phase $LaSr_3Fe_{1.5}Co_{1.5}O_{10-\delta}$ ', Solid State Ionics. Elsevier BV, 270, pp. 54-60. | Vega-Castillo, J., Cuello, G. J. and Prado, F. (2020) 'Partial cationic order at the B site of the $n = 3$ Ruddlesden-Popper phases $LaSr_3(Fe,Co,Ga)_3O_{10-\delta}$ studied by Neutron Powder Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy', Journal of Solid State Chemistry. Elsevier BV, 290, p. 121584.

Desajuste de red en aleaciones base FeAl con precipitación coherente

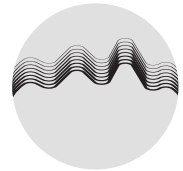
Los aceros ferríticos son una alternativa atractiva a los aceros austeníticos para aplicaciones de alta temperatura (por ejemplo, en centrales térmicas) debido a su menor costo, reducida expansión térmica, y mayor conductividad térmica. A temperaturas superiores a los 600°C, los aceros endurecidos por carburos presentan una limitada resistencia a la fluencia, ya que las velocidades de engrosamiento de estas segundas fases incoherentes son elevadas. Lograr incrementar la resistencia a altas temperaturas en aleaciones ferríticas es un objetivo buscado hace varias décadas. Una posible solución, basada en la microestructura de las superaleaciones, es el uso de una precipitación coherente. Nuestros desarrollos se enfocan en nuevas aleaciones de matriz ferrítica A2 con endurecimiento por precipitados coherentes B2/L2₁. Específicamente basados en reforzar una matriz A2-(Fe,Al) con intermetálicos Fe₂AlV y NiAl. El desajuste de red entre las fases desempeña un rol importante microestructural y en la resistencia alcanzada a altas temperaturas. Utilizando difracción de neutrones, se encontró que la fluencia de las superaleaciones monocristalinas basadas en Ni y Co son

dependientes del desajuste de red. Si bien otras técnicas de difracción tales como los rayos X pueden dar información de los parámetros de red de las fases, cuando se tienen fases con muy elevada coherencia, la exactitud en la medición del desajuste de red, queda sujeta a la metodología utilizada. Sin embargo, con difracción de neutrones los picos de superred de los intermetálicos pueden ser medidos sin grandes inconvenientes. Por lo tanto, destacamos que para el desarrollo de aleaciones con precipitación coherente la técnica de difracción de neutrones es una herramienta de elevado potencial.

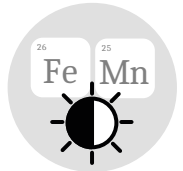
Ferreirós, P. A., Alonso, P. R. and Rubiolo, G. H. (2019) 'Effect of Ti additions on phase transitions, lattice misfit, coarsening, and hardening mechanisms in a Fe₂AlV-strengthened ferritic alloy', *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 806, pp. 683–697. | Coakley, J. et al. (2017) 'Rafting and elastoplastic deformation of superalloys studied by neutron diffraction', *Scripta Materialia*. Elsevier BV, 134, pp. 110–114. | Ferreirós, P. A. and Rubiolo, G. H. (2017) 'A whole pattern iterative refinement method for powder X-ray diffraction spectra of two-phase coherent alloys', *Journal of Materials Science*. Springer Science and Business Media LLC, 53(4), pp. 2802–2811



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda

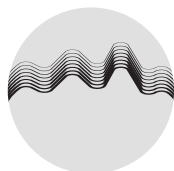


Contraste de elementos vecinos

Estructura e hidratación de las *Fatty Acid Binding Proteins*

Los ácidos grasos son componentes esenciales de los seres vivos, cumpliendo funciones estructurales en la membrana celular, y de reserva de energía. Pese a tener una cabeza polar, la cola hidrocarbonada es apolar y por lo tanto insoluble en un medio acuoso. Así, el tráfico intracelular de estas moléculas está mediado por una familia de proteínas transportadoras (las *Fatty Acid Binding Protein* - FABP) que alojan en su interior los ácidos grasos. El mecanismo de entrada/salida del ácido graso implica una serie de pequeños cambios estructurales en la proteína, pero un gran reordenamiento del solvente en el interior de la cavidad proteica, alcanzando un compromiso entre estabilidad necesaria para el transporte del lípido, y la posibilidad de deshacer el complejo cuando las condiciones sean las adecuadas. Nuestro trabajo está orientado a obtener información experimental a resolución atómica de la estructura de hidratación de la cavidad de la proteína y de la primera capa externa de solvente, en presencia o ausencia de ácidos grasos en su interior. Si bien los estudios estructurales basados en cristalografía solo ofrecen una representación promedio de la estructura de la proteína en

su confinamiento cristalino, la posibilidad de contar con información confiable sobre la posición de las moléculas de agua ordenadas y semiordenadas ofrece un punto de partida confiable en la elaboración de modelos dinámicos capaces de explicar el mecanismo de entrada/salida, esencial para el normal funcionamiento de la célula.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos

Fisher, S. J. et al. (2014) 'Perdeuteration: improved visualization of solvent structure in neutron macromolecular crystallography', *Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography*. International Union of Crystallography (IUCr), 70(12), pp. 3266–3272. | Howard, E. I. et al. (2016) 'High-resolution neutron and X-ray diffraction room-temperature studies of an H-FABP-oleic acid complex: study of the internal water cluster and ligand binding by a transferred multipolar electron-density distribution', *IUCr*, International Union of Crystallography (IUCr), 3(2), pp. 115–126

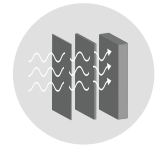
Estructuras magnéticas de nuevos óxidos con estructura tipo perovskita

Raúl E. Carbonio - Juan P. Bolletta - Orlando V. Billoni - Juan M. De Paoli - Valeria C. Fuertes
 Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (INFIQC - Conicet/UNC) Córdoba, Argentina

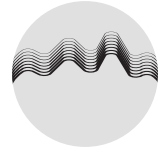
Nuestra línea de investigación contempla el diseño, síntesis y caracterización de nuevos óxidos con estructura de tipo perovskita, en búsqueda de nuevas propiedades magnéticas y eléctricas acopladas en fenómenos magnetoeléctricos. Estas propiedades resultan de interés tecnológico debido a potenciales aplicaciones en sensores, almacenamiento de información y en el nuevo campo de la espintrónica. Una estrategia prometedora para el diseño de estos materiales es el control de sus estructuras magnéticas. El orden de largo alcance en los momentos magnéticos de los cationes en el material puede cambiar su simetría, lo que conlleva a fuertes efectos sobre sus propiedades físicas. Con este objetivo, nuestro proyecto propone modificaciones progresivas en la composición química de óxidos de tipo perovskita. Ejemplos recientes en este sentido incluyen las perovskitas ortorrómbicas $R\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, donde la combinación de cationes Fe^{3+} y Cr^{3+} con diferentes iones lantánidos R^{3+} produce una enorme variedad de estructuras y transiciones magnéticas, demostrando un alto nivel de precisión y especificidad en el control de las propiedades y simetría del material.

En la misma dirección, se estudió la serie $\text{LuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, en la que cambios en la proporción entre Fe y Cr controlan una propiedad magnética poco frecuente llamada magnetización reversa. Las observaciones experimentales pudieron ser explicadas gracias a cálculos teóricos basados en el método de Monte Carlo. Además, se exploraron óxidos La_2MnBO_6 ($B = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$), donde se logró un control simultáneo de la estructura cristalina y magnética. Estos cambios se encuentran acoplados, lo que conduce nuevamente a mecanismos de control de la simetría del sistema y en sus propiedades físicas. Gracias a su gran flexibilidad química y los avances en el control de sus estructuras cristalinas y magnéticas, el diseño de materiales con nuevas propiedades magnetoeléctricas continúa progresando de manera sostenida. Las técnicas neutrónicas resultan fundamentales para el estudio de este problema científico. El estudio conjunto de estructuras magnéticas y cristalinas permite vincular las modificaciones introducidas con cambios en las propiedades físicas. El uso de estas técnicas se ha convertido en una herramienta de primera necesidad para la comprensión

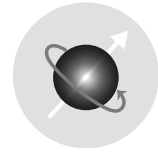
de la correlación entre estructura y propiedades, permitiendo el avance de las capacidades de diseño de nuevos materiales.



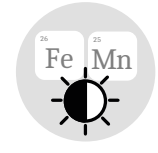
Neutralidad
Penetración



Longitudes
de onda



Magnetismo



Contraste de
elementos vecinos

Jaimes, D. M. A. et al. (2021) 'Effect of B-Site Order -- Disorder in the Structure and Magnetism of the New Perovskite Family La_2MnBO_6 with $B = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{and Hf}$ ', *Inorganic Chemistry*. American Chemical Society (ACS), 60(7), pp. 4935–4944. | Lurgo, F. E. et al. (2021) 'Signs of superparamagnetic cluster formation in $\text{LuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ perovskites evidenced by magnetization reversal and Monte Carlo simulations', *Physical Review B*. American Physical Society (APS), 103(1) 014447. | Bolletta, J. P. et al. (2018) 'Espín reorientation and metamagnetic transitions in $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ perovskites ($R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$)', *Physical Review B*. American Physical Society (APS), 98(13) 134417.

MATERIALES

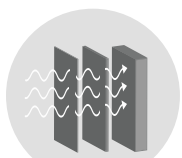
PROCESOS E INDUSTRIA

Tensiones residuales en piezas de Zr para la industria nuclear

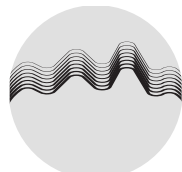
Las aleaciones base circonio son utilizadas para construir las piezas estructurales que forman parte del núcleo de los reactores nucleares. Esto es por sus excelentes propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión acuosa y su capacidad de ser casi transparente a los neutrones térmicos. En servicio, estas piezas están sometidas a tensiones mecánicas y temperaturas del orden de los 300°C en un ambiente proclive a la corrosión. Entre los mecanismos de degradación de estas piezas se hallan la corrosión bajo tensión junto con la corrosión inducida por la absorción de H o D y la formación de hidruros (*Delayed Hydride Cracking*). Estos mecanismos están activos en presencia de tensiones, por lo que es fundamental conocer el nivel de tensiones que tienen las piezas luego de su fabricación. Las tensiones residuales se separan en tres subgrupos dependiendo de su alcance espacial. Las del tipo I o macro-tensiones pueden tener un alcance del orden de varios cm y aparecen principalmente debido a la deformación inhomogénea de las piezas (extrudado, doblado, abocardado). Las del tipo II son tensiones que tienen un alcance de varios micrones y aparecen cuando hay una incompatibilidad en la deformación entre los

diferentes granos que forman un policristal. Estas se las conocen también como tensiones intergranulares y son típicas de cristales con baja simetría, como el caso del Zr a temperatura ambiente. Por último las tensiones tipo III ocurren en el interior de los granos. Cabe destacar que las tensiones tipo I se relajan mediante al realizar un corte del objeto por lo que en muchos casos es necesario realizar el estudio sobre objetos masivos de gran peso. En esta línea de investigación se busca caracterizar tanto las tensiones tipo I (macro) como tipo II (intergranulares) de piezas procesadas realizadas en aleaciones base Zr que se utilizaran en la industria nuclear. Esto se realiza mediante técnicas de difracción, tanto de rayos X como de neutrones de los objetos procesados. La determinación de las tensiones residuales se realiza mediante la determinación del tensor de deformación en el volumen de medición (*strain tensor*) para luego convertirlo mediante la ley de Hooke al tensor de tensiones (*stress tensor*). Hay varios métodos para la determinación del tensor de strain, siendo la difracción de neutrones la única técnica no destructiva que permite obtener todas las componentes del tensor. Esta capacidad se logra gracias a la gran pe-

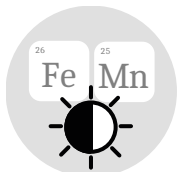
netración de los neutrones en la materia, lo que permite definir un volumen de medición en el interior del objeto. La técnica de determinación de strain por difracción consiste en medir los cambios en el espaciamiento interplanar de los planos difractantes y cómo estos varían para distintas orientaciones de la muestra. El experimento se realiza con un haz de neutrones monocromático y con un ángulo entre la dirección del haz incidente y el difractado lo más cercano posible a 90°. Esto último se realiza para asegurar que el volumen de medición se mantenga en la misma sección de material independientemente de la orientación del objeto. El hecho de que en nuestro caso haya que trabajar con objetos grandes y masivos (para no relajar las tensiones tipo I) impone el uso de cunas de Euler de gran porte y de un espacio amplio. Esto se logra únicamente en grandes instalaciones. Es también de especial interés realizar un mapeo del cambio de tensiones a lo largo de las piezas, para ver como esas tensiones cambiar por ejemplo a lo largo del espesor de la pared del tubo. Es por ello, que es fundamental disponer de una mesa posicionadora que permita ubicar objetos de gran tamaño con una precisión micrométrica.



Neutralidad Penetración



Longitudes de onda



Contraste de elementos vecinos

Vizcaíno, P. et al. (2014) 'Effect of crystallite orientation and external stress on hydride precipitation and dissolution in Zr2.5%Nb', *Journal of Nuclear Materials*. Elsevier BV, 447(1-3), pp. 82-93. | Alvarez, M. A. V. et al. (2019) 'Elastic strain tensor of zirconium hydrides in Zr2.5%Nb pressure tubes by synchrotron X-ray diffraction', *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography (IUCr), 52(5), pp. 1128-1143. | Álvarez, N. R. et al. (2015) 'Tunable stress induced magnetic domain configuration in FePt thin films', *Journal of Physics D: Applied Physics*. IOP Publishing, 48(40), p. 405003.

Perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas

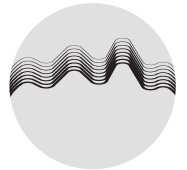
ENERGÍA

MATERIALES

Actualmente los materiales híbridos (orgánico-inorgánicos) han cobrado una notable relevancia como materiales prometedores para la conversión de energía solar. En particular, las perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas, MAPbX_3 (X =halógeno), que contienen metilamonio (MA : CH_3NH_3^+) en los grandes espacios vacíos conformados por la red inorgánica de PbX_6 , son los materiales activos de absorción en la nueva generación de celdas solares. Su facilidad de fabricación y rendimiento hace que actualmente compitan con los mejores dispositivos fotovoltaicos de película delgada. La introducción de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en 2009 como sensibilizador en una celda solar marcó el comienzo de la energía fotovoltaica basada en perovskitas. Estudios posteriores condujeron a un aumento en la eficiencia de estos dispositivos al 22% durante los últimos años y actualmente constituye una de las áreas de investigación de mayor crecimiento en el campo de materiales. Las propiedades de dichos materiales dependen de diversos aspectos de la estructura cristalina como son: defectos, movilidad de iones, deslocalización del catión orgánico, entre otras; resultando indispensable el análisis cristalográfico de dichos

materiales. En nuestro grupo se han reportado diferentes fases híbridas con estequiometría MAPbX_3 mostrando actividades optoelectrónicas, que pudieron ser analizadas en función de sus estructuras resueltas por técnicas de difracción de neutrones y sincrotrón. Gracias a la difracción de neutrones, se han logrado interesantes resultados en la caracterización de materiales híbridos con propiedades semiconductoras para su aplicación en celdas solares los cuales hubieran sido imposibles de resolver con técnicas de rayos X. Se logró dilucidar la estructura de MAPbBr_3 y las series dopadas $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ y $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$. Las resoluciones estructurales permitieron estudiar las transiciones de fase y se dilucidaron las diferentes conformaciones del grupo orgánico CH_3NH_3^+ en la red inorgánica. Actualmente se están estudiando fases con cationes mas voluminosos como formamidina del tipo FAPbX_3 para $X=\text{I}, \text{Br}$ y Cl con el objeto de analizar el efecto en las propiedades y en las interacciones orgánico-inorgánico dentro de la red cristalina. El uso de difracción de neutrones resulta insustituible ya que permite resolver con precisión las posiciones de los átomos de hidrógeno. En todos los casos se ha logrado analizar datos

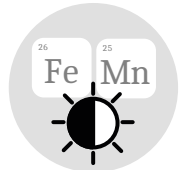
de difracción de muestras no deuteradas a pesar del efecto de *scattering* incoherente del H. De esta manera se logra estudiar el material en su forma natural de operación. La técnica de difracción de neutrones es imprescindible para el estudio de este tipo de materiales híbridos. Disponer de este tipo de facilidad en el país potenciaría los trabajos realizados en esta temática por nuestro grupo.



Longitudes de onda



Contraste de elementos livianos



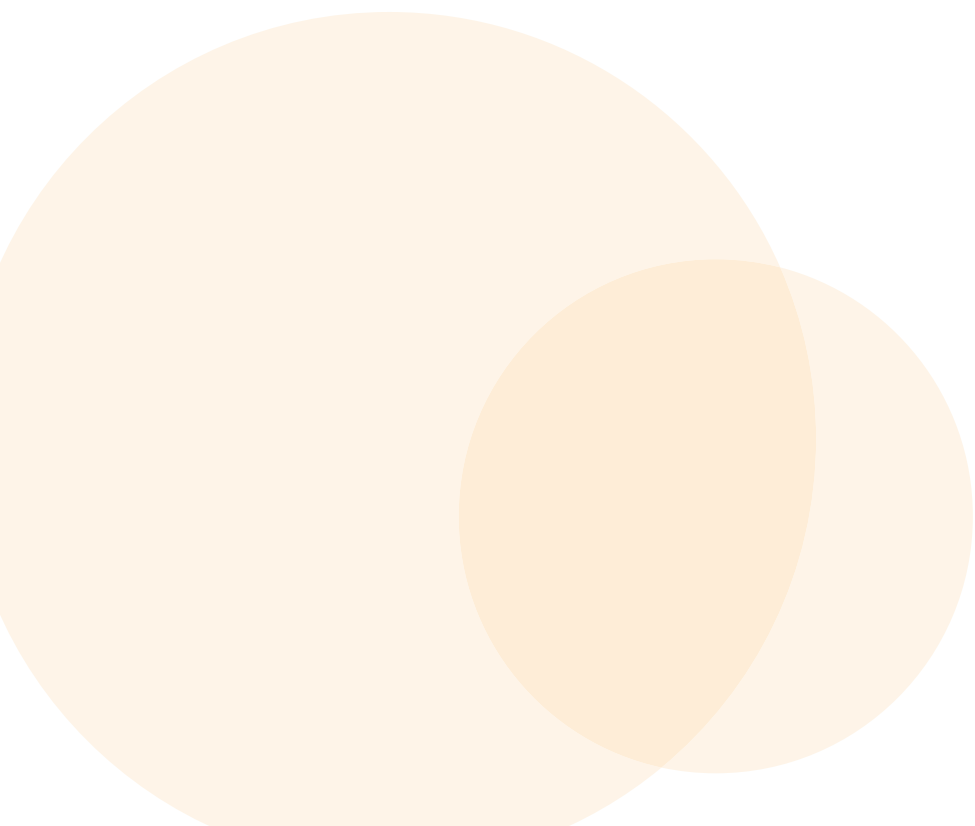
Contraste de elementos vecinos

López, C. A. et al. (2017) 'Elucidating the Methylammonium (MA) Conformation in MAPbBr_3 Perovskite with Application in Solar Cells', *Inorganic Chemistry*. American Chemical Society (ACS), 56(22), pp. 14214–14219. | López, C. A. et al. (2019) 'Dynamic Disorder Restriction of Methylammonium (MA) Groups in Chloride-Doped MAPbBr_3 Hybrid Perovskites: A Neutron Powder Diffraction Study', *Chemistry -- A European Journal*. Wiley, 25(17), pp. 4496–4500. | López, C. A. et al. (2020) 'Enhanced stability in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ hybrid perovskite from mechano-chemical synthesis: structural, microstructural and optoelectronic characterization', *Scientific Reports*. Springer Science and Business Media LLC, 10(1)



7 **Dispersión inelástica de neutrones**

ROLANDO GRANADA



Uno de los aspectos interesantes para abordar el estudio de la materia es la dispersión inelástica de los neutrones, que permite obtener también información sobre la dinámica de los materiales, además de su estructura.

En procesos de dispersión inelástica, los neutrones crean o aniquilan excitaciones en la muestra, de manera que tanto la energía del neutrón como el estado interno de aquélla se modifican, conservando la energía total del sistema partícula-blanco. El poder de esta técnica radica en el hecho que los procesos inelásticos pueden ser medidos en función de un amplio rango de valores de transferencia de impulso. Esto significa que la dinámica de la muestra puede ser determinada tanto en función de la frecuencia de las excitaciones de sus modos internos, como del tamaño espacial explorado, por lo cual la dispersión de neutrones analiza un espacio de fase bidimensional. Las variables que definen este espacio son entonces la transferencia de impulso y de energía, respectivamente.

A través de experimentos de dispersión inelástica de neutrones, se pueden explorar una variedad de diferentes fenómenos físicos: movimientos difusivos o de saltos atómicos, modos rotacionales en moléculas, modos colectivos y vibraciones en cristales, de retroceso en líquidos cuánticos, excitaciones magnéticas y cuánticas, e incluso transiciones electrónicas. Es posible que a través del conocimiento de la estructura de un material tengamos información suficiente para entender aspectos importantes de su naturaleza. Pero para conocer en profundidad la física involucrada, es también necesario el entendimiento de la dinámica atómica. El movimiento vibracional de los átomos es, en mayor o menor medida, responsable de un gran número de las propiedades características de un material, como su calor específico, conductividad térmica, propiedades ópticas y dieléctricas, transporte electrónico, pero nos permite también entender la naturaleza de los enlaces atómicos. Y con el interés actual en materiales inteligentes o funcionales, cuyas

propiedades están frecuentemente determinadas por un balance complejo o acoplamiento fuertes entre fenómenos competitivos, el entendimiento de la dinámica atómica y magnética es esencial.

Otras espectroscopías usualmente empleadas son aquellas basadas en la dispersión de luz: Raman e infrarroja. Son de fácil acceso, de gran disponibilidad y alta sensibilidad. Sin embargo, poseen limitaciones relacionadas con la naturaleza misma de su interacción con la materia: solamente pueden explorar una zona alrededor del centro de la zona de Brillouin en cristales y están afectadas por reglas de selección que les permite observar solamente ciertos modos vibracionales.

Las técnicas de espectroscopía con neutrones, en cambio, constituyen una herramienta de estudio cuantitativa para el entendimiento de la física de un sistema, brindando resultados directamente comparables con cálculos y simulaciones numéricas. Pueden ser empleadas para conocer la naturaleza de las transiciones de fase o de magnitudes termodinámicas como el calor específico, conductividad térmica, curvas de dispersión de fonones y magnones, etc. Además, explotando la intensidad de la dispersión de neutrones por hidrógeno, se convierten en la técnica natural para medir las vibraciones o la difusión de hidrógeno en materiales.

En los procesos inelásticos, los neutrones incidentes sobre una muestra intercambian energía con ella, causando que el vector de onda del neutrón emergente \mathbf{k}_f sea diferente del correspondiente al neutrón incidente \mathbf{k}_i , tanto en dirección como en módulo (Fig.7.1). Las expresiones que definen las magnitudes relevantes del proceso son aquellas definidas en el [Capítulo 2](#):

$$\begin{aligned}\hbar Q &= \hbar (k_i - k_f) \\ \hbar \omega &= E_i - E_f\end{aligned}$$

Transferencia de impulso
Transferencia de energía

las cuales definen al vector de *scattering* \mathbf{Q} y la cantidad de energía intercambiada entre neutrón y muestra, $\hbar\omega$:

$$\hbar\omega = \hbar^2/2m (k_i^2 - k_f^2)$$

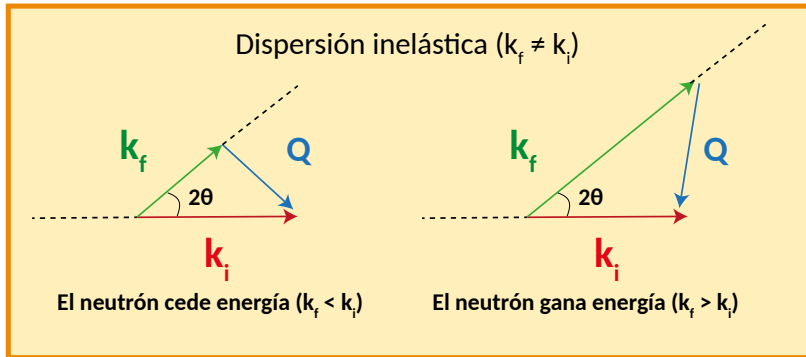


Figura 7.1

Representación vectorial de los procesos de dispersión inelástica de neutrones, con pérdida de energía (*downscattering*) y ganancia de energía (*upscattering*)

Por conservación de energía, en las interacciones en las cuales el neutrón pierde energía se ha creado una excitación en el sistema blanco, y si gana energía es debido a la absorción de un **cuanto** que se ha aniquilado en el sistema durante el proceso.

Esta técnica demanda entonces conocer la energía del neutrón incidente ($E_i, v_i, k_i, \text{ o } \lambda_i$), la energía del neutrón emergente ($E_f, v_f, k_f, \text{ o } \lambda_f$) y el ángulo entre sus direcciones de movimiento. Existen diferentes instrumentos, llamados “espectrómetros” que se desarrollaron con esta finalidad, optimizados para operar con fuentes de neutrones estacionarias o pulsadas, y para explorar diferentes rangos de transferencias de energía e impulso, buscando determinar características dinámicas de diferentes frecuencias en sistemas de diferentes escalas espaciales.

Solamente presentamos a continuación los tipos tradicionales de espectrómetros para mediciones de dispersión inelástica de neutrones.

Tipos de instrumentos para mediciones de dispersión inelástica

Al igual que para las técnicas de difracción, la mayoría de los experimentos de espectrometría de neutrones necesita un haz monocromático acondicionado a partir del haz policromático que genera la fuente de neutrones, ya sea continua o pulsada. El objetivo es determinar la energía final de los neutrones luego de interactuar con una muestra por medio del análisis del haz dispersado. A partir de la diferencia de energía entre los neutrones incidentes y dispersados, se obtiene la energía $E_i - E_f = \hbar\omega$ entregada o recibida de la muestra.

Hay básicamente dos grandes métodos para determinar la energía de los neutrones: el primero hace uso de la difracción de Bragg en un monocristal, y se conoce como espectrometría de triple eje o TAS. En la Fig.7.2 se representa el esquema de un instrumento clásico de TAS, operando en un reactor o fuente estacionaria. El haz de neutrones proveniente de la fuente es policromático, típicamente representado por una distribución de tipo Maxwelliana con una temperatura característica relacionada con el moderador de donde aquél emerge. Una dada energía incidente es seleccionada de la distribución por medio de un cristal monocromador, el cual define k_i . En la muestra, las interacciones inelásticas harán que los neutrones emerjan en cada dirección de dispersión con diferentes energías, es decir, diferentes k_f . Para la identificación del vector de onda del neutrón emergente el instrumento posee un sistema analizador-detector. El primer dispositivo es el que, rotando alrededor de la muestra, observa cada ángulo de dispersión (θ), y empleando otra vez la ley de Bragg al rotar sobre sí mismo envía al detector neutrones con diferentes λ_f . Así, para

cada θ se va cambiando el módulo de \mathbf{k}_f (Fig.7.1), y luego la medición continúa con otro ángulo de dispersión.

El segundo método consiste en medir el tiempo de vuelo del neutrón a través de una dada distancia conocida entre la muestra y el detector, lo cual se emplea en la técnica de espectrometría por tiempo de vuelo o TOF. Utilizando haces pulsados que contienen todo el espectro de energías de los neutrones producidos en la fuente, hay diferentes maneras de explorar el espacio (Q, ω) .

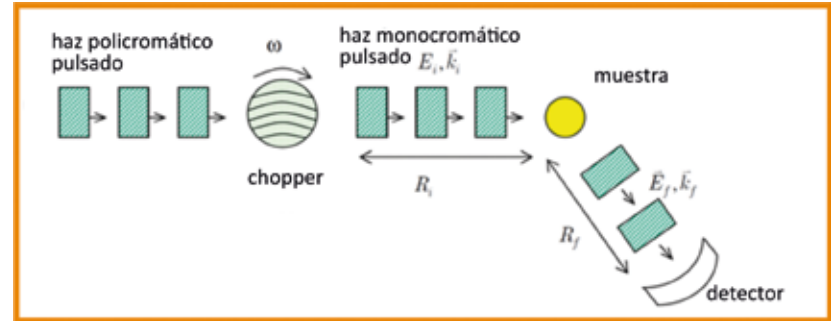


Figura 7.3

Esquema de un instrumento de dispersión inelástica de neutrones por tiempo de vuelo.

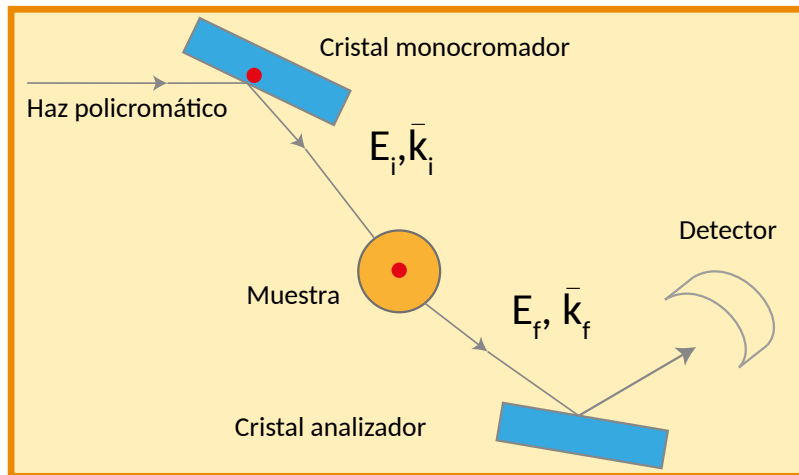


Figura 7.2

Esquema de un instrumento de triple eje para dispersión inelástica de neutrones.

Una forma es monocromatizando en haz empleando un *chopper* para recortar y seleccionar una dada energía a partir del espectro inicial.

Luego de la interacción inelástica con la muestra, los neutrones emergen y alcanzan el detector con diferentes energías, como se muestra en la Fig. 7.3. Entonces, la medición del tiempo total de vuelo permite determinar la energía del neutrón dispersado como:

$$t = R_i / v_i + R_f / v_f \Rightarrow v_f = R_f / (t - R_i / v_i) \Rightarrow E_f = \frac{1}{2} m_n v_f^2$$

Los espectrómetros básicos descritos precedentemente, pueden también contar con sistemas para polarizar los haces de neutrones incidentes y analizar esta magnitud luego de la interacción con sistemas magnéticos, como se discutió en el [Capítulo 4](#), lo cual permite la determinación de la dinámica de modos magnéticos colectivos, como ondas de espín, o localizados como excitaciones magnéticas.

Cada uno de estos dos tipos de espectrómetros, ya sea TAS o TOF es más adecuado para ciertos tipos de problemas. Tradicionalmente los instrumentos TAS se emplean para medición de muestras de cristal único, y son más amigables para colocar entornos de muestra complejos, mientras que muestras en polvo se miden más fácilmente en espectrómetros TOF, si bien es posible también medir monocristales rotando la muestra adecuadamente durante el experimento. Estos últimos cubren un espectro amplio de valores de (Q, ω) .

Para mediciones donde las transferencias de energía son muy pequeñas, se puede utilizar una técnica basada en el *espín* del

neutrón. En estos instrumentos, llamados de “*spin echo*”, se utiliza el fenómeno de precesión de Larmor del *espín* del neutrón incidente en un campo magnético generado por una bobina (Fig.7.4). Dados una cierta intensidad y extensión del campo magnético empleado, el

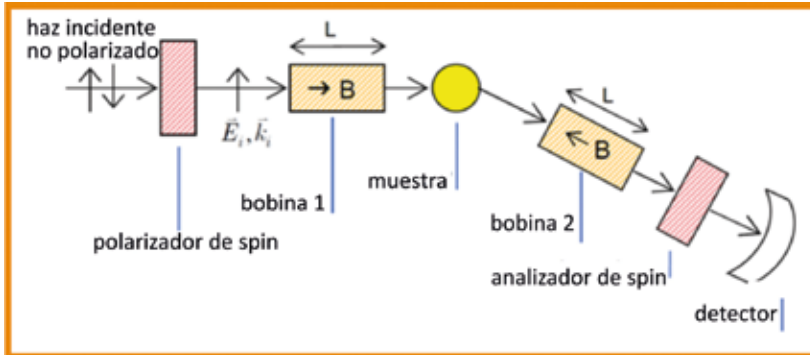


Figura 7.4

Esquema de un instrumento de tipo “*Spin Echo*” para dispersión inelástica de neutrones.

ángulo del espín a la salida de la bobina dependerá de la velocidad del neutrón. Luego de la interacción con la muestra, los neutrones atraviesan una bobina idéntica a la de entrada, pero con dirección del campo magnético opuesta: si la dispersión en la muestra fue elástica, el ángulo de precesión total será idéntico al sufrido en la primera bobina —pero de sentido inverso— con lo cual la polarización final será igual a la inicial. Pero si el proceso de interacción fue inelástico, la velocidad del neutrón cambiará y por tanto existirá un ángulo neto de precesión proporcional a la transferencia de energía, lo cual permite su determinación a través de la medición de esa precesión.

La espectrometría de neutrones conforma entonces una poderosa herramienta para explorar la dinámica de la materia, observando excitaciones de diferente índole sobre un extenso rango de energías.

Bibliografía adicional

Petit, S. (2017). *Inelastic neutron scattering*. En J. M. Kiat, P. E. Janolin, B. Gillon, F. Porcher, & M. T. Fernandez-Diaz (Eds.), *EPJ Web of Conferences* (Vol. 155, p. 00007). EDP Sciences.

G. Shirane, S.M. Shapiro and J. Tranquada, *Neutron Scattering with a Triple-Axis Spectrometer, Basic Techniques* (Cambridge University Press, 2002)



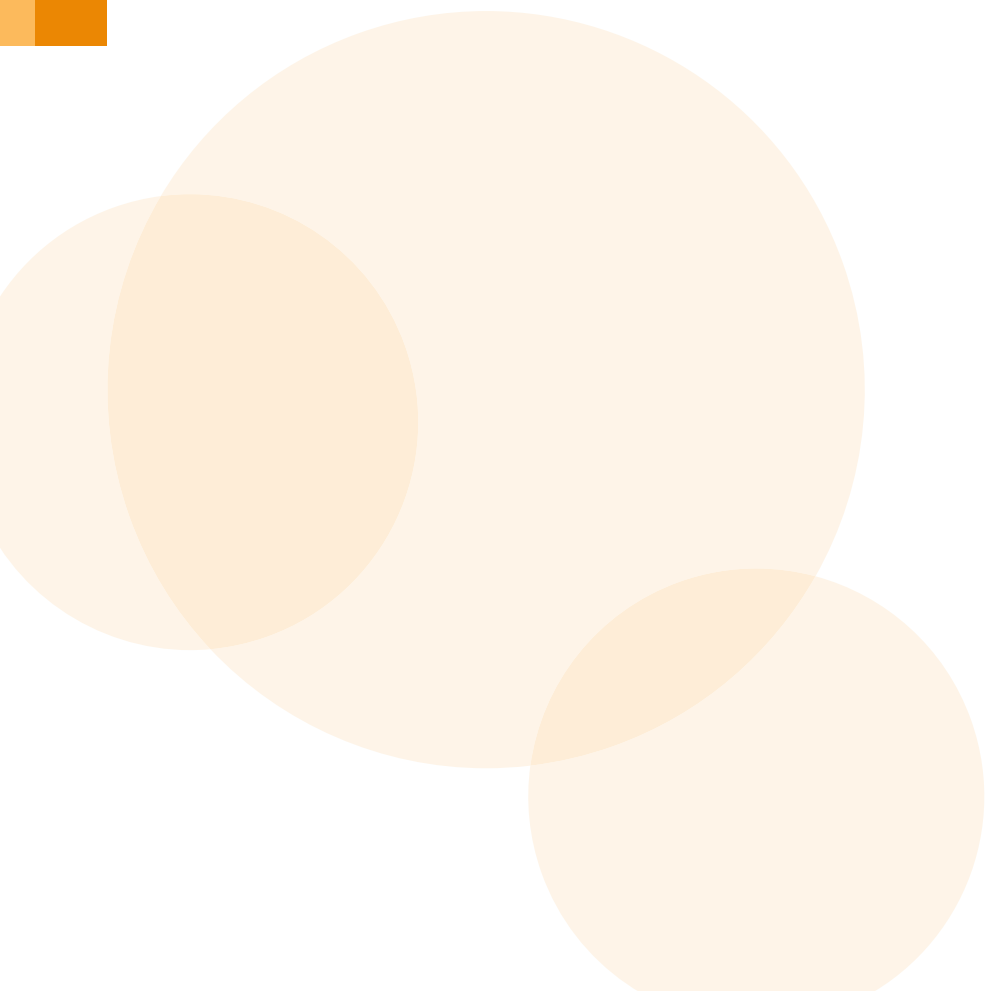
Casos Científicos

para la técnica de dispersión inelástica y otras técnicas

Coordinación técnica:

Diego G. Franco

Javier Santisteban



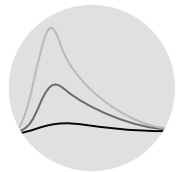
Orden magnético y dinámica de espines en nuevos superconductores no-convencionales

ENERGÍA

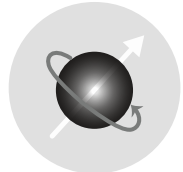
Las nuevas familias de superconductores laminares no-convencionales incluye a los superconductores basados en Fe. El origen de la superconductividad y sus propiedades físicas se estudian intensamente y existen muchos modelos y propuestas de mecanismos diferentes, como así también preguntas abiertas. Estos materiales se caracterizan por la coexistencia en el nivel de Fermi de electrones de distintas bandas, provenientes de distintos orbitales, que participan directamente en el estado superconductor, por lo cual se los denomina también superconductores multi-banda. El acoplamiento superconductor puede tener contribuciones intra- o inter-bandas, que inclusive pueden coexistir o bien dominar alguna de ellas dependiendo de los valores de parámetros externos, como dopaje o presión. Es factible investigar diagramas de fases de nuevos materiales mediante el cálculo de excitaciones magnéticas con modelos microscópicos propuestos para su descripción. Apoyándonos en nuestro trabajo previo en esta área para diversos sistemas con electrones correlacionados y en superconductores no-convencionales, trabajamos combinado la preparación de muestras monocristalinas,

su caracterización experimental magnética y eléctrica con campos magnéticos aplicados, y descripciones teóricas para entender mecanismos microscópicos. Concretamente en esta línea de investigación se estudian familias de calcogenuros de Fe u otros metales de transición, produciendo para ello muestras monocristalinas y llevando a cabo tanto mediciones como simulaciones de las propiedades electrónicas de la fase normal en compuestos con distintos grados de dopaje y con tensiones uniaxiales. Adicionalmente se estudian efectos de selectividad orbital en las excitaciones magnéticas. El aporte de las técnicas neutrónicas es de vital importancia para la obtención de datos sobre las características de las fluctuaciones magnéticas, las cuales pueden ser determinantes como mecanismo de acoplamiento superconductor. En estos materiales la estructura en el espacio de momentos de las fluctuaciones de espín difieren cualitativamente de la encontrada en la mayoría de otros superconductores en base a hierro que poseen transiciones magnéticas. La dispersión inelástica de neutrones es una de las pocas técnicas que permiten el estudio de estas fluctuaciones. Los efectos de dopaje,

las mediciones en función de temperatura y el desafío de las mediciones con tensiones uniaxiales aplicadas en muestras pequeñas como los monocristales, constituyen una de las razones por las que las mediciones de dispersión inelástica de neutrones en estos sistemas no fueran estudiadas con completitud. Entendemos que la superación de desafíos técnicos como la obtención de monocristales de tamaño grande o moderado, o el ensamble de varios monocristales y su combinación con los aparatos de generación de tensiones uniaxiales en el criostato requerido para el experimento, podrán generar un avance que irá más allá del campo de los superconductores basados en hierro.



Energías



Magnetismo

Ventura, C. I. & Acquarone, M. (2004) 'Magnons in the colossal magnetoresistance pyrochlore $Tl_2Mn_2O_7$ ', *Physical Review B*. American Physical Society (APS), 70(18). | Hosono, H. et al. (2018) 'Recent advances in iron-based superconductors toward applications', *Materials Today*. Elsevier BV, 21 (3), pp. 278–302. | Querales-Flores, J. D. et al. (2016) 'Normal-state magnetotransport properties of β -FeSe superconductors', *EPL (Europhysics Letters)*. IOP Publishing, 113(1), p. 17005.

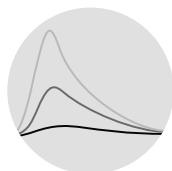
ENERGÍA

MATERIALES

Estudio de temperaturas efectivas y secciones eficaces en la materia condensada

Las secciones eficaces neutrónicas constituyen un tema de interés permanente en la física pura y aplicada, y son de especial importancia en ingeniería nuclear ya que es información básica para el cálculo de los reactores nucleares. En este sentido una adecuada descripción de los mecanismos de termalización de neutrones es un requerimiento permanente. El problema de la termalización de neutrones se trata con diferentes enfoques de acuerdo a los diversos regímenes de energía. Las interacciones de neutrones térmicos se describen en las bibliotecas de secciones eficaces mientras que el régimen epitérmico se trata como un modelo de gas libre. Sin embargo, una descripción precisa de este último caso debe tomar en cuenta una temperatura efectiva de los átomos, que difiere de la temperatura termodinámica, ya que toma en cuenta los grados de libertad internos moleculares. Esto a menudo se pasa por alto en los cálculos de ingeniería nuclear, lo que provoca imprecisiones en los resultados. La dispersión inelástica profunda de neutrones (DINS por *Deep Inelastic Neutron Scattering*) es una medición directa de temperaturas efectivas, lo que hace a esta técnica una potencial fuen-

te de datos con aplicaciones a la ingeniería. En la Argentina esta técnica ha sido implementada para la determinación de temperaturas efectivas y secciones eficaces de los átomos que componen el agua liviana y pesada. Para completar el cuadro de conocimientos es necesario poder determinar la sección eficaz total en función de la energía del neutrón incidente. Esta magnitud integral puede obtenerse directamente a través de experimentos de transmisión neutronica. En fuentes pulsadas estos experimentos pueden realizarse naturalmente en un amplio rango de energías, mientras que en reactores es necesaria la utilización de un selector de velocidades. El uso concurrente de ambas técnicas (DINS y transmisión) proporciona un cuadro completo de conocimiento: experimentación, modelización y validación de los modelos elaborados. En la actualidad los experimentos se realizan en el espectrómetro VESUVIO (fuente de espalación ISIS, Reino Unido) a través del sistema de envío y aprobación regular de propuestas de trabajo que tiene el Rutherford Appleton Laboratory.



Energías



Contraste de elementos livianos

Palomino, L. A. R. et al. (2014) 'New prospects of VESUVIO applied to measurements in water mixtures', *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 571, p. 012008. | Robledo, J. I. et al. (2020) 'Measurement of neutron total cross sections at the VESUVIO spectrometer', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. Elsevier BV, 971, p. 164096. | Dawidowski, J. et al. (2021) 'Determination of effective temperatures of hydrogenated and deuterated alcohols using the VESUVIO spectrometer', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. Elsevier BV, 989, p. 164948.

Almacenamiento de hidrógeno en materiales nanoporosos

ENERGÍA

MATERIALES

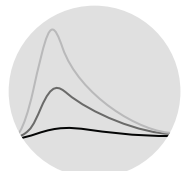
La transición hacia las energías alternativas es una realidad en el camino hacia la sostenibilidad ambiental e independencia de los combustibles fósiles. En este sentido el hidrógeno es considerado el vector energético del futuro ya que posee una elevada densidad energética por gramo y utilizado en una pila de combustible produce electricidad liberando únicamente agua como residuo. Además de buscar que su producción sea de manera limpia (hidrógeno verde), uno de los principales desafíos radica en el almacenamiento para transporte. Actualmente, se utilizan elevadas presiones (> 600 bar) o temperaturas criogénicas (< 22 K) para lograr que la densidad energética por volumen sea competitiva en el mercado. Encontrar un método alternativo de almacenamiento y transporte que disminuya los costes y sea seguro es uno de los retos a la comunidad científica. En esta línea de investigación se busca obtener materiales nanoporosos para desarrollar sistemas de almacenamiento de hidrógeno utilizando fenómenos de adsorción, que sean capaces de almacenar altas cantidades de hidrógeno. En este sentido, además del desarrollo de porosidad estrecha, se ha ido trabajando en la estrategia de

incrementar la interacción adsorbato-adsorbente modificando su superficie mediante la incorporación de nanopartículas metálicas o grupos superficiales. Específicamente hemos trabajado en la preparación de materiales mesoporosos tipo MCM-41 con partículas dispersas de níquel. La formación de hidruros en condiciones moderadas (temperatura ambiente y 20-30 bares) podría maximizar la capacidad de adsorción de hidrógeno. Dado que no hay suficiente evidencia experimental que apoye esta hipótesis, utilizar técnicas avanzadas como la dispersión inelástica de neutrones nos permitiría entender la naturaleza y mecanismos de la adsorción. El conocimiento adquirido es de suma importancia para diseñar materiales porosos que maximicen la interacción y que a la vez mantengan la reversibilidad del proceso. Hay una ventaja intrínseca en el uso de la técnica de dispersión inelástica de neutrones con materiales hidrogenados, que permite un acceso relativamente simple a la dinámica de las moléculas de hidrógeno sin que interfiera el resto de los elementos presentes en el material. Esta técnica espectroscópica tiene varias ventajas respecto a otras: (1) es posible conocer todos

los modos vibracionales, (2) la intensidad es proporcional a la concentración por lo que se pueden aplicar modelos, (3) los neutrones atraviesan el contenedor metálico llegando con facilidad a la muestra problema, (4) cubre energías entre 0-500 meV, (5) se pueden medir las transiciones rotacionales alrededor de la línea elástica. En materiales cristalinos porosos como las redes metalo-orgánicas, la técnica dispersión inelástica de neutrones sirve para conocer la interacción de la molécula de hidrógeno adsorbida y conocer los mecanismos de *spill-over*. La técnica de dispersión es útil, además, para el estudio del agua confinada en distintos materiales porosos o cualquier compuesto con hidrógeno en su estructura. La espectroscopia vibracional podría permitir una exploración cualitativa de la fase del H₂ confinado como una función de la cantidad, la temperatura y la presión. El uso de esta técnica nos ayudará a comprender las propiedades fundamentales del almacenamiento de hidrógeno en condiciones de presión y temperaturas controladas en materiales porosos, y por lo tanto, diseñar nuevos materiales para este fin.



Neutralidad Penetración



Energías



Contraste de elementos livianos

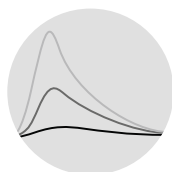
Carraro, P. M. et al. (2016) 'Understanding the role of nickel on the hydrogen storage capacity of Ni/MCM-41 materials', *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier BV, 231, pp. 31-39. | Casco, M. E. et al. (2015) 'Methane hydrate formation in confined nanospace can surpass nature', *Nature Communications*. Springer Science and Business Media LLC, 6(1). | Casco, M. E. et al. (2016) 'Gate-opening effect in ZIF-8: the first experimental proof using inelastic neutron scattering', *Chemical Communications*. Royal Society of Chemistry (RSC), 52(18), pp. 3639-3642.

Dispersión inelástica de neutrones como herramienta para analizar mecanismos de adaptación de proteínas en ambientes extremos

Nuestra línea de trabajo está centrada en el estudio de las bases moleculares que determinan la estabilidad de proteínas en ambientes con temperaturas extremas. Estudios comparativos entre proteínas extremófilas sugieren un acoplamiento intrínseco entre estabilidad, flexibilidad y actividad catalítica. Se ha observado que estas proteínas, incluso después de ser expresadas heterológamente, tienden a tener actividades óptimas a temperaturas cercanas a aquellas más favorables para el crecimiento de los organismos en los que se encuentran naturalmente. Esto sugiere que su función y estabilidad serían, al menos en parte, características intrínsecas de cada proteína. Por otro lado estudios recientes determinaron que la dinámica de solvatación en la superficie de las proteínas tendría un papel relevante en promover su estabilidad térmica. La formación de una red altamente conectada de interacciones de enlace de hidrógeno entre las moléculas de agua acopladas a la superficie de la proteína podría prevenir la desestabilización térmica al evitar la penetración de moléculas de agua. En nuestro laboratorio contamos con tres proteínas de membrana (ATPasa transportadoras de Cu(I)) que son funcional y estruc-

turalmente homólogas, y provienen de microorganismos hipertermófilo (*Archaeoglobus fulgidus*), mesófilo (*Legionella pneumophila*) y psicrófilo (*Bizionia argentinensis*). Aunque estas proteínas presentan una alta similitud en su secuencia de aminoácidos, su estabilidad y actividad catalítica se relacionan directamente con la temperatura natural del hábitat del microorganismo del cual provienen. A su vez contamos con el dominio catalítico aislado de *A. fulgidus* y estamos avanzando en obtener este mismo dominio en *L. pneumophila* y *B. argentinensis*. Este conjunto de proteínas permitirá realizar estudios comparativos que nos permitan formular hipótesis explicativas sobre las diferencias observadas en su estabilidad térmica, así como sobre los mecanismos de adaptación involucrados. El trabajo propuesto se basa en un estudio combinado de dispersión inelástica de neutrones junto con dinámica molecular para estudiar el efecto de la temperatura en la movilidad conformacional y dinámica de solvatación en proteínas que provienen de microorganismos que habitan en ambientes extremos. La dispersión inelástica de neutrones es la técnica más directa para medir movimientos atómicos en proteínas dentro de una escala

de tiempo de picosegundos-microsegundos. Para esto se realizarán los experimentos utilizando un solvente deuterado asegurando que el intercambio hidrógeno-deuterio entre el solvente y la proteína sea mínimo en el tiempo de medición, maximizando la contribución de los movimientos internos de las proteínas estudiadas. Complementando los resultados con simulaciones de dinámica molecular se podrá obtener, en principio, una descripción completa de la dinámica de estas proteínas. Por otro lado se estudiará el intercambio de protones entre la proteína y las moléculas de agua que la rodean a partir de la diferencia en las intensidades de dispersión de la muestra hidratada con H₂O y la hidratada con D₂O, permitiendo obtener información dinámica sobre la capa de solvatación a diferentes temperaturas. Al estudiar la dependencia de la dinámica vibracional del agua de solvatación con la temperatura se analizará los principales componentes de la dispersión inelástica, correspondientes a la flexión y estiramiento de los enlaces de hidrógeno y excitaciones vibracionales. El análisis comparativo en estas proteínas permitirá explorar el rol de esta capa de solvatación en la estabilidad térmica.



Energías



Contraste de elementos livianos

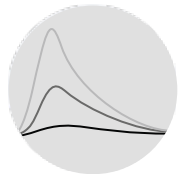
Flecha, F. L. G. (2017) 'Kinetic stability of membrane proteins', *Biophysical Reviews*. Springer Science and Business Media LLC, 9 (5), pp. 563–572. | Smith, J. C. et al. (2018) 'Dynamic Neutron Scattering by Biological Systems', *Annual Review of Biophysics*. Annual Reviews, 47(1), pp. 335–354. | Pucci, F. & Rومان, M. (2017) 'Physical and molecular bases of protein thermal stability and cold adaptation', *Current Opinion in Structural Biology*. Elsevier BV, 42, pp. 117–128.

Excitaciones magnéticas no convencionales en antiferromagnetos frustrados

Esta línea de investigación teórica está dedicada al cálculo de factores de estructura dinámicos mediante técnicas no convencionales del magnetismo. Usualmente, los espectros de excitaciones magnéticas de compuestos magnéticamente ordenados son interpretados mediante la teoría convencional de ondas de espín. Sin embargo existe una gran variedad de compuestos antiferromagnéticos (AF) frustrados bidimensionales en los que las fuertes fluctuaciones cuánticas los conducen a las proximidades de un punto crítico cuántico o, eventualmente, a una fase tipo líquido de espines cuántico. Actualmente ha habido en la comunidad una explosión de mediciones de espectros de excitaciones magnéticas entre los que se encuentran los AF triangulares YbMgGaO_4 , KYbSe_2 , NaYbO_2 , NaTbS_2 , $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$. En todos estos casos las excitaciones magnéticas necesitan interpretarse mediante nuevas técnicas de cálculo de factores de estructura dinámico que sean capaces de dar cuenta de los inusuales espectros medidos. Entre los comportamientos no-convencionales se encuentran la presencia de i) excitaciones rotónicas de bajas energías, ii) extensos continuos de altas energías que no pueden ser

reproducidos por continuos de carácter magnónico iii) coexistencia de bandas de tipo magnónicas junto con extensos continuos. Usualmente las excitaciones magnéticas se pueden investigar indirectamente a través de observables tales como calor específico, susceptibilidad magnética o tiempos de relajación de resonancia magnética nuclear. A diferencia de éstos, la dispersión inelástica de neutrones (INS) da un acceso directo a las excitaciones magnéticas, pudiéndose estudiar sus excitaciones magnéticas colectivas discernidas en energía y momento. En este sentido los experimentos de INS realizados en monocristales representan la herramienta más precisa para el estudio de excitaciones magnéticas debido a que dan un acceso directo al factor de estructura dinámico. Por esta razón el desarrollo de cálculos teóricos (numérico y analítico) de factores de estructura dinámicos requiere de una estrecha colaboración con los grupos experimentales de INS, pues dichos cálculos se vuelven fundamentales para la correcta interpretación de los espectros mediante el uso de modelos efectivos microscópicos, la estimación de constantes de superintercambio y el testeo de nuevas hipótesis. Nuestro

grupo mantiene una estrecha colaboración desde hace 5 años con la división experimental de Materia Condensada Cuántica y el Shull-Wollan Center, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee EE.UU. En particular, hemos desarrollado una teoría alternativa a la teoría de ondas de espín para el cálculo de factores de estructura dinámico. Ahora hemos empezado a utilizar nuestra teoría para la interpretación de los experimentos arriba mencionados.



Energías



Magnetismo

Ghioldi, E. A. et al. (2018) 'Dynamical structure factor of the triangular antiferromagnet: Schwinger boson theory beyond mean field', *Physical Review B. American Physical Society (APS)*, 98(18). | Zhang, S.-S. et al. (2019) 'Large-S limit of the large-N theory for the triangular antiferromagnet', *Physical Review B. American Physical Society (APS)*, 100(10). | Ghioldi, E. A. et al. (2015) 'Magnons and excitation continuum in XXZ triangular antiferromagnetic model: Application to $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ ', *Physical Review B. American Physical Society (APS)*, 91(13).

ENERGÍA

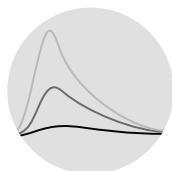
MATERIALES

Estudio teórico-experimental de excitaciones magnéticas en compuestos de tierras raras

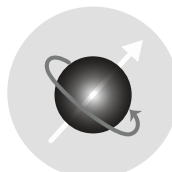
Los compuestos de tierras raras presentan una gran riqueza de fenómenos que los hacen muy interesantes desde el punto de vista de la física básica, como superconductividad no convencional y comportamientos magneto-calóricos o termoeléctricos. Las propiedades distintivas de estos materiales se deben a las interacciones de los electrones en la capa 4f de la tierra rara. Un conocimiento detallado de las mismas es fundamental para realizar predicciones teóricas de compuestos ya conocidos y para el desarrollo de nuevos compuestos con propiedades mejoradas. Una forma de estimar dichas interacciones magnéticas es utilizar modelos fenomenológicos que se ajusten a mediciones experimentales previas, como calor específico y magnetización, mediante parámetros efectivos. Por otra parte es posible en algunos casos utilizar técnicas de cálculos *abinitio* para estimar numéricamente las interacciones magnéticas más relevantes. Esto permite calcular de forma totalmente teórica propiedades termodinámicas y comparar con mediciones experimentales, logrando una caracterización detallada de los compuestos. A modo de ejemplo mencionaremos el compuesto HoNiSi_3 . Mediciones termodinámicas

muestran que las interacciones magnéticas entre los iones son frustradas y que las primeras dos o tres excitaciones magnéticas debidas al entorno del ion Ho^{3+} tienen energías del orden de la constante de Boltzmann por la temperatura de orden magnético. Estos experimentos ya empiezan a delinear el espectro de excitaciones magnéticas. El modelo teórico propuesto permite describir el campo cristalino y sus interacciones, como así también la distribución de excitaciones magnéticas y las interacciones magnéticas relevantes. Los resultados obtenidos para Ho^{3+} pueden ser convertidos a los parámetros correspondientes a otras tierras raras, por lo cual sería posible explicar el comportamiento de toda la familia de compuestos RNiSi_3 . La validación experimental de los modelos teóricos necesita de experimentos más sensibles que los de laboratorio que sean capaces de recabar información complementaria. Mientras que mediciones de calor específico o magnetización dan, en el mejor de los casos, evidencia indirecta y limitada respecto a la excitaciones magnéticas de un material, los experimentos de dispersión inelástica de neutrones permiten la medición directa de los niveles de las excitacio-

nes magnéticas, tanto debidas al campo cristalino (originadas en el entorno del ion) como a ondas de espín, que involucran a las interacciones entre iones. Por lo tanto los resultados de experimentos de INS proveen información de gran relevancia respecto a las interacciones magnéticas en un material, la cual puede ser contrastada con lo predicho mediante modelos teóricos. De esta manera es posible corroborar y/o refinar los modelos propuestos, profundizando el entendimiento del magnetismo.



Energías



Magnetismo

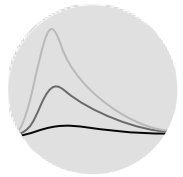
Betancourth, D. et al. (2019) 'Magnetostriktion reveals orthorhombic distortion in tetragonal Gd compounds', *Physical Review B. American Physical Society (APS)*, 99(13). | Mercena, S. G. et al. (2021) 'Crystalline electrical field effects on powdered RECu_4Al_8 (RE = Tb, Dy, Ho and Er) intermetallic compounds', *Intermetallics. Elsevier BV*, 130, p. 107040. | Arantes, F. R. et al. (2018) 'Structure, magnetism, and transport of single-crystalline RNiSi_3 (R = Y, Gd-Tm, Lu)', *Physical Review Materials. American Physical Society (APS)*, 2(4).

Espectros de frecuencias vibracionales para la determinación de magnitudes de interés en cálculo neutrónico

En los cálculos de diseño de reactores nucleares y fuentes de neutrones se utiliza como entrada datos de la interacción de partículas con la materia. Estos datos se almacenan y distribuyen en bases de datos denominadas bibliotecas. Las secciones eficaces contenidas en estas bibliotecas se denominan datos evaluados porque provienen de modelos que son ajustados para reproducir datos experimentales. El proceso de generación de estas bibliotecas implica caracterizar la dinámica y la estructura del material, ya sea mediante cálculo o en base a mediciones. La caracterización de la dinámica se realiza experimentalmente por métodos de espectrometría, tanto de radiación electromagnética (Raman, espectroscopía infrarroja) como con espectrometría de neutrones. La caracterización de la estructura puede determinarse mediante mediciones en difractómetros de neutrones. Con esta información se realizan modelos que luego son validados con datos experimentales. La validación se realiza comparando los resultados de reconstruir por cálculo secciones eficaces doble diferenciales, secciones eficaces diferenciales y secciones eficaces totales con resultados experimentales. Las seccio-

nes eficaces apropiadas para la validación de modelos se almacenan y distribuyen en la base de datos EXFOR del Organismo Internacional de Energía Atómica. El Departamento Física de Neutrones de la Comisión Nacional de Energía Atómica es líder a nivel internacional en la generación de bibliotecas de secciones eficaces para neutrones térmicos, respondiendo a demandas de la industria nuclear en el país y contribuyendo al desarrollo de las bibliotecas validadas para el uso en física de neutrones y reactores. Las técnicas de dispersión inelástica de neutrones permiten determinar la intensidad y las propiedades de las fuerzas interatómicas y acoplamientos magnéticos en un material, y este tipo de conocimiento es relevante al entendimiento de los diferentes procesos que ocurren en la materia. El estudio de la dinámica de la materia tiene también gran importancia en el entendimiento de la funcionalidad de todo material. Tal respuesta es provista por la dispersión inelástica de neutrones. La disponibilidad de esta técnica en el LAHN permitiría sostener este liderazgo, y priorizar el estudio de materiales de interés para el desarrollo nuclear del país.

DESARROLLOS



Energías



Contraste de elementos livianos

Granada, J. R., Damián, J. I. M. & Helman, C. (2020) 'Studies on Reflector Materials for Cold Neutrons', EPJ Web of Conferences. Eds. F. Ott, A. Menelle, & C. Alba-Simionesco. EDP Sciences, 231, p. 04002. | Plompen, A. J. M. et al. (2020) 'The joint evaluated fission and fusion nuclear data library, JEFF-3.3', The European Physical Journal A. Springer Science and Business Media LLC, 56(7). | Damian, J. I. M. et al. (2020) 'Experimental validation of the temperature behavior of the ENDF/B-VIII.0 thermal *scattering* kernel for light water', EPJ Web of Conferences. Eds. Z. Ge et al. EDP Sciences, 239, p. 14001.

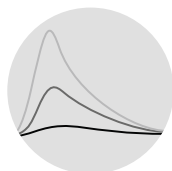
ENERGÍA

Caracterización estructural y dinámica de óxidos mixtos conductores protónicos mediante NPD y QENS

Los compuestos $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$ son óxidos mixtos conductores protónicos (PC) con estructura tipo perovskita. El mecanismo de transporte iónico en estos materiales se basa en el salto del H^+ entre los sitios cristalográficos del O. Poseen potenciales aplicaciones como sensores de H_2 , membranas para purificación de H_2 e intercambio isotópico, electrolizadores y celdas de combustible de óxido sólido con conducción protónica (PC-SOFC). Recientemente, la perovskita $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) fue propuesta como electrolito para PC-SOFC, debido a su alta conductividad protónica intra-grano y excelente tolerancia al CO_2 . Sin embargo, este material mostró una baja conductividad de borde de grano y una alta temperatura de sinterizado ($> 1700^\circ\text{C}$). Con el objetivo de estudiar las propiedades de BCZY para aplicaciones en PC-SOFC, este compuesto debe ser caracterizado en condiciones de operación, lo que permitirá luego realizar un diseño racional de una celda con ánodo soportado que opere entre 400 y 600°C con H_2 de baja pureza. Las técnicas neutrónicas son poderosas herramientas para el estudio de materiales PC. La difracción permite determinar parámetros crista-

lográficos relacionados al O, tales como simetría cristalina, ocupación cristalográfica, posición atómica, vibración anisotrópica, distorsión octaédrica, etc. De la misma forma, se utiliza para calcular los parámetros cristalográficos de los protones en la estructura, mediante la sustitución isotópica de H por D, debido a su mayor contraste nuclear. Por otro lado, la técnica de dispersión cuasi-elástica de neutrones (QENS) permite estudiar la dinámica del H^+ , a partir del cálculo de la longitud de salto y tiempo de residencia promedio, y por ende el coeficiente de difusión protónico. La combinación de ambas permite correlacionar la estructura cristalina y el mecanismo de transporte protónico, facilitando la comprensión y predicción del comportamiento de los materiales PC en condiciones de operación. En el caso de las perovskitas PC, los cambios de simetría pueden ser muy sutiles y difíciles de detectar por técnicas de laboratorio, por lo que resulta de gran importancia combinar rayos X con neutrones como en el caso de composiciones basadas en $\text{Ba}(\text{Ce,Zr,Y})\text{O}_3$, donde se reportaron varias transiciones de fase (simetrías monoclinica, ortorrómbica, romboédrica y cúbica). Por

otro lado, la técnica QENS se ha utilizado para estudiar los mecanismos de transporte del H^+ , coeficientes de difusión, longitudes de salto y energías de activación de las perovskitas $\text{Ba}(\text{Zr,Sc,In,Y})\text{O}_3$. En el caso de BCZY, previamente se había reportado que posee una estructura cubica. Sin embargo, a partir de mediciones basadas en estas técnicas es que se pudo confirmar que esta perovskita posee una transición de fase de romboédrica a cúbica. Además, se determinaron los parámetros cristalográficos asociados a los protones, a partir de la sustitución isotópica de H por D. Por otro lado, se calcularon los coeficientes de difusión y la energía de activación del H, a partir de los ajustes de los espectros de QENS. Este proyecto propone caracterizar perovskitas u otros materiales PC en función de la temperatura y la atmósfera, entre 25 y 1000°C , en O_2 , H_2 , vapor de H_2O , vapor de D_2O , etc. Usaremos las técnicas de difracción de neutrones y de QENS.



Energías



Contraste de elementos livianos

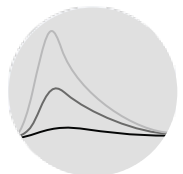
Basbus, J. F. et al. (2020) 'Revisiting the Crystal Structure of $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Proton Conducting Perovskite and Its Correlation with Transport Properties', *ACS Applied Energy Materials*. American Chemical Society (ACS), 3(3), pp. 2881–2892. | Noferini, D. et al. (2018) 'Proton jump diffusion dynamics in hydrated barium zirconates studied by high-resolution neutron backscattering spectroscopy', *Journal of Materials Chemistry A*. Royal Society of Chemistry (RSC), 6(17), pp. 7538–7546. | Malavasi, L. et al. (2011) 'Combined Neutron and Synchrotron X-ray Diffraction Investigation of $\text{BaCe}_{0.85-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) Proton Conductors', *Chemistry of Materials*. American Chemical Society (ACS), 23(5), pp. 1323–1330.

Análisis por activación neutrónica de micro-muestras de pigmentos en cerámicas arqueológicas del Noroeste argentino

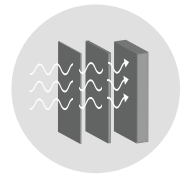
El objetivo general de este proyecto es realizar comparaciones entre cerámicas arqueológicas de diferentes estilos, localidades de hallazgo y cronología. La observación de similitudes y diferencias entre los conjuntos alfareros ha sido útil para indagar tópicos como la estandarización en la producción cerámica o la circulación de vasijas y materias primas en el espacio. También se busca establecer relaciones entre cerámicas y fuentes de materias primas, como son las arcillas o los pigmentos, a partir de las afinidades en la composición química. Estas relaciones se basan en el postulado de proveniencia, según el cual la variación en la composición de los materiales de una fuente es menor a la existente entre fuentes diversas. En este proyecto se buscará obtener una caracterización química de los baños y pinturas de estilos cerámicos tardíos (siglos XI a XVII) del valle de Yocavil para realizar comparaciones intra e interestilísticas atendiendo a variables cronológicas y espaciales; así como comparar la composición química de los pigmentos cerámicos con la de muestras de potenciales fuentes de materias primas presentes en la región. La caracterización de este tipo de cerámicas,

dada su valoración como objetos de patrimonio cultural, requiere de enfoques no destructivos y mínimamente invasivos para su estudio. Nuestro grupo tiene experiencia en la utilización de técnicas micro-destructivas sobre escamas o polvos obtenidos a partir de fragmentos de cerámicas arqueológicas no museables: microscopía electrónica acoplada con espectroscopía dispersiva en energía, micro-espectroscopía Raman y micro difracción de rayos X. Estas técnicas mostraron gran potencial para caracterizar baños y pinturas de tonos negros y crema, formados por compuestos heterogéneos, de baja cristalinidad y presencia de soluciones sólidas. Sin embargo, para cuantificar la presencia de trazas y determinar fehacientemente la composición química de las pinturas, se requiere la utilización de técnicas de análisis por activación neutrónica instrumentada (AANI). Dado que la AANI es una técnica de análisis multielemental que requiere procesar una masa muy pequeña para su implementación, ha sido aplicado al estudio de fragmentos de cerámicas arqueológicas considerados no museables. En particular, se cuenta con importantes antecedentes en la aplicación de esta técnica para estudiar

cerámicas arqueológicas del Noroeste argentino, siendo aplicada a la caracterización de pastas cerámicas y potenciales fuentes de arcillas. La caracterización química mediante AANI de los engobes y pinturas aplicados en delgadas capas en las superficies cerámicas debe aún ser desarrollada, ya que ha encontrado como limitante al tamaño de muestra mínima (2 a 3 g) de acuerdo con los protocolos de preparación de muestras requeridos para el reactor RA-3. Para muestras muy pequeñas, se requiere una irradiación con alto flujo de neutrones y un tiempo de irradiación prolongado. Se han desarrollado técnicas de micro muestreo y se ha realizado la irradiación de muestras pequeñas (10mg), pertenecientes a objetos declarados como patrimonio cultural, con alto flujo de neutrones; y también con esta técnica se han evaluado microgramos de meteoritos (ver referencias). Estos antecedentes abren una interesante perspectiva para el estudio de engobes y pinturas en las cerámicas arqueológicas del Noroeste argentino, cuyo análisis, combinando diferentes técnicas analíticas, continuaremos abordando de acuerdo a un enfoque multidisciplinario y colaborativo.



Energías

Neutralidad
Penetración

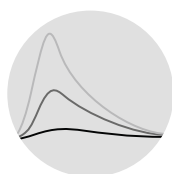
Sekimoto, S., Shirai, N. & Ebihara, M. (2015) 'Application of neutron activation analysis to micro gram scale of solid samples', *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Springer Science and Business Media LLC, 307(3), pp. 1757–1764. | Palamarczuk, V. et al. (2020) 'Compositional study of slips and paintings in San José and Santa María pottery (Yocavil valley, Northwest Argentina): an approach by non-destructive and complementary techniques', *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*. Springer Science and Business Media LLC, 31(2), pp. 461–472. | Landsberger, S. & Yellin, J. (2018) 'Minimizing sample sizes while achieving accurate elemental concentrations in neutron activation analysis of precious pottery', *Journal of Archaeological Science: Reports*. Elsevier BV, 20, pp. 622–625.

Detección de trazas elementales en muestras metálicas de embarcaciones de los siglos XVIII y XIX

Esta línea de trabajo está dedicada al estudio de materiales arqueológicos o de patrimonio cultural. Son de nuestro particular interés muestras metálicas, recuperadas de restos de barcos de guerra de diferente nacionalidad, que cubren un rango de tiempo entre finales del siglo XVIII y principios del siglo XIX. La mayor parte de las muestras corresponden a fragmentos del recubrimiento de cobre utilizado para proteger los cascos de madera, pero también pueden utilizarse muestras de chapa recuperadas de las cargas de los barcos. El ahorro de cobre fue uno de los componentes navales fundamentales para proteger los cascos de los barcos de la acción de organismos marinos incrustantes y perforantes de madera (también conocidos como broma) que atentaban contra su integridad física e hidrodinámica. Desde su introducción hacia el último tercio del siglo XVIII, primero en Inglaterra y luego en el resto de las armadas y marinas mercantes, se produjeron importantes cambios técnicos, que afectaron fundamentalmente a las aleaciones y a los métodos de producción utilizados. El principal objetivo de este proyecto es determinar la composición química elemental, con foco en las trazas de diferentes elementos. La

presencia y proporción de estos elementos trazas, permiten evaluar diferencias en calidad y procedencia de los materiales usados para producir las chapas. Para ello, las técnicas neutrónicas son una opción prometedora. Hasta la aparición de emisión de rayos X inducida por partículas durante la década de 1980, el método analítico estándar para realizar un análisis multielemental, volumétrico y con límites de detección al nivel de ppm era el Análisis por Activación Neutrónica (AAN), y la literatura arqueológica tiene muchos ejemplos de su aplicación. La técnica de AAN se ha utilizado en material arqueológico desde sus inicios en la década de 1950, en particular para la datación de monedas y cerámicas. Al comparar la composición de las chapas de un mismo sitio, es posible evaluar si existían diferencias según el lugar donde iban colocadas (e.g. la proa y la popa, que estaban sujetas a diferentes esfuerzos durante la navegación) y analizar el grado de estandarización de la producción de este tipo de elementos. Las diferencias en la concentración de los elementos minoritarios de muestras que formaban parte del revestimiento del casco de diferentes partes de la estructura (de la proa, la popa y el sector medio, en ambas

bandas) permite inferir si todas las muestras pertenecen a un mismo forro original o si ha habido reparaciones o recambios. Las chapas solían cambiarse regularmente, proceso que se realizaba priorizando las partes dañadas. Por ello es que los barcos que tenían años de servicio llevaban planchas de diferente procedencia/época, con características disímiles. En caso de ser posible, también es de interés comparar con retales o chapas obtenidos de la carga del barco, ya que puede pertenecer a un forrado previo del barco o haber sido removido del mismo forro original. En este caso en particular, el análisis por Rayos Gamma instantáneo de activación neutrónica (PGNAA) se presenta como un método analítico que permite conocer la composición isotópica de una gran variedad de materiales. Además, es no destructiva, volumétrica, multielemental y, a diferencia del AAN, la activación remanente de la muestra es despreciable. Aunque no es una técnica nueva, los avances en los últimos años en la tecnología de detectores gamma y en el flujo de haces de neutrones fríos y térmicos, han aumentado la sensibilidad de la PGNAA y ha hecho posible analizar la composición elemental de forma simultánea y precisa.



Energías

Ciarlo, N. C. (2020) 'Experimentación, transferencia tecnológica y conservadurismo' en *Teoría y Práctica de la Arqueología Histórica Latinoamericana*. Universidad Nacional de Rosario, (6), pp. 9–27. | Levine, M. A. (2007) 'Determining the Provenance of native copper artifacts from Northeastern North America: evidence from instrumental neutron activation analysis', *Journal of Archaeological Science*. Elsevier BV, 34(4), pp. 572–587.

Desarrollo, implementación y aplicación de óptica de capilares para neutrones térmicos

En nuestro instituto se ha desarrollado un proceso de fabricación a escala laboratorio de capilares y policapilares de vidrio de alta eficiencia para la focalización de rayos X y protones. Usando estos dispositivos, se ha logrado la implementación de modernas técnicas analíticas de microanálisis con un tubo de rayos X, radiación de sincrotrón y haces de protones. Los haces de neutrones térmicos sufren efectos de reflexión y refracción similares a los rayos X. En particular, a incidencia rasante ambos pueden cambiar de dirección mediante reflexión total externa para ángulos críticos en el mismo rango de valores (milirradiantes). En consecuencia, muchos de los dispositivos ópticos basados en reflexión a incidencia rasante desarrollados para rayos x pueden ser adaptados para haces de neutrones térmicos. Esto es en particular válido con la óptica de capilares que hemos desarrollado. Se espera que el proceso de manufactura pueda ser adaptado para la focalización de neutrones principalmente porque el tipo de vidrio empleado es borosilicato Schott con un 13% p/p de borato (B_2O_3). Esta composición contribuiría considerablemente a reducir los neutrones refractados que no

son redirigidos hacia el foco del sistema. El empleo de óptica de capilares es recomendado para técnicas analíticas de absorción como el Análisis por Activación Neutrónica de Rayos Gama Inmediatos (*Prompt Gamma Neutron Activation Analysis* - PGAA). La técnica de PGAA consiste en un análisis multielemental no destructivo que se diferencia de técnicas similares por su alta penetración en el interior de las muestras ofreciendo información a varios centímetros de profundidad. La combinación de la PGAA con un haz de neutrones focalizado por óptica de capilares permite obtener la distribución espacial elemental de la muestra. Esta técnica de microanálisis puede ser aplicada en áreas de salud, biología, arqueometría, geología y materiales. En particular ofrece notables ventajas para la detección de hidrógeno y boro por su alta sensibilidad y especificidad en la detección de estos elementos. Dentro de las múltiples aplicaciones destacan la posibilidad de estudiar la farmacocinética de compuestos borados empleados en el tratamiento de cáncer por captura de neutrones (BCNT). En el presente proyecto se propone desarrollar, implementar y aplicar lentes para

neutrones basadas en óptica de capilares. En una primera etapa se adaptaría el proceso de manufactura a las condiciones requeridas para enfocar haces de neutrones térmicos. Paralelamente se desarrollaría el procesamiento de datos necesario para calcular la propagación de neutrones en los dispositivos producidos. El tratamiento teórico de la propagación de neutrones en micro capilares es un tema actual que demanda la aplicación del modelo ondulatorio con resolución numérica. Finalmente se espera aplicar la tecnología desarrollada para el estudio de la distribución espacial de elementos livianos por micro-PGAA en tejidos biológicos, principalmente H y B, donde la micro-PGAA ha mostrado ser muy eficiente en comparación con técnicas alternativas.

Pérez, R. D. et al. (2008) 'Characterization of homemade x-ray polycapillaries', *X-Ray Spectrometry*, Wiley, 37(6), pp. 646–651. | Lindstrom, R. M. & Révay, Z. (2017) 'Prompt gamma neutron activation analysis (PGAA): recent developments and applications', *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, 314(2), pp. 843–858. | Stoytschew, V. et al. (2016) 'New type of capillary for use as ion beam collimator and air-vacuum interface', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. Elsevier BV, 380, pp. 99–102.

DESARROLLOS

Radiografías de muy alta resolución espacial con sensores de imagen CMOS

Nuestro equipo ha desarrollado un método para la detección de neutrones con alta resolución espacial basado en sensores de imagen CMOS comerciales fabricados con procesos CMOS (*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*) cubiertos con capas de conversión compuestas de materiales que poseen una alta sección eficaz de captura neutrónica (como el boro o el gadolinio). Estos sensores de imagen están diseñados para la detección de luz visible y son ampliamente utilizados en dispositivos de electrónica de consumo masivo —como teléfonos celulares, computadoras, cámaras fotográficas, etc.— por lo que poseen un bajo costo y se pueden conseguir muy fácilmente en el mercado. Mediante la deposición de capas de conversión fabricadas con nanopartículas de fluoruro de gadolinio-sodio (NaGdF_4) y su posterior deposición sobre la superficie de los sensores, se logró adquirir neutrografías con una resolución espacial mejor a $(15 \pm 6) \mu\text{m}$. Esta resolución espacial es comparable a la de los mejores detectores de neutrones sensibles a posición empleados en la actualidad basados en distintos tipos de dispositivos de mayor complejidad. El método de detección desarrollado tiene

potencial aplicación en la caracterización de haces de neutrones, dosimetría de neutrones y en diferentes técnicas experimentales que utilizan haces de neutrones como por ejemplo: neutrografía, SANS, reflectometría de neutrones, entre otras. A través de este desarrollo, se podrá aportar una nueva herramienta de detección de neutrones térmicos con una muy alta resolución espacial.

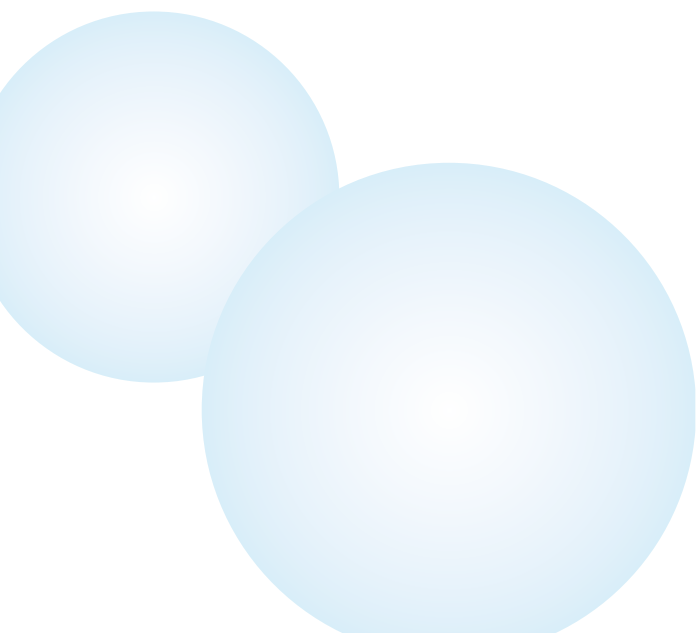
Pérez, M. et al. (2018) 'Thermal neutron detector based on COTS CMOS imagers and a conversion layer containing Gadolinium', Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. Elsevier BV, 893, pp. 157–163. | Bessia, F. A. et al. (2018) 'Displacement Damage in CMOS Image Sensors After Thermal Neutron Irradiation', IEEE Transactions on Nuclear Science. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 65(11), pp. 2793–2801. | Lipovetzky, J. et al. (2020) 'Multi-spectral X-ray transmission imaging using a BSI CMOS Image Sensor', Radiation Physics and Chemistry. Elsevier BV, 167, p. 108244.



| 8

Perspectivas de las técnicas neutrónicas en el mundo

**GABRIEL J. CUELLO
JAVIER CAMPO**



Este capítulo tiene por objetivo mostrar el estado del arte y las perspectivas de las tecnologías neutrónicas desde una triple óptica; i) los avances en materia de fuentes de neutrones, ii) la mejora de eficiencia debida a los nuevos avances instrumentales y, como consecuencia de los puntos anteriores, iii) las nuevas perspectivas científicas abordables con haces de neutrones en el escenario internacional.

Fuentes de neutrones: estado actual y futuro

Entre las fuentes actualmente en operación [1], hay tanto reactores nucleares como fuentes de espalación. En los últimos años, por diferentes motivos (políticos, económicos u otros) se ha producido una disminución en la oferta internacional de haces de neutrones dedicados a la investigación científica, producto del cierre en las últimas décadas de varias fuentes de neutrones de mediana o gran escala. La construcción de una nueva fuente internacional europea European Spallation Source (ESS) que estará completamente operativa antes del 2030 en Lund (Suecia), junto con la renovación hasta el 2033 del acuerdo intergubernamental del Instituto Laue-Langevin (ILL), no serán suficientes para compensar la citada reducción. Adicionalmente, los procesos de renovación de varias de las fuentes principales actuales implican paradas técnicas de larga duración en el futuro inmediato, lo que agravará el problema de escasez citado.

El hemisferio Sur aparece como la excepción, ya que hay proyectos de construcción de fuentes de mediana escala, como el reactor Opal en Australia (ya en funcionamiento desde el año 2006), el reactor RA-10 en Argentina (finalizando su construcción) y el proyecto de reactor brasileño (en fase de diseño). Estos reactores, conocidos como "multipropósito", no están dedicados exclusivamente a la investigación científica, pero cuentan con haces de neutrones reservados a ese propósito. Anexo al reactor Opal existe el Centro Australiano de Dispersión de Neutrones ACNS, que gestiona el uso

científico de los haces de neutrones, lo mismo ocurre en Alemania con el Heinz Maier-Leibnitz y el reactor FRM II. En Argentina, tal como como fuera presentado en el Capítulo 1, el centro de investigación a cargo del uso de los haces del RA-10 es el LAHN.

Se ha mencionado que las fuentes de mediana y gran escala están basadas en reactores nucleares o aceleradores de protones que producen los neutrones mediante la espalación (Capítulo 2), a primera vista una técnica menos controvertida que la de la fisión nuclear. El inconveniente principal de los aceleradores es su enorme costo. Para dar una idea aproximada, una fuente de espalación de vanguardia cuesta diez veces más que un reactor como el RA-10. La duración de los pulsos de las fuentes de espalación define su rango de aplicaciones. Una fuente de pulso corto, como el primer blanco de la Spallation Neutron Source (SNS) o ISIS, puede albergar instrumentos similares a los de un reactor de alto flujo, como el del ILL. En cambio, una fuente de pulso largo es mucho más competitiva cuando se trata de generar neutrones fríos (útiles en estudios de materia blanda y biología), comparable a una fuente continua para neutrones térmicos (cristalografía, ingeniería) y poco adaptada para la producción de neutrones calientes (materia desordenada, líquidos). La mencionada ESS está diseñada para tener un pulso largo, con lo cual se complementa en Europa con la fuente de ISIS o con el ILL, FRM-II y otros.

Por otro lado, los reactores tienen la ventaja de la simplicidad a la hora de interpretar y analizar los datos resultantes, y de un costo de construcción menor. Para economías modestas, la opción de los reactores nucleares multipropósito parece la más adecuada desde un punto de vista costo/beneficio.

Hay un aspecto a tener en cuenta a la hora de analizar las tendencias. La aparición de nuevas fuentes de alta intensidad hace que los experimentos sean cada vez más cortos y requiere una comunidad

de usuarios relativamente especializada. Esto deja poco tiempo disponible en la fuente para que los nuevos usuarios o jóvenes investigadores se formen en el uso de las técnicas de dispersión de neutrones. En ese sentido, las fuentes pequeñas y medianas son muy importantes, ya que permiten a los usuarios no experimentados su primer contacto con las técnicas neutrónicas. Por otro lado, si bien el flujo de las fuentes medianas y pequeñas es un orden de magnitud inferior al flujo de una fuente grande, es suficiente para realizar una gran mayoría de experimentos competitivos, lo que permite ampliar la oferta de tiempo de haz de neutrones y así mantener el tamaño de la comunidad internacional.

También es importante señalar que las fuentes de pequeña y mediana escala producen publicaciones de calidad científica comparable a las fuentes de mayor flujo. La tendencia a cerrar las pequeñas y medianas fuentes en favor de las grandes provocará a largo plazo una disminución del tamaño de la comunidad científica con la consiguiente degradación de su producción. La construcción de una fuente mediana como el RA-10, en paralelo con un programa de formación de recursos humanos, será sin duda una ventaja comparativa para la comunidad Latinoamericana.

La dispersión de neutrones se complementa de una manera natural con otras técnicas analíticas, especialmente con la dispersión de radiación de sincrotrón. Por ello, frecuentemente las fuentes de neutrones han actuado de polo de atracción de sincrotrones y de otros grandes laboratorios especializados, generando a su alrededor amplios ecosistemas de innovación. En estos se encuentran, además de dichos laboratorios, muchas empresas de base tecnológica que o bien usan dichas técnicas analíticas o bien son proveedores especializados en el diseño de instrumentación científica avanzada para estas grandes infraestructuras científicas.

Nuevos métodos y desarrollos instrumentales

Transporte, óptica y detección

Tan importante como el flujo producido por una fuente de neutrones es la eficacia con la cual este flujo se transporta hasta los objetos de estudio (las muestras), su calidad, y la eficiencia con la cual se es capaz de detectar los neutrones dispersados por dichos objetos. Por tanto, se está realizando a escala global un gran esfuerzo en la mejora de estas etapas experimentales.

Los elementos que se encuentran entre la fuente y la muestra constituyen la óptica y el transporte de un haz de neutrones. Estos componentes pueden ser de índole muy variada, pero los principales son las guías, los *choppers* y los monocromadores. Las guías de neutrones, con un principio de funcionamiento similar al de las fibras ópticas para la luz, permiten llevar haces de neutrones a posiciones relativamente alejadas de la fuente optimizando el espacio disponible y minimizando señales espurias del fondo ambiental. La calidad de estas guías, que se determina —entre otros parámetros— por el flujo, el ancho de banda, y la homogeneidad del haz transportado, continúa mejorando y las grandes fuentes de neutrones las actualizan de manera prácticamente permanente (guías focalizantes, colimantes, polarizantes, con alto índice n , por mencionar sólo algunas características).

Los *choppers* son dispositivos que permiten producir haces pulsados en fuentes estacionarias, mejorando la resolución en energía de los espectrómetros (ver Capítulo 7). En general son discos de material absorbente que rotan a alta velocidad y gracias a la presencia de rendijas dividen el haz en pulsos de diferente ancho. En las fuentes que ya son pulsadas, estos dispositivos se utilizan para monocromatizar los haces o al menos reducir el rango de longitudes de onda que inciden sobre las muestras. En las fuentes estacionarias, los haces

normalmente se monocromatizan con monocristales en los cuales se aplica la ley de Bragg. Estos dos dispositivos monocromadores están también en continua evolución y son claves para optimizar el flujo de neutrones sobre las muestras (por ejemplo, monocromadores doblemente focalizantes cubriendo toda la sección de la guía, con varias caras y cristales diferentes, y *choppers* múltiples).

Por otro lado, dado que los neutrones producidos en una fuente son relativamente escasos en comparación con la situación en las fuentes de luz sincrotrón, es necesario contar con sistemas de detección más eficaces. Esto se logra, por ejemplo, aumentando eficiencia de los detectores, es decir, la relación entre los neutrones efectivamente contados y los neutrones que llegan al detector, y/o aumentando el ángulo sólido cubierto por el sistema de detección (dicho de otro modo, aumentando el número de detectores alrededor de la muestra). En el caso de los detectores de ^3He —los más utilizados en las fuentes continuas— esto se logra aumentando la presión de gas en las cámaras de detección. Además de la eficiencia hay otras dos características buscadas en un detector: la rapidez y la resolución. Un sistema de detección que pueda registrar rápidamente un difractograma o un espectro permite realizar experimentos *in situ* o *in operando*. Para ello los detectores deben cubrir un ángulo sólido grande, lo cual implica grandes detectores y en consecuencia, grandes volúmenes de ^3He ; el costo elevado de este gas abre perspectivas de investigación con el fin de encontrar métodos alternativos de detección eficiente de neutrones.

Entornos de muestra

El aumento del flujo de las nuevas fuentes de neutrones y la mejora de la eficiencia de los sistemas de transporte y detección, representa una mejora indiscutible para las técnicas de dispersión de neutrones. Pero no hay que olvidar que el desarrollo de entornos de muestra no sólo permite hacer nueva ciencia sino también optimizar el uso de

los haces de neutrones. Un ejemplo claro es el desarrollo de sistemas conocidos como "cambia-muestras", que pueden ir desde simples mesas rotatorias hasta sofisticados sistemas utilizables en criostatos. Estos cambia-muestras realizan cambios sin intervención del usuario, permitiendo aprovechar el tiempo de haz al máximo; incluso se minimizan los tiempos muertos de enfriamiento o calentamiento de las muestras.

En lo que se refiere a la nueva ciencia que los entornos sofisticados permiten explorar, se pueden mencionar técnicas como la levitación con calentamiento por láser [2], o la alta presión (mediante las conocidas celdas París-Edimburgo) [3]. La levitación, que se consigue por diferentes métodos, es particularmente útil para el estudio de sistemas a muy altas temperaturas (en torno a 3000°C) o que sean muy reactivos, que difícilmente pueden ser mantenidos en un porta-muestras. Se utiliza principalmente para sistemas líquidos, ya que sin un contenedor se pueden estudiar líquidos subenfriados varias decenas de grados por debajo de la temperatura de fusión.

En el extremo de las muy bajas temperaturas se pueden encontrar refrigeradores de dilución [4] adaptados a diferentes geometrías y técnicas (4-círculos, crio-imanés, entre otros), que ofrecen la posibilidad de bajar la temperatura de los sistemas sujetos a estudio a unas pocas decenas de mK. En cuanto a los experimentos con altos campos magnéticos, se encuentran los sistemas pulsados capaces de generar hasta 40 Teslas que cada vez se emplean más para investigar problemas de materiales cuánticos [5]. Además, hoy se pueden conseguir simultáneamente condiciones experimentales de altos campos magnéticos y temperaturas sub-kelvin prácticamente en cualquier técnica neutrónica.

En los experimentos *in situ* o *in operando*, se varía una determinada magnitud experimental y simultáneamente se siguen las variaciones estructurales o dinámicas de la muestra o de un dispositivo

en operación. Estos experimentos no sólo requieren entornos adaptados, sino que necesitan detectores que permitan registrar un espectro o difractograma en lapsos cortos. Otra tendencia actual es la del uso de sistemas multi-sonda, es decir, entornos de muestra que permitan estudiar la materia con diferentes radiaciones (por ejemplo, fotones y neutrones de manera simultánea) o bien de cambiar varias magnitudes experimentales al mismo tiempo: campo eléctrico, campo magnético, temperatura, presión, por mencionar sólo algunas de las posibilidades.

Datos

El *software* que se requiere en instalaciones que emplean haces de neutrones para investigación se puede dividir en varias categorías: recolección de datos, reducción de datos, tratamiento de datos y finalmente análisis de datos. En todos los casos se requieren progresos con el fin de optimizar el uso de los haces de neutrones, ya sea con métodos innovativos para producir datos de calidad, como con métodos robustos que aseguren que esos datos puedan ser analizados y finalmente publicados.

Los programas de recolección de datos dependen fuertemente del instrumento utilizado, lo que imposibilita tener programas de uso generalizado. Hay perspectivas de mejora de estos programas usando métodos de aprendizaje automatizado (*machine learning*), que pueden tomar decisiones en lugar de quien realiza el experimento, por ejemplo, determinando los tiempos de adquisición óptimos requeridos para conseguir datos de calidad estadística suficiente.

En el *software* de reducción y tratamiento de datos, la tendencia es a la unificación de las herramientas que permiten obtener los difractogramas o espectros a partir de los datos brutos recolectados. La reducción de datos es también muy dependiente del instrumento utilizado, pero hay plataformas que incluyen la gran mayoría de los

instrumentos de una buena parte de las fuentes de neutrones. Como ejemplo, se puede mencionar el proyecto MANTID [6], que es una plataforma multi-fuente y multi-instrumento, que ya se está usando en centros como ISIS, la SNS y el ILL, y que sería el estándar a adoptar por la nueva ESS. El tratamiento de datos (sustracción del fondo, correcciones de inelasticidad, incoherencia, dispersión múltiple o absorción), que produce información lista para ser analizada, es más generalizable y el proyecto MANTID tiene la pretensión de incluirlo para la mayor parte de técnicas disponibles.

La etapa de análisis de datos es muy variada y comienza con datos “limpios” mencionados en el párrafo precedente. Sólo para citar algunos ejemplos, en el caso de dispersión de neutrones en polvos, existen herramientas tales como GSAS o FullProf que permiten el análisis final. En otras técnicas, existen programas que convierten la información al espacio real, mediante adecuadas transformadas de Fourier. En muchos casos, el análisis se completa con simulaciones numéricas del tipo de Monte Carlo o de Dinámica Molecular.

Perspectivas Científicas

Las sociedades modernas se enfrentan a una serie de retos de gran envergadura, llevándolas a orientar sus políticas, en todos los niveles, para abordarlos y así mitigar sus efectos adversos sobre el estado del bienestar. Son los llamados grandes “retos sociales” y la ciencia, en el sentido más amplio, es considerada como el elemento primordial para encontrar soluciones.

Desde la perspectiva científica muchos de estos retos sociales se abordan a través del conocimiento y la puesta a punto de metodologías que conduzcan a nuevos y mejores materiales (e.g. retos de energía, medioambiente, transporte, eficiencia, materias primas, digitalización) junto con un mejor entendimiento de los procesos biológicos (e.g. retos de salud, envejecimiento, alimentación). Para ello se requiere el

uso de un amplio rango de técnicas experimentales, entre las cuales las técnicas neutrónicas tienen una posición privilegiada.

Con las fuentes de neutrones actuales ya se acometen numerosos problemas científicos relacionados con los grandes retos sociales. Por ejemplo las técnicas neutrónicas juegan un papel primordial a la hora de entender las propiedades magnéticas de los materiales (imanes cada vez más ligeros y potentes y de ser posible que no usen tierras raras) o de ubicar átomos ligeros en una estructura cristalina complicada (como la de un fármaco o una enzima donde normalmente hay muchos átomos de hidrógeno), o cuando se trata de medir la distribución de tensiones residuales en una pieza metálica masiva (como puede ser la rueda de un tren, o las aspas de una turbina eólica o los componentes de un cohete espacial). Otros ejemplos típicos de materiales estudiados con neutrones son: materiales para almacenamiento de hidrógeno, materiales para fabricar baterías cada vez más ligeras y de mayor duración y capacidad para los futuros coches eléctricos, películas magnéticas para sistemas de almacenamiento de información o nuevas memorias RAM, zeolitas para captar gases nocivos o residuos nucleares, superconductores para evitar pérdidas por efecto Joule o para transporte por levitación magnética, materiales cerámicos para motores, materiales magnetorresistivos, imanes moleculares multifuncionales o materiales para una digitalización más inteligente.

Por otro lado, nuestro entendimiento acerca de los procesos biológicos a nivel molecular progresa extraordinariamente gracias a la batería de técnicas analíticas complementarias empleadas entre las cuales las basadas en métodos de dispersión de neutrones forman una parte de creciente importancia. Cada vez más, los biólogos de todo el mundo están explorando las posibilidades que las fuentes de neutrones ofrecen para descifrar la estructura de grandes moléculas biológicas tales como las proteínas, cómo se ordenan en complejos entramados, y cómo desarrollan sus funciones en la célula. Con el

proyecto del genoma humano y su evolución hacia la proteómica, este tipo de investigaciones tendrán un impacto cada vez mayor en nuestra vida, particularmente en nuestra salud.

Es importante señalar que las técnicas neutrónicas son sólo una parte de las muchas necesarias en la era del genoma, sin embargo es un hecho claro que la participación de las fuentes de neutrones en los estudios de sistemas biológicos tendrá que ir en aumento en beneficio de la comunidad de investigadores en ciencias de la salud. Algunos de los ejemplos de estudios realizados con neutrones dentro de este ámbito son: complejos moleculares relacionados con la digestión (el metabolismo) de las grasas, el papel de los átomos de hidrógeno en las enzimas, la estabilidad de enzimas para aplicaciones en biotecnología, el papel de las moléculas de agua en los cambios del ADN, membranas biológicas y cómo los péptidos penetran a través de ellas, terapias génicas, entre otros.

Con las futuras fuentes y tecnologías de neutrones se podrán abordar estudios más complejos que los anteriormente citados, en particular los experimentos con mucha mejor resolución temporal, lo que permitirá estudiar mejor numerosos procesos dinámicos, tanto biológicos (relación del movimiento de la proteínas con su función biológica) como físicos o químicos (dinámica de espines o estados intermedios de reacciones químicas). Por tanto se abrirá el panorama al estudio de nuevos estados de la materia fuera del equilibrio. También estará al alcance el estudio de muestras cada vez más pequeñas ($\sim 0.001 \text{ mm}^3$) y capas ultradelgadas ($\sim 1 \text{ nm}$) de nuevos materiales inteligentes, muestras con menos señal magnética, así como la materia sometida a condiciones extremas de temperatura, presión o campo magnético. Se comprenderán mejor muchos de los procesos geológicos que suceden en el interior de la tierra ayudando a anticipar, quizá, grandes seísmos. Se podrán acometer estudios nunca antes realizados sobre líquidos de espín e imanes cuánticos. Asimismo, las nuevas fuentes de neutrones permitirán

estudiar simultáneamente diferentes escalas de longitud (desde las distancias atómicas hasta las micras) y de energía (desde 0.01 meV hasta 500 meV) al mismo tiempo; todo ello es muy útil para el estudio de materia biológica compleja, materia blanda, líquidos, vidrios e imanes no convencionales.

Las nuevas fuentes dispondrán de instrumentos de imagen y tomografía neutrónica con resolución temporal, lo que permitirá estudiar procesos dinámicos por imagen, tanto en materiales inteligentes como de interés en ingeniería. Ello se espera que produzca una gran transformación en estudios científicos tales como almacenamiento y conversión de energía (baterías, pilas de combustible), ingeniería de materiales (por ejemplo, fabricación aditiva, superaleaciones avanzadas), materiales nucleares (por ejemplo, revestimientos y moderadores de combustibles nuevos), materiales cerámicos para aplicaciones médicas (prótesis e implantes).

En síntesis, de cara a los desafíos que la ciencia aún debe abordar, las técnicas neutrónicas ofrecen un futuro prometedor. Su utilidad y potencial se destacan en varios niveles, y serán necesarias tanto las fuentes pulsadas más poderosas como las fuentes compactas y los reactores de investigación de alta y moderada potencia para abastecer la demanda de formación, entrenamiento y nuevas soluciones tecnológicas para el avance de las técnicas y el progreso de la ciencia.

Bibliografía adicional

- [1] <https://neutronsources.org/neutron-centres/>
- [2] Hennem, L., et al. (2006). Levitation apparatus for neutron diffraction investigations on high temperature liquids. *Review of Scientific Instruments*, 77(5), 053903.
- [3] Loveday, J. S., et al. (1996). High pressure neutron diffraction studies using the Paris-Edinburgh cell. *High Pressure Research*, 14(4-6), 303-309.
- [4] Hall, H. E., Ford, P. J., & Thompson, K. (1966). A helium-3 dilution refrigerator. *Cryogenics*, 6(2), 80-88.
- [5] Duc, F., et al. (2018). 40-Tesla pulsed-field cryomagnet for single crystal neutron diffraction. *Review of Scientific Instruments*, 89(5), 053905.
- [6] <https://www.mantidproject.org/>



Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones

"Técnicas neutrónicas para la ciencia argentina y latinoamericana"

Listado de investigadores e investigadoras que participaron como responsables por cada caso científico

Agüero, Fabiola
Alderete, Natalia
Altabef, Aída B.
Álvarez, Nadia
Angelomé, Paula C.
Apaldetti, Cecilia
Aurelio, Gabriela
Basbus, Juan F.
Becerra, Marcos G.
Bergant, Marcos
Bia, Gonzalo Luis
Boscaini, Alberto
Borgnino, Laura
Bustamante, Paola
Butera, Alejandro
Cantargi, Florencia
Carbonio, Raúl
Cariglino, Bárbara
Carrizo, Martín A.
Castro, Facundo
Ceolin, Marcelo
Chiappetta, Diego A.
Ciávaro, M. Nazarena
Colombo, Fernando
Copello, Guillermo
Corti, Horacio R.
Cortizo, Susana
Corvalán, Carolina
Curto, Lucrecia

Dawidowski, Javier
Delfino, José M
Desojo, Julia B.
Di Salvo, Florencia
Dupuy, Fernando
Ellena, Javier
Ezcurra, Martín D.
Falcone, Darío
Fasano, Yanina
Fernández Barquín, Luis
Ferraro, Gisela
Ferreirós, Pedro
Franco, Diego G.
Fuertes, M. Cecilia
Gaetano, Leandro C.
Galván Josa, Víctor
García, Daniel J.
García, M. Gabriela
Gaviglio, Carina
Gómez, Gabriela E.
Gómez, Javier
González Flecha, Luis
González Ruiz, Pablo
Granja, Leticia Paula
Grigera, Santiago
Hernández Del Pino, Santiago
Howard, Eduardo
Hoyos Quintero, John J.
Kempf, Rodolfo

Klinke, Sebastián
Lamas, Diego
La Roca, Paulo
Lavorato, Gabriel
Lázaro Martínez, Juan M.
Lazo, Darío G.
Leardi, Juan M.
Lipovetzky, Jose
López, Carlos A.
López, Mariel A.
Malamud, Florencia
Mansilla, Yanet
Marín, Julio
Márquez, Adriana B.
Martinez Setevich, Cristian
Mieza, Ignacio
Milano, Julián
Mirenda, Martín
Moya Riffo, Alvaro
Mucciolo, Leonardo
Nasti, Atilio
Nieva, Nicolás
Novas, Fernando E.
Oliveira, Rafael G.
Otero, Alejandro
Palamarczuk, Valeria
Pasquini, Gabriela
Paulina-Carabajal; Ariana
Pellegrini, Nora

Pérez, Roberto D.
Picco, Agustín
Prado, Fernando
Rendtorff, Nicolás
Ritacco, Hernán A.
Robledo, José I.
Rosales, H. Diego
Saleta, Martín E.
Sapag, Karim
Scanferla, Agustín
Soria, Sergio R.
Soto, Eduardo M.
Stereon, Laura
Suescun, Leopoldo
Svoboda, Hernán G.
Tambussi, Claudia P.
Tobia, Dina
Tomasini, Eugenia
Toscani, Lucía M.
Troncoso, Loreto
Trumper, Adolfo E.
Tuttolomondo, M. Victoria
Vega, Daniel R.
Ventura, Cecilia
Vicente Álvarez. Miguel A.
Vizcaíno, Pablo
Von Baczko, M. Belen
Wolosiuk, Alejandro
Yawny, Alejandro

GLOSARIO

A

Agua pesada/ Agua deuterada (D_2O): Molécula de agua en la que el hidrógeno 1H ha sido reemplazado por su isótopo más pesado, el deuterio, simbolizado como 2H o D.

Ángulo de *scattering*: Es una medida del desvío de la trayectoria de una partícula durante un proceso de dispersión o *scattering*, respecto de su trayectoria inicial.

Antiferromagnetismo: Tipo de orden en el que los momentos magnéticos de átomos o moléculas forman arreglos periódicos con direcciones compensadas, de forma tal que no se genera un momento magnético neto en el material.

Ajuste de contraste (sintonía de contraste o *contrast matching*): Técnica de preparación de muestras, típicamente soluciones, para su estudio mediante dispersión de neutrones a pequeño ángulo. Consiste en ajustar la concentración de la solución de modo que el poder de dispersión de la mezcla de disolventes coincida con el de un componente seleccionado de la muestra, tornándolo invisible a los neutrones durante un experimento de SANS.

B

Blanco: Material sobre el que impactan los protones acelerados a altas energías (del orden de GeV) en una fuente de espalación, para producir neutrones. Los blancos suelen ser de Hg, Ta, Pb o algún otro metal pesado. Los núcleos atómicos del blanco son excitados al ser impactados por el haz de protones, emitiendo entre 20 y 30 neutrones por núcleo.

C

Celda de combustible: Dispositivo que convierte la energía química en electricidad a través de la reacción de un combustible (típicamente H_2) con un agente oxidante, como el oxígeno. Es un tipo de celda electroquímica, que genera electricidad en forma continua siempre que tenga un suministro continuo de combustible y agente oxidante. Existen una gran variedad de celdas de combustible que se clasifican según criterios de materiales empleados, eficiencia, combustible y oxidante empleados, etc.

Choppers: Dispositivos giratorios que bloquean el haz de neutrones con una frecuencia determinada y bien definida. Los *choppers* involucran dos procesos: primero segmentan el haz continuo de neutrones proveniente de la fuente y lo transforman en pulsos, luego filtran los neutrones de una cierta velocidad. Esto permite obtener pulsos de neutrones con energía definida.

Científico o científica de instrumento: Perfil profesional de la persona que está a cargo de la operación de un instrumento, lo mantiene en correcto funcionamiento, es responsable por la performance del instrumento frente a los requerimientos científicos demandados, brinda asistencia en la preparación previa, la realización de experimentos y el posterior tratamiento de datos y lleva adelante líneas de investigación y/o desarrollo tendientes a expandir las fronteras de aplicación del instrumento con técnicas novedosas.

Clase mundial: Término asociado con la mejora continua y la diferenciación cualitativa en todos sus aspectos, con una impronta internacional en los planes de operación de las instalaciones, con el fin de lograr los más altos estándares de comparación internacional.

Coefficiente de atenuación: Describe en qué medida un flujo de radiación es reducido al atravesar un cierto volumen de un material específico, lo cual permite caracterizar cuán fácilmente un dado volumen de material es penetrado por el haz. Posee unidades de inversa de distancia (cm^{-1}).

Coefficiente de atenuación másico: Es el coeficiente atenuación definido arriba normalizado por la densidad del material. Permite caracterizar cuán fácilmente una dada masa de material es penetrada por un haz de partículas.

Colimación: Un haz colimado de radiación es aquel formado por rayos paralelos, de forma tal que la radiación sólo se dispersa mínimamente a medida que el haz recorre una cierta distancia (a mayor colimación, menos divergencia del haz). Un colimador de haz es un componente que permite reducir la divergencia, aumentando la colimación.

Cristalografía: Rama de la ciencia que estudia las estructuras cristalinas y moleculares y sus propiedades, con aplicaciones extendidas en mineralogía, química, física, matemática, biología, metalurgia y ciencia de materiales. Un material sólido es un cristal si sus átomos, iones o moléculas forman, en promedio, un arreglo con orden de largo alcance. La periodicidad de este orden está gobernada por reglas de simetría matemáticamente definidas.

Cuanto: Denota en la física cuántica tanto el valor mínimo que puede tomar una determinada magnitud en un sistema físico, como la mínima variación posible de este parámetro al pasar de un estado discreto a otro.

D

Densidad de longitud de scattering (SLD): Es la suma de la longitud de scattering de cada elemento que compone un dado volumen (celda unidad, molécula u otro volumen de muestra adecuadamente definido) dividida por el volumen en cuestión.

Deuteración: Reemplazo de una fracción de átomos de hidrógeno (^1H) en una molécula, un líquido o un sólido por su isótopo, deuterio (^2H). El núcleo del deuterio está formado por un protón y un neutrón, mientras que el del hidrógeno tiene únicamente un protón. Si bien químicamente se comportan en forma equivalente, su longitud de scattering neutrónico es marcadamente diferente, razón por la cual este reemplazo es muy utilizado en el estudio de muestras ricas en hidrógeno.

Deuterio: Isotopo del hidrógeno, núcleo formado por un neutrón y un protón.

Difracción a gran ángulo: Se diferencia la difracción a gran ángulo (*wide angle diffraction*) de la difracción a pequeño ángulo (*small angle diffraction*) para distinguir entre el fenómeno de difracción generado por arreglos ordenados en la escala atómica (átomos, moléculas, espines, etc.) cuya periodicidad está en la escala sub-nanométrica (del orden de los Å), frente a arreglos de objetos en la escala nanométrica.

Difractómetro: Instrumento de medición basado en el fenómeno de la difracción, que permite estudiar la estructura interna de los materiales ordenados. Las ondas dispersadas por arreglos ordenados de átomos, moléculas o espines interfieren entre sí produciendo un patrón característico de máximos y mínimos de intensidad. Este patrón es detectado en el instrumento, y contiene información sobre la estructura interna de la muestra estudiada.

Difractómetro de textura o de ingeniería: Instrumento de difracción utilizado para estudiar aspectos microestructurales que influyen en las propiedades mecánicas de materiales y piezas. La textura es la distribución de orientaciones de los granos cristalinos que componen una pieza macroscópica, generalmente como producto de su manufactura.

Dispersión/scattering Compton de neutrones o dispersión inelástica profunda: Se denomina así al proceso de scattering inelástico de neutrones que involucra transferencias de energía y de momentos en el orden de 1 eV y 30 \AA^{-1} . En esta escala de energía donde la interacción ocurre muy rápido, las propiedades sensadas no son ya propiedades colectivas de la materia condensada,

típicamente estudiadas con técnicas de dispersión inelástica, sino propiedades de núcleos individuales.

Dispersión/scattering de neutrones a pequeño/bajo ángulo: Proceso de deflexión de un haz de neutrones bien colimado respecto de una trayectoria rectilínea, como consecuencia de su interacción con estructuras cuya escala de tamaño es mucho mayor que la longitud de onda del haz, es decir estructuras nanométricas y micrométricas. Estas interacciones generan deflexiones muy pequeñas del haz, por ello el uso del término pequeño/bajo ángulo.

Dispersión/scattering elástica/o: Proceso de dispersión en el que no hay intercambio de energía entre el neutrón incidente y el centro dispersor (núcleo, espín), por lo cual únicamente puede ocurrir un desvío de la trayectoria del neutrón sin que se modifique su energía. A partir de los desvíos en la trayectoria de los neutrones se obtiene información acerca de la estructura de los centros dispersores.

Dispersión/scattering inelástica/o: Proceso de dispersión en el que ocurre un intercambio de energía entre el neutrón incidente y el centro dispersor (núcleo, espín), generando un neutrón dispersado que puede haber cambiado tanto en su trayectoria como en su longitud de onda. A partir de la diferencia de energía del neutrón dispersado e incidente, se obtiene información acerca de procesos dinámicos de los centros dispersores.

Dispersión/scattering elástica/o incoherente: Dispersión de los neutrones sin transferencia de energía, como producto de fluctuaciones en la posición de cada centro dispersor (núcleo o espín). Es isotrópica, lo cual quiere decir que no genera patrones definidos de intensidad máxima y mínima, sino que contribuye como una señal de fondo en una medición.

Dispositivo polarizador de neutrones: Dispositivo que permite seleccionar y filtrar únicamente una dirección de proyección del momento magnético de los neutrones que conforman el haz incidente (denominadas típicamente espín *up* o espín *down*, definido con respecto a un campo magnético externo aplicado). Los haces no-polarizados contienen una cantidad equivalente de neutrones cuya proyección de momento magnético está en una y otra dirección.

Dominio (magnético): Región de un material magnético en la que todos los momentos magnéticos están alineados en una misma dirección y sentido; los dominios con diferentes alineaciones están separados por regiones llamadas paredes de dominio, que constituyen un campo de estudio dentro del magnetismo.

E

Electrón: Partícula elemental con una carga eléctrica elemental negativa. Es un fermión, con momento angular intrínseco (espín) de valor $1/2$.

Electrones no apareados: Se denominan así aquellos electrones que ocupan un orbital atómico sin la presencia de un segundo electrón. Cada orbital atómico puede albergar dos electrones, con espines opuestos. Cuando en un orbital sólo hay un electrón, éste proveerá un momento dipolar magnético no-nulo al no estar compensado el espín con el segundo electrón. De esta manera, un átomo con electrones no apareados actúa como un dipolo magnético que puede interactuar con campos externos. Este es el origen del paramagnetismo, ferromagnetismo y antiferromagnetismo.

Epitérmicos: Neutrones cuya energía cinética es mayor que la energía térmica, con longitudes de onda menores a $\sim 0.3 \text{ \AA}$.

Espacio real (espacio directo): En cristalografía, es el espacio matemático puntual en el cual se pueden describir las estructuras de cristales reales finitos como estructuras tridimensionales perfectas.

Espacio recíproco (espacio de Fourier o espacio de k): Es el espacio matemático recíproco del espacio real, estando ambos conectados mediante una transformada de Fourier. Es el espacio vectorial de los vectores de onda.

Espalación: Es una reacción violenta mediante el cual se impacta sobre un material (blanco) con partículas de alta energía, como ser protones, provocando una reacción nuclear que involucra procesos inelásticos y la desintegración de los núcleos del blanco, generando partículas α , neutrones, protones y otras partículas.

Espectrómetro: Instrumento de medición basado en el fenómeno de dispersión inelástica, que permite estudiar la transferencia de energía entre el haz de neutrones y la muestra en estudio. Estos instrumentos deben ser capaces de detectar no sólo las deflexiones del haz dispersado respecto del haz incidente, sino también las variaciones de energía que ocurran en el haz como resultado de la interacción.

Espectrómetro de retrodispersión: Instrumento que estudia la dispersión inelástica mediante el análisis de los neutrones retrodispersados por el monocromador y un cristal analizador, es decir aquellos que se reflejan en la misma dirección desde la cual incidieron. Se utilizan para estudiar movimientos

atómicos o moleculares en una escala de tiempos de nanosegundos, con una resolución de μeV .

Espectrómetro de triple eje: Instrumento de dispersión inelástica que permite estudiar las transferencias de energía entre el haz de neutrones y la muestra mediante el análisis de la longitud de onda de los neutrones dispersados. Los neutrones deben ser monocromatizados, luego dispersados por la muestra y luego analizados con un segundo cristal, lo cual constituye los tres ejes.

Espectrómetro de tiempo de vuelo: Instrumento de dispersión inelástica que permite estudiar las transferencias de energía entre el haz de neutrones y la muestra mediante el análisis del tiempo que demora en viajar el neutrón entre dos puntos fijos separados una distancia bien definida. Los espectrómetros de geometría directa funcionan con una energía incidente definida previa al impacto con la muestra, mediante el uso de cristales monocromadores o de choppers. Aquellos de geometría inversa funcionan con un haz de neutrones blanco, y la energía incidente se define en la posición de la muestra por el tiempo de vuelo, y la energía dispersada se determina mediante un monocristal.

Espectrometría de spin-echo: Es una técnica que permite estudiar las transferencias de energía entre el neutrón y la muestra a partir de los cambios en la velocidad de los neutrones. Permite alcanzar una mayor resolución en esta determinación que los espectrómetros de tiempo de vuelo, gracias al uso del momento magnético del neutrón y el análisis de los desfases en su polarización a modo de reloj interno, lo cual brinda información del proceso inelástico ocurrido en la muestra. Este tipo de espectrometría de alta resolución es necesario para el estudio de dinámica lenta, en escalas de tiempo de 0.1-100 nanosegundos y escalas de tamaño nanométricas. En materia blanda, para estudios de procesos térmicamente activados, movimiento de dominios en proteínas, fluctuaciones de membranas surfactantes. En estado sólido, para estudios de dinámica de vidrios de espín.

Espín: Es una propiedad física de las partículas elementales, las cuales poseen un momento angular intrínseco con un valor fijo. El neutrón y el electrón, al ser fermiones, poseen un valor de espín $\frac{1}{2}$.

F

Fisión: División de un núcleo pesado en núcleos más livianos y otros productos como neutrones libres, fotones, partículas α y β , y gran cantidad de energía.

Fonón: Cuasi-partículas o modo de vibración cuantizado de los átomos que componen una red cristalina. Desempeñan un rol muy importante en muchas

propiedades físicas de los materiales sólidos, como las conductividades térmica y eléctrica.

Fotón: Partícula elemental de masa nula portadora de la radiación electromagnética, incluidos los rayos γ , los rayos X, la luz ultravioleta, la luz visible, la luz infrarroja, las microondas y las ondas de radio.

Franjas de Kiessig: Patrón de interferencia constructiva y destructiva que se genera por la reflexión sucesiva de la radiación en diferentes interfaces de una muestra plana.

Función de scattering: Es la transformada de Fourier espacial y temporal de las correlaciones espaciales y temporales entre átomos.

Función de autocorrelación: Es una medida estadística del grado de similitud en una serie temporal, entre un punto en un determinado tiempo y el mismo punto en un tiempo posterior. En la teoría de scattering permite caracterizar la dinámica de la materia.

Función de correlación de pares: Es una función unidimensional basada en un histograma de las distancias entre todos los pares de átomos de un dado conjunto en forma instantánea.

G-H

Haces (de neutrones) polarizados: Haces cuyos neutrones poseen una única proyección de espín, up o down, respecto a una dirección de campo magnético aplicado. Esto requiere la inserción de dispositivos polarizadores del haz generado por la fuente.

I

I+D+i: Investigación, Desarrollo e innovación. Concepto que refiere a la generación de conocimientos para la mejora de los sistemas productivos y servicios a través del avance tecnológico y la investigación centrados en la contribución a la sociedad.

Inelástico: Proceso en el que no se conserva la energía cinética de la partícula incidente.

Interfase: Superficie de separación entre dos fases de la materia. Proviene del

inglés interface que denota el límite entre dos regiones espaciales compuestas por diferentes materiales o diferentes estados de la materia.

Isótopos: Son dos o más elementos químicos que tienen el mismo número atómico (cantidad de protones en el núcleo) pero diferente cantidad de neutrones. El deuterio y el tritio son isótopos del elemento hidrógeno. Los isótopos poseen idénticas propiedades químicas, pero difieren en su masa atómica y en sus propiedades físicas, como su longitud de *scattering*.

J-K-L

Laboratorio abierto a usuarios y usuarias: Refiere a aquellos grandes laboratorios, generalmente de carácter nacional, o conformados por consorcios internacionales, donde el acceso a las instalaciones está abierto a investigadoras e investigadores interesados en su utilización sin importar su nacionalidad o afiliación institucional.

Longitud de dispersión o de *scattering*: Es una magnitud constante, propia de cada isótopo y del espín del sistema neutrón - núcleo, que permite cuantificar el potencial de interacción o *scattering* entre un neutrón y ese núcleo a bajas energías. Se determina experimentalmente.

Longitud de onda (λ): Es la distancia que describe la periodicidad de una onda en el espacio. Es una propiedad característica de todos los fenómenos ondulatorios: ondas electromagnéticas y frentes de ondas formados por neutrones o electrones.

M

Macromoléculas: Moléculas de gran tamaño, por lo general compuestas por miles de átomos, fundamentales en procesos biofísicos, como son las proteínas o el ácido nucleico (biopolímeros), los nanogeles, los lípidos, etc.

Magnones: Son cuasi-partículas que representan excitaciones colectivas de la estructura de momentos magnéticos en una red cristalina. Poseen comportamiento de bosones, con espín 1, transportando energía y momento a través de la red.

Materia blanda: Es un subconjunto de la materia condensada que comprende

sistemas físicos que pueden deformarse o alterar su estructura por tensiones mecánicas o térmicas de una magnitud comparable a las fluctuaciones térmicas. Incluye líquidos, polímeros, geles, coloides, espumas y otros, cuyo comportamiento físico predominante ocurre en escalas de energía comparable a la energía térmica a temperatura ambiente.

Materia condensada: Rama de la física que estudia las propiedades físicas microscópicas y macroscópicas de la materia, especialmente en sus fases sólidas y líquidas, es decir sistemas de muchos componentes unidos por interacciones fuertes.

Materiales hidrurados: Materiales que han sido sometidos a procesos de hidruración, es decir, formación del compuesto químico hidruro (elemento químico + hidrógeno). Son de interés en el campo de las energías verdes y la transición energética.

Modos colectivos: Se refieren a sistemas de varias partículas sometidos a fuerzas de interacción que convierten la colección de partículas en un ensamble de excitaciones colectivas, es decir, modos de oscilación caracterizados por una frecuencia y número de onda.

Modos de vibración: Patrones de movimiento en un sistema en el cual todas sus partes oscilan sinusoidalmente con una frecuencia determinada y una diferencia de fase fija.

MOFs: Sigla en inglés de *Metal Organic Frameworks*. Son una clase de materiales cristalinos formados por la unión de átomos o agregados metálicos a través de ligandos orgánicos y que forman estructuras nanoporosas de alto interés tecnológico.

Momento magnético (dipolar): Es un vector (con magnitud y dirección) que describe el torque que intenta alinear con un campo magnético externo el objeto que funciona como un dipolo (un pequeño imán con un norte y un sur separados una dada distancia). Los átomos pueden tener un momento magnético como resultado de los movimientos orbitales de los electrones y de su momento magnético intrínseco (espín). Los neutrones también tienen un momento magnético intrínseco.

Multicapas magnéticas: Materiales avanzados que consisten en apilamientos de films delgados o ultradelgados, generalmente artificiales y preparados con fines específicos, por ejemplo capas alternadas de materiales magnéticos y no magnéticos. Al tener estas capas espesores mucho menores que una dada escala espacial, los fenómenos de interfase se vuelven relevantes y generan propiedades específicas novedosas respecto a los materiales masivos. Son empleadas para la creación de dispositivos, en particular en el área de espintrónica.

N-Ñ

Nanopartícula: Partícula de materia cuyo tamaño está en la escala de los nanómetros (10^{-9} metros). Las partículas en esta escala de tamaños tienen propiedades físicas y químicas particulares debido a su relación superficie-volumen, por lo cual constituyen un campo de estudio muy activo.

Neutrografía: Técnica que consiste en obtener una imagen de un objeto utilizando un haz de neutrones a través de la detección de la intensidad de neutrones transmitidos a través del mismo.

Neutrones lentos: Neutrones cuya energía cinética está por debajo de 1 eV. Debido a su baja energía, su interacción con los núcleos atómicos es mayormente elástica. Las técnicas neutrónicas descritas en este libro utilizan neutrones lentos.

Neutrones polarizados: ver “Haces polarizados”.

Nucleídos: Especies atómicas con una cantidad específica de protones y neutrones constituyendo su núcleo. Se utiliza este término para enfatizar propiedades nucleares por sobre propiedades químicas.

O-P

Películas delgadas: Láminas de material cuyo espesor varía entre una fracción de nanómetro (monocapa de átomos) hasta varios micrómetros. Su forma de preparación consiste en la deposición sobre un sustrato que lo soporta, siendo su espesor mucho menor que las otras dos dimensiones de la película. Son fundamentales en la elaboración de dispositivos y aplicaciones tecnológicas y también conforman un área de estudio en sí mismas debido a las propiedades físicas que su geometría les confiere.

Q-R

Policristal: Material sólido compuesto por regiones cristalinas orientadas aleatoriamente y en general con diferentes tamaños.

Radioisótopo: Un isótopo o nucleído (ver “Nucleído”) que posee un exceso de energía nuclear y por lo tanto es inestable. La energía en exceso es liberada en forma de radiación γ , de electrones o de partículas α y β .

Reflectividad de neutrones, reflectometría de neutrones (NR): Técnica en la que los neutrones se hacen incidir en forma rasante sobre una superficie plana o interfaz y se analiza la intensidad del haz reflejado. Permite caracterizar la estructura de superficies, interfases y capas delgadas.

Reflectometría de neutrones polarizados: Técnica que utiliza neutrones polarizados para la investigación de las propiedades magnéticas en superficies e interfases.

S

Scattering: Dispersión. Término utilizado para describir el proceso de colisión entre partículas/ondas y un blanco.

Scattering incoherente: Dispersión de una partícula/onda por fluctuaciones aleatorias de los centros dispersores. A partir de este tipo de dispersión los neutrones dispersados están fuera de fase

Scattering de Bragg: Dispersión elástica generada por un arreglo espacial ordenado de centros dispersores (por ejemplo, una muestra cristalina). Las ondas dispersadas interfieren constructivamente sólo en ciertas direcciones bien determinadas, brindando información de la periodicidad y tipo de orden del material dispersor.

Sección eficaz (de dispersión): Es una medida de la probabilidad de que ocurra el proceso de dispersión. Se expresa en unidades de área (típicamente barns).

Sección eficaz doble diferencial: Es una magnitud proporcional al número de neutrones incidentes que son dispersados con una energía en un rango ΔE en un dado ángulo sólido $\Delta\Omega$, que permite describir la distribución angular y en energías de la radiación dispersada.

Spin-flip: Proceso de inversión de la dirección de polarización del neutrón desde un estado up a uno down, o del estado down al estado up.

Sustitución isotópica: Técnica que consiste en el reemplazo parcial de un elemento por uno de sus isótopos, lo cual permite manipular su longitud de scattering para obtener mayor información en un experimento de dispersión de neutrones. Cuando el átomo que se sustituye es hidrógeno, la técnica también se conoce como deuteración (ver "Deuteración").

T

Tomografía neutrónica: Es una técnica de tomografía computada que involucra la producción de imágenes tridimensionales a partir de la transmisión de un haz de neutrones por un dado objeto o muestra, que se genera combinando múltiples neutrografías con una separación conocida a través de la rotación del objeto.

Trasmutación neutrónica: Conversión de un elemento químico o isótopo en otro elemento químico, es decir, generación de un cambio en el número de protones o neutrones de un dado núcleo, producida por la irradiación con neutrones.

U-V

Variación de contraste: ver "Ajuste de contraste".

Vector de scattering (Q): Vector diferencia entre el vector de onda del haz incidente y el vector de onda del haz dispersado. En un proceso elástico, su módulo se relaciona con la longitud de onda λ y el ángulo de dispersión 2θ mediante la relación $Q=4\pi \sin\theta/\lambda$.

W-X-Y-Z

Este libro es una invitación a explorar el mundo de las técnicas neutrónicas de la mano del nuevo Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones, LAHN, un centro de investigación especializado en el uso de estas técnicas para el estudio de la materia. A través de una introducción a los principios fundamentales de la dispersión y la transmisión de neutrones, presentada en un lenguaje simple y ameno, la obra nos acerca a la fascinante interacción entre los neutrones y la materia. Asimismo, se presenta un prometedor panorama de la riqueza de posibilidades científicas que se abren al contar con una instalación de haces de neutrones en nuestra región, abarcando un gran espectro de disciplinas que incluyen ciencia de materiales, biología, paleontología, investigación energética y estudios ambientales, entre otras. Cada técnica de caracterización es ejemplificada mediante casos científicos reales planteados por la comunidad regional, revelando el extraordinario potencial de las técnicas experimentales de haces de neutrones y su impacto transformador en nuestra comprensión de los materiales, los procesos y la naturaleza. Un libro para conocer de qué se trata el Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones, y las valiosas perspectivas que las técnicas neutrónicas aportan al desarrollo científico-tecnológico de la región Latinoamericana.

Para pedido de copias o información: lahn@cenea.gov.ar

LAHN | LABORATORIO ARGENTINO
DE HACES DE NEUTRONES

