

===== INSTITUTO DE ESPAÑA =====  
REAL ACADEMIA DE FARMACIA

# DINAMISMO CRISTALINO Y CRISTALIZACIONES ORIENTADAS

POR EL

EXCMO. SR. PROF. DR. D. JULIO RODRIGUEZ  
MARTINEZ

DISCURSO LEÍDO EN LA SESIÓN DEL DÍA 20 DE JUNIO  
PARA SU INGRESO COMO ACADÉMICO DE NÚMERO  
Y CONTESTACIÓN POR EL

EXCMO. SR. D. ANGEL HOYOS DE CASTRO



MADRID, 1974

Depósito Legal: M. 20.727.-1974

---

TALLERES GRÁFICOS VDA. DE C. BERMEJO. — J. GARCÍA MORATO, 122. — MADRID

# DINAMISMO CRISTALINO Y CRISTALIZACIONES ORIENTADAS

DISCURSO PRONUNCIADO POR EL EXCMO.  
SR. PROF. D. JULIO RODRÍGUEZ MARTÍNEZ EN  
LA SESIÓN PÚBLICA CELEBRADA PARA  
TOMAR POSESIÓN DE LA PLAZA DE  
ACADÉMICO DE NÚMERO DE LA REAL  
ACADEMIA DE FARMACIA, EL DÍA 20 DE JUNIO  
DE 1974.



Excmos. Sres. Académicos, Señoras y Señores:

La gratitud debe ser una constante vital del ser humano.

La gratitud ante la vida y la precisión de los mecanismos bioquímicos y biofísicos que a nivel celular conducen nuestra actividad y regulan nuestro equilibrio.

Gratitud ante nuestras arterias, cuyo latido constituye el impulso vital.

Gratitud a nuestras neuronas, base del pensamiento, del recuerdo, de las nobles ideas.

Gratitud que va más allá de las estrellas, por esos nobles dones del amor y la amistad. Ambos intemporales, vencedores de la muerte y de la distancia e incluso de la crisis del tiempo que es el peor enemigo de la vida moderna. La esclavitud de los relojes trata de extenderse hasta nosotros y cautivarnos en lo humano y en lo espiritual, provocando una transgresión de valores. De los valores de siempre: Dios, familia, amigos, trabajo.

Este último trata de colocarse en cabeza. Nos desborda. Y lo hace insidiosamente con la conciencia engañosa del deber cumplido.

Se trabaja dominado por los hechos urgentes. Nuestra voluntad es como una batuta que fuese por detrás de la partitura. Un concierto de desconciertos.

En el trabajo, en la ocupación en nuestros desvelos hay un doble precipicio marginal: Quedarse corto o pasarse, puede ser igualmente peligroso. Ahí es donde hace falta un crono-regulado que nos mantenga en la posición de equilibrio.

Ese trabajo acaparador y egoísta es el principal enemigo de la amistad.

Vuestra amistad es para mí diamante por su dureza y estabilidad, insensible a las inclemencias del tiempo, es cristal de roca por su transparencia y ágata por su diversidad y multicolor. Se hace coral en el fondo del mar, y rubí y amatista en el atardecer. Es cinabrio por su densidad.

Llevar la firmeza del enlace covalente, la polaridad del iónico y la ductibilidad y maleabilidad del enlace que da el brillo a los metales.

Es plata, oro y platino porque son metales nobles y noble es vuestra amistad.

¡Brindo con la copa de la Ciencia por la amistad intemporal y eterna! Y os doy las gracias.

Me cabe el honor, porque así lo ha querido el destino, de sustituir a una figura preclara e insigne en la Ciencia Española: Al profesor don Antonio Rius Miró.

Es ley de las Reales Academias, limitadas en el número de sus asientos, que el nuevo Académico haya de reemplazar a otro fallecido., Yo hubiera sacrificado con gozo el gran placer de estar aquí entre vosotros, a cambio de que no nos hubiese abandonado el llorado Profesor Rius Miró. Su ciencia, potenciada por su bondad, brilla ahora en lo Eterno.

Permitidme una semblanza del ilustre Profesor, en la que recojo palabras acertadas de uno de sus más íntimos colaboradores, el Doctor Colomina.

Don Antonio Rius Miró nació en Reus en 1890. Muy joven, cursó la carrera de Perito Industrial en la Escuela de Villanueva y Geltrú y, tras ella, en las Universidad de Barcelona y Madrid estudió Ciencias Químicas, graduándose en la Universidad Central con la calificación de premio extraordinario. En 1913 ganó la Cátedra de Química General, Análisis Químico y Electroquímica de la Escuela de Peritos Industriales de Béjar, desde donde pasó a la de Santander. En esta logra montar un modernísimo laboratorio en el que, aislado y prácticamente sin medios, realiza su tesis doctoral sobre «Electrofolisis con corriente alterna», que leyó en la Universidad Central en 1917, obteniendo la calificación máxima.

El prestigio logrado con su tesis doctoral, realizada en tan difíciles circunstancias, hace que se le conceda una beca de estudios en Suiza y Alemania. Durante tres años amplía su formación química en la Universidad de Basilea y en la Escuela Técnica superior de Dresde y publica varios trabajos de investigación electroquímica con científicos europeos de fama mundial.

A su regreso a España, se produce una vacante en la Escuela de Peritos Industriales de Zaragoza y, tras nueva oposición, se traslada a esta ciudad en 1922. El joven profesor comienza a recoger los re-

sultados de su gran esfuerzo. El Ministerio de Instrucción Pública, a instancia de la Facultad de Ciencias de Zaragoza, le nombra Profesor Extraordinario de Electroquímica en aquella Universidad. Los industriales aragoneses, que conocen sus profundos y amplios conocimientos, le interesan en sus problemas. Los alumnos, atraídos por sus modernas enseñanzas, buscan el ser admitidos en su laboratorio y, en ocho años, Rius Miró dirige seis tesis doctorales, cifra muy elevada, particularmente en aquellos tiempos de alumnado muy reducido y en que sólo la Universidad Central podía conceder el grado de doctor.

En 1930 se le presenta la oportunidad de trasladarse a la capital de España. Mediante concurso obtiene la cátedra de Química Industrial Orgánica y Análisis Químico de la Escuela de Peritos Industriales de Madrid. Esta circunstancia es aprovechada por Don Juan Abelló Pascual, Químico y Farmacéutico de la Universidad Central que con la experiencia y conocimientos de Rius Miró logra crear una industria químico-farmacéutica nacional. La colaboración de Rius Miró con Abelló, iniciada entonces, duraría cuarenta fructíferos años.

Terminada la guerra española se ofrecen a Rius Miró nuevas y brillantes posibilidades de demostrar su extraordinaria valía. La gran obra docente y científica de Don Antonio Rius está todavía por realizar. En 1940, a los 50 años de edad, ya en plena madurez, obtiene brillantemente por oposición (la cuarta y última de su vida), la Cátedra de Química Técnica de la Universidad de Madrid. Llega a esta cátedra con una gran experiencia teórica y práctica y el éxito es rotundo. En muy pocos años moderniza las enseñanzas, introduce en los planes de estudios universitarios la Ingeniería Química y con la ayuda de otros profesores, singularmente la de don José María Fernández Ladreda, entonces Ministro de Obras Públicas, establece el doctorado en Química Industria en la Universidad de Madrid. En los veinte años en que desempeñó su cátedra universitaria, dirigió 22 tesis doctorales de carácter técnico, formó varios profesores universitarios, publicó numerosos trabajos de investigación y un libro de Ingeniería Técnica.

La cátedra universitaria y la fábrica de Abelló no agotaban la actividad prodigiosa de Rius Miró. Durante más de treinta años prestó servicios muy valiosos al Consejo Superior de Investigaciones Científicas. En este organismo desempeñó entre otros, los cargos de Consejero, miembro de la Comisión Permanente y del Consejo Ejecutivo, presidente del Patronato Alfonso el Sabio y de la División de Cien-

cias, vicepresidente del C.S.I.C., etc. Con ser importantes estos servicios al C.S.I.C., su aportación más trascendente es de carácter científico. Desde 1940 a 1946 Rius Miró fue Jefe de Sección de Física Química del Instituto Alonso Barba del C.S.I.C. El rápido desarrollo de esta Sección aconsejó su independencia como nuevo centro, creado en 1946 con el nombre de Instituto de Química y Física «Rocasolano», del que don Antonio fue fundador y director durante veintiséis años. En estos centros, a pesar de sus muchas ocupaciones, dirigió unas veinticinco tesis doctorales en Electroquímica, especialidad en la que había logrado un merecido prestigio internacional.

El profesor Rius Miró fue un químico eminente, que prestigió a nuestra profesión. Durante los cuarenta y siete años dedicados a la docencia, de grado medio y superior, pasaron por sus clases miles de alumnos, a los que inició en los secretos de la industria química. En las Universidades de Zaragoza y Madrid y en el C.S.I.C. dirigió y publicó cerca de 200 trabajos de investigación. Sus enseñanzas y ejemplo formaron escuela. Entre sus alumnos se encuentran bastantes catedráticos de Universidad y de Instituto, investigadores y directores de centros de investigación, técnicos y directores de industrias químicas. En atención a tan destacados méritos, la Asociación Nacional de Químicos de España le nombró Miembro de Honor.

Don Antonio Rius Miró ha recibido numerosos premios y distinciones en su dilatada y fecunda vida profesional. En su juventud obtuvo el premio del Jubileo de la Universidad de Basilea ( por su trabajo sobre la constitución del agua oxigenada) y a edad avanzada el premio Juan Antonio Suances a la investigación técnica (por la labor de toda su vida profesional). Se le concedieron la gran cruz de Alfonso X el Sabio, la de Caballero de la Orden de don Enrique el Navegante y la medalla de plata de la provincia de Barcelona. Fué Académico de las Reales Academias de Ciencias y Farmacia. Miembro de Honor de la Real Sociedad Española de Física y Química ( de la que había sido Presidente) y de la Societé de Chimie Industrielle francesa. Era miembro de varias sociedades químicas y electroquímicas extranjeras.

Esta sucinta reseña sobre don Antonio resultaría incompleta si no hiciéramos una breve alusión a otros aspectos más íntimos de su per-

sonalidad. Rius Miró fue un sabio, en el sentido literal y auténtico de la palabra, y un hombre eminentemente bueno. Su conocida y acentuada sordera, paliada con artilugios electrónicos, y sus múltiples ocupaciones, que cumplía puntualmente, explican claramente que no le interesaran las tertulias ni los espectáculos públicos. Sus polos de atracción `particulares eran la familia, a la que idolatraba, y a la fotografía, con la que consiguió verdaderas obras de arte. Su única válvula de escape conocida era la inseparable pipa, a la que se habituó en sus tiempos de estudiante en Suiza, que no abandonó hasta que Dios le llamó a su seno.

El día 2 de junio, a los ochenta y tres años de edad, falleció en Madrid. En su dilatada y fecunda vida profesional realizó una labor de gran transcendencia en tres áreas principales: la docencia superior, la industria química y la investigación científica.

Las Ciencias Naturales se dividen, de acuerdo con la cantidad de materia que integra el ser o cuerpo de estudio, en: Astronomía, que se refiere al Universo en general; Geología, que se ocupa del conocimiento de la Tierra y comprende con un fin más especializado, la Mineralogía y Cristalografía, Química y Física, y, por último, Física Atómica y Nuclear, dedicada al estudio del átomo y de sus elementos constitutivos. Sin entrar en los problemas de una clasificación de las Ciencias en su totalidad.

El hombre, desde su posición estratégica entre el átomo y la estrella, va profundizando en estos mundos tan diferentes en escala, pero dotados de una relación tan estrecha que la información objetiva en cada uno de ellos ha supuesto notable progreso en el conocimiento del otro.

Ha llegado a descubrir, incluso, que conceptos tan distintos como energía y materia no son sino diversos aspectos de la misma cosa, transformables mutuamente según la famosa ecuación de Einstein.

Atendiendo a la masa de los seres o cuerpos espacio-temporales, la materia se puede clasificar, siguiendo un orden decreciente, en: Universo, Sistema Galáctico, Sistema Solar, Tierra y elementos atómicos.

El estudio de las estrellas y de las nebulosas espirales que constituyen el Universo se basa en el análisis espectral de la luz que emiten, reconociéndose de este modo la presencia de H, He, Ca, y otros elementos e incluso hidrocarburos. Se llegan a conocer por este proce-

dimiento las temperaturas efectivas de ciertos tipos de estrellas, y, de acuerdo con el principio de Doppler, se ha establecido la teoría de la expansión del Universo.

La radiación cósmica supone otra fuente de información importante, sobre todo si tenemos presente que la mayor parte de las regiones del espacio contienen más de ese tipo de radiación que de luz visible o de calor.

Más allá de nuestra galaxia existen otras a enorme distancia, visibles en forma de nebulosas espirales y distantes en algunos casos unos 500 millones de años-luz.

El pensamiento humano, siguiendo por el camino de la investigación, ha abarcado desde estas dimensiones gigantes del Universo hasta las ultramicroscópicas de las partículas constitutivas de la materia.

Sin embargo, tampoco en esta escala atómica se ha podido llegar al límite del conocimiento, y a la complejidad del átomo ha seguido la complejidad y multiplicidad.

Sin embargo, tampoco en esta escala atómica se ha podido llegar al límite del conocimiento, y a la complejidad del átomo ha seguido la complejidad y multiplicidad de las partículas constitutivas. A pesar de cuanto se ha profesado en esta cuestión, se está aún lejos de conocer cual es la naturaleza exacta de las fuerzas y de la estructura nuclear.

El descubrimiento de las antipartículas y antimateria significa un paso hacia la conversión de materia en energía por medio de una reacción de aniquilación.

En esta situación intermedia entre la Física Nuclear y la Astronomía, la Geología se dedica al estudio de la Tierra en sus diversos aspectos, entre los que ocupa un destacado plano el mineralógico y cristalográfico.

La Cristalografía y Mineralogía pertenecen, por su objeto, al campo de las Ciencias Naturales, pero al propio tiempo están estrechamente enlazadas a la Física y Química por sus métodos experimentales, y encuentran en la Geometría y la Matemática la razón y expresión de sus principios y leyes fundamentales.

Estimamos que la Naturaleza, múltiple en sus formas, posee una profunda unidad que puede enmascararse por la diversidad de mecanismos que entran en juego, e incluso, por el grado de complejidad alcanzada. El evolucionismo de los seres vivos establece un modo de tránsito y en definitiva descubre la unidad creadora.

La diversidad de individuos dentro de una especie biológica radica en el modo de relacionarse de un conjunto de piezas fundamentales: los genes. De igual modo la enorme variedad de compuestos inorgánicos y orgánicos resulta de los diversos modos de combinación de los 103 elementos conocidos. Y aún éstos encontramos que las diferencias radican en el número de protones integrantes de sus núcleos.

La modificación en el número de protones de un elemento, bien sea de un modo artificial, mediante bombardeo neutrónico, por ejemplo, o de un modo natural y espontáneo mediante emisión radioactiva ( $\alpha$  o  $\beta$ ) hace que se originen otros elementos distintos. Las familias radioactivas naturales son buena prueba del evolucionismo en el reino mineral. Así, en el caso de la pechblenda se producen sucesivamente, a partir del U 238, 17 isótopos radioactivos del Th, Pa, Ra, Rn, Po, At, Bi, Tl y Pb. El último peldaño corresponde al Pb<sup>206</sup>, que es estable.

La indiscutible influencia del medio sobre los seres vivos, que llega a condensarse en «Yo soy yo y mis circunstancias», tiene también una réplica en el reino mineral. El medio, a través de sus condiciones termodinámicas, hace que el mineral se modifique, experimentando desde un cambio morfológico hasta otro más profundo, estructural, que le permite una mejor adaptación a las nuevas condiciones.

Otras veces se motiva una reacción con el medio (oxidaciones, hidrataciones, hidrólisis, etc.), produciéndose nuevos minerales que en ocasiones constituyen una serie isomórfica, continua o discontinua.

La evolución del mineral en la Naturaleza es un fenómeno incontrovertible.

La periodicidad es la característica más destacada de la materia cristalina. Las partículas unitarias ocupan posiciones definidas y se pueden relacionar unas con otras mediante determinados valores del período de translación.

De este modo una repetición matemática de las unidades atómicas constitutivas de la matriz crea una red cristalina tridimensional dotada de forma y simetría que son responsables, junto con las fuerzas de enlace entre partículas unitarias, de toda una gama espec-

tacular de propiedades físicas y químicas. La repetición periódica de los grupos atómicas en la red tridimensional conduce a una simetría geométrica de la estructura.

La estructura cristalina carece de centro: no existe un punto privilegiado alrededor del cual y como con respeto se sitúe el resto de la materia cristalina.

Hay por el contrario un motivo que se repite, idéntico en cualquier dirección o zona espacial. Una periodicidad, un orden, una voz de mando escondida en la esencia íntima de las unidades constitutivas de la materia que obedecen una ley invisible. Raro sistema de gobierno colegiado que sigue manteniendo su integridad aunque se fraccione el conjunto, a menos que se llegue a la individualización atómica.

Se puede alegar que este tipo de gobierno existe en los otros planos de la creación, correspondientes a seres más elevados pero también es posible que esos seres aún no hayan alcanzado la perfección individual y colectiva.

No podemos considerar el centro como símbolo ineludible de categoría ontológica, pues si bien aparece al pasar del mineral a la estrella de mar, no lo encontramos en otros animales ni en el superior de la creación: el hombre.

El centro puede definir un modo de asociación, pero no una categoría del ser.

Los elementos fundamentales de la simetría microscópica dan lugar a treinta y seis grupos puntuales, a cada uno de los cuales pertenece una clase cristalina.

La consideración de que la celdillas pueden poseer mayor número de centros que los correspondientes a los vértices fue realizada por Bravais. Resultaron de este modo catorce tipos de redes. Estas catorce redes de Bravais se pueden suponer engendradas a partir de las siete primitivas mediante aplicación de deslizamientos sencillos. La incorporación de traslaciones, ejes helicoidales y planos de deslizamiento aumenta considerablemente las posibilidades de combianación, hasta un total de doscientos treinta grupos espaciales. Estas nuevas operaciones de simetría originan ciertas clases de espaciados interplanares, que provocan extinciones sistemáticas en los diagramas de difracción de rayos X y sirven para la identificación del grupo espacial, ya que los rayos X son extremadamente sensibles a los deslizamientos reticulares. Resulta por este motivo más fácil y segura para el cristalógrafo

la determinación del grupo espacial que la del puntual, que se transforma por esta razón en una consecuencia secundaria.

El sistema cristalino queda caracterizado por la naturaleza, proporción, distribución y relaciones energéticas de los átomos que lo integran, agrupados según un orden determinado, consecuencia de las fuerzas de enlace existentes entre ellos y que supone, en definitiva, una ordenación estructural.

La estabilidad del sistema cristalino y su capacidad reactiva obedece a la teoría de enlace y a los principios de la Cristalquímica. Las características atómicas y el mecanismo de unión de los átomos han prestado un fondo común a muchas reacciones y propiedades aparentemente muy diversas, lográndose así un conocimiento superior y más preciso.

Antes del descubrimiento de los rayos X la atención de los cristalógrafos y químicos se dirigió durante muchos años a relacionar la forma cristalina y la composición química. Todo cuanto se consiguió fue conocer la transmisión que experimentaban las propiedades cristalinas en ciertos grupos de compuestos de gran analogía química; por ejemplo, las investigaciones clásicas de A. E. H. Tutton sobre los sulfatos y seleniatos isomorfos de metales alcalinos y alcalino-térreos, que le permitieron establecer la relación entre la variación regular de la razón axial y las propiedades físicas de estas series de compuestos con el peso atómico del catión.

La importancia de la forma y el hábito cristalino en la conducta química se debe al descubrimiento del isomorfismo por Mitscherlich, en 1819, marcándose así una línea de investigación en la que cabe destacar el descubrimiento del enantiomorfismo por Pasteur, la relación entre la tendencia a formar cristales mixtos y la analogía del volumen molecular de los constituyentes, manifestada por Koop en 1840, la influencia que en la forma cristalina de una serie de compuestos orgánicos ejercen ciertos sustituyentes y una infinidad de importantes observaciones, relacionando las propiedades físicas y morfológicas con la composición química. Todo ello magistralmente recopilado y tabulado por Groth en su obra *Chemische Krystallographie*.

La falta de apoyo que la simetría externa puede prestar a una serie de hechos químicos y físicos encontró la solución al conocerse directamente la simetría interna después del descubrimiento de los rayos X. La exacta medida de las constantes reticulares y de las distancias interatómicas e interiónicas en la estructura ha prestado una indudable base cuantitativa para el estudio sistemático de las propiedades físicas y químicas en relación con el tipo de estructura y enlace entre partículas constitutivas.

A partir de 1912, la investigación de los cristales se realizó sobre una base atómica y las treinta y dos clases de simetría cristalina fueron ampliadas a doscientos treinta grupos espaciales. El reino cristalino quedó así notablemente ensanchado.

Algunos ensayos previos sirvieron de base a la hipótesis atómico molecular, que encontró más tarde confirmación macroscópica de la existencia de tales partículas, con experiencias tan brillantes como la determinación del número de Avogrado por métodos independientes y coincidentes. Estos conceptos de átomo y molécula sirvieron de cimiento a la Cristalquímica y Química, respectivamente.

Se formularon hipótesis para explicar el mecanismo según el cual los átomos se unen para formar la molécula y se desarrollaron los métodos teóricos que constituyen la teoría de enlace. Así, el enlace apolar, introducido por Heitler y London, sirvió para edificar los conceptos de valencia, de spin y de órbita. La teoría de la hibridación de funciones propias, de Slater y Pauling, considera la distribución espacial de la valencia y como resultante la forma de las moléculas, explicando también el índice de coordinación del átomo central en los complejos de penetración de Werner.

La existencia de la molécula fue demostrada por métodos físicos en los gases, líquidos y disoluciones, pero no así en el estado sólido, de tal modo que en los cristales iónicos la molécula falta por completo y la unidad constitutiva son los iones dispuestos en los nudos de la celdilla elemental; la fórmula química deja de tener el valor que le corresponde en los compuestos moleculares, sobre todo teniendo en cuenta la posibilidad de sustituciones isomórficas que quitan constancia a la composición.

Al adentrarnos, por tanto, en el estudio del estado sólido, es preciso prescindir del concepto de molécula. Esta idea queda corroborada marcadamente en las aleaciones, puesto que en ellas la molécula y las

leyes de la combinación faltan por completo y existen, en cambio, fases intermetálicas con variación continua de composición. La estabilidad del cristal metálico no depende de la valencia química de sus constituyentes, sino de que los niveles energéticos de sus zonas de Brillouin sean suficientes para contener los electrones correspondientes a una determinada composición.

La falta de estequiometría en estado sólido es aún mayor si se consideran los defectos reticulares del cristal real.

Se llega, por tanto, a la consecuencia de que la molécula y el concepto de especie química vinculado a ella son una excepción en vez de una regla.

La trascendencia de estas ideas es aún mayor dada la importancia de las reacciones en estado sólido, que son el centro de ciencias como la Metalografía, Fotografía, Geoquímica, etc.

Incluso cuando se trata de disoluciones, como son las iónicas, tampoco es posible mantener el concepto de moléculas, afirmando Qlemm que la molécula es una abstracción que sólo tiene sentido en los gases perfectos, ya que aún cuando exista en los líquidos está sometida a una ordenación, símbolo de que la unión entre los átomos no está limitada a los que forma la molécula. Se originan estructuras quasicristalinas que se pueden enjuiciar con criterio cristalquímico.

La Mecánica cuántica llega a la conclusión de que los distintos tipos de enlace y, por tanto, las distintas estructuras son manifestaciones diversas de los mismos principios fundamentales, dependientes de causas estrechamente ligadas a la esencia de la naturaleza de los átomos. Los tránsitos continuos de enlace son una prueba significativa en favor de esa conclusión cuántica.

La estructura de un cristal es tal que la energía libre del sistema tiene un valor mínimo en las condiciones de presión y temperatura bajo las que tiene lugar la cristalización.

Los factores que determinan los detalles estructurales son:

- 1) La naturaleza de los enlaces entre las unidades constitutivas.
- 2) Las consideraciones geométricas, relacionadas con los tamaños efectivos y la forma (especialmente en el caso de moléculas o iones poliatómicos).

## FONONES

El estudio de las vibraciones cristalinas tiene un interés propio por múltiples razones. La dinámica de la malla cristalina constituye la base de la teoría de sus propiedades térmicas (dilatación térmica, calor específico).

Los métodos empleados en este estudio son análogos a los de otros fenómenos ondulatorios: así, hablamos de ondas elásticas y ondas térmicas. Esto permite ver las analogías y diferencias entre un sólido continuo ( punto de vista macroscópico) y una red de átomos (punto de vista microscópico). Estudios aparentemente tan dispares como la propagación de rayos X y los modos posible de vibración del cristal admiten un tratamiento formal análogo y presentan su analogía con el estudio del movimiento del electrón en un campo periódico o la interacción de la luz con un cristal sólido, por citar algunos ejemplo.

Esta visión unitaria de las ondas elásticas y el movimiento de un electrón, es muy instructiva para el entendimiento de las propiedades físicas de un cristal.

Las ondas térmicas son capaces de almacenar energía. Una consecuencia es el hecho de que el cristal tenga un calor específico. Pero estas ondas son también capaces de transportar energía, por ejemplo si existe un gradiente térmico en el cristal. De aquí arranca el estudio de la conductividad térmica cristalina.

Bajo el punto de vista de la teoría de metales y semiconductores, el aspecto más interesante de las vibraciones térmicas es el de su interacción con los electrones. Esta interacción representa un obstáculo al transporte de carga y su estudio es parte obligada del cálculo de resistencia eléctrica de un conductor.

A través de un cuerpo sólido puede propagarse cualquier influencia: rápidos proyectiles como son los neutrones energéticos, ondas electromagnéticas, fenómenos de transporte en que el calor, la electricidad y la materia misma son trasportados a través de la estructura baja la influencia de un gradiente de temperatura, de potencial eléctrico o de una concentración atómica.

La teoría electrónica de la electricidad no puede explicar la elevada conductividad de metales como el Cu y Ag. Los electrones deben penetrar

a través de las filas compactamente empaquetadas de átomos como si apenas supusiesen un obstáculo.

De igual modo el transporte de calor no se interpreta fácilmente pensando en las vibraciones individuales atómicas alrededor de sus posiciones reticulares, empujando ocasionalmente a sus vecinos y comunicándoles actividad gracias a su exceso de energía. El mecanismo es correcto en principio, pero tiene fallos cuantitativos (conductividad del diamante).

La difusión atómica no podría explicar las «reacciones rápidas en sólidos», ya que esa difusión supone gran lentitud (por ej., envejecimiento de metales), y es preciso para comprender los efectos que tienen lugar en una millonésima de segundo, reemplazar el modelo de partícula individual por un modelo colectivo. En la teoría de los calores específicos el modelo de Einstein ha dado paso al modelo de Debye en que la energía térmica del sólido se distribuye entre los modos normales de vibración del cristal como un conjunto.

Cada modo normal se presenta convencionalmente por una onda estacionaria y se puede descomponer en ondas que se propagan en direcciones opuestas. Estas ondas si están polarizadas longitudinalmente se llaman «ondas sonoras».

Por analogía con los fotones del campo electromagnético los cuantos del campo vibracional de la red se denominan «fonones». Bajo esta imagen la red se reemplaza por un volumen vacío con excepción del «gas de fonones» cuya conducta se puede describir mejor por la simplificación matemática utilizada en la teoría de la radiación del cuerpo negro.

Estas ondas reticulares pueden transportar grandes cantidades de energía con velocidades del orden de la velocidad del sonido. Sin embargo hay que encontrar un mecanismo para reducir el transporte calórico al valor correcto. La idea de un gas sugiere que las colisiones entre las partículas contribuyan a la resistencia. Junto a las interacciones fonón-fonón hay otras fuentes de resistencia en las imperfecciones de la red.

La conducción eléctrica procede de un modo análogo. Se puede construir un modelo colectivo para los electrones con la ayuda de la Mecánica Ondulatoria: Un electrón no se representa como una partícula aislada que intenta atravesar la red de átomos, sino que se considera como ondas que constituyendo paquetes de ondas pueden pasar a

través de los intersticios del cristal casi como si los iones no existiesen. De nuevo encontramos cierta dificultad para explicar alguna resistencia hasta que pensamos en las interacciones entre las ondas electrónicas y las vibraciones térmicas que perturban la regularidad de la red (también las impurezas).

El concepto de fonón, es por tanto, el resultado de aplicar la Mecánica cuántica a las vibraciones de la red cristalina. Los cuantos en este caso se conocen como los fonones de frecuencia  $\omega$ . El concepto de fonón es de gran utilidad para discutir las interacciones de las vibraciones de la red cristalina con los electrones en la teoría de la conductividad eléctrica. Un fonón como un fotón tiene un aspecto corpuscular que se puede asociar con cierta energía  $h\nu_q = h\omega_q$  así como un momento  $p = h\nu_q / Cs$ , donde  $Cs$  es la velocidad de propagación de la vibración. Entonces la colisión entre un fonón y un electrón se puede considerar como la colisión entre dos partículas para las que se cumplen las leyes de conservación de la energía y del momento..

Ya hemos indicado que el estudio de las vibraciones atómicas de un cristal tiene interés para justificar diversas propiedades del mismo.

Según Frölich (1950) la superconductividad se debe a la interacción de los electrones con las ondas reticulares. La interacción de un electrón con las vibraciones reticulares da lugar a la posibilidad de creación de un fonón con el cambio correspondiente en el estado de electrón. Si se conserva la energía en esta transición resultará una justificación importante para la resistencia de un metal ideal.

### *Interacción fonón-fonón*

Los procesos de interacción fonón-fonón juegan un importante papel en las propiedades de transporte. Desgraciadamente el conocimiento de la magnitud de este proceso es escaso y sólo se puede obtener a partir de los fenómenos macroscópicos, tales como la expansión térmica.

Existen reglas de selección y condiciones geométricas que limitan considerablemente la posibilidad de desviación de un fotón a otro. Hay que considerar que en cualquier proceso de transición que transcurre en un tiempo suficiente se debe conservar la energía con lo que se

prohíbe la creación simultánea o la aniquilación de fonones. Los únicos procesos reales son aquellos en que dos fonones se combinan para dar un tercero y viceversa

### *Interacción electrón-fonón*

El fonón perturba la red moviendo algunos de los átomos fuera de las posiciones que debían ocupar de acuerdo con la estructura del cristal. Un electrón está afectado por el cambio de posición y puede desviarse de su curso normal.

El proceso es muy parecido al de interacción de fonones. Una vibración longitudinal, por ejemplo, comprime o expande la red en varios puntos, en los que cambia el potencial electrostático que actúa sobre un electrón y hay posibilidad de desviación, debiéndose cumplir las mismas reglas que rigen para la conservación del vector ondulatorio en la interacción fonón-fonón: El electrón sólo se puede desviar si se emite o absorbe un fonón y el vector ondulatorio total no cambia.

## CRISTALOFÍSICA

La física del estado sólido, juntamente con la física nuclear, son las ramas de la Física en las que se ha producido un mayor progreso en el siglo actual. Puesto que la casi totalidad de la materia sólida es cristalina, bien sea constituida por cristales sencillos o agregados policristalino, se comprende que el estudio de los cristales es el fundamento de la física del estado sólido.

Al intentar hacer una somera historia del orden en que se han ido estudiando las propiedades físicas de los cristales, se desprende de una manera natural, que las características ópticas, tan enlazadas a la belleza, colorido y valor de las piedras preciosas fuesen consideradas y empezadas a estudiar profundamente desde la primera época de la Cristalografía. Se estudia a continuación la simetría del cristal y se relaciona matemáticamente con las constantes físicas. La morfología externa, que llamó también poderosamente la atención de los primeros investigadores, sirvió algo más adelante para vincular a ella la simetría de las propiedades cristalinas.

El descubrimiento de la difracción de los rayos X por la malla cristalina significó un extraordinario progreso en el estudio de la Cristalografía, basado en un conocimiento detallado de la estructura cristalina.

El objetivo posterior de la investigación fueron las propiedades de los cristales metálicos orientadas hacia una mayor y mejor aplicación industrial. En los últimos veinte años se observa, sin embargo, gran interés por un nuevo tema: la obtención de grandes cristales únicos que, dada la escasez de los naturales, ha redundado poderosamente en beneficio de la telecomunicación, instrumentos ópticos (espectrografía ultravioleta e infraroja) y otras varias aplicaciones, entre las que no podemos dejar de destacar la piezo-electricidad, vital para numerosos instrumentos de aplicación pacífica y bélica, así como otros capaces de producir centelleo bajo la acción de las partículas nucleares, por cuya razón se utilizan en aparatos contadores de estas radiaciones.

La cinética del crecimiento de cristales es un tema que ha adquirido gran importancia y actualidad.

El estudio del fenómeno de crecimiento de cristales ha estado olvidado en el pasado. Como resumen de los primeros experimentos y teorías deducidos de ellos se tenía la impresión de que los cristales crecían caprichosamente y que el estudio del crecimiento cristalino no era un tema científico.

Aunque hoy no se conoce todavía de una manera exacta y completa la cinética del proceso de crecimiento de cristales, se ha avanzado bastante sin embargo y se ha superado la fase en la que se afirmaba que era imposible obtener ninguna conclusión cierta a partir de la masa de información reunida acerca del crecimiento y disolución de cristales.

Los rayos X revelan la estructura interna pero no daban información acerca de la disposición atómica en la superficie, es decir acerca de las capas de átomos más externas donde la deformación debida a la tensión superficial produce alguna variación en el espaciado de los planos atómicos. Son precisamente estos planos superficiales los que juegan un papel muy importante en el crecimiento de cristales, ya que actúan como colectores del nuevo material que se incorpora a la red.

La técnica de difracción de electrones ha facilitado mucha información. Otras técnicas como el microscopio electrónico, el microscopio

pio de contraste de fase y la interferometría de haz múltiple han permitido explorar la superficie de los cristales hasta llegar casi a dimensiones moleculares.

El conocimiento de la estructura superficial ha facilitado una valiosa información sobre la forma de crecimiento de los cristales. El desarrollo en el campo del crecimiento cristalino se ha realizado principalmente en la postguerra.

Diversas teorías han tratado de justificar el crecimiento cristalino: Curie calcula la superficie y la forma final de un cristal, en equilibrio con la solución o con vapor, basándose en la condición de que la energía libre sea mínima. Bravais en 1886 introdujo la idea de la densidad reticular relacionando la velocidad de crecimiento de las diferentes caras de un cristal con la densidad de puntos reticulares. Burton, Cabrera y Frank establecen su teoría sobre la base de que existen superficies escalonadas, cuyos peldaños juegan un papel importante en la incorporación de nuevas moléculas que tiende a completar una nueva capa. Todos los escalones presentes inicialmente sobre la superficie cristalina se van desplazando hacia el borde del cristal hasta que llegan a desaparecer. Para que continúe el crecimiento es necesario que se formen nuevos escalones y Frenkel sugirió la idea de que se pueden crear por fluctuaciones termodinámicas. Sin embargo Burton, Cabrera y Frank (1949-51) demuestran que los escalones no se crean por fluctuaciones termodinámicas, sobre caras de bajos índices, a menos que la temperatura supere cierto valor crítico que para las superficies más empaquetadas es del orden del punto de fusión o más alta aún, lo que está en contra de los hechos experimentales.

El factor que limita, según esto, la velocidad de crecimiento no es la velocidad del avance del peldaño sino la dificultad de iniciarse nuevas capas, es decir un proceso de nucleación. Así, pues, antes de que pueda crearse una nueva capa se tiene que formar un núcleo bidimensional o una fila monocapa de unos 100 diámetros moleculares sobre cuyas aristas pueda continuar el crecimiento.

Hay un radio crítico por encima del cual el núcleo crece y por bajo no, ya que la presión de vapor es inversamente proporcional a su radio de curvatura y si el núcleo es demasiado pequeño se evapora.

El análisis riguroso realizado por Burton, Cabrera y Frank demuestra que el núcleo no es circular y que la energía libre por unidad

de longitud de la arista varia con la dirección cristalográfica. La nucleación es una función extraordinariamente sensible a la supersaturación  $v$  es completamente despreciable para valores inferiores al 25-50 por 100.

Esto nos conduce a la conclusión de que el crecimiento de cristales a bajas sobresaturaciones puede ser explicado sólo si se considera que los cristales reales no son perfectos y que existen dislocaciones responsables del crecimiento.

Las dislocaciones son consecuencia de la plasticidad que ocurre por deslizamiento de planos atómicos de gran empaquetamiento.

Las dislocaciones que intervienen en el crecimiento cristalino son de tipo helicoidal y fueron introducidas por Buerger en 1939. Debido a la forma helicoidal del escalón se perpetúa por sí mismo y no se requiere la nucleación bidimensional previa. El escalón avanza mediante rotación alrededor del punto de dislocación, originando una espiral de crecimiento.

Berma en 1953, usando microscopio de contraste de fase, ha obtenido microfotografías de crecimiento en espiral (fig. 1).

Arrese (Departamento de Geología, 1964) encuentra en cristales muy puros de CSi un defecto que atraviesa la lámina cristalina sirviendo de origen a un par de espirales que se desarrollan simultáneamente, una sobre cada cara. Es la primera vez que se describe este fenómeno (fig. 2).

La disposición espiral corresponde también a la estructura de los cromosomas y nebulosas. Parece ser por tanto que esta disposición representa una forma genérica del crecimiento de los seres.

La malla cristalina constituye una entidad dinámica en equilibrio con las condiciones del medio, capaz de reaccionar ante cualquier modificación de las condiciones externas, oponiéndose a la causa perturbadora, según el principio de acción y reacción. Las variaciones de presión y temperatura afectan a la vibración de las partículas constitutivas de la red cristalina y modifican la energía libre, clave de la estabilidad y existencia de una determinada estructura.

El polimorfismo representa la modificación en la ordenación de las piezas estructurales del edificio cristalino para adaptarse a las nuevas condiciones termodinámicas.

Este cambio lleva consigo una modificación en las propiedades

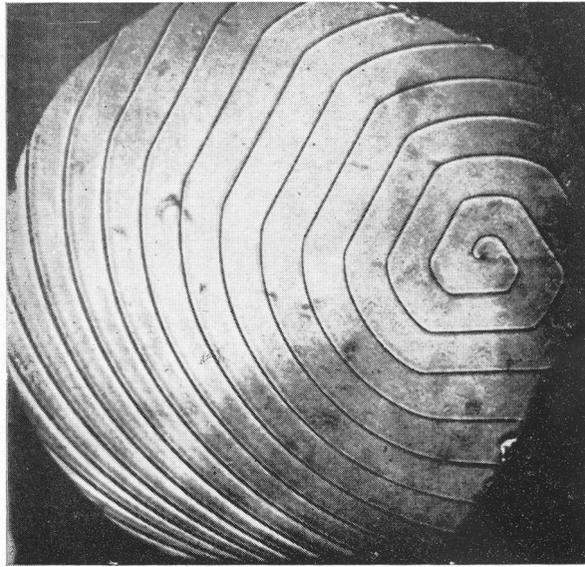


Fig. 1.-Crecimiento espiral de un cristal de CSI.



Fig. 2.-Par de espirales desarrolladas simultáneamente en CSI.

físicas del cristal que representan la reacción ante la evolución del medio.

El cristal es un sistema con un latido, una palpitación, y la relación de estabilidad entre una serie de formas de la misma sustancia cristalina viene regida por sus energías libres  $E = U - TS$ . Aquella forma que posee la menor energía libre en las condiciones ambientales es la estable, en tanto que las otras tienden a transformarse en ella, si bien en ocasiones la cinética de la transformación es muy lenta y resultan formas metaestables dotadas de mayor reactividad que la forma estable.

La velocidad de una transformación polimórfica depende del número de átomos existentes dotados de una energía superior a la desactivación. El cambio de energía durante la transformación corresponde a una modificación en el enlace de los átomos en la estructura, pasando a veces a través de estados intermedios que pueden constituir una barrera opuesta a la transformación.

La clasificación estructural de las transformaciones está basada en el cambio producido en el esquema de coordinación y puede afectar a la esfera primaria, a la secundaria, e incluso modificar el tipo de enlace.

### *Sensibilidad de la malla cristalina*

Como consecuencia de la repetición periódica de la red cristalina surgen ciertas propiedades características como son la homogeneidad, anisotropía y simetría.

Podemos considerar la anisotropía como una manifestación más de la sensibilidad del cristal frente al medio o frente a las variaciones que en él produzcan. La respuesta es en muchos casos diferente según las direcciones cristalográficas, de tal modo que no se puede representar mediante un sólo número ( a diferencia de las propiedades escalares) y es preciso recurrir a la representación vectorial que exige el conocimiento de tres componentes a lo largo de tres ejes de referencia.

En ocasiones es necesario introducir una extensión de la idea de vector: el tensor. La cristalfísica utiliza muchos tensores de segundo grado par presentar propiedades que relacionan dos vectores.

Otras propiedades cristalinas se representan por tensores de mayor grado, así la piroelectricidad requiere un tensor de tercer grado y la elasticidad uno de cuarto que consta de 81 componentes, reducibles a 36 independientes.

Las simetría del cristal está relacionada con la simetría de sus propiedades físicas. La clave de esta cuestión es el principio de Neuman, postulado fundamentalmente de la cristal-física.

Cada propiedad física posee cierta simetría y las simetrías particulares de todas y cada una de las propiedades que posee un cristal deben ser congruentes entre sí, siendo la de menor simetría la que define la simetría propia del cristal. Los elementos de simetría de las causas deben hallarse en los efectos, por lo que si ciertos efectos presentan simetrías éstas deben encontrarse en las causas. El cristal es de por sí simétrico y por ello el efecto producido en él puede ser a veces más simétrico que las causas que lo han producido.

Las propiedades de un cristal son la expresión del comportamiento de un mismo ser frente a los agentes externos, lo que significa una estrecha relación entre todas y cada una de esas propiedades.

Es posible incluso llegar a un tratamiento unificado de las propiedades basándonos en el hecho de que pueden ser descritas por referencia a estados de equilibrio, es decir que las propiedades pueden ser medidas con el cristal en equilibrio con el medio, de tal modo que ni el estado del cristal ni el del medio cambian con el tiempo.

Estas propiedades se refieren a cambios que son reversibles termodinámicamente. Por esta razón no podemos incluir en este tratamiento las llamadas propiedades transporte.

Según el principio de acción y reacción las propiedades del cristal son la respuesta ante determinadas condiciones del medio, incluyendo cualquier variación de esas condiciones. Así las propiedades térmica, eléctricas, mecánicas de un cristal suponen el efecto producido por la temperatura, el campo eléctrico y la tensión mecánica considerados como fuerzas aplicadas al cristal.

### Relación entre las propiedades térmicas , eléctricas y mecánicas

Las relaciones entre las propiedades vienen representadas en el siguiente diagrama de contorno triangular (fig.3): en los tres vértices externo están representadas la Temperatura T; el campo eléctrico  $E_i$ ; en los tres vértices interiores aparece la entropía por unidad de volumen S, el desplazamiento eléctrica  $D_i$  y la deformación  $\varepsilon_{ij}$ , que son el resultado directo de las fuerzas representadas por los vértices externos. Las líneas que unen los pares de vértices correspondientes representan los tres efectos principales (fig.3).

1. En un cambio reversible, referido a la unidad de volumen, un aumento de temperatura produce un cambio de entropía que viene dado por la expresión:

$$dS = \left( \frac{C}{T} \right) dT$$

donde C es un escalar que representa la capacidad calorífica por unidad de volumen, y T= temperatura absoluta.

2. Una variación en el campo eléctrico  $dE_i$  produce un cambio de desplazamiento eléctrico  $dD_i$ , de acuerdo con la ecuación:

$$dD_i = K_{ij}dE_j$$

donde  $K_{ij}$  es el tensor de segundo grado, permitividad.

3. Una variación de tensión de  $_{kl}$  (stress) produce un cambio de deformación (strain)  $d_{ij}$ , según la ecuación:

$$d_{ij} = S_{ijkl}d_{kl}$$

donde  $S_{ijkl}$  es el tensor que representa la elasticidad.

El diagrama también nos informa acerca de los efectos acoplados que vienen representados por las líneas que unen pares de puntos no situados en vértices correspondientes. Consideremos, por ejemplo, la parte inferior del diagrama: las líneas diagonales representan la expansión térmica, es decir la deformación producida por un cambio de temperatura, y el llamado efecto piezocalórico que es la entropía

producida por una tensión; las líneas horizontales representan la entropía producida por una deformación: calor de deformación, y la presión térmica producida por cambio de  $t^o$  manteniendo la forma constante. Estos cuatro efectos acoplados conectan escaleras con tensores de segundo grado y son, por consiguiente, tensores de segundo grado. De acuerdo con esto, la expansión térmica se presenta por la relación:

$$d \varepsilon_{ij} = \gamma_{ij} d T$$

Los efectos acoplados a la izquierda del diagrama están relacionados con la piezoelectricidad: el efecto piezoeléctrico directo viene dado en forma diferencial por:

$$d P_i = d_{ijk} d \sigma_{jk}$$

donde  $d_{ijk}$  es un tensor de tercer grado y representa los módulos piezoeléctricos; si suponemos que el campo eléctrico en el cristal es constante,  $d P_i = d D_i$ , en consecuencia:

$$d D_i = d_{ijk} d \sigma_{jk}$$

El efecto piezoeléctrico directo y el inverso representan dos de las cuatro conexiones posibles entre el campo eléctrico, el desplazamiento eléctrico, la tensión y la deformación en cristales piezoeléctricos. Estos efectos acoplados relacionan un tensor de primer grado y uno de segundo y, en consecuencia, vienen representados por tensores de tercer grado.

Los efectos acoplados en la derecha del diagrama se refieren a la piroelectricidad y conectan un vector (campo eléctrico o desplazamiento) con un escalar (temperatura o entropía); la ecuación que corresponde al efecto piroeléctrico es:

$$d P_i = \rho_i d T$$

y si el campo eléctrico permanece constante podemos escribir también:

$$d D_i = \rho_i d T$$



$p_i$  representa los tres coeficientes piroeléctricos y es un tensor primer grado.

La otra diagonal de la derecha del diagrama es el efecto electrocalórico que representa la entropía producida por un campo eléctrico.

Las restantes conexiones muestran que la entropía está originada por un desplazamiento eléctrico, calor de polirarización, y que existe una conexión entre la temperatura y el campo eléctrico análoga a la presión térmica.

Todas estas propiedades cristalinas están relacionadas entre sí y se hace preciso establecer con claridad las condiciones en que una determinada propiedad ha sido medida; sólo así los resultados obtenidos tendrán valor comparativo; por ejemplo, se obtienen valores experimentales diferentes en condiciones isotérmicas y en condiciones adiabáticas; los fenómenos de piroelectricidad primaria y secundaria facilitan un ejemplo de fuerte interacción entre diferentes propiedades cristalinas; los fenómenos de piroelectricidad primaria y secundaria facilitan un ejemplo de fuerte interacción entre diferentes propiedades cristalinas; cuando la temperatura cambia se produce un desplazamiento eléctrico mediante el efecto piezoeléctrico, siguiendo en el esquema el camino directo  $T \rightarrow D$ ; sin embargo, son posibles otros caminos, por ejemplo  $T \rightarrow E \rightarrow D$ , que produciría un desplazamiento por combinación de la expansión térmica y el efecto piezo-eléctrico. El que este segundo camino sea utilizado o no depende de que el cristal pueda o no cambiar su forma.

A partir de estos ejemplos se deduce con claridad de las propiedades térmica, eléctricas y mecánicas de un cristal deben ser consideradas en conjunto. Para comprender sus interacciones es preciso estudiar la termodinámica de los procesos que tienen lugar, con lo que se llega además a una precisa formulación de las propiedades y se obtienen relaciones nuevas entre los coeficientes que definen esas propiedades.

La periodicidad actual de los cristales reales está lejos de los modelos tóricos presupuestos por la hipótesis reticular. El dinamismo del medio cristalino, como consecuencia de la agitación térmica, está en franco contraste con el estatismo que sirve de soporte a dicha hipótesis. La periodicidad de un cristal no queda rigurosamente definida puesto que está asociada con el tiempo medio y no con una estructura instantánea. Otros factores, como son el grado y la naturaleza de la interacción entre las partículas unitarias «átomos, iones

o moléculas», niveles de energía electrónica, etc., aumentan considerablemente la complejidad del sistema cristalino y dificultan la interpretación de sus propiedades en muchos casos afectando especialmente a los valores cuantitativos. En el cristal ideal se supone que la red cristalina se extiende sin interrupción alguna en las tres direcciones del espacio. En el cristal real se presentan defectos que les hacen diverger más o menos de aquella estructura ideal y que sin llegar a modificar la constancia de los ángulos interfaciales o las propiedades ópticas, afectan a la anchura angular de los rayos X difractados y a ciertas propiedades físicas de los cristales. Cabe destacar entre estos defectos la llamada estructura mosaico, los defectos Frankel y Schottky, efectos rotacionales, compuestos no estequiométricos, etc.

La existencia de estos defectos hace que sea muy difícil predecir los valores de ciertas propiedades físicas, como la dureza mecánica, que en los cristales de cloruro sódico, por ejemplo, es mucho menor que la calculada teóricamente a partir del cristal ideal.

A pesar de esto, el número de constantes independientes, necesario para describir completamente una propiedad física, está vinculado en primer término a la simetría cristalina y se conocen en cada caso los coeficientes requeridos por una propiedad en cada sistema. La notación tensorial permite formular las propiedades físicas de una manera sistemática en función de la estructura y simetría cristalina, suministrando a las propiedades una base matemática común. Hace posible, además, la introducción de los principios y simbolismos termodinámicos, obteniéndose por este procedimiento un tratamiento unificado de las propiedades que pueden ser descritas en relación a cambios termodinámicamente reversibles, a excepción de la conductividad eléctrica y térmica, que son fenómenos irreversibles termodinámicamente.

### *Respuesta del cristal frente a la radiaciones electromagnéticas*

#### *1. Propiedades ópticas*

El paso de un haz luminoso a través de un cristal tiene como consecuencia la polarización de sus átomos. El campo electromag-

nético difiere del simplemente eléctrico en que la dirección cambia. de sentido con la frecuencia de la radiación utilizada. Debido a ello el núcleo no puede seguir ese movimiento (es demasiado pesado) y la polarización es sólo electrónica.

La acción entre el vector eléctrico del rayo y el átomo es reciproca y por esa razón se reduce la velocidad de la luz por el medio, originándose en consecuencia una desviación en la dirección de propagación. La aportación de cada ion se conoce como incremento de la refracción iónica.

La propiedad aditiva no se cumple si se tiene en cuenta la acción de los átomos vecinos, como ocurre en los cristales. Es preciso considerar la influencia entre sí de acuerdo con su posición relativa. En el cristal la polarizabilidad es igual en los dos sentidos de una dirección, pero varía con la dirección.

Las estructuras moleculares triangulares por ejemplo presentan una fuerte anisotropía que disminuye en las formas bipiramidales y en las tetraédricas vale cero. El tipo de enlace tiene una influencia decisiva en la refracción molecular: los covalentes poseen valores menores que los iónicos ya que en los primeros las cubiertas electrónicas están más fijas y estabilizadas.

Como consecuencia de la anisotropía cristalina se produce el fenómeno de la doble refracción que sufre el desdoblamiento del rayo incidente en otros dos, denominados ordinario y extraordinario, que vibran en planos perpendiculares y están polarizados, originándose interferencias entre ellos a la salida del cristal.

A excepción del sistema cúbico los cristales son capaces de iluminar el campo oscuro excitante entre nicols cruzados, si se usa luz polarizada paralela. Al propio tiempo presentan colores de interferencia, con luz blanca polarizada, en función del espesor y de la birefringencia cristalina, siempre que sus direcciones de vibración no coincidan con las del polarizador y analizador.

Si la luz polarizada es convergente se manifiesta la formación de figuras de interferencia que permiten diferenciar los cristales en dos grupos, uniáxicos y biáxicos.

La figura uniáxica es propia de cristales con eje de simetría ternario, cuaternario o senario. La figura biáxica corresponde a cristales rómbicos, monoclinicos y triclinicos (fig. 4).

Sin entrar en la justificación física de las figuras de interferencia

producidas, resulta claro que hay una estrecha dependencia con la simetría del cristal.

La estructura también ejerce su influencia de tal forma que cuanto mayor es la anisotropía existe un mayor número de anillos (isocromáticas).

Las propiedades ópticas son estructuralmente sensitivas y cualquier modificación producida en la estructura repercute en la conducta óptica del cristal. Por ejemplo, el efecto de la deshidratación en ciertos minerales induce un cambio en los índices de refracción, ángulo de los ejes ópticos (en biáxicos, variación de la dispersión, color, etc.). En el Departamento de Geología se ha estudiado el cambio en la conducta óptica originado por el efecto del calentamiento en diversos silicatos laminares, tales como moscovita, biotita, lepidolita, phlogopita, etcétera (fig. 5).

Los fenómenos de alteración química o sustituciones isomórficas en el cristal producen también una modificación en las propiedades ópticas,

Todo esto confirma que el cristal se comporta como un ser dinámico que responde a la acción de la luz con gran sensibilidad, dando lugar a una diversidad de fenómenos ópticos de gran interés que pueden ser utilizados con distintos fines: obtención de luz polarizada, doble refracción, polarización rotatoria, luz coherente, identificación cristalina, etc.

No podemos dejar de mencionar la acción absorbente que sobre determinadas longitudes de onda componentes de la luz blanca ejercen gran número de cristales, denominados por este motivo coloreados, ya que la luz al quedar descompensada presenta el color complementario del que se absorbió.

En determinados cristales aparece un color distinto según la dirección cristalográfica. El fenómeno se denomina pleocroísmo y ha encontrado aplicación como carácter diferenciador.

El mecanismo según el cual se produce la absorción y en consecuencia el color es de tipo electrónico. La energía correspondiente a los diversos niveles electrónicos alrededor del núcleo está cuantizada, de aquí que se absorben en cada caso valores determinados de  $A$  mediante salto electrónico de un nivel al inmediato.

Cuando la diferencia de energía entre dos niveles electrónicos es pequeña la absorción se produce dentro del visible. Los electrones

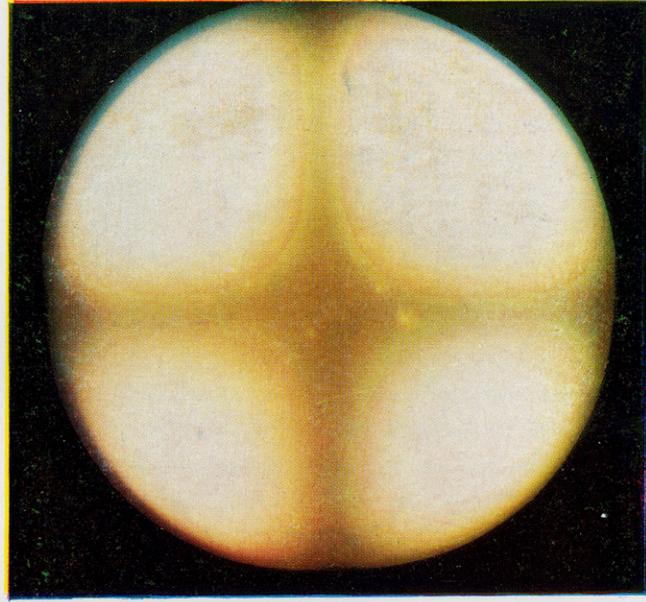
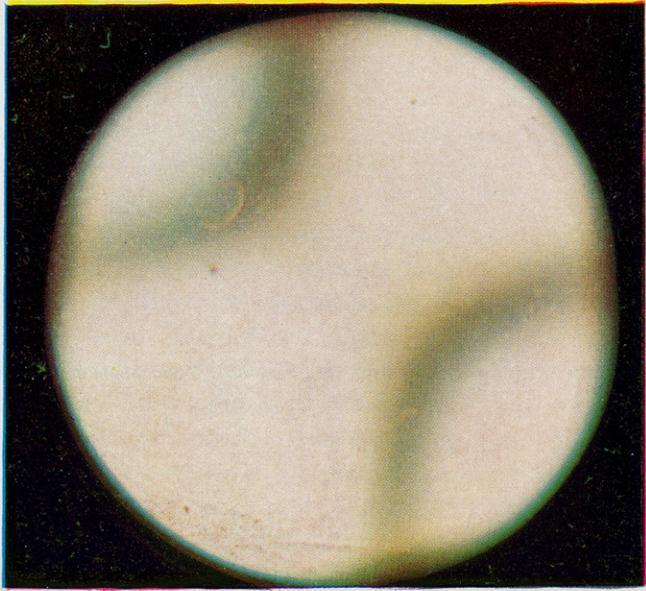


Fig. 5. - Variación del ángulo de ejes ópticos en Biotita. A  $600^{\circ}\text{C}$   $2V = 24^{\circ}$ ; a temperatura ambiente  $2V = 6^{\circ}$ .

responsables del color son por consiguiente los que están más débilmente atraídos por el núcleo, es decir los dispuestos en los niveles más externos.

En ocasiones el electrón más excitado regresa al nivel primitivo perdiéndose parte de la energía en forma de calor, con lo que la energía radiante emitida tiene una  $\lambda$  mayor que la que se absorbió. Este fenómeno se conoce con el nombre de fluorescencia. Si la energía absorbida queda fuera del visible y corresponde por ejemplo al ultravioleta, el cristal actúa a modo de convertidor y emite una radiación visible para el ojo humano.

En determinados cristales el fenómeno subsiste aún después de extinguirse la radiación excitante. Este fenómeno se denomina fosforescencia si su persistencia es función inversa de la temperatura.

Con el aumento de frecuencia de la radiación utilizada para excitar al átomo se puede llegar a producir un salto electrónico en niveles más próximos al núcleo (capa K o capa L, por ejemplo) y en ese caso al regresar el electrón al nivel primitivo se emiten rayos X (radiación característica) que pueden servir para la identificación de una sustancia problema. La producción de rayos X ha supuesto una de las grandes conquistas de la humanidad con aplicación en innumerables campos de la investigación y de la técnica.

## 2. *Luz coherente: Láser (light amplification by stimulated emission of radiation)*

La luz es un fenómeno ondulatorio cuyas magnitudes características tienen una variación en el espacio y en el tiempo. Dos perturbaciones luminosas, supuesto que sean sinusoidales y de la misma frecuencia, tendrán en general una diferencia de fase bien por haberse producido en instantes diferentes de tiempo, bien por proceder de puntos distintos del foco luminoso. Ahora bien, dos perturbaciones luminosas se dicen coherentes si esta diferencia de fase permanece constante con la propagación de las perturbaciones o bien sigue una ley de variación precisa. En un foco luminoso normal la diferencia de fase entre dos ondas luminosas varía de una forma aleatoria, no coherente, puesto que los saltos electrónicos no se producen al unísono.

Puede demostrarse que una luz monocromática de una determinada frecuencia es coherente con cualquier otra radiación monocromática de la misma frecuencia, pero para que esto sea cierto ambas han de ser estrictamente monocromáticas. Cuanto más ancha es la banda de frecuencias de una radiación tanto menor es su grado de coherencia con otra radiación de igual frecuencia central.

El láser es un resonador óptico donde una luz, de determinada frecuencia, resuena. Consta de una sustancia (la «sustancia láser») capaz: de emitir luz en la frecuencia de resonancia del resonador: rubí u otras sustancias, situadas entre dos espejos. La sustancia se excita previamente a su nivel energético o banda de emisión, desde donde puede emitir luz a la frecuencia de resonancia; una vez a este nivel. la sustancia es excitada por una luz a la frecuencia de resonancia reflejada por los espejos que estimula la emisión de radiación por la sustancia excitada. Esta radiación emitida está en fase con la resonante, siendo coherente con ella y reforzándola. Si uno de los espejos está semiplatado deja pasar parte de la radiación y obtenemos un rayo de luz coherente detrás del espejo. El efecto producido consiste en hacer que los saltos electrónicos de los distintos átomos constituyentes de la sustancia se produzcan al unísono.

Esta radiación es muy monocromática y por el reforzamiento (ampliación) sufrido en el resonador es en general muy energética.

Entre las aplicaciones del láser se cuentan: la posibilidad de disponer de manantiales de luz coherente en los laboratorios, la utilización de comunicaciones a grandes distancias (como telémetro), la obtención de altas temperaturas y un sin fin de aplicaciones que aparecen cada día, entre las que se va perfilando la posibilidad de suministrar energía de unos satélites a otros o desde determinadas bases.

#### *Conversión de unos tipos de energía en otros por acción del cristal*

Una de las propiedades que denotan con mayor evidencia el dinamismo cristalino es la capacidad de convertir unos tipos de energía en otros. Esta conducta ha significado una serie de aplicaciones de la máxima importancia. Así la posibilidad de convertir la luz en electricidad en el seno de determinados cristales (efecto-fotoeléctrico), la producción de ultrasonidos por la acción de un campo eléctrico (efecto-

pieza-eléctrico) o la ya citada generación de rayos X por efecto de un haz de electrones, son buena prueba de la diversa capacidad convertidora de la materia cristalina y de sus múltiples mecanismos de reacción.

Al incidir un rayo luminoso sobre un cristal de selenio gris por ejemplo hace que pasen electrones desde el nivel basal a la banda de conducción y de este modo el cristal se convierte en conductor de electricidad. Esta conducta ha servido para la preparación de células fotoeléctricas que tienen aplicación en el control de encendido de las ciudades, mecanismo de cierre y apertura automáticos, sistema de alarma y seguridad, etc.

No menos importante es la piezoelectricidad, consecuencia de las propiedades elásticas del cristal y de su simetría. Si un cristal polar se somete a una deformación elástica por presión se desarrolla un momento dipolar, denominado piezo-eléctrico en atención a su origen, cuya magnitud es proporcional a la presión aplicada. La piezoelectricidad se representa mediante un tensor de tercer orden.

La correlación entre estructura y piezoelectricidad es empírica y ha sido determinada por Zergoss y Johnson, quienes hallaron que la magnitud del efecto depende de manera compleja de la diferencia de fuerza del anión y catión.

En general la presencia de metales alcalinos, hidrógeno o amonio hace que crezca la intensidad del efecto. Las sales iónicas sencillas, sin iones complejos, no son piezoeléctricas, mientras que las homopolares lo son frecuentemente (ClCu, SZn). Las sales con radicales que carecen de centro de simetría son frecuentemente piezoeléctricas ( $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$ ).

Las aplicaciones de la piezoelectricidad en la técnica son muy numerosas. Supongamos que colocamos una placa de cuarzo cortada perpendicularmente a un eje binario entre dos láminas metálicas. Una presión ejercida sobre esas láminas originará cargas eléctricas, cuyos valores son funciones bien definidas de la presión, que en algunos casos, tales como en las explosiones, no se podría medir de otra forma.

Las contracciones o expansiones de la lámina, convenientemente amplificadas permiten realizar medidas de corriente eléctricas. La conversión de presiones en cargas eléctricas y viceversa es el fundamento de tocadiscos, micrófonos y equipos de señalización submarina de

enorme utilidad en el control continuo de profundidad, bancos de pesca, etc.

Del mismo modo que la presión, también los cambios de temperatura son capaces de producir una polarización eléctrica, denominada piroelectricidad. De las veintiún clases no centrosimétricas sólo diez pueden mostrar piroelectricidad por enfriamiento o calentamiento uniforme. En algunos cristales como consecuencia de la elevación uniforme de la temperatura se origina un momento magnético espontáneo, denominado piromagnetismo. El efecto piromagnético viene definido por una rotación que marca la dirección del campo magnético del cristal, razón por la que es incompatible con la presencia de planos que contengan al eje principal y sólo existe en cristales tetartoédricos y paramórficos.

También desde el punto de vista de su formación, se vuelve a manifestar en el mineral una distinta sensibilidad para el crecimiento: al final predominan las caras de crecimiento lento, del mismo modo que en el hombre las acciones lentas y continuas conforman habitualmente su carácter.

El impacto del «pincel» de electrones sobre la pantalla fluorescente del televisor da lugar a la conversión de electricidad en luz e imagen, por medio de la excitación del  $SZn$  constituyente de la pantalla. Junto con la radio, la televisión, desde que fue descubierta por el estudiante prusiano Paul Nipkow, ha marcado un profundo cambio en los sistemas informativos y ha abierto una ventana a la noticia en el seno de la familia.

La luz es capaz de producir transformaciones químicas en determinadas sustancias sensibles ( $Br Ag$ , por ejemplo), dejando en ellas la huella del foco excitador. Las reacciones fotoquímicas han servido de base a la fotografía y al cine.

El intercambio electrónico inducido por los fotones sobre los pequeños cristales de la emulsión de  $BrAg$  es la clave del proceso fotográfico.

### *Simetría y actividad*

Cada partícula constituyente del interior de un cristal está rodeada por otras, dispuestas a distancias determinadas con respecto a ella y de cuya distribución depende la simetría del cristal. En la superficie

limitante de la materia cristalina se produce una interrupción que da lugar a una caída brusca de simetría y aparece una insaturación, máxima en los vértices, intermedia en las aristas y mínima en las caras que es responsable de la reactividad del cristal y de muchas de sus relaciones e interdependencias con el medio ambiente.

La existencia íntima y recogida de los millones de partículas constituyentes ( $6,03 \times 10^{23}$  partículas en cada átomo gramo) rompe su carácter recoleto al modificarse o interrumpirse su entorno y adquieren entonces afinidades y apetencias por un mundo exterior al suyo propio.

De las capas superficiales no saturadas depende el crecimiento cristalino, como ya hemos visto. También los fenómenos de adsorción, corrosión, disolución, etc.

En los cristales sin centro de simetría se presentan unas propiedades características que no se dañen los cristales centrosimétricos. Buena prueba de que hay más reactividad donde no hay centro de simetría. Como ejemplo de estos fenómenos se puede mencionar la piroelectricidad, piezo-electricidad, ferroelectricidad, polarización rotatoria, etc.

Ferroelectricidad. El grupo de cristales que posee propiedades ferroeléctricas ha alcanzado extraordinario interés en los últimos años. La actividad investigadora en este campo ha sido estimulada por diversos factores, especialmente la aplicación de tales materiales como dieléctricos que poseen constantes dieléctricas muy elevadas y como mecanismos utilizados en la memoria de los computadores electrónicos.

Materiales de este tipo son denominados ferroeléctricos por la analogía con el término ferromagnético que se aplica a los materiales magnéticos.

Las semejanzas entre estos dos tipos de materiales no son sin embargo tan grandes como se puede deducir por la nomenclatura. Sus analogías están limitadas a las propiedades tales como histéresis y retentividad. Exactamente como en el caso de los materiales ferromagnéticos las relaciones entre la inducción magnética y el campo magnético aplicado no es única sino que depende de la historia magnética anterior de la muestra. También en el caso de los materiales ferroeléctricos las relaciones entre el desplazamiento eléctrico y el campo eléctrico no son únicas.

El origen de la ferroelectricidad es sin embargo de naturaleza

iónica a diferencia del origen electrónico del ferromagnetismo. En el último raso la interacción de los spines electrónicos desaparecidos conduce a través de la interacción mecánico-cuántica a una polarización de los spines. Esto da lugar a la alineación de los spines en un dominio y de aquí a un claro momento magnético para dicho dominio. La aplicación de un campo magnético a tales materiales conduce a una alineación y crecimiento preferencial de estos dominios en dirección paralela al campo y de aquí a un claro momento magnético para la muestra macroscópica.

En los materiales ferroeléctricos la polarización procede del desplazamiento de uno o más de los iones del cristal a partir de posiciones simétricas. Esto conduce a un momento dipolar determinado en cada celdilla unidad del cristal y de aquí a la ferroelectricidad. Esta polarización se presenta espontáneamente a temperaturas por debajo de la temperatura ferroeléctrica de Curie. Por encima de esta temperatura el material exhibe propiedades dieléctricas normales en analogía con la conducta paramagnética de materiales ferromagnéticos por encima de la temperatura ferromagnética de Curie. Puesto que la polarización ferroeléctrica está acompañada por desplazamientos iónicos es evidente que la simetría del cristal de la fase ferro eléctrica debe ser inferior a aquella de la fase ferroeléctrica que se presenta inmediatamente por encima de la temperatura de transición.

Todos los materiales ferroeléctricos son piroeléctricos, esto es, existe un eje en el cristal cuyos términos opuestos difieren eléctricamente. En el caso de materiales ferroeléctricos este eje es la dirección de polarización.

La polarización rotatoria se da en los cristales no centro simétricos en los que una vibración que se propaga en ellos (la dirección del eje óptico) se desdobra en dos vibraciones no separables espacialmente, polarizadas circularmente y de sentido contrario.

Sigamos citando más ejemplos que nos aclaren cómo la simetría y el dinamismo energético están en relación inversamente proporcional. Los cristales han sido admirados por su belleza, que depende en buena parte de la simetría. Pues bien, un cristal se forma en dos fases: formación de un núcleo, y crecimiento del cristal formado. La primera está relacionada con el estudio del equilibrio entre el cristal y el medio, y la segunda con la cinética de crecimiento.

La formación de un núcleo se puede considerar como el paso de

una forma metastable a otra estable; y para eso es necesario sobrepasar la energía que define la condición metastable, o sea, que la consecución de una simetría supone la superación de una condición metastable. Con ello se confirma nuestro principio: simetría y reactividad siempre en relación inversa.

Durante el crecimiento, en determinadas zonas se origina una gran reactividad, por ejemplo, el hecho de que el cristal siga creciendo a bajas sobresaturaciones implica la existencia de defectos en el cristal que quiebran su simetría. Se trata de dislocaciones producidas como consecuencia de la plasticidad que supone un deslizamiento de ciertos planos de gran empaquetamiento. Es característica la dislocación helicoidal.

La especial reactividad y sensibilidad del mineral en sus caras, se pone también de manifiesto en la disolución de cristales.

Las investigaciones experimentales permiten conocer con bastante aproximación que las caras que crecen lentamente, lentamente se disuelven; por el contrario, aquellas direcciones en que la velocidad de crecimiento es máxima se deben disolver también más rápidamente. La superficie del cristal, como campo de batalla de acciones y reacciones nos hace comprender que la asimetría está en proporción directa con el nivel de dinamismo energético.

Las partículas limitantes de la superficie del cristal poseen una menor simetría de coordinación que las partículas del interior, y poseen un exceso de carga positiva o negativa no compensada, razón por la que pueden ejercer una acción sobre el medio dando origen a fenómenos de epitaxia, adsorción, oxidaciones, hidrataciones, etc.

En 1848 Pasteur consiguió separar el racemato de sodio y amonio en dos clases de cristales, y encontró que la rotación específica ejercida por cada una de ellas sobre la luz era la misma pero de signo contrario, siendo una clase dextrógira y la otra levógira. Pasteur supo separar los cristales porque observó que tenían caras hemiédricas, siendo una serie de cristales la imagen especular de la otra.

Si un compuesto es asimétrico, puede esperarse que la molécula original y su imagen en espejo difieran en algunas propiedades, aunque sus estructuras sean idénticas.

La experiencia demuestra que la diferencia más marcada radica en su acción sobre la luz polarizada. La actividad óptica puede deberse enteramente a que la estructura cristalina sea asimétrica, por ejemplo,

el cuarzo. El análisis por rayos X ha demostrado que la red cristalina, del cuarzo está formada por  $\text{SiO}_4$  enlazados por los cuatro vértices distribuidos en espirales enrolladas hacia la derecha o hacia la izquierda. De ahí su carácter dextrógiro y levógiro. En tales casos la sustancia es ópticamente activa sólo mientras está en estado sólido, perdiéndose la actividad cuando se funde o se disuelve. Los cristales de cuarzo existen en dos formas hemiédricas.

Por otra parte, la actividad óptica se puede deber enteramente a la estructura molecular. En este caso, la estructura molecular es asimétrica, es decir, los átomos que componen las moléculas de estos cuerpos, se disponen en el espacio de tal forma que la estructura original no es superponible con su imagen en el espejo. Estos compuestos presentan actividad óptica, tanto en estado sólido como fundidos, disueltos o en estado gaseoso, por ejemplo, la sacarosa, el ácido láctico, etc.

Una molécula y su imagen especular, cuando no son superponibles, se denominan enantiomorfos o antípodos ópticos.

En los organismos sólo hay uno de los antípodos ópticos de cada: pareja; para la glucosa sólo la (+), para la fructosa sólo (-). Esto es un hecho importantísimo que revela que la materia viva tiene carácter asimétrico.

Cuando se sintetiza un aminoácido en el laboratorio, se obtiene siempre una mezcla equimolecular de las dos configuraciones que es inactiva por compensación. En los organismos sólo se forma una, de ellos, o el (+) o el (-). Recordemos que lo mismo ocurre con los monosacáridos y que este hecho prueba que la materia viviente tiene carácter asimétrico. La materia viviente sólo puede elaborar sustancias de determinada configuración.

La disimetría es en verdad constitutiva de la vida, de las estructuras vivientes, de los productos mismos de la vida vegetal y animal. Sólo estos productos o estructuras -en primer lugar, el protoplasma de todas las células vivas- presentan hemiedrías no superponibles, debido a las simetrías inversas de las mismas moléculas, que tienen poder rotatorio.

Esto nos prueba que en las estructuras vivientes las disposiciones disimétricas son inherentes a la colocación o disposición de los átomos en la molécula, y no solamente a la disposición de las moléculas el edificio total.

El núcleo atómico es otro ejemplo de reactividad en función de la

asimetría y por eso los elementos pesados en los que el número de protones ( $Z$ ) difiere considerablemente del número de neutrones ( $N$ ) son los más inestables, manifestándose la actividad de sus núcleos en emisiones radiactivas, gracias a las cuales van transformándose sucesivamente hasta convertirse en elementos estables (plomo por ejemplo). Esta circunstancia justifica la mayor estabilidad y abundancia de los núcleos ligeros en los que  $Z = N$ .

## EL CRISTAL REAL. DEFECTOS RETICULARES

En un cristal iónico ideal las posiciones reticulares están ocupadas. sin excepción por las partículas constitutivas, es decir por los iones. El índice de coordinación se cumple en el interior del cristal, así, como el principio de neutralidad eléctrica.

La fórmula estequiométrica se verifica rigurosamente.

Sin embargo, incluso en el cristal ideal, habría que considerar su superficie como un defecto, ya que en ella existe una caída de simetría debido a la interrupción de la red cristalina. Esta circunstancia lleva consigo una instauración de parte de la carga eléctrica correspondiente a los iones de la superficie, creciente desde las caras a las aristas y vértices.

Y en consecuencia se verifica una notable actividad físico-química entre el cristal y el medio ambiente, Los fenómenos de oxidación, hidratación, carbonatación, etc., así como el crecimiento cristalino, las agrupaciones cristalinas y la epitaxia, los fenómenos de redisolución y corrosión, la adsorción y las reacciones en estado sólido. Todo, ello tiene como escenario la superficie del cristal, frontera activa entre dos medios.

Incluso en el interior del cristal sólo se lograría la distribución perfecta, característica del cristal ideal, en el cero absoluto. Por encima de esa temperatura las vibraciones de las partículas constitutivas son fuente de imperfecciones. Por ejemplo, los fonones que representan los cuantos del campo vibracional de la red; los centros F que vienen dados por electrones y huecos ,positivos; excitaciones, o sea, electrones excitados; posiciones negativas y positivas vacantes en la red, denominados defectos Schottky; átomos o iones intersticiales, o defectos Frenkel; dislocaciones y defectos de apilamiento. Sin olvidar

la presencia de átomos en posiciones intersticiales, es decir de centros H, y los sustituyentes isomórficos.

La presencia de alguno de los defectos reticulares citados en un cristal, le comunica propiedades especiales de las que carece el cristal ideal, por ejemplo la movilidad iónica.

Las radiaciones, bien sean de origen externo al cristal, o producidas por impurezas radiactivas, dan lugar a imperfecciones, manifestadas por ionizaciones, rotura de enlaces y fenómenos de retroceso de núcleos radiactivos.

### *Propiedades físicas y químicas relacionadas*

#### *con los defectos reticulares*

Algunas propiedades físicas importantes están relacionadas con los defectos reticulares. Tal es el caso de la fluorescencia, fotoconductividad, termoelectricidad y semiconductividad, relacionadas con transistores, pantallas de televisión, células fotoeléctricas, etc.

La excitación de los electrones por medio de la luz puede dar lugar a los fenómenos de fluorescencia y fotoconductividad. Los electrones, localizados o libres se pueden producir por la acción de la luz, bien sea en posiciones con defectos reticulares o en la banda de conducción.

La formación de la imagen latente en fotografía y ulterior desarrollo está vinculada a los defectos reticulares.

Los electrones libres pueden recombinarse, en determinados centros con defectos reticulares, con desprendimiento de calor, disminuyendo la fluorescencia y la foto conductividad.

La conductividad viene dada por el producto de la movilidad y concentración de los transportadores de carga que es función de la concentración de defectos y de la posición de sus niveles de energía.

La difusión juega un papel importante en la estabilidad de los pares termoeléctricos, en relación con la temperatura.

Existe también una relación entre la catálisis heterogénea y los defectos reticulares, siendo posible la transferencia de electrones desde el sólido a la sustancia adsorbida o viceversa. La carga transferida se localiza en la fase sólida, en forma de electrones libres o agujeros que influyen en las propiedades de la superficie. Modificando los defectos se producen importantes cambios en los electrones libres.

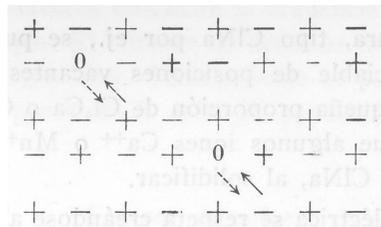
Los defectos que afectan a la superficie pueden ejercer una influencia notable sobre su actividad catalítica, ayudando a fijar las condiciones en que puede ser aplicada la teoría electrónica de la catálisis heterogénea.

La concentración de electrones libres no es suficiente para describir las propiedades de la superficie y la catálisis heterogénea, ya que intervienen otros defectos reticulares, por ejemplo las posiciones vacantes que juegan un importante papel en la polimerización del etileno.

El conocimiento de la totalidad de los defectos reticulares resulta de absoluta necesidad para la interpretación correcta de una serie de propiedades. Los cambios de temperatura o la adición de impurezas pueden afectar a los defectos reticulares.

### *Defectos Schottky*

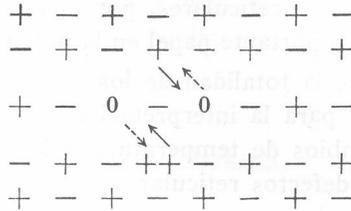
Se basan en la existencia de huecos positivos y negativos en la estructura debidos a la difusión de iones positivos y negativos a la superficie del cristal.



Los huecos se pueden intercambiar con los iones vecinos, tal como se indica en el esquema, permitiendo la difusión y conductividad. El número de posiciones vacantes positivas ha de ser igual al de negativas para iones de igual valencia.

Los huecos, o posiciones vacantes, del signo contrario tienden a reunirse y formar pares o grupos de mayores dimensiones, ya que esta asociación lleva consigo un ahorro de energía. Al crecer la agitación térmica se produce la disociación de esos pares o grupos, con absorción de energía. De este modo aumenta la difusión con la temperatura.

Si en una red de iones monovalentes existe un ión extraño divalente, estará acompañado constantemente por una posición vacante positiva que se desplaza con él, lo que lleva consigo el desplazamiento de un ión positivo monovalente en sentido contrario, tal, como se esquematiza en la figura.



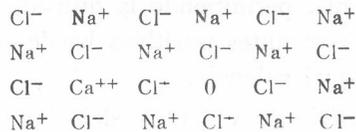
La difusión es más lenta que la de un ión monovalente.

Estos mecanismos sirven de base al estudio de reacciones entre sólidos.

#### *Obtención de defectos mediante dopado*

En una estructura, tipo ClNa por ej., se puede introducir una concentración apreciable de posiciones vacantes mediante dopado, adicionando una pequeña proporción de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  o  $\text{Cl}_2\text{Mn}$  a un fundido de ClNa, con lo que algunos iones  $\text{Ca}^{++}$  o  $\text{Mn}^{++}$  se introducen en la red cristalina del ClNa, al solidificar.

La neutralidad eléctrica se respeta creándose al propio tiempo una. posición vacante positiva.

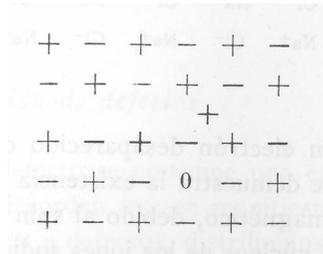


Se logra así una concentración de defectos mucho mayor que la existente en el cristal sin tratamiento.

Los coeficientes de difusión y la conductividad iónica crecen notablemente.

### *Defectos Frenkel*

Se producen al desplazarse un ión de su posición de equilibrio en la red a una posición intersticial.



Puesto que el ión ha de colocarse entre otros dos, es preciso que sea de pequeño tamaño. De aquí que este tipo de defectos corresponda generalmente al catión, a diferencia de los defectos Schottky propios de aniones y cationes.

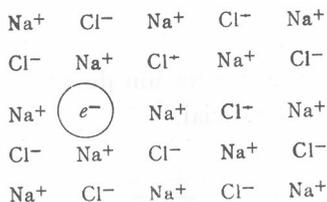
Al cristal le corresponde siempre una energía libre mínima y una entropía baja. Los defectos muestran la tendencia de la red cristalina a aumentar su entropía. El número de defectos existentes será el que haga mínima la energía libre. Precisamente se puede calcular el número de defectos a partir de la entropía producida por ellos.

### *Centros de color*

#### *Centros F*

Se obtienen por calentamiento del cristal, ClK por ejemplo, en una atmósfera de vapor de K. El nombre Farben-zentren o centros-F fue introducido por R. W. Pohl.

Los átomos metálicos, localizados en la superficie, dan lugar a una migración de iones  $\text{Cl}^-$ , en cuya vacante queda el  $e^-$  procedente del átomo metálico. Ese  $e^-$  está rodeado por seis iones positivos en condición de electrón deslocalizado. Existe evidencia de que un centro F es un electrón atrapado por una vacante aniónica.

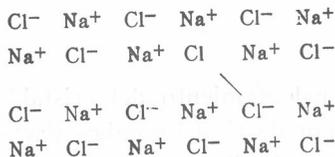


Por tratarse de un electrón desaparecido dará lugar a paramagnetismo, con lo que se demuestra la existencia del centro F. La interacción del momento magnético, debido al spin del e<sup>-</sup> con los momentos magnéticos de los núcleos de los iones sodio que le rodean, permiten su localización.

Smakula da una ecuación que permite calcular el número de centros-F, bajo ciertas restricciones, dando valores del orden de 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>.

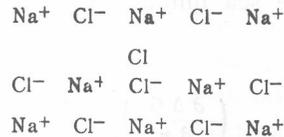
### Centros V

Se trata de moléculas de Cl<sub>2</sub> orientadas según la dirección [110] del cristal hospedador producidas por la acción de los rayos X, sobre el ClNa, por ej., al arrancar un e<sup>-</sup> del Cl<sup>-</sup> y convertirlo en Cl que se une a otro Cl<sup>-</sup>, originando el Cl<sub>2</sub>. El e<sup>-</sup> libre puede dar lugar a un centro F.



### Centros H

El átomo de Cl está situado en posición intersticial, entre los Cl<sup>-</sup>, orientado según la dirección [110].



### *Cálculo de concentración de defectos*

Al producirse un defecto se consume una energía  $E$  y se origina; al propio tiempo un desorden que se manifiesta por un aumento de la entropía  $S$ . Si existen  $n$  defectos, distribuidos al caer entre  $N$  posiciones reticulares, el número de formas de mezclar los defectos y las posiciones reticulares viene dado por la fórmula:

$$W = \frac{N!}{n! (N - n)!}$$

En el caso, por ej., de diez posiciones reticulares y dos defectos, la fórmula anterior nos da:

$$W = \frac{10!}{2! 8!} = 45$$

La entropía, o grado de desorden del sistema, viene dada por la fórmula de Boltzmann

$$S = k \ln W$$

Por otra parte el cambio de energía libre es:

$$\Delta G = H - T \Delta S$$

siendo  $\Delta H$  la entalpía de formación de un defecto. Si sustituimos en esta ecuación a  $S$ , resulta (para  $n$  defectos):

$$\Delta G = n \Delta H - k T \ln \left[ \frac{N!}{(N - n)! n!} \right]$$

La condición de equilibrio a temperatura constante se produce cuando la energía libre sea mínima, en relación con el número de defectos :

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right)_T = 0$$

de donde resulta:

$$\frac{\Delta H}{kT} = l n \frac{n}{N}$$

y si N es mucho mayor que n:

$$n = N e^{-\Delta H/kT}$$

Para defectos Schottky (pares de vacantes) la fórmula anterior nos da:

$$n = N e^{-\Delta H/2kT}$$

y para defectos Frenkel:

$$n = \sqrt{N' N} e^{-\Delta H/2kT}$$

En el caso de un cristal de  $\text{ClNa}$ ,  $\Delta H$  (calculado de un modo análogo a la constante de Madelung), vale 46 Kcal/mol. para la creación de un defecto Schottky, y — 30 Kcal/mol. para la asociación de un par de posiciones vacantes.

La estructura experimenta un fenómeno de relajación alrededor del hueco, de modo que se compensa en parte la energía consumida para la separación del ión.

### *Estructuras incompletas*

Se pueden encontrar compuestos estequiométricos en los que no estén ocupadas todas las posiciones reticulares. Por ej., a partir de

una estructura del tipo  $ClNa$ , como es el  $MgO$ , se puede obtener el compuesto  $Mg_6MnO_8$ , en el que un  $Mn^{4+}$  sustituye a 2  $Mg^{++}$ , con lo que queda libre una vacante catiónica. Sería más correcto escribir el compuesto  $Mg_6MnO_8$  de la siguiente forma:  $Mg_6 \square MnO_8$

Este tipo de formulación introducido en las espinelas nos conduciría a, por ej.,  $Ge_3 \square Zn_2O_8$ . Con la estructura de la blenda  $S_3Zn_3$  se puede relacionar el  $S_3 \square Ga_2$ , donde un tercio de las posiciones catiónicas están vacantes. Otro tanto ocurriría con el  $I_4Ag_2 \square Hg$ , con una cuarta parte de las posiciones catiónicas vacantes.

En el  $\alpha Fe_2O_3$  cada  $Fe^{3+}$  está coordinado a 6 oxígenos en los vértices de un octaédro. Por el contrario, en el  $\gamma Fe_2O_3$  se presenta una estructura del tipo espinela, con ocho posiciones catiónicas tetraédricas y 16 octaédricas, pero con  $4/3$  posiciones vacantes por celdilla unidad, dispuestas en lugares octaédricos y distribuidas al azar.

En el  $\alpha IAg$ , que se origina por encima de  $146^\circ$ , la subestructura correspondiente a los cationes  $Ag$  funde y adquiere una gran movilidad. Existen 24 posiciones con cuatro iones  $1^-$  a  $2,86 \text{ \AA}$ . Entre esas posiciones se distribuyen al azar los iones  $Ag^+$ .

En las micas trioctaédricas la fórmula es  $Si_3AlO_{10} (OH)_2Mg_3K$ . Los 3  $Mg^{++}$  pueden ser sustituidos por 2  $Al^{3+}$  para dar lugar a las micas dioctaédricas:  $Si_3AlO_{10}(OH)_2Al_2 \square$ . Esa posición vacante es causa de un fenómeno de relajación y de una variación de la carga parcial de los oxígenos basales, que modifican su actividad físico-química, por ej. disminuyendo el poder epitáxico frente a distintos halogenuros.

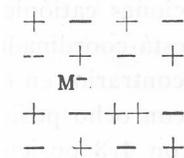
En la fluorita la celdilla cúbica contiene cuatro moléculas de  $F_2Ca$ . Tanto el  $Ca^{++}$  como el  $F^-$  pueden ser sustituidos isomórficamente por otros iones. Por ej., un  $Ca^{++}$  se puede sustituir por un ión  $Cd^{++}$  (radios iónicos respectivos:  $\gamma Ca^{++} = 0,99$   $\gamma Cd^{++} = 20,97$ ). Dos  $Ca^{++}$  -se pueden sustituir por  $Na^+ + Y^{3+}$ , con una distribución al azar. Se pueden presentar también defectos Frenkel al incorporarse  $F_3Y$ , dando:  $F_{16}(Fi)_2Ca_6 Y_2$  ( $i =$  intersticial).

No existe una separación drástica entre cristales estequiométricos con defectos, y sólidos no estequiométricos, en los que hay que considerar el desequilibrio estequiométrico y su estabilidad termodinámica.

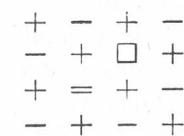
En un cristal  $MX$  estequiométrico la sustitución en una determi-

nada proporción de M por X da lugar a un cristal con déficit estequiométrico  $M_{1-a} X_{1+a}$ . Como dejaría de cumplir el principio de neutralidad eléctrica este tipo de sustitución se limita a sólidos metálicos y aleaciones, y a compuestos covalentes.

Un aumento en la densidad del cristal puede ser debido a la existencia de defectos análogos a los Frenkel, con ión intersticial pero sin posición vacante compensada.



Por el contrario, la sustracción da lugar a posiciones vacantes en la red, análogas a los defectos Schottky, pero con un número de vacantes + y - distinto:



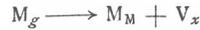
Uno de los iones aumenta su valencia para compensar la vacante; como ya hemos indicado anteriormente, a fin de conservar el principio de neutralidad eléctrica.

### *Formulación de los defectos reticulares*

Las posiciones vacantes positivas y negativas han de cumplir el principio de neutralidad eléctrica. En un compuesto del tipo M X, el número de posiciones vacantes M ha de ser igual al número de posiciones vacantes X.

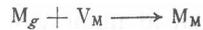
Las posiciones vacantes se representan por la letra V, que irá acompañada de un sub-índice, por ej.  $V_M$  indica una posición vacante correspondiente a M. Cuando se utiliza este símbolo en una ecuación hay que distinguir si está en el segundo miembro, en cuyo caso

significa el incremento en una unidad del número de posiciones M, y, por el contrario, significa una disminución en el número de posiciones M cuando se sitúa en el primer miembro. Por ej., si se incorpora a M X un átomo procedente de una fase gaseosa (lo representamos por  $M_g$ ), la ecuación será:

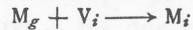


lo que indica que se crea una posición M ocupada por ese átomo y una vacante X. De este modo el número de posiciones M y X aumenta en una unidad.

También cabe la posibilidad de que la incorporación de ese átomo se verifique de acuerdo con la siguiente ecuación, ocupando una posición vacante M:



Cuando un átomo está ocupando su posición reticular correcta se representará por MM o Xx. Si, por el contrario, están ocupando posiciones intersticiales se utiliza el símbolo  $M_M'$ . La posición vacante intersticial se representa por  $V_i'$  por ej.,



lo que significa que el átomo gaseoso  $M_g$  se incorpora a la red ocupando una posición intersticial. Sin intervención de fase gaseosa se puede crear en un sólido una posición vacante M y otra posición vacante X;



ceros indica la creación de las dos posiciones.

El desplazamiento de un átomo a una posición intersticial se formulará así:

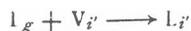


La incorporación de impurezas obedece a una serie de posibilidades. La impureza se representa por la letra L:



que representa el intercambio entre una fase gaseosa y otra sólida. L pasa del gas a la red, ocupando la posición de M, y M pasa a la fase gaseosa.

Si Lg ocupa una posición intersticial:



Hay que tener presente además que el balance de la masa que interviene de estas ecuaciones se mantiene constante. Lo único que cambia son las posiciones. Cuando se crea, por ej., una posición M en la superficie del cristal por desplazamiento desde el interior, crece el número de posiciones M, pero no se afecta a la masa.

Otra regla interesante es que la relación de posiciones reticulares debe mantenerse siempre. Así, en un compuesto M X, el número de posiciones M ha de ser igual al número de posiciones X.

Estos símbolos que hemos utilizado, propuestos por Kruger y por Vink, no son admitidos universalmente. Existe también la nomenclatura de Schottky, que difiere de la anterior no sólo en cuanto a los símbolos sino también en el significado termodinámico.

Desde los últimos tratados generales sobre el fenómeno de las incrustaciones cristalinas orientadas «epitaxia» realizados por Royer, Spangenberg-Neuhaus, J. W. Gruner y H. Seifert, se han obtenido muchas nociones nuevas fundamentales dentro de este campo y numerosos ejemplos de orientación, especialmente artificiales. Al ampliarse las bases de apoyo se extendió el problema puramente científico y en esencia puramente cristalográfico, hasta entonces, hacia una significación generalizada científica y técnica, adquiriendo cada día mayor importancia en este aspecto.

Una aplicación importante es la electrónica molecular. La deposición orientada permite realizar circuitos elementales, consistentes en películas con propiedades perfectamente controladas. Por ejemplo, un sustrato de un material de baja resistencia puede ser revestido con una película delgada de alta resistencia, la cual da a un transistor de baja resistencia y baja capacidad, características útiles en interruptores y circuitos de energía.

La epitaxia es la formación de un cristal de una nueva fase (depósito) sobre la superficie de otro cristal preexistente (soporte), y que tiene, con la nueva red, una orientación rigurosamente definida con relación al plano cristalográfico representado por la superficie.

Desde hace mucho tiempo se conoce la existencia de estas cristalizaciones orientadas, y es a Barker a quien corresponde el mérito de haber emprendido, el primero, un estudio experimental sistemático sobre el crecimiento orientado de cristales artificiales, y su trabajo, publicado en 1908, rico en resultados, le permitió entrever, desde el punto de vista de la estructura de los cristales, hechos que más tarde confirmó el análisis de rayos X. Su idea era que la epitaxia debe obedecer a ciertas relaciones estructurales, entre las dos especies orientadas. Barker destaca también la importancia de los volúmenes moleculares de las sustancias que se orientan, indicando que la epitaxia tiene lugar sólo cuando estos volúmenes poseen valores próximos. Únicamente los cristales que tienen en las tres direcciones del espacio parámetros de valores análogos, pueden disponerse unos con respecto a otros de una forma regular. De este modo, Barker determinó, a partir de estudios epitáxicos, la magnitud molecular relativa a las dos especies que se orientan mutuamente.

Fue Royer, sin embargo, quien realizó el primer estudio sistemático y resumido del problema de la orientación sobre fundamentos estructurales. En primer lugar, Royer se remitió a las series estudiadas por Barkery posteriormente las amplió por cuidadosas experiencias propias.

El fin perseguido por Barker y Royer era esencialmente distinto, Barker se proponía deducir, del hecho de la epitaxia de dos especies, relaciones interesantes en lo que concierne a su estructura. Royer, partiendo de sustancias con estructuras conocidas, trataba de fijar las condiciones para que se pudiera producir epitaxia, y deducía de este estudio los factores que determinan el fenómeno.

Royer, considerando el conjunto de acoplamientos regulares realizados, corregidos y ampliados, dedujo que lo que determina la orientación mutua, es esencialmente la identidad en forma y en di-

menciones de las dos mallas simples o múltiples en las dos especies. La diferencia entre los espaciados reticulares se expresa normalmente por la

$$\frac{100(b-a)}{a}$$

fórmula donde  $a$  y  $b$  son los espaciados reticulares correspondientes al sustrato y al depósito, respectivamente. La tolerancia permitida por esta fórmula, según encontró experimentalmente, no debía ser superior al 15 por 100.

La regla de Royer, referente a la tolerancia de parámetros entre el sustrato y el depósito, no siempre es obedecida, especialmente en metales condensados sobre superficies de cloruro sódico calentadas (Bruck, 1936), para las cuales la tolerancia observada fue del 38 por 100.

Se han realizado consideraciones acerca de la formación de capas iniciales orientadas con una pequeña tolerancia, sobre las que se producen ciertas orientaciones posteriores con una tolerancia más elevada.

Finch y Quarrel, en 1933 y 1934, como consecuencia de los estudios de difracción de electrones, suponen la existencia de un plano basal pseudomórfico, lo que significa la formación de un film inicial orientado, con una estructura anormal, de tal modo que el plano paralelo a la superficie es idéntico en tamaño al del sustrato. Realizaron experiencias sobre películas de óxidos de zinc, magnesio y aluminio. El óxido de zinc lo obtenían oxidando el zinc depositado sobre cuarzo. Algunos de los puntos obtenidos no se podían asignar ni al metal ni al óxido, y trataron de explicarlo como debido al óxido de zinc con una red deformada ( $a = 2,68 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2,56$ ) en lugar de  $a = 3,22 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,60$ . Las constantes del óxido de zinc sobre la superficie eran las del zinc metal ( $a = 2,68 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,86$ ).

Deducciones semejantes hicieron para el óxido de magnesio y aluminio formados por oxidación de películas de magnesio y aluminio depositadas sobre una capa orientada de platino obtenida por evaporación del metal sobre cuarzo.

El pseudomorfismo explica muy bien el fundamento geométrico, porque la deformación elástica de la nueva fase puede ocurrir entre ciertos límites impuestos por la elasticidad. Ello implica que las dos redes deberán tener unas constantes en los planos interlaminares que

no difieran mucho. Estos argumentos sirvieron de base a las teorías de Dankov, Frank y Van der Merwe.

Frank y Van der Merwe consideran que el crecimiento del cristal está determinado por interacciones de capas adyacente y, por tanto, la epitaxia requiere, como condición indispensable, la formación de una mono capa inmóvil y con una orientación determinada.

La estabilidad de estas capas encierra, sin embargo, ciertas dificultades, y el examen de capas extremadamente delgadas realizado por Schulz en 1951 y 1952 ha demostrado que no existe justificación para sostener el concepto del plano basal seudomórfico.

Estas y muchas otras teorías que pudiéramos citar ponen de manifiesto la dificultad de emitir una teoría sobre el fenómeno de la epitaxia. Cualquier hipótesis que signifique Un avance en este campo es sumamente valiosa.

Blizwakov estudia dos tipos básicos de epitaxia: el primero incluye cristales, depósito y sustrato que satisfacen la condición  $(h_1 k_1 l_1) \parallel (h_2 k_2 l_2)$  -cristalización orientada en una dimensión- sólo un plano en la red es paralelo a los planos del sustrato. Los cristales individuales del depósito están orientados al azar, unos con respecto a otros; es decir, los cristales pueden girar de cualquier manera alrededor de un eje perpendicular a la superficie y el sustrato puede considerarse como no estructural o amorfo. Este tipo de -epitaxia se observa con vidrio, cuarzo fundido y materiales semejantes, así como con otros materiales cuyo campo de orientación ha perdido su anisotropía por alguna razón. Esto es especialmente característico en sustancias cuyas superficies han sido alteradas por absorción de capas submicroscópicas no orientadas de nuevas fases, como resultado de alguna reacción.

El segundo tipo se encuentra en superficies frescas, recientemente exfoliadas, sometidas a ciertas condiciones, en las que se presentan simultáneamente dos orientaciones con respecto a la simetría del sustrato. Se describen en este tipo aquellas que cumplen la condición

$$(h_1 k_1 l_1) \parallel (h_2 k_2 l_2) \text{ y } [h_1 k_1 l_1] \parallel [h_2 k_2 l_2];$$

la primera condición contiene solamente los Índices de la superficie, mientras que la segunda incluye la ley cristalográfica del crecimiento.

### *Métodos de obtención de epitaxias*

La obtención de agrupaciones epitáxicas supone, naturalmente; ciertas condiciones experimentales que pueden variar en cada caso concreto.

Los métodos empleados hasta ahora son los siguientes:

1. Cristalización a partir de una solución.
2. Sublimación y condensación.
3. Proyección térmica en el vacío y condensación.
4. Reducción y descomposición térmica en fase gaseosa.

La cristalización a partir de una solución da buen resultado en algunos casos, pero en otros no se pueden lograr buenas epitaxias. por este procedimiento, siendo preciso recurrir a alguno de los otros métodos indicados.

La sustancia cristalina disuelta en el disolvente adecuado, se pone en contacto con el cristal soporte hasta que por evaporación del disolvente se produce la cristalización.

El segundo procedimiento exige que la sustancia sea sublimable y no sufra descomposición térmica.

El método de proyección térmica en el vacío se ha utilizado sobre todo para la preparación de depósitos epitáxicos de metales sobre superficies de exfoliación de diferentes cristales, tales como halogenuros alcalinos, calcita, mica, etc.

A la presión atmosférica, resulta difícil obtener un depósito de metales por proyección térmica, ya que el recorrido medio de los átomos metálicos es muy pequeño. Sería preciso para poder conseguir un depósito de metales sobre un cristal soporte, colocar el soporte muy cerca del manantial de vapor, difícil de realizar, teniendo en cuenta que la temperatura de vaporización de los metales a presión ordinaria es muy superior a la temperatura de fusión de los cristales. soportes utilizados normalmente.

Para resolver esta dificultad y poder conseguir temperaturas más bajas para el cristal soporte y poder aumentar el recorrido medio de los átomos metálicos se trabajó posteriormente en un horno dotado de un sistema de vado.

Capella salva estas dificultades con un nuevo método, operando a la presión atmosférica y a temperaturas relativamente bajas.

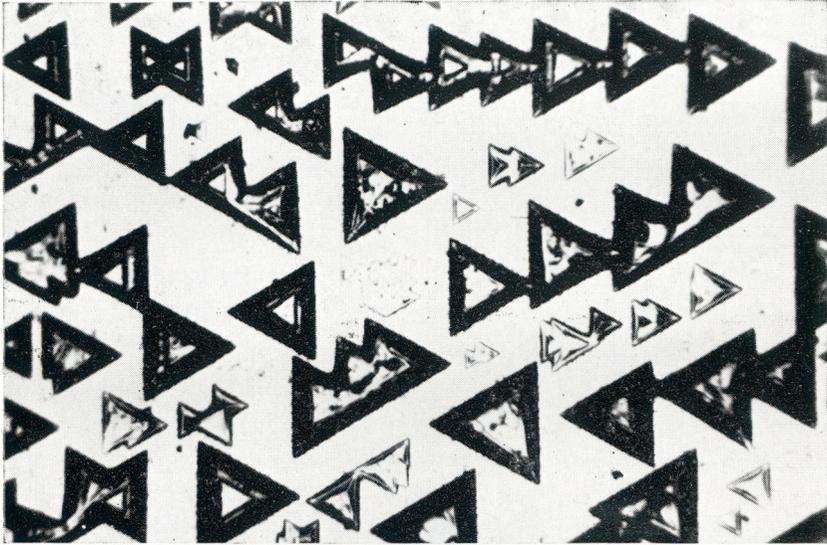


Fig. 6.-Cristales de INH. sobre Moscovita no tratada térmicamente.

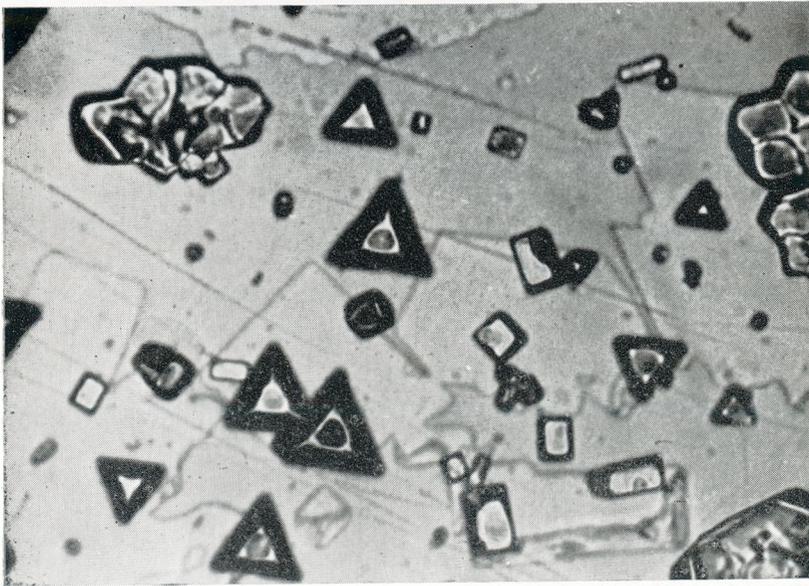


Fig. 7. - Cristales de INH. sobre Biotita no tratada térmicamente.

En primer lugar obtiene el vapor de la sal que a continuación será reducido o descompuesto térmicamente. Este vapor es arrastrado y simultáneamente, durante el recorrido, es reducido o descompuesto térmicamente y puesto en contacto con el cristal soporte sobre el que se quiere depositar el elemento. La temperatura del cristal soporte es un factor importante a controlar, pues existe una cierta temperatura límite por debajo de la cual no se produce la epitaxia.

De esta manera Capella amplía el número de agrupaciones epitáxicas encontrando nuevas tolerancias.

En el trabajo realizado, hemos empleado el procedimiento de cristalización a partir de una solución.

En este proceso hemos de tener en cuenta una serie de factores que afectan al crecimiento del cristal y que podemos clasificar en dos grupos: factores internos y externos.

Los factores internos a tener en cuenta son la estructura del cristal, la presencia y distribución de dislocaciones, y la presencia de bordes de grano, que suelen ser el lugar de arranque de los procesos de recristalización.

Los factores externos son la temperatura, presión, grado de saturación, aporte de partículas cristalinas (determinado por la concentración y la difusión en la fase no cristalina), en presencia de impurezas en la disolución, etc.

Todos los factores que influyen en un proceso general de cristalización a partir de una solución, se deben considerar en el mecanismo de crecimiento orientado de un cristal sobre otro. Además hemos de añadir todas las variables capaces de modificar el poder de orientación aumentándolo o disminuyéndolo, por ejemplo: tratamiento térmico y mecánico a que se ha sometido el soporte, valores de pH, procesos de oxidación, solubilidad, mutua de las sustancias, etc.

En las experiencias realizadas por nosotros utilizando como sustrato laminillas de exfoliación de filosilicatos y como depósito diversos halogenuros, hemos encontrado una diferencia notable entre la serie dioctaédrica: moscovita, lepidolita, hidromoscovita, y la trioctaédrica: biotita, phlogopita (figs. 6 y 7).

En la serie dioctaédrica los valores correspondientes al poder de orientación del sustrato son bastante mayores y con frecuencia alcanzan el 100 por 100: es decir, todos los cristales están orientados.

En la trioctaédrica el poder de orientación, en iguales circunstancias, es del orden del 50 por 100 e incluso inferior.

Consideramos que es la existencia de posiciones vacantes en la serie dioctaédrica lo que configura un efecto de relajación, con desplazamiento en cierta medida de los silicios tetraédricos hacia los huecos octaédricos y, en consecuencia, mayor carga negativa parcial en los oxígenos basales, con incremento del poder de orientación.

El tratamiento térmico desde temperatura ambiente hasta 1.100° C produce una disminución del poder de orientación hasta valores inferiores al 10 por 100. A lo largo del calentamiento se observan, sin embargo, la aparición de algunos máximos, por ej. a 120° C, como consecuencia de la pérdida del agua que rodea a los oxígenos basales.

La pérdida del agua retícula altera la superficie, originando canales, con lo que se intensifica la disminución del poder de orientación. Una vez perdida el agua reticular los valores tienden a cero

La posición de OH con el H<sup>+</sup> normal a la superficie, en los filosilicatos trioctaédricos, también influye en la menor carga negativa de los oxígenos basales.

El catión de cambio adsorbido en la superficie basal influye asimismo, observándose la acción del poder polarizante, mayor en el Be<sup>++</sup> que en el Ba<sup>++</sup> en la serie alcalino-térrea, y en el Li<sup>+</sup> que en el Cs<sup>+</sup> en la alcalina.

A mayor carga y menor radio del catión, es decir con mayor poder polarizante, se produce mayor electronegatividad y, por tanto, disminuye la carga negativa de los oxígenos basales.

La gran diferencia que encontramos entre el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y el K<sup>+</sup>, con poder polarizante prácticamente igual, se puede deber a la formación de enlace de hidrógeno entre el nitrógeno y el oxígeno basal.

Con H<sup>+</sup> como catión de cambio se produce una disminución del poder de orientación a valores inferiores al 10 por 100, más bajos incluso que con el Be<sup>++</sup>.

El tratamiento ácido, por tanto, hace disminuir el poder de orientación.

Se ha podido demostrar la influencia de las sustituciones isomórficas en la capa octaédrica: así la sustitución de 2 Al<sup>+++</sup> por 3Mg<sup>++</sup> da lugar a la variación importante del poder de orientación ya citado. También la sustitución parcial de Al<sup>+++</sup>

por  $\text{Li}^+$  hace que la lepidolita, según hemos podido demostrar, sea el filosilicato con mayor poder de orientación a temperatura ambiente.

La sensibilidad del fenómeno de orientación cristalina, operando en las mismas condiciones externas, nos ha permitido desarrollar una técnica de identificación de filosilicatos. Las diferencias estructurales encuentran una repercusión inmediata en la conducta de la superficie. Se podría establecer un símil con el diagnóstico de enfermedades del hígado o de otros órganos, por el estudio de las alteraciones de la piel.

El estudio de la epitaxia puede ser un valioso auxiliar para el conocimiento de la superficie por procedimientos ópticos que podrían complementar a la difracción de electrones de baja energía. Permite incluso diferenciar zonas activas e inactivas sobre la misma superficie cristalina.

El sustrato se conduce en el fenómeno de epitaxia como si se tratase de seguir creciendo, aunque sea a base de incorporar materia extraña a su propia naturaleza, con la que tiene una cierta analogía de parámetros, y llega a imponer no sólo una determinada orientación sino también con frecuencia un cambio morfológico.

E incluso es posible que se verifique una transformación polimórfica en el depósito, que le haga más parecido al sustrato.

Hemos encontrado nuevas materias con poder de orientación cristalina superior a la moscovita, comúnmente utilizada en la obtención de monocapas: es el caso de la lepidolita e hidromoscovita. Esta última presenta un máximo importante a una temperatura próxima a los  $600^\circ \text{C}$ , lo que puede ser útil para la obtención de monocapas mediante reducción en fase de vapor, ya que el sustrato ha de estar a una temperatura superior a un valor umbral ( $> 400^\circ \text{C}$ ).

Hemos encontrado poder de orientación cristalina en nuevos minerales frente al  $\text{INH}_4$ . Es el caso de la lepidomelana, polithionita y vermiculita.

También pudimos inducir poder de orientación de hasta un 50 por 100 en la valuevita, tratada previamente a  $700^\circ \text{C}$ . A temperatura ambiente este mineral no presenta poder epitáxico. Algo similar hemos encontrado en la pennina.

La cristalización orientada sobre filosilicatos ha permitido que visualicemos en el microscopio el cambio de simetría experimentado

por los oxígenos basales por efecto del tratamiento térmico, según observó Brindley mediante rayos X.

La simetría pseudo-hexagonal se presenta a temperatura ambiente debido a la diferencia de tamaño de las capas tetraédrica y octaédrica. La pérdida de OH<sup>-</sup>, en forma de moléculas de H<sub>2</sub>O, hace que se adquiera la simetría hexagonal, por mejor adaptación de ambas capas.

Hemos observado que las formas tetraédricas, predominantes a temperatura ambiente, van dando paso a formas hexagonales en los cristales del depósito, lo que revela el cambio de simetría del sustrato.

Mediante estudios en el microscopio electrónico hemos observado la influencia de las dislocaciones. Un exceso de las mismas produce un efecto de compensación y disminuye el poder de orientación del sustrato.

Existe una relación entre el tratamiento térmico que se da al mineral y la cantidad de dislocaciones que emergen en su superficie. Mediante recocido la densidad de dislocaciones disminuye al aumentar la temperatura hasta los 700° C. En el calentamiento brusco el número de dislocaciones aumenta con la temperatura.

Parece que existe una densidad de dislocaciones óptimas que favorece la cristalización orientada.

Nuestros estudios de cristalizaciones orientadas en NO<sub>3</sub>Na y NO<sub>3</sub>Li sobre carbonatos demuestran que en todos los casos el hábito de los cristales tiene una correspondencia clara con la distribución de oxígenos en la superficie, natural o artificial, empleada como sustrato. Los ángulos de los cristales epitáxicos coinciden con los que presentan las líneas de máxima densidad de oxígenos.

En cuanto a la variación del poder epitáxico en función de  $\rho$ , existen tres máximos: para formas hexagonales regulares ( $\rho = 0$ ), para romboedros ( $\rho = 50-70^\circ$ ) y para hexágonos irregulares ( $\rho = 90^\circ$ ).

También hemos podido demostrar la influencia que las moléculas de agua, ligadas a la cara de exfoliación del yeso (010), ejercen sobre la cristalización orientada.

Su pérdida supone la disminución y desaparición del poder epitáxico.

Estos estudios los hemos realizado utilizando la urotropina como cristal depósito. Para tratamientos del soporte a 60° y 70° C todavía

se presenta orientación, aun cuando se modifica el hábito. A 80°C se encuentran formas irregulares y desorientadas.

En lo que se refiere a los factores externos, el valor de la constante dieléctrica de los distintos disolventes empleados tiene también influencia: hemos podido comprobar que el poder de orientación cristalina aumenta al disminuir los valores de dichas constantes.

Permitidme que destine los últimos minutos de esta intervención al recuerdo sereno, cordial y profundo de un hombre de ciencia, al que muchos investigadores debemos nuestra vocación.

Me refiero como podéis suponer al profesor Albareda, maestro de maestros. El fue apóstol de la Ciencia.

Su llamada fue distinta a la de Pedro, Mateo, Juan o Pablo. El evangelio que debía explicar era el de los conocimientos científicos. El camino de la Verdad, a través del conocimiento de la materia.

A mucha distancia espacio-temporal del Jordán y del desierto implacable que rodea a Jericó hasta Jerusalén se suscitan nuevos caminos, también duros, difíciles, llenos de aridez, con algún oasis. Son *los* caminos de los hombres de ciencia que están llenos muchas veces de soledad y no pocas de incomprensión. Y con frecuencia de olvido.

José María Albareda veía en su mundo científico el reflejo de la Ciencia Superior. El maravilloso orden atómico del reino cristiano, su variada simetría y belleza, su dinamismo y vibración encerraban un claro mensaje: unidad y pluralidad en las formas de actuación de la naturaleza, exponente de una creación sin reservas y generosa. La anisotropía cristalina plasmando esa variedad con exigencia tensorial.

El suelo, en un estatismo aparente, encerrando una sorprendente evolución que se proyecta hasta la vida, impulsándola y recogiendo el final de su ciclo para dar paso a nuevos mecanismos vitalizadores. Y el hombre, modificando esa actuación a favor de una mayor densidad de vida. El hombre, modificando la vida en pro de una mayor densidad de almas.

José María Albareda veía en el agua el regalo de una excepción a las leyes de asociación molecular. En la anómala densidad del hielo, una pensada forma de protección sobre los seres, habitantes de lagos

y mares. En la fluorescencia, una sencilla traducción de lo invisible. En el cuarzo piezoelectrico, el latido del corazón de la piedra. En la epitaxia, un ahorro de energía contrario a la anarquía y caducidad. En el color de los minerales, en su forma y brillo, la sonrisa agradecida de lo creado.

La asimetría, como exponente de actividad, creciendo desde la galena hasta el hombre, Los minerales radiactivos como portadores de un breve mensaje de vida y muerte.

Mi gratitud al maestro cuya estela continúa. A él le debo, el estar hoy aquí entre vosotros. También al profesor Hoyos de Castro, designado por esta Real Academia, para pronunciar el discurso de contestación, la dirección de mis dos tesis doctorales en Ciencias Químicas y en Farmacia, así como mi vocación por la docencia y la investigación.

Ha sido el maestro que ha sabido dejar una ruta trazada y ha constituido el máximo ideal para los que hemos tenido la suerte de trabajar a su lado.

Yo sé que en sus palabras de contestación se dejará traslucir la acción magnificadora de su cariño. Le doy las gracias anticipadamente.

y también de una manera expresa y reiterada a los profesores, Ángel Santos, Ángel Vian y Antonio Doadrio que me propusieron para este honrosísimo nombramiento Académico. A todos los Académicos por la incondicional votación, en la que no estuvo exento el gran sacrificio de alguno para asistir por sus dolorosas circunstancias. personales.

Y, cómo no, al Director, profesor Montequi, que honra a esta. Academia. Magnífico doblemente por su condición de Rector y por su categoría humana que todos admiramos.

**DISCURSO**  
DE  
**CONTESTACION**

POR EL EXCMO. SR. D. ANGEL  
HOYOS DE CASTRO.

Excmos. Sres. Académicos, Sras, Sres.:

Cuando a una persona le encargan de contestar al discurso de entrada en la Academia de un nuevo académico siempre piensa en lo comprometido de la situación. Son los méritos, es el afecto personal, es el comentario al discurso; todas ellas cosas estimables a las cuales, hay que conceder una parcela adecuada. Pero cuando todas adquieren una gran intensidad resulta difícil ponderarlas para que la semblanza sea justa y se conjuguen armoniosamente dando una visión clara de la persona.

El discurso ya lo he oído; ha sido una lección magistral que nos ha conducido por los derroteros del cristal con toda su belleza, su complejidad y la variedad de sus aplicaciones. Quede para más adelante el comentarlo con mayor extensión.

De los méritos, muchos y de gran relieve, tendremos ocasión de hablar adecuadamente para poner de manifiesto la categoría del hombre que hoy admitimos en nuestro seno.

En cuanto al afecto, todos conocen mi conexión con Julio y todo lo que diga será un muy pálido reflejo de lo que realmente siento. Pero no quisiera que este afecto enmascarase la auténtica valía de la persona y que se pudiera creer que lo que exponga es simple reflejo de ese cariño. No necesita Julio Rodríguez la amistad para que su elogio sea verdadero y salga de lo íntimo de la mente sin mezclar para ello el corazón,

Encuentro a Julio como alumno a los muy pocos años de estar yo en Granada desempeñando la Cátedra de Geología aplicada en Farmacia. Es un muchacho muy joven que simultanea la carrera con la de Ciencias y que muestra dotes reflexivas, capacidad de estudio y deseos de trabajo no muy frecuentes en los alumnos. Parece materia apta para el cultivo e incorporación en su día al equipo de trabajo. Nace ya desde entonces -segundo año de una carrera de seis- una amistad que no va a interrumpirse en 25 años, que va teñida de cariño

paterno, pues la paternidad se siente también por los hijos espirituales que concede el trabajo.

Son años en los que se recrea uno en la formación de la persona tanto científica como humanamente y hay que halagar y reñir, que de todo hubo en ese periodo. La confianza crece y julio tiene siempre que quiere, sin avisar, un puesto a la mesa y el cariño de todos los míos. Hay que estimularle y no dejarle perder en el anonimato de los compañeros y hacerle trabajar duro sacrificando otras expansiones que, por sus circunstancias personales, podía permitirse. La respuesta es clara y el afán de superación se acrecienta con lo que la unión se robustece. Y así se va moldeando y modelando el gran carácter que después llega a ser.

Termina la carrera de Ciencias, Sección de Químicas con brillantez en el año 1950 y dos años más tarde realiza la Licenciatura de Farmacia con Premio extraordinario. Su capacidad intelectual queda bien manifiesta y su dedicación al trabajo promete metas importantes. Incluso antes de terminar la Licenciatura de Farmacia publica cuatro trabajos de la amplia serie que posee. Trabajaba yo entonces en propiedades de las arcillas y las modificaciones que el tratamiento térmico inducían en ellas y es en esa dirección en la que centra su investigación, que le conduce en 1953 a la lectura de su tesis doctoral en Ciencias, en la Universidad de Madrid, calificada con sobresaliente.

Si bien las posibilidades de trabajo que entonces existían no eran demasiado grandes, supera todas las dificultades y prosigue en la línea de investigación que nos trazamos, lo que le lleva a presentar su tesis doctoral en Farmacia obteniendo Premio extraordinario.

Al mismo tiempo que esta vocación investigadora que le permite ser bidoctor en el intervalo de dos años, su aprovechamiento docente se manifiesta en la obtención del Premio Nacional Fin de Carrera en 1952. Víctor de Plata, del S. E. U., y otros premios que no citamos por no hacer interminable la relación.

Encontramos en este momento un joven de 25 años que no sólo promete sino que ha dado rendimiento acusado. Es necesario incorporarle de algún modo a la investigación y la enseñanza y comienza el período de becario con 250 pesetas al mes, que entonces se consideraba como una prebenda por el honor que suponía. ¡Gran vocación la de entonces que con tan mísera retribución se sentía satisfecho !

Las dotes de expresión y la suma de conocimientos hace conve-

niente dirigir su atención a puestos en la Universidad. Gana brillantemente, por oposición, la adjuntía de la Cátedra de Geología. Se podía decir que de ese modo contaba ya con que no se perdería para estos menesteres. Y entra de este modo en ese período de prueba en que .alternando la docencia con la investigación se va forjando esa síntesis que le llevará a la Cátedra de Universidad en tiempo oportuno. Conviene que madure e ir aprovechando las oportunidades que se presentan. Así, parece consecuente que haga las oposiciones a Colaborador del Consejo, que gana en 1957, teniendo que renunciar a la de Profesor adjunto en aquellos tiempos incompatibles.

Hemos seguido paso a paso y con cierta pormenorización la carrera de Julio hasta aquí porque supone fijar las bases para poderse explicar su carrera futura. Trabajo duro, perseverancia, comprensión, vocación docente e investigadora son las características que presenta este joven el año 1957. Estas cualidades parecen adecuadas para más .altos vuelos, pero es necesario pasar por el duro trance de la investigación en el extranjero. Se va a Inglaterra donde estudia Cristalografía, Mineralogía y Radiactividad. Son días de lucha pero al mismo tiempo muy formativos. La dirección de trabajo, que en algunos momentos se concretaba en estudios edafológicos, si bien relacionado -con los minerales del Suelo, se afirma en la Cristalografía y Mineralogía, lo que lo permite opositar y ganar la Cátedra así denominada en el año 1962 en la Facultad de Ciencias de Salamanca.

Comienza con toda responsabilidad su tarea docente. Convencido de la necesidad de que ésta vaya asociada a una labor investigadora, monta en Salamanca, en condiciones de espacio y material difíciles, un laboratorio que le permite seguir sus trabajos de investigación y dirigir tesis doctorales. Ya está entroncado por completo en aquello que es su afición y su vocación: enseñanza e investigación. Fruto de aquello son los 77 trabajos publicados, entre libros monográficos, comunicaciones en Congresos y publicaciones en revistas nacionales y extranjeras.

Su empuje no puede quedar limitado a la Cátedra y son innumerables las conferencias dadas en distintos lugares entre las que cabe destacar las pronunciadas, algunas de ellas como cursillos, en Lima, Cuzco y Guayaquil donde se ha desplazado numerosas veces llevado de su afán de hacer progresar la cultura en los países hermanos de América.

Tesis doctorales, tesinas y trabajos de investigación se realizan, bajo su dirección en las Universidades de Navarra, adonde pasó desde Salamanca, y, posteriormente, en la Universidad Autónoma de Madrid desde su creación. Una magnífica labor desarrollada en una vida aun corta.

Hombre de esas cualidades tenía que ser llamado a puesto de Gobierno. Su capacidad organizativa no permitía que se le tuviera alejado de tareas que pudiesen ser útiles en el entorno en que se movía. De este modo en Salamanca es Director de un Colegio Mayor; Decano de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Navarra; Vice-Decano en la Universidad Autónoma de Madrid, donde posteriormente es nombrado Rector. Y finalmente Ministro de Educación.

Asombra ver la capacidad de reacción que le permite afrontar cargos que si bien tienen analogía en su función suponen cada vez más responsabilidad. En todos ellos ha dejado la impronta de su pensamiento y ha puesto de manifiesto su energía y voluntad de trabajo arrolladoras. Estar a su lado es someterse a una presión incontenible que no todos pueden seguir.

Su preocupación por América, revelada por los cursillos y conferencias ya citadas, es reconocida por estos países que le nombran: Catedrático honoris causa de la Universidad de Cuzco (1967) y Catedrático Honorario de la Universidad de San Marcos de Lima, 1972, así como grandes Cruces de Argentina y Venezuela, honores merecidos por la labor realizada. Al mismo tiempo establece contactos que permiten a otros profesores españoles ir a dar cursos a distintas naciones sudamericanas y difundir de este modo nuestra cultura hispánica.

Su talento organizador le ha llevado a la Presidencia de Comisiones y Grupos de trabajo en numerosas ocasiones y a jefe de Gabinete de Estudios en el Ministerio de Educación y Ciencia, con anterioridad a su nombramiento de Ministro. Sería prolijo y cansado el detallar las condecoraciones y otros servicios prestados. Creo que con lo dicho hasta ahora tenemos, retratado al hombre en su triple aspecto de docente, investigador y hombre de Gobierno.

Pero existe una faceta que se ha escapado o diluido en esta enumeración de méritos su característica humana. Mientras que las realizaciones indicadas son objetivas y cualquier otro pudiera haberlas

resumido con más acierto que yo, en la calificación humana hay un .margen de subjetivismo que puede estar cargado de afectividad.

Cuando considero a Julio en relación con otras personas me parece ver que le consideran con simpatía; es un hombre humano, cordial, capaz de sentir las alegrías y pesares de los que conoce; con gran don de gentes y una gran aptitud para hacerse amigos verdaderos. Impetuoso, arrollador a veces, con grandes miras y deseos de mejorar .aquello que no le gusta o que piensa debiera ir por otros derroteros.

Para mí, el profesor Rodríguez siempre será Julio y no soy capaz de llamarle de otro modo. Es un poco mi hijo y los padres no podemos juzgar a los hijos. No cabe, pues, que yo le enjuicie a través de la .emotividad que pudiera existir y que me podrían echar en cara. Quede, por tanto, aquí su biografía.

La elección del tema del discurso cuadra por una parte con la particular tarea investigadora de Julio y por otra con esa su manera de ser: hay que intentar adentrarse en aquello que no está acabado; donde existe mucho por descubrir; donde existe belleza y armonía, quebrada por defectos que muchas veces son los realmente importantes sobre todo en lo que se refiere a sus aplicaciones.

El estudio científico de los cristales comienza en 1669, cuando Steno descubrió la ley de la constancia de los ángulos diedros en el ClNa. Desde entonces nuestros conocimientos de las propiedades de los sólidos cristalinos ha pasado por cuatro etapas principales:

1.º) Estudio de las propiedades generales, en especial su forma externa; 2.º) Descripción de la simetría en términos de redes puntuales; 3.º) Determinación de estructuras por rayos X y conocimiento de las fuerzas de enlace; 4.º) Reconocimiento de los defectos reticulares y su influencia en las propiedades de los cristales reales (desde 19,26 en adelante). Esta última faceta adquiere hoy día la mayor importancia ya que la explicación de muchas propiedades se hace atendiendo a estos defectos y, por otra parte, las aplicaciones de los cristales han sido cada vez mayores en la industria justamente por la existencia de desviaciones en el cristal ideal.

Las teorías desarrolladas por distintos autores sobre cristales iónicos sólo se pueden considerar aplicables a cristales ideales. Pero ya a temperaturas superiores a 0º K todos los cristales se desvían más o menos del estado ideal debido a la aparición de defectos reticulares. Aparte de las imperfecciones primarias puestas de relieve, magistral-

mente, por el nuevo académico, en su discurso, hay otros tipos de imperfecciones transitorias producidas por interacciones de radiaciones electromagnéticas y corpusculares, cargadas o sin carga.

La importancia de conocer los tipos de imperfecciones deriva de que se influyen entre sí, dando origen a nuevos defectos, de modo que para entender completamente una clase de defectos no se puede prescindir de considerar los otros. Por poner un ejemplo, los defectos de apilamiento y ondas de spin pueden conferir propiedades tales como ferromagnetismo al cristal. Los ejemplos podrían multiplicarse.

Los defectos surgen por la tendencia espontánea de todo sistema a aumentar su entropía. Un cristal es una distribución muy ordenada de iones con entropía baja; la desorganización total conduciría a un fluido con una entropía mucho mayor, pero a esto se opone la energía necesaria para la formación de defectos. A cualquier temperatura, existirá una resultante entre estas dos tendencias opuestas y, en el equilibrio, el grado de desorden (número de defectos) será el que haga mínima la energía libre del cristal.

La evidencia experimental de defectos se puede poner de manifiesto por diversos métodos, tales como conductividad iónica, densidad, polarización dieléctrica, calores específicos, resonancia magnética nuclear, resonancia electrónica de spin, espectroscopia Mossbauer y otros. No todos los métodos son válidos para todos los defectos, pero la aplicación del apropiado permite reconocer el defecto y explicarlo. Hoy día resulta relativamente fácil y está bien elaborada la explicación de las propiedades de los cristales atendiendo a la existencia de estos defectos; ya no es tan fácil obtener cristales con defectos reticulares que correspondan a propiedades deseadas de antemano.

La existencia de defectos reticulares conduce, en algunos casos, a compuestos no estequiométricos, y pequeñas desviaciones a la estequiometría inducen propiedades físicas importantes que se han empleado en productos industriales, tales como termómetros de termistores sensibles, células fotoeléctricas, rectificadores, transistores, fósforos materiales luminiscentes y componentes de computadoras. Cada una de estas invenciones ha encontrado a su vez múltiples aplicaciones. Los pigmentos inorgánicos, cuyos colores son función de la naturaleza y la concentración de los defectos, se usan con gran profusión en la industria de las pinturas.

Las propiedades de superficie de los electrodos y el funcionamiento-

de las baterías eléctricas dependen, en gran proporción de la presencia de compuestos no estequiométricos. También son necesarias las posiciones vacantes en el cristal para comprender las reacciones en estado sólido. Corrosión y manchado de los sólidos no sólo dependen de la existencia de defectos, sino que pueden ser controlados mediante «contradefectos» como en la formación de filmes de óxidos pasivos, o con la adición de impurezas para inhibir la velocidad de corrosión.

En el estudio de los defectos reticulares habría que tener en cuenta, tanto la preparación de los materiales como sus propiedades, el estudio termodinámico, el enlace químico de estos defectos y la cinética de su difusión. Cada una de estas materias es todo un tratado y presentan dificultades tanto desde el punto de vista teórico como experimental; El grado de pureza necesario para asegurarse que la «impureza» es la única que alcanza un nivel definido, el mezclado de las sustancias, las altas temperaturas necesarias que influyen en el equilibrio, todo, contribuye a hacer más complicado el estudio de estos compuestos. Por otra parte, se necesita utilizar propiedades muy sensitivas para detectar las impurezas.

El aspecto más importante de la química de los defectos reticulares es que las propiedades vienen determinadas por muy pequeña cantidad de impurezas, bien sean vacantes en la red u otro tipo de defectos. Estos, pueden tener una influencia semejante sobre propiedades; tales como conductividad, difusión, fluorescencia a la que ejercen las impurezas añadidas. Por otra parte, las bajas concentraciones de los defectos hace que se puedan utilizar, en su tratamiento, ecuaciones ajustadas a la ley de masas.

Pasemos a discutir brevemente la relación entre catálisis heterogénea, quimisorción y defectos reticulares. La adsorción de gases; sobre semiconductores se ha tratado en términos de la posición del nivel de Fermi, estableciendo relaciones cualitativas entre los niveles de energía de las especies adsorbidas, la cantidad adsorbida, el nivel Fermi y la concentración de defectos en el sólido. Pero esta teoría, es sólo una aproximación válida bajo condiciones limitantes. Esto podría conducir a pensar que el conocimiento del estado sólido no puede contribuir mucho a la teoría de la catálisis heterogénea. Sin embargo, un análisis más cuidadoso revela otras cosas. La idea básica del «factor electrónico» en catálisis heterogénea es la correlación entre las propiedades de superficie y el nivel Fermi, o la correlación entre

la concentración de electrones libres (o huecos) y las propiedades superficiales. Tal teoría será válida únicamente cuando la concentración de los portadores de carga libre pueda cambiarse manteniendo todos los parámetros restantes constantes. Esto es imposible. No pueden existir cambios importantes en los electrones libres si no existen otros cambios en defectos reticulares que influirán en la imperfección de la superficie. Superficie y defectos totales diferirán en concentración y propiedades, pero generalmente habrá alguna relación entre ambos; cuando la concentración total de una impureza aumenta también crece su concentración en la superficie. El hecho de que los defectos superficiales pueden tener una influencia particular sobre la acción catalítica había sido despreciado frecuentemente.

El reconocimiento de la influencia de los defectos de superficie es útil para establecer las condiciones bajo las cuales se puede aplicar la teoría electrónica a la catálisis heterogénea. Supongamos que en el proceso catalítico el recubrimiento superficial es de 1 a 10 por 100. Cambios en la concentración de defectos superficiales por debajo de 0,1 por 100 no tendrán importancia específica. Cuando estos pequeños cambios se relacionan con un cambio en la posición del nivel Fermi esta teoría se puede aplicar a la catálisis heterogénea. Cambios en la concentración de impurezas por debajo de 0,1 por 100 limita su aplicación al campo de la química de los microdefectos. Sólo una pequeña cantidad del trabajo hecho para probar la teoría electrónica de la catálisis cumple esa condición. La mayor parte de los catalizadores empleados contienen impurezas o son dopados en los límites de 0,1 a 10 por 100. Este límite corresponde casi a la superficie de recubrimiento y así pueden predominar otros tipos de interacción.

Se puede cambiar la concentración de la impureza sin influir en la posición del nivel Fermi. Cuando el proceso catalítico está conectado con la influencia específica de una impureza, la energía de activación puede cambiar. Cuando ésta está relacionada con dos factores diferentes, puede suceder que el primero la aumente y el segundo la disminuya cuando se cambia la concentración del dopante.

El principal aspecto de esta discusión es que la concentración de electrones libres (nivel Fermi) es sólo un aspecto de la química de defectos reticulares. Puesto que la concentración indicada no es suficiente para describir todos los aspectos de aquélla, no es suficiente para describir las propiedades de superficie y la catálisis heterogénea.

No hay duda que para explicar la acción catalítica de compuestos tales como NiO, ZnO, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> etc., será necesario tener en cuenta todos los defectos reticulares, por ejemplo la energía de formación de las vacantes de oxígeno en el TiO<sub>2</sub> reducido, cuando se emplea en la polimerización del etileno.

Fluorescencia y fotoconducción pueden ocurrir después de una excitación de electrones por la luz. Esta excitación se puede producir en la banda de valencia o en los defectos reticulares y crea electrones libres o localizados. Algunos centros permiten recombinarse a los electrones libres; la energía de recombinación se convierte en calor. Los centros con esas propiedades se llaman «killers» (matadores) y su presencia puede ir en detrimento tanto de la fluorescencia como de la fotoconductividad. Cuando están ausentes, o pueden desprejarse, existe un mayor tiempo de vida y una mayor movilidad que favorece la fotoconducción. Una relación alta de recombinación de los portadores de carga libres con centros de fluorescencia favorece a ésta. Cuando se termina la excitación con la luz, tanto la fluorescencia como la fotocoagulación necesitan un cierto tiempo para desaparecer. Los defectos que no fueron importantes durante la fluorescencia y la fotoconducción pueden influir en este tiempo de desaparición. La aplicación de la fotoconducción está limitada especialmente en algunos casos debido al largo tiempo necesario para su desaparición. Otros aspectos, tales como la elección de los electrodos aplicados y la profundidad de penetración de la luz son fundamentales. Una investigación intensa en los campos de la fluorescencia y de la fotoconducción ha servido para encontrar materiales útiles para obtener buenos resultados.

En muchos casos, los aspectos principales de la química de los defectos reticulares se conocen y eso ha servido de guía para realizar muchas experiencias. Otros aspectos no se conocen tan bien, especialmente los defectos que se presentan en pequeñas proporciones. En este caso es todavía imposible predecir cuál de entre muchos compuestos serán buenos conductores, materiales fluorescentes, etc., o qué dopantes tendrán un efecto beneficioso.

La conductividad está determinada por el producto de la concentración y la movilidad de los portadores de carga. De nuevo aquí es difícil predecir las propiedades de nuevos conductores.

El reciente crecimiento del estudio en el campo de los materiales

termoeléctricos se debe a la necesidad de convertidores de energía. De nuevo se ha demostrado que la interpretación de datos está a un nivel mucho más avanzado que la habilidad para seleccionar materiales con una combinación deseada de propiedades. Pero esto significa (que habrá que ensayar muchos materiales sin tener una guía segura para ello.

Aunque parece una cosa establecida que para la investigación en el estado sólido se debe partir de cristales únicos, y de ahí todos los esfuerzos realizados para su obtención, se ha demostrado en muchos casos que la tendencia de las propiedades es la misma en cristales comprimidos o sinterizados que en cristales únicos. Algunas propiedades (fluorescencia o solubilidad) pueden verificarse mejor con polvo que con cristales simples. Además, la preparación y pureza de los materiales se pueden controlar mejor con polvo que con cristales únicos, puesto que los aparatos utilizados para el crecimiento de los cristales simples imponen condiciones adicionales a las de preparación. De este modo, las investigaciones preliminares de un material nuevo se pueden hacer con material sinterizado o con polvo. Esto puede conducir a establecer una relación semicuantitativa entre propiedades y defectos; entonces, la selección de un material mejor se puede hacer por crecimiento de un cristal único.

Otra distinción importante se debe hacer entre micro y macrodefectos. En el primer caso predominan los defectos puntuales y las constantes que describen el equilibrio dependen grandemente de las propiedades del compuesto matriz. Tan pronto como las concentraciones de los defectos exceden del 0,1-1 por 100, las interacciones defecto-defecto llegan a ser predominantes.

Al planear el estadio del estado sólido hay que tener en cuenta que formalmente todos los defectos posibles se presentaran en cada material cristalino. En muchos casos (pero no siempre) sólo los defectos predominantes son importantes. Es posible utilizar estas aproximaciones en la selección e interpretación de los experimentos.

Llegamos con esto al final de nuestra tarea; gozosa en todo lo que tiene de reconocimiento de mérito y más ardua cuando, como dijo don Manuel Lora en acto semejante a éste, por seguir costumbre inveterada hay que glosar un discurso que por magnifico y exhaustivo es difícil de completar dignamente.

Deseo que los miembros de esta Academia no tengan en cuenta el desdichado padrinazgo que ha sufrido Julio y que cuenten los muchos méritos que he expuesto con tan poco arte, para recibirle entre nosotros con todo el aprecio que merece persona de tanto relieve y -tan dispuesto al trabajo para enaltecer los cometidos atribuibles a esta Academia,

He dicho.