

Las reacciones termonucleares sólo pueden producirse a aquellas temperaturas que dan a los núcleos una velocidad suficiente para salvar con cierta probabilidad la barrera de potencial coulombiana.

Las que más interés ofrecen son las reacciones en el deuterio y en la mezcla de deuterio y tritio, en cuyo caso la energía necesaria es la menor. La temperatura necesaria para obtener un neutrón por segundo en un gramo de deuterio (por la reacción  ${}_1\text{D}^2 + {}_1\text{D}^2 = {}_2\text{He}^3 + {}_0n^1$ ) es igual a  $200\,000^\circ\text{C}$ . Si el gas está muy enrarecido, para conseguir este mismo fin se necesita una temperatura aún mayor, del orden de  $500\,000^\circ\text{C}$ . A esta temperatura el deuterio (u otra sustancia) constituye un plasma de núcleos y electrones. Para hacer que el deuterio entre en este estado, la energía necesaria no es muy grande, sino del orden de varios kilovatios-hora. Pero la dificultad no consiste en comunicarle la energía al deuterio, sino en el aislamiento térmico del plasma, es decir, en que los núcleos de deuterio conserven durante largo tiempo la energía cinética correspondiente (véase el § 178a).

## 31

### PARTÍCULAS ELEMENTALES

#### § 219. «Partícula elemental»

El problema acerca de la estructura de los cuerpos es uno de los que pueden considerarse resueltos. Los cuerpos están constituidos por electrones y núcleos, los núcleos, de protones y neutrones. Por lo tanto, con bastante certeza y exactitud puede asegurarse que los cuerpos están formados por tres tipos de partículas: electrones, protones y neutrones. Probablemente sería justo conservar el término «partículas elementales» sólo para estas partículas.

Los problemas relacionados con las propiedades de los cuerpos de naturaleza viva y del reino mineral se reducen a las leyes de la interacción de los electrones y los núcleos. Nosotros conocemos estas leyes de la naturaleza, y todos los fenómenos físicos pueden explicarse por ellas, es decir, el comportamiento de los cuerpos puede predecirse. Si las predicciones cuantitativas no resultan, esto significa solamente que, debido al gran número de factores que influyen, el fenómeno no se somete a definición matemática.

La rama de la física relacionada con la explicación de las propiedades de los cuerpos por medio de la interacción de los electrones, protones y neutrones se aparta marcadamente de la rama llamada física de las partículas elementales.

El estudio de las colisiones entre partículas en los rayos cósmicos y en los aceleradores condujo al descubrimiento de unas 200 partículas que se distinguen por su carga, masa y otras propiedades. Pero a diferencia de los electrones y de los núcleos, las partículas elementales de este tipo poseen un período de vida corto y capacidad de experimentar una cadena de transformaciones compleja.

Entendemos que es erróneo considerar desde un mismo punto de vista todas las partículas. Sería más conveniente considerar estas partículas, a excepción de las tres esenciales, como estados excitados del nucleón (denominación común del protón y del neutrón que ya hemos utilizado). Para estos estados se ha aceptado el término «barión». Muchas partículas y pares de partículas son análogas a los fotones de luz; son la expresión material de la energía que se libera cuando el sistema retorna del estado excitado al fundamental. Ya vimos en el § 213 que la radiación del núcleo puede tener no sólo la forma de un fotón, sino también la de un par electrón — antineutrino. Más adelante veremos que los nucleones excitados pasan al estado fundamental por gran número de otros procedimientos, a saber: emitiendo un fotón, un par electrón — neutrino, un par muón — neutrino, un pión o un kaón.

Hay que pensar que el término «partícula elemental», en el sentido en que se aplica hasta ahora, es anticuado. Sin embargo lo conservaremos sin temor a equivocaciones. Al adjetivo «elemental» hace ya mucho tiempo que no se le da el sentido estricto de esta palabra.

Una serie de ideas generales tocantes a la interacción de las partículas se expone en los primeros párrafos de este capítulo. Una vez conocidas, estudiaremos la forma del espectro bariónico y daremos a conocer sucintamente el interesante esquema de los «quarks», o «cuarques», que ayuda a describir con elegancia los espectros de los bariones y de los mesones.

### § 220. Interacción de los electrones rápidos

Si los electrones se mueven lentamente, las fuerzas de interacción se determinan por la disposición de las cargas en el instante en que se calcula la interacción. Por esto para los electrones lentos no desempeña ningún papel el hecho de que exista el campo electromagnético; no tiene importancia que la transmisión de la interacción se haga a través del campo.

Pero cuando se trata de partículas rápidas la cuestión se plantea de otro modo. En este caso hay que tomar en consideración el retraso de la interacción debido a que la velocidad de propagación del campo electromagnético es finita. La interacción en el instante  $t$



estará determinada por la disposición de las cargas en el instante  $t-r, c$ . Ahora no puede dejar de considerarse el campo ¿Cómo puede tenerse en cuenta la naturaleza cuántica del campo si se conserva el esquema de interacción partícula — campo — partícula? De este problema se ocupa la electrodinámica cuántica, que es una rama de la física teórica que aún está lejos de ser perfecta. La experiencia nos obliga a suponer, cuando estudiamos la interacción entre las partículas rápidas, que esta acción consiste en la transmisión de un cuanto de energía de la partícula al campo y de la ulterior transmisión de este cuanto a la segunda partícula.

Si la magnitud del cuanto de energía es  $\mathcal{E}$  y el tiempo que tarda el cuanto en ser transmitido de una partícula a otra es  $\tau$ , según el principio de incertidumbre (véase la pág. 521)

$$\mathcal{E}\tau \sim h.$$

Si las partículas están cerca una de otra,  $\tau$  será pequeña y las partículas podrán intercambiar cuantos  $h\nu$  de frecuencias pequeñas y grandes. A medida que aumenta la distancia entre las partículas,  $\tau$  crece y el intercambio de energía se hace posible únicamente por medio de cuantos pequeños. Partiendo de razonamientos de este tipo, la teoría permite deducir la fórmula de las fuerzas de interacción entre las partículas.

Muchos autores utilizan la siguiente terminología figurada al describir la interacción cuántica de las partículas a través del campo. Para transmitir al campo un cuanto de energía  $\mathcal{E}$ , la partícula «presta» esta energía por un corto plazo  $T$ . El principio de incertidumbre regula la dependencia del plazo del empréstito con respecto a la cantidad de energía prestada. Resulta algo así como si la ley de conservación de la energía se «infringiera» durante el tiempo  $T$ , es decir, mientras dura el empréstito. El principio de indeterminación indica durante qué tiempo puede «infringirse» la ley de conservación de la energía para que esta «infracción» carezca de sentido físico.

Este punto de vista puede seguir desarrollándose, pero conduce a la siguiente dificultad. No existe limitación en la absorción y emisión de fotones y, por esto, durante el intercambio de fotones, se producen variaciones infinitamente grandes de los valores de la energía de las partículas.

Es interesante que este estado de cosas se presenta cualquiera que sea la manera de valorar la energía intrínseca del electrón o de otra partícula con carga. Como vimos en la pág. 259, posee energía infinita la partícula puntual. Por otra parte, no puede considerarse que la partícula tenga unas dimensiones finitas. En efecto, desde el punto de vista de la teoría de la relatividad, que no admite la existencia de cuerpos absolutamente rígidos (a través de los cuales

la interacción se transmitiría instantáneamente), no puede haber una partícula absolutamente rígida de dimensiones finitas. Pero si consideramos que el electrón es una partícula deformable, se plantea el problema de la estructura del electrón. La solución de este problema no se ha encontrado aún.

La peculiaridad de la nueva teoría consiste en que puede conducir a una serie de nuevos resultados bastante interesantes, a pesar del carácter contradictorio de su fundamento y de la ausencia en ella de armonía lógica.

### § 221. Teoría mesónica de la interacción de los nucleones

En el párrafo precedente dijimos que la interacción de las partículas con carga eléctrica se efectúa por mediación del campo electromagnético y de un modo cuántico. Una partícula eléctrica cede al campo electromagnético un cuanto de energía, el cual es transmitido por el campo a la otra partícula. Suponiendo que las fuerzas nucleares posean campo, y que este campo también tendrá carácter cuántico, la interacción de los nucleones se puede describir del modo siguiente: cada nucleón está rodeado de un campo; un nucleón cede un cuanto de energía a este campo, y el campo devuelve dicho cuanto a otro nucleón.

La investigación teórica acerca de la posibilidad de esta explicación fue emprendida por Hideki Yukawa. Resultó que la teoría puede construirse si se admite que el campo, a través del cual interactúan los nucleones, posee cuantos cuya masa en reposo sea distinta de cero. La interacción de los nucleones se redujo de este modo a un intercambio de partículas poseedoras de cierta masa  $m_0 \neq 0$ . Por causas que explicaremos más adelante, esta partícula recibió el nombre de *mesón*. El mesón es el cuanto del campo mesónico que rodea a los nucleones.

Detengámonos en algunas conclusiones de la teoría. En primer lugar, intentaremos valorar el radio de acción de las fuerzas nucleares.

La energía del mesón que transmiten los nucleones durante una interacción no puede ser menor que  $m_0 c^2$ , donde  $m_0$  es la masa en reposo del mesón. El tiempo que dura la transmisión del mesón deberá ser, en orden de magnitud, no mayor que  $h/m_0 c^2$  (basándose en la relación  $\mathcal{E}\tau \sim h$ , donde  $\mathcal{E}$  es la cantidad de energía transmitida y  $\tau$  el tiempo invertido en esta transmisión). Como el mesón se mueve con una velocidad que no puede ser mayor que  $c$ , la distancia a que pueden transmitirse los mesones no supera a  $h/m_0 c$ . Esta magnitud constante debe caracterizar al radio de acción de las fuerzas nucleares.

A esta conclusión llegó Yukawa. Teniendo en cuenta el radio de acción de las fuerzas nucleares entonces conocido, Yukawa dedujo que la teoría coincide con la experiencia si la masa en reposo del mesón  $m_0$  es 200—300 veces mayor que la de la masa del electrón.

La teoría expuesta admite que pueden existir, con resultado análogo, mesones neutros, eléctricamente negativos y positivos, lo que permite interpretar fácilmente, dentro del marco de dicha teoría, cualquier interacción entre nucleones. Llamando  $\pi$  al mesón de Yukawa y conviniendo en designar con un índice el signo del mesón, podemos escribir la interacción entre dos neutrones o dos protones como procesos de intercambio de un mesón neutro,

$$p \rightleftharpoons p + \pi^0, \quad n \rightleftharpoons n + \pi^0.$$

La interacción de intercambio de un protón y un neutrón requiere un mesón negativo o positivo de acuerdo con las ecuaciones

$$p \rightleftharpoons n + \pi^+, \quad n \rightleftharpoons p + \pi^-.$$

La teoría de Yukawa fue creada antes de que se descubrieran los mesones. En la actualidad, las fórmulas que hemos escrito responden a fenómenos que se observan en la práctica.

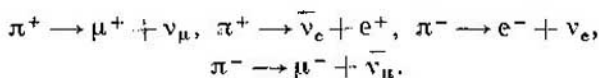
### § 222. Mesones

El nombre de «mesones» (del griego μέσος, medio o intermedio) subraya que se trata de una partícula de masa intermedia entre la del electrón y la del protón. Las experiencias demuestran que existen varios tipos de mesones. Los mesones (con carga eléctrica) fueron observados por vez primera en los rayos cósmicos. Ahora los mesones se producen en los aceleradores: aparecen en las colisiones entre nucleones.

Sin embargo nosotros no consideramos que todos estos diversos mesones desempeñan un mismo papel en las interacciones entre nucleones. El mesón de Yukawa es el mesón  $\pi$  o pión. Como ya indicamos antes, existen piones positivos, negativos y neutros. Según las últimas mediciones, la masa del pión es igual a  $273 m_e$  ( $m_e$  es la masa del electrón).

En los rayos cósmicos se descubrieron primeramente los mesones  $\mu$ , muones (positivos y negativos), cuya masa es igual a  $207 m_e$ . Y sólo al cabo de 10 años de haber sido descubiertos los muones se demostró que éstos son productos de la desintegración de los piones. La causa de que los investigadores vieran fácilmente los muones y no distinguieran al pión, está en la diferencia de sus periodos de vida. Si la vida media de un muón es aproximadamente igual a  $10^{-6}$  s, la vida media del pión viene expresada por números cien veces menores, del orden de  $10^{-8}$  s.

Esta transformación puede demostrarse por medio de las fotografías. En muchas de ellas pueden hallarse casos de retardación de un pión (esta retardación se conoce fácilmente por el aspecto de la traza de la partícula: ésta se hace más gruesa a medida que la velocidad va siendo menor, ya que la partícula lenta origina más iones en el camino que recorre) que terminan cuando la partícula se para. En este caso, en el punto en que se detuvo la partícula comienza una nueva traza. El cálculo demuestra que la nueva partícula posee una energía bastante grande, lo cual puede explicarse únicamente suponiendo que una parte de la energía en reposo del pión se transforma en energía cinética. La ley de la conservación del impulso impone que en la transformación del pión en muón se origine simultáneamente una partícula neutra de masa muy pequeña. Aquí nos volvemos a encontrar con un neutrino, pero éste es ya otro neutrino. Con estas investigaciones se logró demostrar que los piones se transforman en fotones o en un par de leptones según el esquema



Por lo tanto existen dos tipos de neutrino y dos tipos de antineutrino.

La masa en reposo del pión es de cerca de 150 MeV. Esto quiere decir que el pión se puede producir en un bombardeo nuclear con proyectiles cuyas energías sean mayores que esta cifra. En realidad se necesita una energía mayor de 300 MeV. El bombardeo nuclear con partículas de esta energía va acompañado de la aparición de un gran número de mesones.

Es extraordinariamente difícil demostrar que aparecen piones neutros, ya que su período de vida resultó ser igual a  $10^{-16}$  s. Estas partículas tienen tiempo de recorrer durante su vida una milésima de milímetro.

No vamos a enumerar otros mesones que se descubren en número cada vez mayor a medida que van aumentando las posibilidades de los aceleradores. Los piones se pueden considerar como el estado fundamental de toda la familia de los mesones, que estudiaremos después de conocer el espectro de los bariones.

### § 223. Teoría relativista del electrón

Con anterioridad (§ 180), al estudiar la ecuación de Schrödinger, no utilizamos las relaciones de la teoría de la relatividad, suponiendo tácitamente que la velocidad de las partículas era pequeña comparada con la velocidad de la luz.

Pero cuando se estudian electrones de grandes energías, del orden de millones de electrón-voltios, es absolutamente imposible prescindir de estas correcciones. Electrones con velocidades tan altas se encuentran en la emisión radiactiva, en los tubos de rayos X que funcionan con tensiones de millones de voltios, en los betatrones, etc.

Si queremos definir los electrones que tienen estas velocidades por una función de onda correcta, hay que tener en cuenta la relación, entre la energía y el impulso, que da la teoría de la relatividad.

Si la masa en reposo se da, entre la energía del cuerpo y su velocidad, así como entre el impulso y la velocidad, existe una dependencia directa. Por lo tanto, la energía puede relacionarse también con el impulso. Elevando al cuadrado las expresiones

$$\frac{\mathcal{E}}{c} = \frac{m_0 c}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

y restando la segunda de la primera, se obtiene que

$$\frac{\mathcal{E}^2}{c^2} = p^2 + m_0^2 c^2.$$

La relación entre la energía y el impulso viene expresada por la ecuación

$$\mathcal{E} = \pm c \sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}$$

(véase la fig. 245). Cuando  $p=0$ ,  $\mathcal{E} = \pm m_0 c^2$ , las dos ramas de la curva representada en la figura cortan sobre el eje segmentos iguales a la energía en reposo de las partículas.

Durante mucho tiempo no se prestó atención a la segunda rama — negativa— de esta curva. Parecía imposible que existieran partículas que se comportaran de acuerdo con las

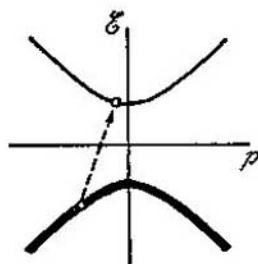


FIG. 245.

leyes de la rama negativa. En efecto, una partícula que posea energía en reposo negativa y cuya energía disminuya al aumentar su impulso, debe comportarse de un modo muy extraño. Se parecerá a una partícula de masa negativa, lo que significa que, cuando una fuerza actúe sobre un «electrón» de este tipo, la aceleración que reciba la partícula estará dirigida en sentido contrario al de la acción de la fuerza. Si intentamos atraer esta partícula, se alejará. Figurémonos que hay dos

electrones próximos entre sí; uno ordinario y otro singular, que se comporta según la ley de la curva inferior. Entre estas partículas debe existir repulsión. El electrón normal se alejará del singular. Pero el «electrón» singular, por la acción de la fuerza repulsiva,

será atraído, y, por consiguiente, se acercará al electrón ordinario. Se produce un movimiento acelerado conjunto de este par de partículas, con la particularidad de que el aumento de la energía cinética positiva del electrón ordinario estará compensado por el aumento de la energía negativa de la partícula singular.

¿Qué partícula es ésta, si es que existe? En primer lugar, conviene responder que, desde el punto de vista de la mecánica cuántica, no se trata de otra partícula. La rama negativa de la curva energía — impulso debe interpretarse como el nivel eléctrico más bajo de una misma partícula, es decir, del electrón. Además de los niveles ordinarios de energía, el electrón puede hallarse en niveles de energía negativa. La transición de un nivel más alto a un nivel más bajo debe efectuarse, lo mismo que en otros casos, emitiendo energía.

Claro que, en esta transición, la emisión no puede limitarse a un fotón. Esto se comprende por la siguiente razón. Al pasar el electrón del estado  $\mathcal{E}_1, p_1$ , de la curva superior, al estado  $\mathcal{E}_2, p_2$ , de la curva inferior, se desprende una cantidad de energía igual a

$$\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 = c (\sqrt{p_1^2 + m_0^2 c^2} + \sqrt{p_2^2 + m_0^2 c^2}),$$

es decir, mayor en todo caso que  $c(p_1 + p_2)$ . Si en este caso la energía se transmite a un fotón, deberá ser  $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 = h\nu$ , y  $p_1 + p_2 = h\nu/c$ , es decir, la variación del impulso del fotón ( $p_1$  antiparalelo a  $p_2$ ) es igual a  $h\nu/c$ . Pero  $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2$  no es igual a  $c(p_1 + p_2)$ , sino mayor que esta cantidad. Es imposible satisfacer simultáneamente las leyes de conservación de la energía y del impulso en el caso de ser emitido un solo fotón, pero esto puede conseguirse siempre si se desprenden dos fotones.

A nosotros no nos extraña el hecho de que el estado inferior corresponda a una energía negativa, y de que la partícula con  $\mathcal{E} < 0$  se comporte de un modo muy raro. La dificultad está en otra circunstancia: en el nivel inferior (en virtud de que se extiende a todos los valores de los impulsos) hay tantos puestos como se quiera. ¿Por qué no pasan todos los electrones normales a este estado? La dificultad con que tropezamos consiste en que el cuadro que acabamos de esbozar prevé la existencia única de los electrones «singulares». Los electrones ordinarios deberían existir solamente durante cortos instantes, lo mismo que los átomos excitados.

#### § 224. Generación y aniquilación de pares de partículas

La teoría relativista del electrón fue creada por Paul Dirac en 1928. La descripción que en esta teoría se da del electrón difiere esencialmente de la que se da en la de Schrödinger. El comporta-



miento del electrón se define ya, no por una función de onda, sino por cuatro. La existencia del espín del electrón no se deduce de la teoría de Schrödinger. Por el contrario, dicho espín es una consecuencia necesaria de la teoría de Dirac. Los éxitos de esta teoría en la descripción de muchos fenómenos demuestran que sus ideas fundamentales son correctas. Nos detendremos solamente en la interpretación que da esta teoría a la contradicción de que hablamos en el párrafo anterior. ¿Cómo puede explicarse la existencia de multitud de electrones ordinarios? ¿Cómo explicar el que los electrones no «deseen» pasar al nivel más bajo de energía negativa?

El principio de Pauli no permite que un electrón pase a un nivel más bajo si dicho nivel está ocupado por dos electrones con espines opuestos. Apliquemos este principio al problema que nos interesa. Obtendremos la solución si suponemos que todos los estados de energía negativa están ocupados. ¿Significa esto que todo el espacio está ocupado completamente por electrones en estado de energía negativa? Esta conclusión parece inevitable. La teoría de Dirac condujo a una nueva idea acerca del vacío. El vacío adquiere en esta teoría propiedades físicas. Está ocupado por electrones en estados de energía negativa, siendo esta ocupación ilimitada, puesto que la disminución de la energía que tiende al infinito negativo no tiene límite.

Veamos ahora qué fenómenos es capaz de explicar y predecir esta teoría.

Si todos los estados de energía negativa están ocupados, su existencia sólo se logra descubrir cuando un electrón, después de recibir una porción considerable de energía, mayor en todo caso que  $2m_0c^2$ , pasa desde el nivel inferior de energía negativa al nivel superior. Este proceso puede ocurrir gastando dos fotones. También es posible otra variante: un fotón que pase junto al núcleo de un átomo pesado (que posee un campo eléctrico intenso) puede gastar su energía en elevar un electrón del nivel negativo al positivo. El papel del núcleo atómico consiste, en este caso, en dar el impulso necesario.

En ambos casos se «genera» un electrón. Pero al mismo tiempo que aparece el electrón se origina un «hueco» en los estados de energía negativa. La salida del electrón, es decir, de una carga negativa, hace que el hueco reciba una carga positiva de igual magnitud. Por otra parte, la falta de una partícula de energía negativa significa que la energía ha aumentado. Por consiguiente, la energía del hueco será tanto más elevada cuanto mayor sea el impulso. Llegamos a la conclusión de que los «huecos» deben comportarse lo mismo que si fueran electrones con carga positiva y energía positiva. A excepción del signo de la carga, el comportamiento del electrón positivo (positrón o positón) no debe diferir en nada del

comportamiento y de las leyes del movimiento del electrón ordinario.

El positrón y el electrón se «generan», formando pareja, a expensas de la energía de los fotones. También es posible el proceso inverso, o sea, la aniquilación, que consiste en la transformación de un electrón y un positón en dos fotones, o en uno solo si la aniquilación ocurre cerca de un núcleo atómico pesado.

Se comprende por qué los positones no viven mucho; son atraídos por los electrones, y al encontrarse con ellos desaparecen. Pero, ¿por qué no desaparecen los electrones? Por la sencilla razón de que hay exceso de ellos.

¿Puede ocurrir que existan sistemas en los cuales haya exceso de positones y en qué, por lo tanto, los electrones sean inestables? Esta suposición no encierra ningún absurdo.

La generación de pares y su aniquilación son procesos que se observan perfectamente y en número ilimitado en los laboratorios. Si a través de una hoja metálica delgada pasan rayos  $\gamma$  de energía mayor que 1 MeV, es fácil observar cómo de dicha hoja se desprenden electrones que en el campo magnético se desvían en sentidos opuestos. Siguiendo al positrón (de los medios para observar las partículas cargadas se trata en el § 207), descubrimos que en cierto instante desaparece. Se ha producido su unión con un electrón. Valiéndose de modernos contadores de fotones, puede demostrarse con todo rigor que, en este mismo instante, desde este punto parten en sentidos opuestos dos fotones cuyas energías son del orden de  $Mc^2/2$  eV cada una.

### § 225. *Partículas y antipartículas*

No había ningún motivo para suponer que la existencia del positón o, como será mejor llamarle ahora, antielectrón, es una peculiaridad de las partículas pequeñas. A pesar de una serie de particularidades específicas, la teoría de la interacción entre los nucleones se desarrolla en las mismas direcciones que la teoría de la interacción de los electrones. En la mayoría de los trabajos teóricos se supone que los nucleones deben describirse por ecuaciones completamente semejantes a las ecuaciones de Dirac para los electrones. Si esto es así, es de esperar que en los nucleones existan antipartículas que se encuentren en la misma interacción con el protón y el neutrón que el positón se halla con el electrón. La experiencia demuestra que, efectivamente, así ocurre en el caso del protón. Poco después se descubrió también el antineutrón, que se diferencia del neutrón por la dirección del momento magnético (en el neutrón el momento magnético y el vector impulso de rotación son antiparalelos, mientras que en el antineutrón son paralelos).



FIG. 246.

El descubrimiento del antiprotón demuestra que es correcta la idea general de la ligazón indisoluble del campo con las partículas. Lo mismo que el par positón — electrón, el par protón — antiprotón puede surgir mediante la transición de un nucleón del estado de energía negativa al estado de energía positiva. Para

este fin se necesita una energía no menor que  $2 Mc^2$ . Esta es una energía enorme, 1840 veces mayor que la necesaria para crear un par electrón — positrón. Fueron necesarios aceleradores de millones de electrón-voltios para poder descubrir el antiprotón.

Cuando un protón y un antiprotón se encuentran, se aniquilan. Como los nucleones transmiten la energía por medio del campo mesónico, al aniquilarse, su masa y energía originan cuantos de este campo, es decir, mesones.

No cabe duda que este proceso será estudiado detalladamente durante los próximos años.

La fig. 246 reproduce la fotografía de la aniquilación de un protón y un antiprotón. El proceso fue observado en una cámara de burbujas llena de propano líquido. El esquema del proceso se representa en el ángulo superior izquierdo de la figura.

Los razonamientos acerca de la necesidad de la existencia de las antipartículas se aplican también al neutrino. Su imagen «especular» se llama antineutrino. La diferencia entre las partículas que forman este doblete es la misma que hay entre el neutrón y el antineutrón.

En forma de doblete se encuentran también los muones y otras partículas elementales que no vamos a mencionar.

Los muones representan de por sí un triplete. Los hay de tres tipos: con carga más, con carga menos y con carga igual a cero. A diferencia del neutrón y del neutrino, el muón neutro carece de espín y no puede tener antipartícula (puede decirse que coincide con su antipartícula). Otra partícula que no tiene imagen «reflejada» es el fotón.

### § 226. Asimetría de las partículas elementales

La interacción de los nucleones se efectúa emitiendo y absorbiendo muones. Esta es la interacción más fuerte de las partículas elementales (su duración es de  $10^{-23}$  s) responsable de las fuerzas que enlazan los nucleones en el núcleo atómico. La interacción electromagnética, que se reduce al intercambio de fotones, dura  $10^{-21}$  s; las fuerzas electromagnéticas son, aproximadamente, cien veces más débiles que las nucleares. Estos dos tipos de interacciones se ha convenido denominar *fuertes*, en contraposición a la interacción *débil*, que tiene lugar en aquellas transformaciones de partículas en que interviene el neutrino. A estas últimas pertenece la transmutación del neutrón en protón, con emisión y absorción de un neutrino y de un electrón (la desintegración  $\beta$ , a la que nos referimos antes), y la desintegración de los mesones  $\pi$  y  $\mu$ , que se desarrolla según los esquemas

$$\pi \rightarrow \mu + \nu, \quad \mu \rightarrow e + \nu + \bar{\nu}.$$

La duración de la interacción débil es del orden de  $10^{-9}$  s, y las fuerzas de interacción que intervienen en estos procesos son, aproximadamente,  $10^{-14}$  veces más débiles que las nucleares. Está claro que la valoración de las fuerzas de interacción por el tiempo que dura el proceso debe hacerse en igualdad de las demás condiciones.

Ultimamente se han conocido hechos extraordinariamente interesantes relativos a las interacciones débiles. Se ha descubierto que los procesos débiles se efectúan asimétricamente con respecto a la rotación «a la derecha» y «a la izquierda». Así, por ejemplo, se demostró que en la desintegración  $\beta$  de los núcleos de los átomos de cobalto, polarizados a temperaturas bajas por medio de un campo magnético (la polarización de las partículas consiste en orientar su momento magnético y su espín a lo largo de una dirección determinada), la distribución angular de los electrones es asimétrica en las direcciones «hacia adelante» y «hacia atrás». Estos mismos hechos se descubrieron en la desintegración de los mesones  $\mu$  con respecto a la dirección de su movimiento.

La teoría de este fenómeno fue propuesta por T. D. Lee y C. N. Yang y por el científico soviético L. D. Landau. Los fenómenos a que nos referimos pueden explicarse de dos formas: por la asimetría intrínseca de las partículas o por la asimetría del espacio. La esencia de la primera explicación, a la cual nos limitaremos, consiste en suponer que las partículas elementales, por sus propiedades de simetría, son semejantes a una hélice. Partículas asimétricas de este tipo son bien conocidas en física; a ellas pertenecen las antipodas ópticas dextrógiras y levógiras de las moléculas, de las cuales se trató detalladamente en la pág. 438. Se comprende que una partícula elemental asimétrica, orientada con su eje a lo largo de una dirección determinada, será polar, cosa que la experiencia atestigua.

Para explicar la asimetría que se observa en el experimento con el haz de muones, puede utilizarse la hipótesis de Landau, en la que él relaciona la asimetría de la partícula con su carga. Como dijimos en el párrafo precedente, todas las partículas, menos el fotón, se encuentran en la naturaleza en forma de pares de carga. Landau supuso que si una partícula cualquiera posee la simetría de una hélice dextrógira, su antipartícula tendrá la simetría de una hélice levógira. La imagen reflejada en un espejo de una mano derecha, es una mano izquierda, y la de una hélice dextrógira, una hélice levógira. De acuerdo con la hipótesis expuesta, la imagen reflejada (especular) de una partícula representará de por sí a su antipartícula.

¿Qué tiene que ver esto con el experimento del haz de muones? Puede demostrarse que las partículas exentas de masa deben orien-

farse con su espín en el sentido del movimiento. La masa del neutrino es evidentemente nula. Por lo tanto, todos los neutrinos están «polarizados longitudinalmente». La diferencia entre el neutrino y el antineutrino se reduce a lo siguiente: el espín del neutrino tiene la dirección del movimiento, mientras que el del antineutrino tiene el sentido opuesto. Los muones se obtienen por desintegración de los piones. Pero el espín del pión es nulo, por lo tanto, el espín del muón debe ser paralelo al del neutrino, es decir, los muones estarán en este haz polarizados longitudinalmente, lo que hace que sea comprensible la asimetría de la distribución de los electrones en la ulterior desintegración de los muones.

De las partículas que poseen en su movimiento simetría helicoidal dextrógira y levógira se dice que son partículas de distinta paridad y se designan por (+) y (—).

### § 226a. Espectro bariónico

Al chocar con otras partículas, los nucleones se excitan y pasan a un gran número de estados cuánticos distintos. El nucleón en estado excitado se llama barión.

Nuestra idea acerca del sistema de niveles bariónicos y de las transiciones entre ellos se muestra en el esquema de la fig. 246a, propuesto por el físico americano Víctor Weisskopf. Las rayas horizontales gruesas indican los niveles energéticos del barión descubiertos experimentalmente. La escala de energías se da a la izquierda. Para los niveles de energía de los núcleos atómicos que consideramos en el párrafo anterior fue necesaria una escala centenares de miles de veces mayor que la empleada para los átomos.

Al pasar al espectro de los bariones tenemos todavía que aumentar la escala mil veces más. Vemos que la diferencia de energía entre los niveles se mide ya en unidades GeV (gigaelectrón-voltio). Esta escala muestra ya de por sí el sentido que tiene el constante incremento de las potencias de los aceleradores de partículas: la ejecución de este esquema fue posible gracias a los últimos trabajos realizados en reactores que comunican a las partículas-proyectiles energías suficientes para excitar al barión.

Toda la figura debe entenderse como el espectro de una partícula cuyo estado fundamental (nucleón) es un doblete. La diferencia entre las componentes de este doblete —protón y neutrón—, igual a 1,2 MeV, no se ve en la escala del dibujo que analizamos.

Para mayor claridad, los niveles del barión están divididos en columnas, que difieren en los valores de dos números cuánticos, el de espín isotópico  $I$  y el de extrañeza  $S$ .

Como acabamos de decir, la diferencia de cargas desplaza el nivel en una magnitud inapreciable en la escala de la figura. La



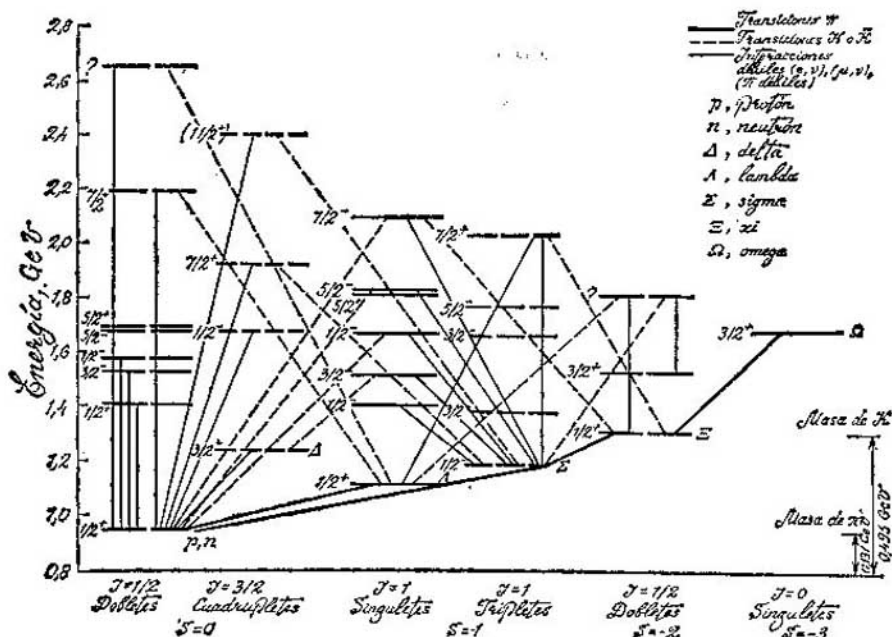


FIG. 246a.

experiencia demuestra que algunos estados se encuentran en una sola variedad de carga, es decir, son singuletes. En la tercera columna por la izquierda (y también en la última) se representan los niveles de singulete. El nivel de singulete más bajo del barión se llama partícula lambda. La partícula  $\Lambda$  es eléctricamente neutra.

Sobre el nivel doblete fundamental protón-neutrónico (primera columna por la izquierda) se han reunido otros dobletes. En la segunda columna por la izquierda se representan los cuadrupletes. El nivel más bajo de esta familia —la partícula delta ( $\Delta$ )— se encuentra con cuatro variantes de carga  $\Delta^-$ ,  $\Delta^0$ ,  $\Delta^+$ , y  $\Delta^{++}$ . La cuarta columna es de tripletes, y la quinta y la sexta, de dobletes y singuletes respectivamente.

A los estados con una misma multiplicidad se les atribuye un número de espín isotópico  $I$  (término desafortunado en extremo, ya que este número cuántico nada tiene que ver con el espín de rotación). Este número se elige de tal modo, que  $2I+1$  sea igual a la multiplicidad.

Los niveles también están divididos en columnas de acuerdo con el número cuántico de extrañeza  $S$ . La extrañeza  $S=Y-A$ , donde

$A$  es el número bariónico. Para la tabla que estudiamos  $A=+1$ . Todos los antibariones tienen  $A=-1$ , y los mesones,  $A=0$ .

El número bariónico de los núcleos atómicos es igual al número de núcleos. El valor de  $Y$  es igual al doble de la carga media del multiplete:

primera columna	$Y = 2 \cdot \frac{1}{2} (0 + 1),$	$S = 0;$
segunda columna	$Y = 2 \cdot \frac{1}{4} (-1 + 1 + 0 + 2),$	$S = 0;$
tercera columna	$Y = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot 0,$	$S = -1;$
cuarta columna	$Y = 2 \cdot \frac{1}{3} (-1 + 0 + 1),$	$S = -1;$
quinta columna	$Y = 2 \cdot \frac{1}{2} (-1 + 0),$	$S = -2;$
sexta columna	$Y = 2 \cdot (-1),$	$S = -3.$

Los niveles energéticos de una misma columna (con los mismos números  $S$  e  $I$ ) difieren en los valores de los espines y de la paridad.

Consideremos ahora las transiciones entre niveles. En la figura se indican las transiciones  $\pi$  (líneas de trazo continuo), las transiciones  $K$  (líneas de trazos) y las transiciones con expulsión de un par de leptones (líneas de trazo continuo grueso). La emisión de fotones no se señala en la figura. Los fotones se desprenden de ordinario en las transiciones piónicas, si no se produce variación de carga. Las transiciones son posibles desde cada término de un multiplete hasta cada término de otro multiplete; para no complicar el dibujo, sólo se da una línea.

Las transiciones piónicas sólo son posibles entre niveles con valores iguales de  $S$ . Precisamente este extraño comportamiento de los bariones sirvió de fundamento para introducir el número  $S$ .

Si a todos los piones se les atribuye una extrañeza igual a cero, y en el caso de los kaones se supone  $S=+1$  para  $K^+$  y  $K^0$ , y  $S=-1$  para  $\bar{K}^0$  y  $\bar{K}^-$  (el trazo sobre el símbolo significa que es una antipartícula), se cumplirá la ley de conservación de la extrañeza.

Si el espín isotópico del pión es igual a 1, y el del kaón es igual a  $1/2$ , en las transiciones se conserva también el número de espín isotópico.

A pesar de que en este esquema se consideran los mesones como cuantos peculiares de radiación, resulta conveniente estudiar toda la familia de los mesones como estado de excitación del pión. Hay que recordar sin embargo que existe una diferencia esencial entre el pión y el nucleón. El pión es inestable y se transforma en fotones

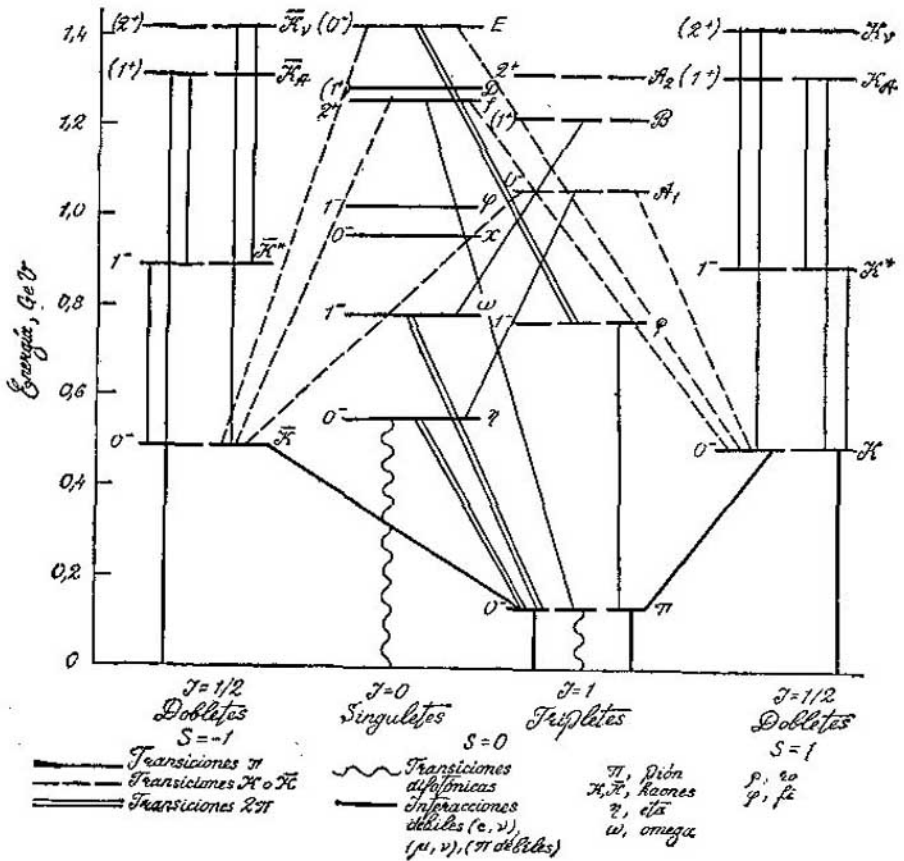


FIG. 246b.

o en pares de leptones: el  $\pi^0$  se transforma en  $10^{-16}$  s en fotones, y los mesones  $\pi$  con carga se transforman al cabo de  $10^{-8}$  s en pares de leptones.

El esquema del espectro mesónico se representa en la fig. 246b. Este esquema se consigue organizar siguiendo el mismo principio que en el espectro bariónico. No obstante, este esquema no es tan bonito como el anterior. Vemos que los kaones y los mesones  $\eta$  son capaces de desaparecer sin pasar por el estado de piones.

Los muones, como es natural, no figuran en este esquema, ya que son términos del par de leptones.

## § 226b. Quarks

Los espectros del átomo y del núcleo atómico se explican por la dinámica y la interacción de sus partes componentes, o sea, de los electrones y el núcleo, en el caso del átomo, y del protón y el neutrón, en el caso del núcleo atómico.

Puede pensarse que con esto mismo se explican los espectros de los bariones y de los mesones. Si se consiguiera demostrar que los nucleones y los mesones están constituidos por partículas más elementales, y si fuera posible explicar por medio de la interacción de estas partículas más elementales el sistema de niveles del barión y del mesón, la física de las partículas elementales adquiriría la perfección de la mecánica cuántica.

Pero, por ahora, este problema dista mucho de estar resuelto. Sin embargo, no hace mucho fue propuesto un esquema sencillo de la estructura de los bariones y de los mesones que describe tan acertadamente los niveles de energía que se observan, que es difícil considerar casual este acierto. Aún no existen confirmaciones experimentales de la hipótesis a que nos referimos. Es posible que se consigan en el futuro valiéndose de nuevos aceleradores que superen en potencia a los que existen, o que la hipótesis resulte ser infundada.

Pero aunque no existan confirmaciones experimentales, el esquema de los quarks seguirá siendo útil como método de clasificación de los niveles de energía de los bariones y de los mesones. Para explicar los espectros se introducen tres tipos de quarks:  $p$  (carga  $+2/3$ , extrañeza 0),  $n$  (carga  $-1/3$ , extrañeza 0) y  $\lambda$  (carga  $-1/3$  y extrañeza  $-1$ ). También son necesarias las antipartículas correspondientes, que se obtienen cambiando los signos de  $S$  y de la carga por los contrarios. El espín de cada quark es igual a  $1/2$ .

Los espectros de los bariones y de los mesones reproducidos en las dos figuras anteriores se explican de un modo no preconcebido. Para esto hay que suponer que el barión está formado por tres quarks, y el mesón, de dos (quark + antiquark). No es difícil comprobar que los valores correctos de la extrañeza, de la carga y del espín se obtienen inmediatamente si

$$\begin{aligned}
 \text{el neutrón} &= 2n + p & \uparrow\downarrow \\
 \text{el protón} &= 2p + n & \uparrow\downarrow \\
 \Delta^- &= 3n & \uparrow\uparrow \\
 \Delta^0 &= p + 2n & \uparrow\uparrow \\
 \Delta^+ &= 2p + n & \uparrow\uparrow \\
 \Delta^{++} &= 3p & \uparrow\uparrow \\
 \Lambda &= p + \lambda + n & \uparrow\downarrow
 \end{aligned}$$

Los piones hay que construirlos de pares  $p+n\bar{q}$  ( $\pi^+$ ),  $p+p^-$  o  $n+n\bar{q}$  ( $\pi^0$ ) y  $n+p$  ( $\pi^-$ ), etc. Valiéndose de este esquema se define bien no sólo la estructura, sino también las transiciones entre niveles.

Está claro que la introducción de los quarks, inculso si resulta acertada, resuelve solamente una parte de los problemas de la física de las partículas «elementales». En esta rama del saber, en conjunto, no se ha conseguido aún la armonía y la claridad que caracteriza a otras partes de la física.

## 32

### ESTRUCTURA ATÓMICA DE LOS CUERPOS

#### § 227. Sustancia policristalina y monocristales

El crecimiento de los cristales en una masa fundida o en una disolución comienza por regla general a partir de un número bastante grande de centros. Si no se toman medidas especiales, la cristalización conduce no a la formación de un monocristal, sino de una sustancia policristalina. Observada al microscopio (fig. 247), parece que esta sustancia está constituida por granos aislados. Cada

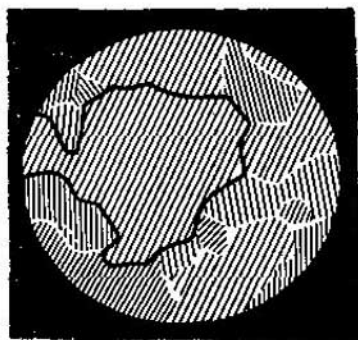


FIG. 247.

grano es un cristal que ha tomado una forma irregular casual debido a que su crecimiento se vio dificultado por los cristales vecinos. La mayoría de los cuerpos que nos rodean, sobre todo los metales y las piedras, son sustancias policristalinas.

Los límites entre los granos se revelan fácilmente si la superficie del cuerpo se ataca con una solución apropiada. Esto se explica porque la mayoría de las impurezas que hay en la sustancia se concentran en las fronteras entre los granos. La capa intercrystalina difiere del «cuerpo» del grano no sólo porque en ella hay átomos

extraños, sino también porque posee propiedades peculiares y por que sus átomos se encuentran en un orden alterado (transitorio). La estructura particular de las juntas de los granos se ve muy bien si se observa con un microscopio electrónico: tienen la forma

de «caminitos» lisos peculiares. Las dimensiones ordinarias de los granos en los metales y en las piedras es de  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  cm.

En la naturaleza puede hallarse, o se pueden hacer crecer artificialmente, un cristal solitario (monocristal) de cualquier sustancia cristalina. El monocristal se caracteriza por lo correcto de su forma: sus caras son planas, sus aristas, rectas, y posee simetría, es decir, sus partes son proporcionales. Esta forma regular expresa las propiedades internas del cristal, que permiten, haciendo una serie de experimentos indiscutibles, distinguir un cristal de un trozo de sustancia a la que le haya dado la misma forma artificialmente. Tampoco es difícil reconocer un cristal en el caso en que sus indicios específicos no se distinguen. De un cristal grande de sal gema puede tallarse una esfera. Si ésta se disuelve en agua, la sustancia no se separa con igual rapidez de todos los puntos de la superficie de la esfera, y la forma casual tiende a convertirse, a medida que se va disolviendo, en la forma del poliedro natural para dicha sustancia. También se puede distinguir inequívocamente un monocristal de un policristal por medio del análisis radiográfico.

Así, pues, un cristal generado de modo natural tiene forma de poliedro. Como todo poliedro, el cristal tiene cierto número de caras  $p$ , de aristas  $r$  y de vértices  $e$ . Estos números están ligados por la relación  $p+e=r+2$ . Por ejemplo, el cubo tiene 6 caras, 8 vértices y 12 aristas.

Las caras de los cristales se encuentran formando franjas o zonas. Se llama *zona* un sistema de caras que se cortan según aristas paralelas. La dirección de estas aristas se llama *eje de zona*.

Los cristales de una misma sustancia pueden diferir mucho por su forma, pero se sabe desde hace ya mucho tiempo que para una sustancia dada son característicos los ángulos entre las caras y las aristas (en dependencia de circunstancias casuales una parte del cristal puede haberse desarrollado más que otra; la proporcionalidad aparente de las partes del cristal puede alterarse por esta razón). Esta importante regla, que se llama a veces *ley de la constancia de los ángulos*, se ilustra en la fig. 248, que representa cuatro cristales distintos de cristal de roca ( $\text{SiO}_2$ ). Puede verse que el número de caras y sus dimensiones relativas son diferentes en las distintas muestras, pero los ángulos entre caras y las aristas

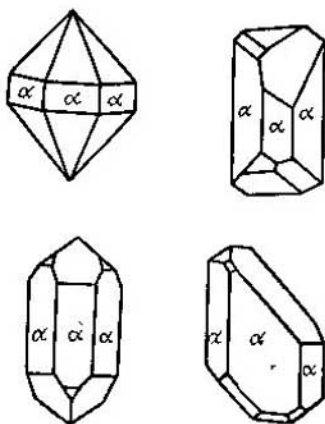


FIG. 248.



correspondientes (es decir, relacionadas por un mismo elemento de simetría y señaladas en la figura con la letra  $\alpha$ ) permanecen invariables.

### § 228. Red espacial

Como base para el estudio de los cristales se toma la siguiente afirmación fundamental: la distribución de la sustancia en el cristal puede representarse por una función periódica tridimensional.

En la fig. 249 se representa el dibujo de un papel pintado para empapelar. En este dibujo hay cierto elemento que se repite en dos direcciones. Tomemos un punto cualquiera  $A$  del dibujo y llamémosle *nudo*. En este dibujo se puede trazar un sistema de líneas que pasen por los nudos elegidos. El elemento del dibujo, por cuya repetición está constituido todo él,

es una malla de la red formada. Es evidente que conociendo la malla se puede construir todo el dibujo por desplazamientos paralelos en la magnitud de los vectores de la malla  $a$  y  $b$ .

Un cristal no es una red plana, sino espacial. El elemento de un cristal en construcción es un paralelepípedo construido sobre tres vectores de traslación (traslaciones),  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , los cuales, en términos generales, pueden elegirse por una cantidad innumerable de procedimientos. A este paralelepípedo le llamaremos *celdilla elemental*, a los vectores  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , *vectores principales* o *traslaciones principales*, y a sus longitudes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , *periodos principales de repetición* o *periodos de identidad de la red*. La red se circunscribe en un sistema de coordenadas, como ejes del cual se toman las direcciones de

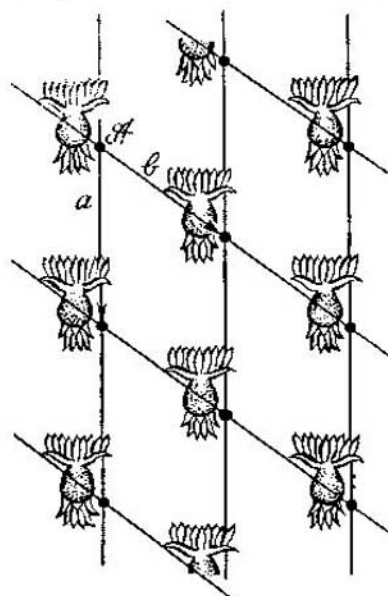


FIG. 249.

los vectores principales. Los diversos procedimientos que existen para elegir los vectores principales, es decir, la celdilla elemental, se ilustran, para el caso de una red bidimensional, con la fig. 250. La celdilla elemental, en el caso general, es un paralelepípedo oblicuo de aristas  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y ángulos  $\alpha = \widehat{b, c}$ ;  $\beta = \widehat{c, a}$ ;  $\gamma = \widehat{a, b}$ . Las magnitudes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , que caracterizan uniformemente la

celdilla elemental se llaman *parámetros* de ella. Como quiera que dada una celdilla elemental se determina toda la red, estas magnitudes se llaman a veces *parámetros de la red*.

Una celdilla en forma de paralelepípedo oblicuo se llama *triclinica*; si  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ , la celdilla se llama *monoclínica*. Una cel-

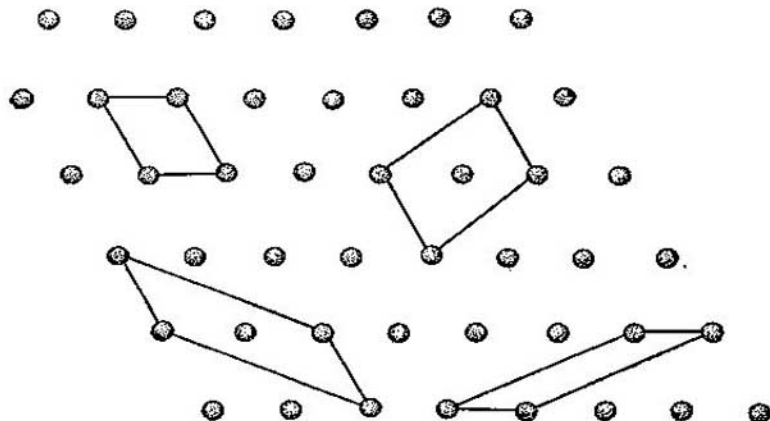


FIG. 250.

dilla en forma de paralelepípedo rectangular se llama *rómbica*, y si además  $a=b$ , *tetragonal*. Si  $a=b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ , y  $\gamma = 120^\circ$ , la celdilla se denomina *hexagonal*. Las celdillas más simples tienen forma de cubo. Si uno de los nudos se toma como origen de coordenadas, el radio vector de otro nudo cualquiera se puede representar así:

$$R_{mnp} = ma + nb + pc,$$

donde  $m$ ,  $n$ ,  $p$  son números enteros que designan los nudos según los ejes correspondientes y se llaman *índices de los nudos*. El conjunto de tres índices característicos de un nudo recibe el nombre de *símbolo del nudo* y se escribe de la forma  $[[mnp]]$ .

Existe una cantidad innumerable de planos reticulares y de filas de nudos. Tanto las filas de nudos como los planos reticulares están representados en la red por infinitas familias paralelas. El paso de una fila a otra de una misma familia, o de un plano a otro, se efectúa, por traslación paralela a lo largo de cualquier vector que una dos nudos de estas filas o de estos planos. Cada familia de filas de nudos se caracteriza por un período de identidad a lo largo de la fila de nudos y por una dirección, es decir, por una inclinación con respecto a los ejes de coordenadas elegidos. Para describir una fa-

milia se toma una fila que pase por el origen de coordenadas. Una fila de nudos se caracteriza uniformemente por los índices  $u, v, w$  del primer nudo que se encuentre en esta fila. Los índices de este nudo se llaman *índices de la fila* y se designan por  $\{uvw\}$ . Si un índice es negativo, el signo menos se escribe sobre la letra. El símbolo  $\{100\}$  corresponde al eje  $a$  de la red, el  $\{010\}$ , al eje  $b$ , y el  $\{001\}$ , al eje  $c$ . Las rectas  $[011]$  y  $[0\bar{1}\bar{1}]$  son las diagonales planas que se encuentran en la cara  $bc$ . Está claro que  $[011]$  y  $[0\bar{1}\bar{1}]$  representan a una misma recta. La diferencia entre estos símbolos sólo tiene sentido si se quiere subrayar la polaridad de la dirección. Las diagonales espaciales de la celdilla reciben los símbolos  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ,  $[\bar{1}1\bar{1}]$  y  $[1\bar{1}\bar{1}]$ . Son cuatro porque existen ocho cuadrantes; otros cuatro símbolos indicarán estas mismas rectas pero con polaridad inversa. Por ejemplo,  $[111]$  es antiparalela a  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ , etc.

La red espacial puede construirse del modo siguiente. Con dos translaciones se construye una red plana infinita, es decir, un plano reticular; con una tercera traslación, que no sea en este plano, se construye la red espacial. La red espacial de un cristal puede representarse mediante familias de planos reticulares por una cantidad innumerable de procedimientos. Cada familia de planos reticulares está formada por planos paralelos situados a la misma distancia unos de otros. Para una red dada será característica exhaustiva de una familia de planos reticulares la distancia entre los planos y la orientación de uno de estos planos con respecto a los ejes de coordenadas elegidos. También es suficiente conocer la orientación del plano más próximo al origen de coordenadas, con respecto a los ejes elegidos. La distancia desde el origen de coordenadas a este plano será igual a la distancia entre planos de la familia que se considere.

Supongamos que este plano más próximo al origen de coordenadas corta en los ejes de la red las fracciones de los períodos de identidad  $a/h, b/k$  y  $c/l$ . Los números  $h, k, l$ , que caracterizan la orientación del plano, se llaman *índices del plano*. No es difícil darse cuenta de que  $h, k, l$  son números enteros. Esto se deduce por lo menos del razonamiento siguiente. Consideremos el plano de la familia que pasa por el nudo origen de coordenadas y otro, desplazado en el período  $a$ . Esto se muestra en la fig. 251. Entre estos dos planos reticulares pasarán otros, pero tendrán que estar situados a iguales distancias entre sí. Por consiguiente, los períodos de identidad a lo largo de los ejes elegidos estarán divididos por los planos reticulares en un número entero de partes.

El plano más próximo al origen de coordenadas, que corta sobre los ejes los valores  $1/h, 1/k$  y  $1/l$  de los períodos de identidad, se caracteriza por el conjunto de tres índices (números)  $h, k$  y  $l$ , que

reciben el nombre de símbolo del plano. El símbolo del plano se encierra en un paréntesis curvo:  $(hkl)$ . Por ejemplo, el plano  $(236)$  corta sobre los ejes los segmentos  $a/2$ ,  $b/3$ ,  $c/6$ . A esta familia pertenecerá cualquier plano que corte sobre los ejes segmentos que

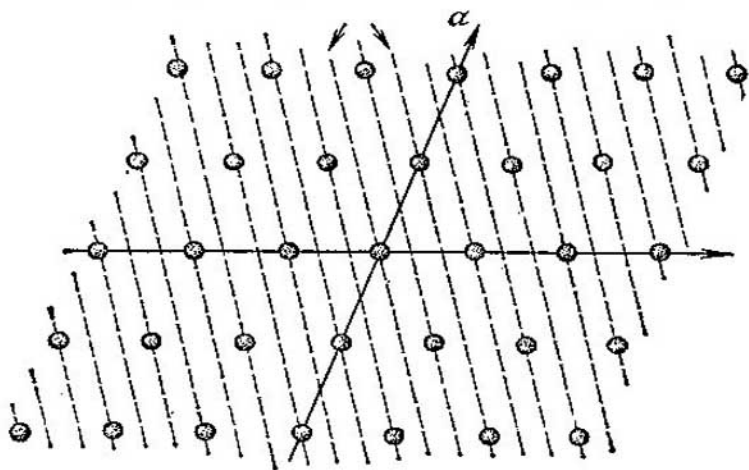


FIG. 251.

sean un número entero de veces mayores que los citados. Así, en nuestro caso, los planos siguientes al más próximo al origen de coordenadas cortarán sobre los ejes los segmentos siguientes:  $a$ ,  $2/3b$ ,  $1/3c$ ;  $3/2a$ ,  $b$ ,  $1/2c$ , y así sucesivamente.

Si el plano corta sobre los ejes segmentos negativos, esto se indica poniendo el signo menos sobre el índice correspondiente. Es evidente que el plano  $(hkl)$  y el  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  pertenecen a una misma familia. Por esta razón se pueden cambiar todos los signos de los índices por los contrarios.

Si el plano es paralelo a un eje de coordenadas, el índice correspondiente es nulo. Por lo tanto,  $(110)$  es un plano paralelo al eje  $c$ ,  $(001)$  es el plano  $ab$  de la red (fig. 252),  $(010)$  es el plano  $ac$ , y  $(100)$  es el plano  $bc$ . Los planos que pasan por uno de los ejes y por una de las diagonales tienen índices con dos unidades y un cero.

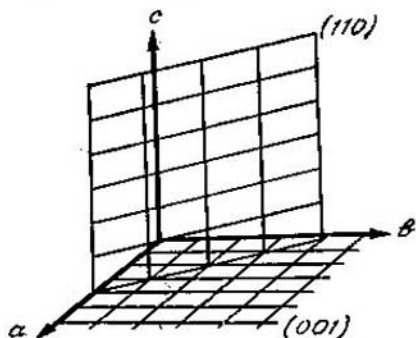


FIG. 252.

Por ejemplo, el plano (101) representa un plano paralelo al eje  $b$  que pasa por aquella de las diagonales  $ac$  que, sin pasar por el origen de coordenadas, pasa por los extremos de los vectores  $+a$  y  $+c$ . A esta misma familia pertenecerá el plano  $(\bar{1}0\bar{1})$ , que pasa por los extremos de los vectores  $-a$  y  $-c$ . El plano (101), o su «lado inverso»  $(\bar{1}0\bar{1})$ , también es paralelo al eje  $b$ , pero pasa por una diagonal  $ac$  que no comienza en el nudo cero de la red y que pasa por los extremos de los vectores  $+a$  y  $-c$  o, respectivamente, por los de los vectores  $-a$  y  $+c$ .

Los símbolos con tres unidades se refieren a planos que pasan por tres diagonales. Estos planos pasan por los extremos de los tres vectores de la red. Por ejemplo, el plano  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  pasa por los extremos de los vectores  $-a$ ,  $-b$  y  $+c$ .

Los índices de una familia de planos reticulares son a la vez los índices de las caras del cristal. Dos caras paralelas toman los índices  $(hkl)$  y  $(h\bar{k}\bar{l})$ .

### § 229. Elección de la celdilla Simetría de un cristal

Para definir una red pueden tomarse distintas triadas de vectores  $a$ ,  $b$  y  $c$ . Si dentro de la celdilla elemental no hay un nudo, esta celdilla se llama primitiva.

La fig. 253 muestra varios procedimientos de elegir la celdilla elemental primitiva. A cada nudo de la red le corresponde un mismo

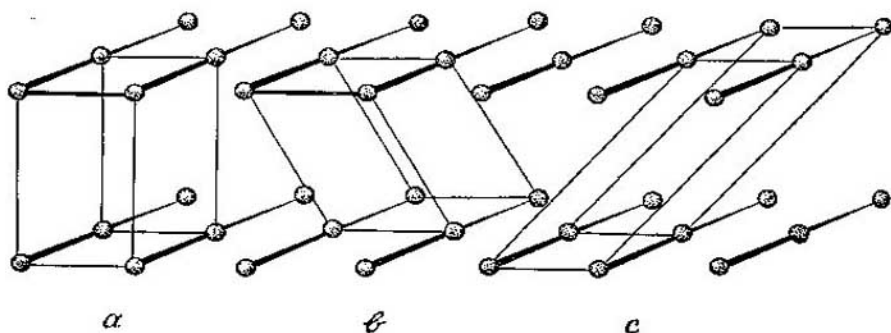


FIG. 253.

volumen, esto se explica por el carácter periódico de la red espacial. El volumen correspondiente a un nudo es igual al volumen de la celdilla elemental primitiva, independientemente del procedimiento que se halla seguido en su elección. En efecto, cada uno de los ocho nudos que se encuentran en los vértices de esta celdilla

está «repartido» entre ocho celdillas, es decir, pertenece a cada una de ellas en  $1/8$ . De este modo, a cada celdilla le corresponde un nudo. En una serie de casos resulta conveniente tomar una celdilla elemental de mayor volumen que la primitiva.

Con objeto de que la celdilla elegida refleje lo más posible la simetría del cristal, en vez de la celdilla elemental primitiva se elige frecuentemente una celdilla elemental en la cual hay dos nudos adicionales que se encuentran en los centros de sus caras o de su volumen. Hay tres casos que se utilizan con mucha frecuencia.

1. Celdilla centrada en el cuerpo. El nudo adicional se encuentra en el punto de intersección de las diagonales espaciales de la celdilla. A esta celdilla le corresponden los nudos:  $[1000]$  y  $\left[\left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right]\right]$ .

Un nudo, el del centro, pertenece por completo a la celdilla; los ocho nudos de los vértices del paralelepípedo pertenecen cada uno a ocho celdillas, es decir, a una celdilla dada le pertenece  $1/8$  de cada uno de estos nudos.

2. Celdilla centrada en las bases. Los nudos adicionales se encuentran en los centros de uno de los pares de caras, por ejemplo,  $ab$ . A cada celdilla le corresponden dos nudos:  $[1000]$  y  $\left[\left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right]\right]$ .

3. Celdilla centrada en las caras. Los nudos adicionales se encuentran en los centros de todas las caras. A cada celdilla le pertenecen cuatro nudos:  $[1000]$ ,  $\left[\left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right]\right]$ ,  $\left[\left[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right]\right]$  y  $\left[\left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right]\right]$ .

La celdilla primitiva se designa generalmente por la letra  $P$ ; las celdillas centradas en las bases  $bc$ ,  $ac$  y  $ab$ , por las letras  $A$ ,  $B$  y  $C$  respectivamente; la centrada en las caras, por  $F$ , y la centrada en el cuerpo, por  $I$ .

Como subrayamos antes, el nudo de una red es un punto de ella, elegido de un modo determinado, pero arbitrario. El nudo siguiente se encuentra del elegido a la distancia de un período de la red. Por lo tanto, a la celdilla primitiva sólo le corresponde un nudo.

Puede decirse que todo el conjunto de los átomos de una celdilla primitiva lo sustituimos por un nudo. En la mayoría de los casos se toma como nudo de la red el punto de intersección de los elementos de simetría.

En una celdilla primitiva puede haber muchos átomos. La estructura en que en la celdilla entran muchos átomos, se caracteriza por las coordenadas de los átomos en la celdilla elemental.

Todos los hechos experimentales se explican irreprochablemente por medio de la idea del cristal como una red espacial. Las aristas y las caras del cristal se interpretan como filas de nudos y como planos reticulares. Los ángulos entre las caras y las aristas de los cris-



tales, en todos los objetos cristalinos de un compuesto químico dado, son iguales.

Todas las particularidades de simetría del cristal se deducen también de la idea de la red espacial.

Los cristales de sustancias distintas poseen diferente simetría. Si el cristal está bien formado, su simetría salta a la vista. Se ve que a través del cristal se pueden hacer pasar de un modo determinado planos y ejes de simetría.

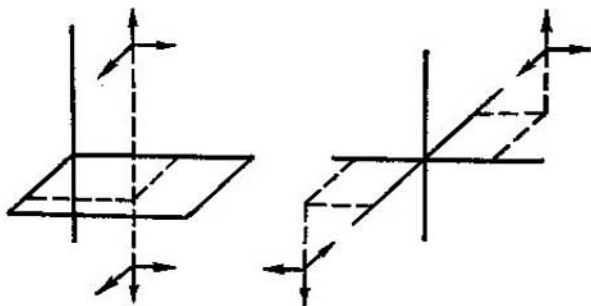


FIG. 254.

La simetría exterior del cristal se explica por su estructura interna, es decir, por la simetría de su red espacial.

A los elementos de simetría que se observan en los cristales, además de los ejes de simetría, pertenecen el plano especular y el centro de inversión (o centro de simetría).

Las operaciones que efectúan estos elementos de simetría se han representado en la fig. 254.

Hace ya mucho tiempo que se sabe que en los cristales no existen ejes de simetría superior al sexto orden \*) ni ejes de simetría de quinto orden. Partiendo de esto, A. V. Gódlin demostró que sólo podían existir 32 clases de simetría entre los cuerpos cristalinos.

Antes de que fuera creada la teoría de la red espacial no estaba claro por qué no se encontraban en los cristales ejes de quinto, séptimo y demás órdenes de simetría. Esta y otras peculiaridades de la simetría de los cristales se pueden demostrar partiendo de dicha teoría.

\*) Si un cuerpo coincide consigo mismo después de un giro de  $2\pi/n$  alrededor de cierto eje, este último se dice que es un eje de simetría de orden  $n$ -ésimo. Por ejemplo, un prisma triangular cuya base sea un triángulo equilátero tendrá un eje de simetría de tercer orden, que pasará por el centro del triángulo y será paralelo a las aristas del prisma.

Consideremos la rotación de uno de los planos de la red. Las rotaciones imposibles para el plano serán imposibles con más razón para toda la red.

Supongamos que un eje de orden  $n$ -ésimo pasa por el nudo  $B$  de una red y que el eje idéntico más próximo a él pasa por el nudo  $A$  de la red (fig. 255). La rotación alrededor del eje  $B$  traslada el

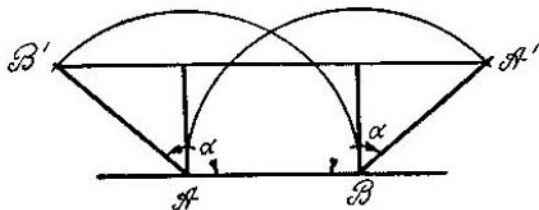


FIG. 255.

nudo  $A$  al nudo  $A'$ , y la rotación alrededor de  $A$  traslada  $B$  a  $B'$ . De acuerdo con la construcción  $B'A' = AB(1 + 2 \cos \alpha)$ . Pero la distancia entre los nudos  $A'B'$  debe ser múltiplo del periodo de identidad  $AB$ , ya que  $AB$  es paralelo a  $A'B'$ . Por consiguiente,  $2 \cos \alpha$  debe ser igual a un número entero. De esta condición se deduce que  $\cos \alpha$  sólo puede tener los valores  $0$ ,  $\pm 1/2$  y  $\pm 1$ , es decir, los ángulos de rotación serán  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$ , y  $360^\circ$ . Como se desprende de la definición de operación de simetría cerrada, todos los ángulos de rotación son iguales al cociente de dividir  $360^\circ$  por un número entero. Por lo tanto, un cristal puede tener ejes de rotación cuya simetría sea de orden sexto, cuarto, tercero, segundo y primero.

Puede demostrarse fácilmente que un eje de simetría es una fila de nudos normal a un plano reticular.

La simetría de la red espacial determina la simetría del cristal. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la simetría de la red es considerablemente más rica. Si existen 32 clases de simetría del cristal, en las redes espaciales existen, como demostró por vez primera el fundador de la cristalografía estructural Evgraf S. Fiódorov, 230 tipos de simetría o grupos de Fiódorov.

Esta mayor riqueza de simetrías en la red se explica por el hecho de que, además de las operaciones cerradas de simetría, contiene un elemento de simetría que no puede tener el cuerpo: la traslación. En efecto, una operación de simetría es un desplazamiento que pone al cuerpo en una situación que no se distingue de la inicial. Toda traslación en un periodo de identidad a lo largo de cualquier fila de nudos será por lo tanto una operación de simetría para la red infinita.

La traslación permite efectuar en la red los nuevos elementos de simetría siguientes: 1) la combinación de la rotación con la traslación — eje helicoidal—, y 2) la combinación de la reflexión con la traslación — plano de deslizamiento — (fig. 256). El dibujo de la derecha representa un eje helicoidal de cuarto orden; cada uno de los puntos 2, 3, 4 y 5 proviene del anterior por un giro de  $90^\circ$

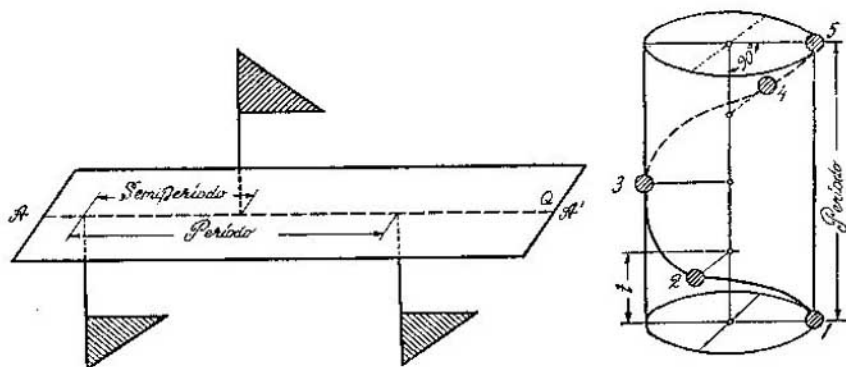


FIG. 256.

y un desplazamiento  $t$ , a lo largo del eje, igual a  $\frac{1}{4}$  de período. En el dibujo de la izquierda, los triángulos están ligados entre sí por una reflexión en el plano  $Q$  y un deslizamiento a lo largo de la línea  $AA'$  en  $\frac{1}{2}$  de período.

### § 230. *Empaquetamiento de las partículas en el cristal*

Se pueden empaquetar figuras que tengan un volumen y una forma determinados. Pero dista mucho de ser evidente hasta qué grado es correcto este procedimiento cuando se trata de átomos. Aquí lo importante, ante todo, es lo siguiente: ¿corresponderá la forma que se le atribuya al átomo o grupo de átomos, aunque sólo sea muy aproximadamente, al mínimo de la curva de potencial de la interacción de las partículas a lo largo de una dirección dada? y, si esto es así, ¿hasta qué grado abarcará el volumen atribuido al átomo o grupo de átomos todos los electrones (incluidos los de valencia) pertenecientes a dicho átomo o grupo? Si resulta que la limitación del átomo o molécula a un determinado contorno tiene sentido físico, se aclarará a la vez cómo se manifiesta esta forma cuando el cristal se constituye de partículas.

El carácter de las interacciones que enlazan los átomos en el cristal es infinitamente diverso. No obstante pueden deducirse algunos casos extremos: enlaces iónicos puros, enlaces homopolares puros, enlace metálico y el caso de un cristal formado por moléculas. La estructura de la sal gema, del sulfuro de zinc, del hierro y de la sustancia orgánica dicetopiperazina se han tomado como ejemplos (fig. 257). En los tres primeros casos lo característico es

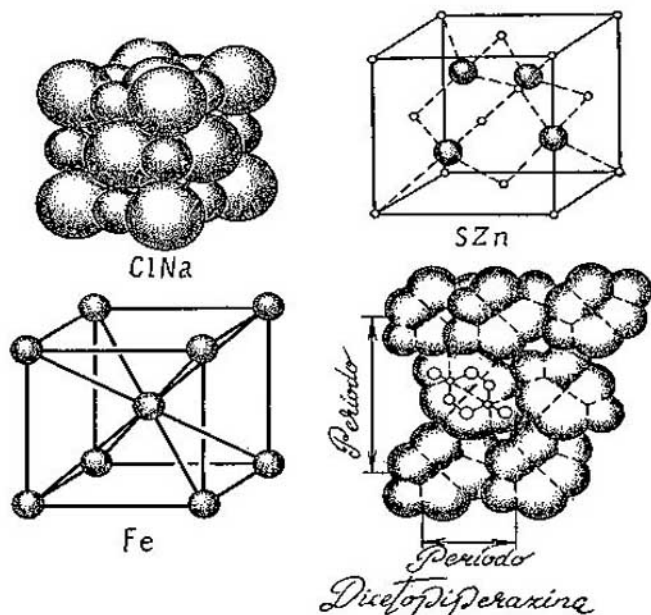


FIG. 257.

la ausencia de cualquier grupo compacto de átomos. En el cristal de sal gema no podemos destacar una molécula. Cada átomo de sodio tiene seis átomos de cloro vecinos totalmente equivalentes. Tampoco hay moléculas en los otros dos compuestos, representantes de los enlaces homopolar y metálico.

En los cristales iónicos todas las partículas son iones positivos o negativos que se atraen según las leyes de la electrostática. Todo lo dicho acerca del enlace iónico en las moléculas es correcto también para el cristal iónico. El carácter de las estructuras iónicas se comprende bien si los iones se representan por esferas de diámetro iónico determinado. En este caso los valores de los radios iónicos que se observan en las moléculas iónicas difieren poco de los radios iónicos en los cristales.

En los cristales con enlace homopolar, cada dos átomos están ligados por un par de electrones. Por este procedimiento cada átomo de zinc está ligado con todos los átomos de azufre que lo rodean, y cada átomo de azufre, con todos los átomos de zinc que están a su alrededor. Si se considera el criterio de enlace homopolar como indicio de molécula, hay que decir que, si el cristal es de este tipo, todo él es una molécula única. La representación de las estructuras homopolares de los cristales en forma de esferas tangentes carece de contenido físico. Los átomos libres de azufre y de zinc tienen dimensiones mucho mayores que la distancia entre ellos en el sulfuro de zinc. El enlace homopolar hace que los átomos entren en estrecho contacto y generaliza la región de la existencia de los electrones de estos átomos. Si construyéramos la estructura del sulfuro de zinc con esferas en contacto, dejaríamos fuera de estas esferas una parte considerable de la densidad electrónica, con las esferas llenaríamos solamente un 25% del volumen.

Del enlace metálico trataremos en el cap. 37. Sin embargo pueden decirse ahora algunas palabras. En los metales y en las aleaciones, los electrones exteriores son comunes y forman el «gas» electrónico. La red de un compuesto metálico está constituida por iones positivos «cementados» por los electrones. La representación de su estructura en forma de esferas en contacto tampoco tiene contenido físico, a pesar de que, formalmente, las estructuras de ciertos metales puede representarse por empaquetamientos densos de esferas.

En los cristales del tipo de la dicetopiperazina hallamos moléculas aisladas. Las reconocemos sin dificultad porque las distancias intermoleculares son considerablemente mayores que las intramoleculares. Estudiando la disposición de las moléculas en los cristales, se consiguieron escoger los radios intermoleculares de las partes de las superficies esféricas que limitan la molécula. El modelo de la molécula construido con esferas cortadas de radio intermolecular es consecuencia del análisis de las estructuras cristalinas. Semejante representación geométrica de los cristales, construidos con moléculas, está plenamente justificada por el hecho de que toda la parte importante de la nube electrónica está encerrada dentro del contorno de la molécula.

Llegamos a la conclusión de que la representación de las partículas que constituyen el cristal en forma de figuras geométricas tiene sentido en dos casos: en los cristales iónicos y en los moleculares. Por el contrario, una representación de este tipo para los cristales homopolares y los compuestos metálicos carece de contenido útil.

Ahora debemos plantearnos la siguiente pregunta: ¿en qué se manifiesta la forma de los iones y de las moléculas cuando se cons-

truye el cristal? La respuesta será: en el empaquetamiento denso de las partículas. La experiencia demuestra que las moléculas se empaquetan siempre de tal modo que el «saliente» de una molécula coincida con el «entrante» de otra. Existe una tendencia claramente expresada de tomar en el cristal una orientación mutua tal, que el volumen de la celdilla elemental sea el menor posible. Análogamente se plantea la cuestión en los cristales iónicos. Se crea un empaquetamiento de las esferas tal, que las esferas mayores llenan el espacio del modo más denso, y las esferas más pequeñas, iones, se introducen en los intersticios de la «mampostería» principal.

En el procedimiento que hemos elegido de representar los iones por esferas y las moléculas por figuras espaciales, la parte de espacio «vacío» resulta ser igual a un 25—35%.

La existencia del empaquetamiento denso en los cristales moleculares e iónicos es la demostración principal de que la forma y el volumen del átomo y de la molécula son conceptos llenos de contenido.

### § 231. *Cristal molecular*

Está claro que la afirmación de que en un cristal molecular las moléculas están ligadas por fuerzas intermoleculares es tautología pura. ¿Qué se incluye en este concepto? ¿Que puede decirse del origen de las fuerzas intermoleculares?

Hay que distinguir las moléculas polares de las no polares. Las moléculas polares poseen un momento de dipolo apreciable debido a que la densidad electrónica resulta desplazada hacia un lado. Las moléculas no polares se pueden considerar como un conjunto de átomos neutros. Las moléculas polares nos las podemos figurar como una superposición de cargas relativamente pequeñas de los átomos sobre el cuerpo no polar de la molécula. De acuerdo con esto, en el caso general, la interacción de las moléculas se describe perfectamente por la interacción de las partículas neutras más la acción electrostática.

Las experiencias y los cálculos demuestran que la parte más importante de la energía de interacción de las moléculas la constituyen las interacciones de las partículas eléctricamente neutras. Esto se deduce, por ejemplo, del hecho de que los valores del calor de sublimación (que es una buena medida de la interacción de las moléculas) del benceno no polar y del nitrobenzeno polar se aproximen mucho entre sí.

Por lo tanto, todas las moléculas deben considerarse como sistemas de átomos eléctricamente neutros. La energía de interacción de las moléculas se compone, en una aproximación suficientemente

buena, de las energías de interacción de los átomos (principio de la aditividad).

La curva de la energía potencial de la interacción de dos átomos pertenecientes a distintas moléculas se expresa, claro está, por una curva de tipo general (tanto para los átomos con enlace de valencia (pág. 552) como para los núcleos atómicos) que presenta una elevación pendiente hacia el lado de las distancias pequeñas, una elevación suave con aproximación asintótica a cero hacia el lado de las grandes distancias, y un mínimo (pozo de potencial) para cierta distancia de equilibrio. La abscisa de este mínimo es el radio intermolecular con ayuda del cual se perfila la forma de la molécula.

Si para los átomos con enlace de valencia la abscisa del fondo del pozo se encuentra a 1—1,5 Å y la profundidad de dicho pozo mide muchas decenas de  $J/mol$ , para los átomos de moléculas diferentes estas cifras serán de 2—4 Å y de décimas de  $J/mol$ .

Los átomos neutros son de todas formas, sistemas eléctricos. Por esto debemos procurar dar una explicación de la forma que tiene la curva de la interacción que no es la de valencia en términos de la estructura electrónica del átomo.

En primer lugar, ¿de dónde procede la atracción? La explicación mecanocuántica de estas fuerzas, llamadas *de dispersión*, fue dada por F. London. En términos aproximados, el problema se reduce a que, en cada instante, una partícula eléctricamente neutra es un dipolo, ya que en el instante dado el centro de gravedad de los electrones no coincide con el de los núcleos. Las fuerzas de dispersión se producen debido a la atracción de estos dipolos instantáneos.

A distancias cortas empiezan a actuar sensiblemente las fuerzas de repulsión. El solapado mutuo de las capas electrónicas (cuadrados de las funciones de onda) impide la repulsión de los electrones. Pero el papel fundamental lo desempeña no la fuerza electrostática, que actúa entre las cargas de igual signo, sino el principio de Pauli, que prohíbe a un tercer electrón acercarse a la región ocupada por un par de electrones con espines opuestos.

La fórmula de la energía de la atracción fue deducida por London. Esta energía (que, naturalmente, es negativa) es inversamente proporcional a  $r^6$ . La deducción rigurosa de la energía de la repulsión no se consigue hacer, pero sus propiedades no están mal dadas por el exponente. De este modo, la energía de interacción de dos átomos neutros pertenecientes a distintas moléculas puede escribirse de la forma

$$U = -\frac{A}{r^6} + Be^{-\alpha r},$$

donde  $A$ ,  $B$  y  $\alpha$  son unas constantes que tienen diferentes valores para distintos pares de átomos.



Si se necesita conocer la energía de interacción de las moléculas, hay que sumar las energías de interacción de todos los pares de átomos.

La expresión de la fuerza de interacción, si es que hace falta, se obtiene por la fórmula general

$$F = -\frac{\partial U}{\partial r}.$$

El modelo geométrico de la molécula simplifica el cuadro de la interacción. Al hablar de una molécula cuya forma es rígida, sustituyamos en realidad el potencial que hemos descrito por uno rectangular, como se muestra en la fig. 257a. Para una serie de fines esta simplificación está plenamente justificada. Resulta que la forma de la molécula determina no sólo las distancias intermoleculares, sino también el carácter del empaquetamiento de las moléculas. La polaridad de las moléculas u otras peculiaridades de las fuerzas de atracción no sólo no cambian las distancias intermoleculares, sino

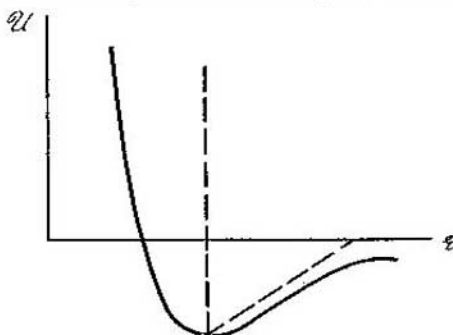


FIG. 257a.

que tampoco pueden alterar la tendencia al empaquetamiento denso de las moléculas. Por lo tanto, prácticamente en todos los casos, el mínimo de energía se logra en virtud del empaquetamiento denso de las moléculas. El sometimiento riguroso de los cristales moleculares al principio del empaquetamiento denso lleva a una diversidad excepcionalmente pequeña de tipos estructurales y de simetría de estos cristales.

El empaquetamiento de las moléculas en los cristales conviene figurárselo como el empaquetamiento más denso de las capas más densas. Pueden encontrarse dos tipos de capas muy densas (fig. 258). La celdilla de uno de ellos posee la simetría mínima; el otro tipo de capa tiene celdilla rectangular. En este último caso (más del 90% de los cristales orgánicos están constituidos por capas de este tipo) las moléculas se empaquetan formando un dibujo en zigzag característico. Las filas de las moléculas que forman la capa están ligadas entre sí por el eje helicoidal de segundo orden  $2_1$ . Esto significa que una fila de moléculas puede pasar a la posición de su vecina, si gira  $180^\circ$  y se desplaza medio periodo a lo largo del eje.

En las capas más densas cada molécula tiene seis vecinas próximas. Al superponerse las capas, a la molécula se acercan generalmente

tres moléculas por arriba y tres por abajo. El número de moléculas vecinas más próximas llega a ser igual a 12.

En el mundo de los cristales moleculares se encuentran rara vez cristales de alta simetría. El empaquetamiento de moléculas asimétricas en cristales simétricos nunca puede ser denso.

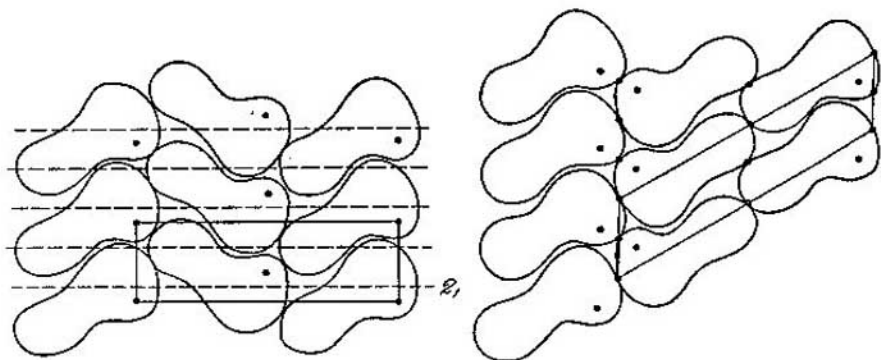


FIG. 258.

Y si la molécula posee simetría, esto no quiere decir que el cristal tendrá esta misma simetría.

La molécula de naftalina posee una alta simetría: a través de ella se pueden hacer pasar tres planos de simetría especular perpendiculares entre sí (fig. 259). Si el empaquetamiento de las moléculas se hiciera conservando estos elementos de simetría, no podría

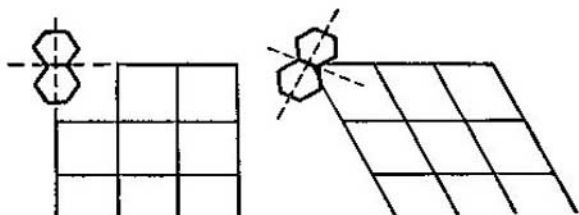


FIG. 259.

ser suficientemente denso. Por esto, al formar el cristal, la molécula «pierde» aquellos elementos de simetría que impiden aumentar la densidad del empaquetamiento. Resulta que es posible conservar el centro de inversión sin que esto implique ningún sacrificio con respecto a la densidad del empaquetamiento de las moléculas. Por lo general, las moléculas que contienen este elemento de simetría

tría pierden al entrar en el cristal los demás elementos y conservan el centro de inversión.

En otros casos también es posible predecir con seguridad el resultado de la competencia entre las tendencias a la disposición simétrica y a la densa.

El empaquetamiento típico de los cristales moleculares se ilustró antes (fig. 257) con el ejemplo de la dicetopiperazina. Las moléculas poseen una alta simetría, pero en el cristal sólo conservan el centro de inversión. Está claro que la molécula no deja de ser altamente simétrica con bastante exactitud por el hecho de que sus elementos de simetría no pertenezcan al cristal.

### § 232. *Empaquetamientos densos de esferas*

Una clase bastante considerable de cristales iónicos puede representarse por empaquetamientos densos de esferas.

En la mayoría de los casos los aniones son más grandes que los cationes. En estos casos los cristales consisten en un empaquetamiento denso de esferas-aniones entre las cuales se ubican los cationes. Así precisamente están constituidos todos los silicatos, una de las sustancias inorgánicas más difundidas en la naturaleza. En los silicatos, los cationes se encuentran en los intersticios de la «mampostería» de los aniones de oxígeno.

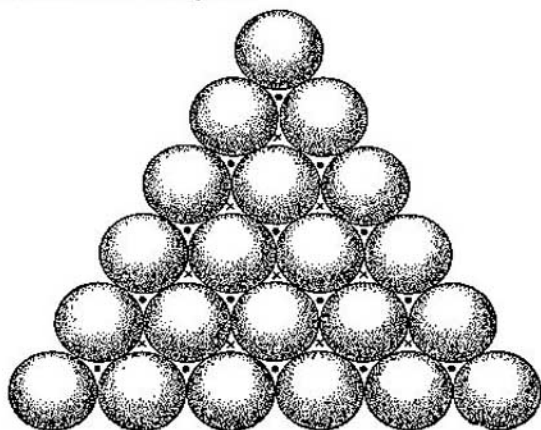


FIG. 260.

Estudiemos, pues, las leyes de empaquetamiento denso de las esferas, base de una multitud de cristales. La única forma posible de empaquetar más densamente una capa de esferas se muestra en la fig. 260. Cada esfera tiene seis vecinas. Las esferas de la segunda

capa, para crear el empaquetamiento más denso, deberán alojarse en los huecos de la capa que se encuentra debajo. Pero llenar todos los huecos con esferas del mismo tamaño es imposible: los huecos se llenan uno sí y otro no (en el dibujo se señalan con crucecitas los huecos de la primera capa que se llenan con esferas de la segunda capa, y con puntos negros, los que quedan vacíos).

Empaquetamiento denso de dos capas también existe sólo uno. Sin embargo cuando pasamos a la tercera capa cambia la situación. Para conseguir el empaquetamiento más denso debemos poner las esferas de la tercera capa en los huecos de la segunda. Pero en este caso las esferas de la tercera capa pueden alojarse de dos modos: uno, de manera que los centros de estas esferas se encuentren sobre los centros de las esferas de la primera capa, y otro, de manera que sus centros queden sobre los huecos marcados con puntos. Las dos estructuras de tres pisos poseen igual densidad de empaquetamiento, pero difieren esencialmente una de otra. Al poner la cuarta capa aumenta todavía más el número de empaquetamientos posibles; de los dos empaquetamientos de tres capas podemos hacer cuatro de cuatro capas. De cinco capas podrá haber ya ocho, y así sucesivamente. Está claro que el número de empaquetamientos posibles de igual densidad, pero diferentes entre sí, se hace extremadamente grande al aumentar el número de capas.

Ahora hay que analizar la relación que existe entre la red cristalina y el empaquetamiento de las esferas. El cristal debe representar de por sí un empaquetamiento de átomos-esferas en el cual la posición de las capas se repita rigurosamente al cabo de un número determinado de ellas. Si esta repetición comienza, por ejemplo, en la capa decimocuarta, esto significa que la celdilla tiene trece capas de altura. Entonces, la capa decimocuarta se hallará sobre la primera, la decimoquinta, sobre la segunda, la decimosexta, sobre la tercera y así sucesivamente.

El empaquetamiento más simple es el de dos capas: en este caso la tercera capa se encuentra sobre la primera, la cuarta, sobre la segunda, etc. (fig. 261, a la derecha). Este es el llamado empaquetamiento denso hexagonal. En el dibujo inferior de la derecha se muestra su celdilla; los circulitos y las crucecitas indican las posiciones de los centros de las esferas.

Están muy difundidos los cristales de tres capas, en los cuales la cuarta capa es repetición de la primera, la quinta, de la segunda, y así sucesivamente (fig. 261, a la izquierda). En el dibujo inferior de la izquierda, en la que sólo se indican los centros de los átomos, se muestra cómo en este empaquetamiento se puede elegir una celdilla elemental cúbica centrada en todas sus caras. Las capas densas son en este caso perpendiculares a la diagonal espacial del cubo. Esta estructura se llama empaquetamiento cúbico denso.

Examinando el empaquetamiento de esferas de igual tamaño, vemos que en ellas se conservan espacios vacíos; es fácil calcular que su volumen constituye cerca de  $1/4$  del volumen total. Estos espacios son de dos tipos: unos de ellos están rodeados de cuatro

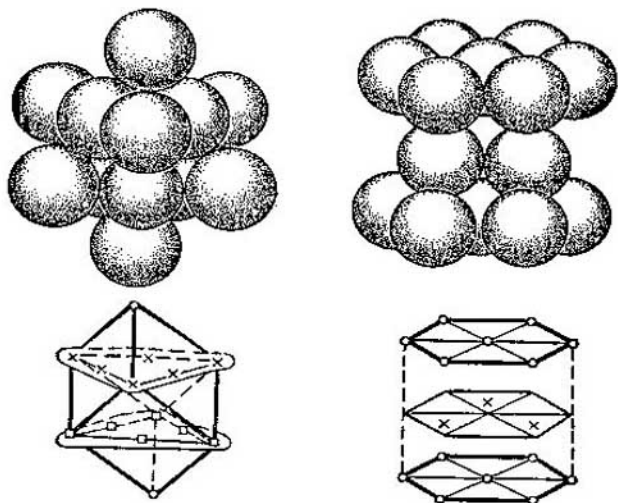


FIG. 261.

esferas cuyos centros ocupan los vértices de un tetraedro regular (fig. 262, *a*); los otros están rodeados de seis esferas, de modo que sus centros forman un octaedro regular (fig. 262, *b*). Las dimensiones de los primeros son menores, pero su número es el doble que el de los segundos.

Puede calcularse que, en cualquier empaquetamiento denso de esferas iguales, a cada esfera le corresponden un espacio vacío mayor y dos menores. Las esferas pequeñas se alojan en estos huecos, y si son algo mayores que ellos y no caben, hacen que se separen las esferas grandes vecinas, con lo que muere el empaquetamiento denso.

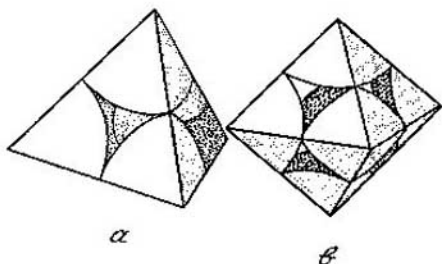


FIG. 262.

El hecho de que los empaquetamientos puedan estar constituidos de distinto número de capas y de que el «dibujo» según el cual se llenan los espacios vacíos por las esferas pequeñas también pueda

ser variado, conduce a la grandiosa diversidad de estructuras de los cristales iónicos.

Los cristales de la sal común son de por sí un empaquetamiento denso de tres capas de grandes iones de cloro (las esferas blancas de la fig. 257); los iones de sodio (esferas negras) llenan todos los huecos grandes, por lo que cada ion de sodio está rodeado de seis iones de cloro. El sulfuro ferroso (pirita magnética) constituye un empaquetamiento de dos capas de grandes iones de azufre; los iones, más pequeños, de hierro llenan todos los huecos grandes. En el cristal de óxido de litio, donde según la composición química a cada átomo de oxígeno le corresponden dos átomos de litio, el empaquetamiento denso lo forman los iones grandes de oxígeno, y los iones pequeños de litio llenan todos los huecos pequeños; por esto cada ion de litio tiene como vecinos cuatro iones de oxígeno. En el cristal de cloruro de cadmio (cuya composición química es de dos átomos de cloro por uno de cadmio) el empaquetamiento denso está formado por grandes iones de cloro; los iones de cadmio llenan los huecos grandes, pero no todos, sino cada dos capas de iones de cloro. Estos, claro está, son sólo los «dibujos» más simples de la ocupación de los espacios vacíos del empaquetamiento denso.

### § 233. Ejemplos de estructuras cristalinas

El grupo más vasto de cristales es el de los cuerpos constituidos por moléculas. También tienen muchos representantes los compuestos iónicos. En estos casos, como ya dijimos, la representación del cristal como un conjunto de partículas densamente colocadas está plenamente justificada. No obstante, hay que detenerse en aquellos casos en que la dirección de los enlaces entre los átomos, la desviación de la nube electrónica con respecto a su simetría esférica y demás son causa de la formación de estructuras que no pueden considerarse tan fácilmente. A estas excepciones pertenecen las estructuras de átomos enlazados por electrones comunes.

En un gran número de metales se observan estructuras con celdilla cúbica centrada en el cuerpo. En estos cristales cada átomo tendrá ocho vecinos, y no doce como en el empaquetamiento de esferas más denso. Así se comportan, por ejemplo, los átomos de hierro (fig. 257). La red del hierro es cúbica; los átomos de este metal están situados en los vértices y en los centros de los cubos. Esta misma estructura tienen el litio, el potasio, el cesio y una serie de otras sustancias.

En la fig. 263 se compara la estructura del mercurio cristalizado con el empaquetamiento cúbico ideal más denso. Se ve fácilmente que el carácter de la disposición de los centros de los átomos es el mismo, pero en la estructura del mercurio han dismi-

nuido las distancias entre las capas, mientras que las distancias entre los átomos de una misma capa han aumentado, como si se hubieran empaquetado densamente esferas un poco aplastadas.

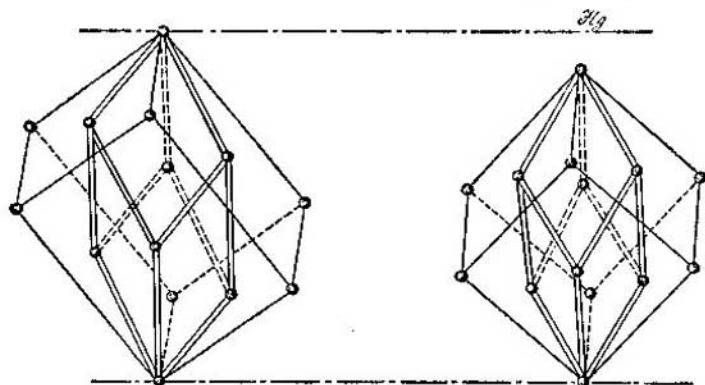


FIG. 263.

Ejemplos de empaquetamientos densos como éste, «deteriorados» en mayor o menor grado, hay muchos. Así, en el caso del hielo (fig. 264), el parentesco con el empaquetamiento de esferas se pierde por completo. El enlace entre cada par de átomos de oxígeno se efectúa por medio de un

átomo de hidrógeno. En estos cuatro enlaces, cada átomo de hidrógeno corresponde a dos átomos de oxígeno; la estructura representada en la fig. 264, como es natural, no contradice la fórmula química del agua. Para mayor claridad, el enlace de «hidrógeno» se ha representado en el dibujo en forma de «puente». La estructura del hielo es muy porosa, en la figura se ven grandes «agujeros». Si mentalmente se prolonga la estructura sobre el plano del dibujo, estos agujeros se transforman en amplios canales que atraviesan la estructura. La

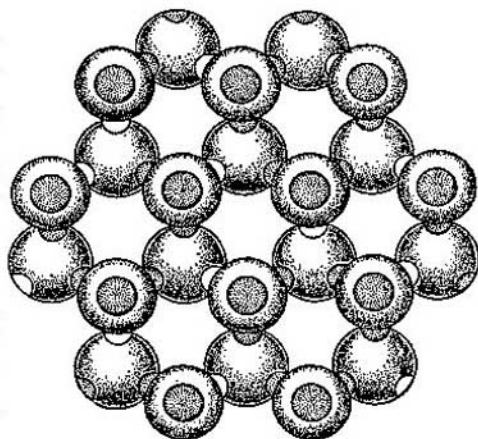


FIG. 264.

estructura del hielo es una exclusión importante de la regla gene-



ral. Esto no quiere decir que sean raros los casos en que la semejanza del cristal al empaquetamiento denso de las partículas pierda su sentido.

Como ya hemos dicho antes, la analogía con el empaquetamiento denso se pierde totalmente en el caso de los cristales constituidos con átomos enlazados por electrones comunes.

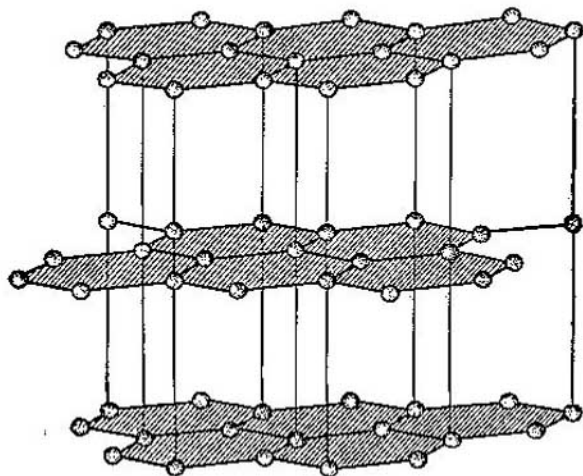


FIG. 265.

La estructura del sulfuro de zinc, representada en la fig. 257, es muy característica. Este mismo aspecto ofrecen las estructuras de ciertos elementos, como, por ejemplo, el carbono (diamante), el silicio, el germanio y el estaño (blanco).

Son posibles los casos en que los enlaces homopolares forman capas y cadenas de átomos.

La fig. 265 representa la estructura del grafito. Los átomos de carbono forman en el grafito una estructura laminar. Pero estas láminas no son capas de empaquetamiento denso. Construir una capa de grafito con esferas en contacto es imposible. En el grafito, las capas de átomos fuertemente enlazados son planas. El arsénico y el fósforo también dan estructuras laminares en este sentido, pero los átomos de una capa no se encuentran en un plano. Como ejemplo de estructura compuesta por cadenas de átomos fuertemente enlazados se puede citar el selenio gris. Cada átomo de esta sustancia sólo está ligado fuertemente a dos átomos vecinos. En el selenio gris forman los átomos una espiral ilimitada que se enrolla a una línea recta. La distancia entre los átomos de las espirales vecinas

es mucho mayor que la distancia entre los átomos más próximos que figuran en una misma espiral.

El grafito negro, sin brillo y blando con que escribimos, y el diamante que brilla, es transparente y duro y corta el vidrio están constituidos por unos mismos átomos, por átomos de carbono. En este ejemplo puede verse con extraordinaria claridad cómo la disposición mutua de los átomos determina las propiedades de los cristales. De grafito se hacen crisoles refractarios que aguantan temperaturas de hasta  $2000-3000^{\circ}\text{C}$ , mientras que el diamante arde si la temperatura supera los  $700^{\circ}\text{C}$ ; el peso específico del diamante es 3,5, el del grafito, 2,1; el grafito es conductor de la electricidad, el diamante, no, etc.

Esta peculiaridad de formar cristales distintos no es exclusiva del carbono. Casi todos los elementos químicos en estado cristalino y sustancias cualesquiera existen en diversas variedades. Se conocen seis variedades de hielo, nueve de azufre, y cuatro de hierro.

A la temperatura ambiente los átomos de hierro forman una red cúbica en la cual los átomos ocupan los vértices y el centro del cubo; cada átomo tiene ocho átomos vecinos. A alta temperatura los átomos de hierro constituyen un empaquetamiento más denso: cada átomo tiene entonces doce átomos vecinos. En el primer caso el hierro es blando, en el segundo, duro. El templado del acero a la temperatura ambiente fija el empaquetamiento cúbico más denso, estable a temperaturas más altas.

De los ejemplos del carbono y del hierro se deduce ya que las estructuras de las variedades cristalinas de una misma sustancia no se parecen en absoluto unas a otras. Esto mismo puede decirse de otras sustancias.

Así, por ejemplo, el azufre amarillo forma en el cristal anillos ondulados de ocho átomos. En otros términos, en el cristal se ve la molécula de azufre constituida por ocho átomos. El azufre rojo también está formado por anillos de este tipo, pero orientados los unos hacia los otros de un modo completamente distinto.

El fósforo amarillo da una estructura cúbica con un número de átomos vecinos más próximos igual a ocho. El fósforo negro tiene una estructura laminar como la del grafito.

El estaño gris tiene la misma estructura que el diamante. El estaño blanco puede obtenerse mentalmente del gris, comprimiendo fuertemente la estructura de diamante a lo largo del eje del cubo. Como resultado de esta compresión, el número de átomos vecinos próximos del átomo de estaño se hace igual a seis, en vez de cuatro.

En las sustancias orgánicas también se encuentran con frecuencia variedades cristalinas. Las mismas moléculas se sitúan de modos diferentes las unas con respecto a las otras.

§ 234. *Oscilaciones térmicas en un cristal*

Desde el punto de vista de la energía, un cristal ideal puede decirse que es lo contrario de un gas perfecto.

En el gas perfecto la energía de interacción de las partículas es mucho menor que la energía media  $kT$  del movimiento térmico. En el cristal, al contrario, las partículas están enlazadas fuertemente y la energía de interacción es mucho mayor que  $kT$ . Por esto el movimiento térmico en los cristales no puede destruir el enlace entre los átomos y sólo ocasiona pequeñas oscilaciones de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio.

En cualquier cristal cada átomo oscila en torno a su posición de equilibrio. Para la mayoría de los cristales la amplitud de las oscilaciones es una magnitud del orden de  $0,1 \text{ \AA}$  y constituye, por lo tanto, una parte insignificante de la distancia entre los átomos más próximos (que, como sabemos, es del orden de  $1,5\text{--}2 \text{ \AA}$ ).

El carácter de esta oscilación puede ser bastante complejo. Durante su período, el átomo describe una trayectoria intrincada en torno a la posición de equilibrio. Esto se explica porque el átomo está ligado a sus vecinos por fuerzas distintas y esto hace que sus oscilaciones tengan carácter anisótropo. En todo caso, siempre se puede descomponer la oscilación del átomo según tres ejes. Es evidente que los átomos del cristal tendrán  $3N$  grados de libertad ( $N$  es el número de átomos).

Si en el cristal se destacan claramente las moléculas, tiene sentido hablar de las oscilaciones de las moléculas y de las oscilaciones de los átomos dentro de ellas. Como las moléculas están enlazadas entre sí con mucha menos rigidez, las frecuencias de sus oscilaciones serán menores. En los cristales moleculares el movimiento de las moléculas en conjunto desempeña un papel determinado. La molécula realiza oscilaciones de traslación en torno a la posición de equilibrio y oscilaciones de torsión. En algunos casos raros, es posible, por lo visto, la rotación total de las moléculas alrededor del centro de gravedad. Por ejemplo, es probable que esta rotación de las moléculas ocurra en el metano sólido  $\text{CH}_4$ .

La energía total de cada partícula oscilante se compone de la energía potencial y de la cinética, con la particularidad de que el valor medio de estas energías durante el período de oscilación es el mismo. Como sabemos, en el gas, la energía cinética media del átomo es igual a  $\frac{3}{2} kT$ . Es natural suponer que a un átomo oscilante que posea una energía media dos veces mayor, a la misma temperatura, le corresponden  $3 kT$  unidades de energía térmica. Un mol de sustancia cristalina deberá tener en este caso una energía igual

a  $3RT$  y la capacidad calorífica molar será  $c_v = 3R \approx 6 \text{ cal/mol} \approx 24,93 \text{ J/mol}$ .

Esta fórmula se justifica perfectamente a altas temperaturas. Resulta que la capacidad calorífica de los cuerpos cristalinos cambia en función de la temperatura, como muestra la fig. 266. La capacidad calorífica crece a partir de cero, a cierta temperatura llega a  $6 \text{ cal/mol}$  y en adelante permanece invariable. Sobre el eje de abscisas se ha tomado la razón de la temperatura a una constante  $\theta$ , de la cual se tratará en el párrafo siguiente.

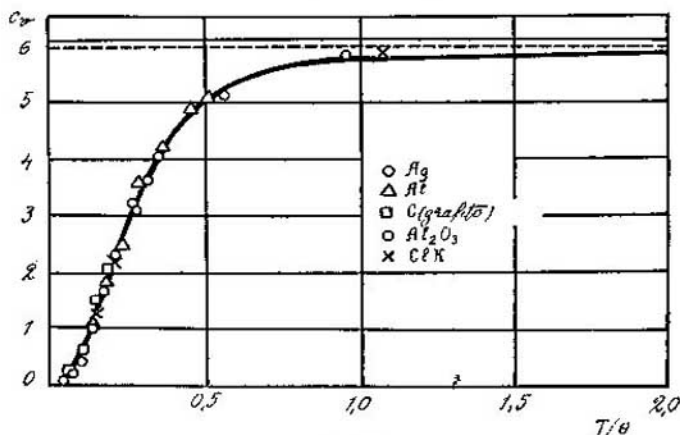


FIG. 266.

A altas temperaturas, la magnitud  $kT$  es notablemente mayor que la distancia entre los niveles energéticos de oscilación y el carácter cuántico de la distribución de los átomos oscilantes por niveles de energía no influye en el valor de la energía media de oscilación. En estas condiciones el cálculo elemental de la energía media está justificado y el cálculo riguroso, teniendo en cuenta la distribución de los átomos por energías de acuerdo con la ley de Boltzmann, lo confirman totalmente.

Cuando  $kT$  se hace comparable con la distancia entre los niveles energéticos, la ley de Boltzmann deja de ser aplicable y debe sustituirse por la ley cuántica de distribución (véase la pág. 763). El cálculo correspondiente demuestra que la capacidad calorífica debe disminuir a medida que disminuye la temperatura. No vamos a reproducir este cálculo, pero sí llamaremos la atención sobre el hecho de que, cualitativamente, la disminución de  $c_v$  con la temperatura es completamente comprensible. Cuanto menor es  $kT$ , tanto menor es el número de transiciones energéticas que es capaz

d) efectuar el sistema, y esto significa que las posibilidades de intercambio calorífico disminuyen al decrecer  $kT$  y en el límite tienden a cero. La situación extrema puede explicarse así: si a un cuerpo se le comunica energía en impulsos de magnitud  $kT$  insignificantes por su pequeñez, esta energía no puede transmitirse a dicho cuerpo, aunque el número de «impulsos» que se le proporcione sea infinito y la energía total de los mismos sea tan grande como se quiera. La energía no puede transmitirse porque un «impulso» es insuficiente para hacer que el sistema pase del nivel cero de energía al nivel más próximo.

Las transiciones energéticas correspondientes al cambio de estado del movimiento de las moléculas en los cristales se encuentran, como demuestra la experiencia, en las regiones de las ondas infrarrojas largas. Para el cálculo aproximado consideraremos que estas transiciones corresponden a una longitud de onda igual a 1 mm.

A continuación se dan los valores de  $kT$  para varias temperaturas y se comparan con los cuantos de energía correspondientes a la longitud de onda de 1 mm. Para esta longitud de onda  $\nu=3 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ , es decir,  $h\nu=200 \cdot 10^{-17} \text{ erg}$ .

A la temperatura de	500° K . . .	$kT \approx 7000 \cdot 10^{-17} \text{ erg};$
» » »	100° K . . .	$kT \approx 1380 \cdot 10^{-17} \text{ erg};$
» » »	10° K . . .	$kT \approx 138 \cdot 10^{-17} \text{ erg};$
» » »	1° K . . .	$kT \approx 14 \cdot 10^{-17} \text{ erg}.$

Vemos que a 100° K la energía de las oscilaciones térmicas supera aún considerablemente la distancia entre los niveles energéticos de las moléculas en el cristal. A 10° K estas magnitudes son ya de un mismo orden, y a 1° K las oscilaciones térmicas no serán capaces de provocar la transición de un nivel a otro.

### § 235. Ondas térmicas

Una peculiaridad interesante de las oscilaciones térmicas en un cristal es la de que se efectúan en forma de ondas térmicas. En efecto, las oscilaciones de los átomos no pueden ocurrir de un modo independiente. Un átomo que se desvíe de su posición de equilibrio arrastra el siguiente.

Como el cristal es un cuerpo limitado, en él se forman ondas estacionarias. Lo mismo que en todas las oscilaciones propias, la longitud máxima de la onda estacionaria es igual al doble de la dimensión del cuerpo. En las fronteras del cristal debe haber nodos de la onda estacionaria.

A su debido tiempo (pág. 143) estudiamos las oscilaciones elásticas de los sólidos considerados como un medio continuo. Demostramos entonces que en un sólido limitado aparece una magnitud de ondas estacionarias de distintas direcciones y frecuencias. Este cuadro se complica considerablemente al tener en cuenta la estructura atómica del sólido. El estudio teórico de los posibles movimientos oscilatorios de los átomos en un monocristal, demuestra que el movimiento térmico en el cristal puede considerarse como el resultado de la superposición de  $3sN$  ondas, donde  $N$  es el número de celdillas, y  $s$  el número de átomos que hay en la celdilla. El número de ondas posibles es igual al número de grados de libertad del sistema de átomos que forman el cristal. ¿De dónde salen  $3sN$  ondas, y qué representan de por sí?

Nos limitaremos a estudiar el caso de una cadena de átomos, es decir, de un «cristal unidimensional». La fig. 267 representa esta cadena de átomos, cuya «celdilla» contiene dos átomos, que se señalan con círculos negros y blancos. La figura no representa el movimiento térmico real de los átomos, que tiene un carácter muy complicado, sino las ondas «elementales» en que puede descomponerse dicho movimiento. La teoría demuestra que la oscilación resultante puede representarse siempre en forma de suma de oscilaciones armónicas. Lo mismo que en el caso de una varilla continua, en el cristal unidimensional se produce una serie de ondas de distinta longitud. Si la cadena consta de mil celdillas con período  $a$ , se producirán  $N$  ondas de longitud  $2000 a$ ,  $1000 a$ ,  $(2000/3)a$ ,  $500 a$ ,  $400 a$ , etc. La onda más corta tendrá la longitud  $2 a$ .

Sin embargo, esto no agota la diversidad de ondas. Cada una de las longitudes de onda posibles se efectuará en  $s$  variantes. Dos tipos de ondas de una misma longitud se muestran en la figura. En un caso la red de átomos realiza la oscilación como un todo único. Esta onda se llama *acústica*. Las demás  $s-1$  ondas son totalmente distintas: en ellas, átomos de tipo diverso efectúan un movimiento complejo unos con respecto a otros, y en cada instante sólo se encuentran en la senoide los átomos de un mismo tipo. Estas oscilaciones se llaman *ópticas* y su número es de  $s-1$ .

La figura representa aquellas ondas a que corresponde la oscilación de los átomos en una dirección determinada.

Las oscilaciones de los átomos pueden descomponerse siempre en dos transversales y una longitudinal. Por esto, una onda que vaya con una dirección dada y que tenga una longitud determinada,

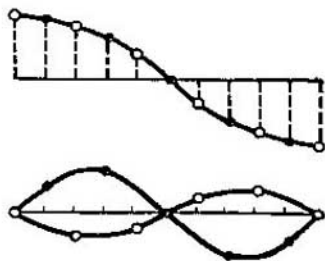


FIG. 267.

tendrá 3 ondas de tipo acústico y  $3(s-1)$  ópticas. De todas las  $3sN$  ondas acústicas, habrá  $3N$  — dos transversales y una longitudinal — para cada dirección y cada longitud de onda. Todo esto es correcto en su totalidad para el cristal tridimensional.

Aunque las longitudes y las frecuencias de las ondas son discretas, pueden aplicarse aproximadamente los razonamientos que dimos en la pág. 146 y escribir el número de oscilaciones acústicas con frecuencias menores que  $\nu$  en la forma

$$\frac{4\pi\nu}{3c^3} v^3.$$

Aquí  $v$  es el volumen del cristal, y  $c$  es la velocidad de la onda. Las velocidades de las ondas longitudinal y transversal son distintas. Por esto el número total de ondas, igual a  $3N$ , debe escribirse así:

$$\frac{4\pi\nu}{3} \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) v_{\text{máx}}^3 = 3N,$$

donde  $c_l$  es la velocidad de la onda longitudinal, y  $c_t$ , la de la onda transversal. De aquí hallamos sin dificultad el valor de la frecuencia máxima de las oscilaciones  $\nu_{\text{máx}}$ . La longitud de onda correspondiente

$$\lambda_{\text{min}} = \frac{c_l}{\nu_{\text{máx}}} = \frac{c_t}{\nu_{\text{máx}}}$$

es de un orden de magnitud igual, como debía ser, al período de la celdilla.

Si se conoce la velocidad de propagación de las ondas acústicas en el cristal, puede calcularse  $\nu_{\text{máx}}$ , cuyo valor determina en mucho el comportamiento del cristal.

Como ya dijimos antes, el comportamiento de la capacidad calorífica depende de la correspondencia entre el escalón energético  $h\nu$  y la energía del impulso térmico  $kT$ . Si  $h\nu_{\text{máx}} \ll kT$ , el intercambio calorífico excita oscilaciones y ondas cualesquiera en el cristal, todas las transiciones cuánticas son posibles y, en virtud de esto, el carácter cuántico del intercambio calorífico no se nota. De este cristal se dice que su temperatura característica  $\theta = h\nu_{\text{máx}}/k$  es mucho menor que la temperatura de ensayo,  $\theta \ll T$ . Por el contrario, si  $h\nu_{\text{máx}} \gg kT$ , es decir, si la temperatura característica  $\theta \gg T$ , en el cristal están excitadas únicamente las oscilaciones de pequeña frecuencia; los grandes escalones energéticos no pueden ser superados por los «impulsos» térmicos.

Ejemplos de temperaturas características (en grados Kelvin) de una serie de cristales:

Pb	Benceno	Ag	ClNa	Be	Fe	Diamante
90	150	215	280	1000	450	1860



Para las sustancias como el plomo o el benceno, la temperatura ambiente es «alta». Por esta razón dichos cristales dan ya la parte horizontal de la curva de capacidad calorífica ( $c_v=6$  cal/mol, compárese con la fig. 266). Por otra parte, para el berilio y el diamante, la temperatura ambiente es baja. Las oscilaciones térmicas de estas sustancias están excitadas insignificadamente y su capacidad calorífica es considerable menor que 6 cal/mol.

Los valores dados de las temperaturas características  $\theta$  permiten calcular el valor de la frecuencia máxima de las oscilaciones  $\nu_{\max}=k\theta/h$ :

Pb	Benceno	Ag	ClNa	Be	Fe	Diamante
$1,88 \cdot 10^{12}$	$3,13 \cdot 10^{12}$	$4,47 \cdot 10^{12}$	$5,84 \cdot 10^{12}$	$20,8 \cdot 10^{12}$	$9,3 \cdot 10^{12}$	$38,8 \cdot 10^{12}$

Se ve que las frecuencias límites de las oscilaciones térmicas, como supusimos en el ejemplo de la pág. 675, se encuentran en el confín entre las zonas de frecuencia infrarroja y de radiofrecuencias ( $\lambda_{\min} > 10^{-2}$  cm).

### § 236. Dilatación

¿Cómo se explica que la distancia media entre los átomos vecinos aumente con la temperatura? La respuesta a esta pregunta la da la forma de la curva de la energía potencial de interacción de los átomos (o moléculas) (fig. 268). Cualesquiera que sean las peculiaridades de la interacción de las partículas, la curva de potencial es siempre asimétrica: por la parte de la disminución de la distancia se eleva bruscamente, mientras que por la del aumento de ésta debe existir un borde en el pozo de potencial. Este cuadro de la energía potencial refleja dos hechos simples: dos átomos pueden aproximarse prácticamente hasta una distancia limitada. El alejamiento de los átomos, por el contrario, no tiene límites; cuando las distancias son grandes se produce la rotura del enlace entre los átomos (o moléculas).

En la curva de potencial pueden señalarse las distancias extremas, hasta las cuales llegarán los átomos en oscilación. La posición media del átomo  $r_1$  corresponde al punto medio de este segmento. Al aumentar la temperatura desde  $T_1$  hasta  $T_2$ , la energía de la partícula oscilante aumenta y dicha partícula pasa a otro nivel

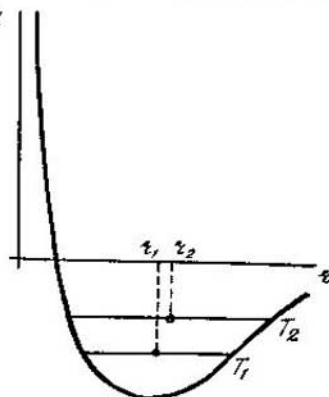


FIG. 268.

energético (véase la fig. 268). Como la curva de potencial es asimétrica, la posición media del átomo  $r_2$  se desplaza hacia la derecha. Por esto la distancia media entre los átomos no será igual a la distancia de equilibrio entre los átomos en reposo ( $r$ , que corresponde al mínimo del pozo de potencial), sino que será mayor que esta distancia. Al aumentar la temperatura aumenta también la distancia media entre los átomos. Esta es la causa de la dilatación.

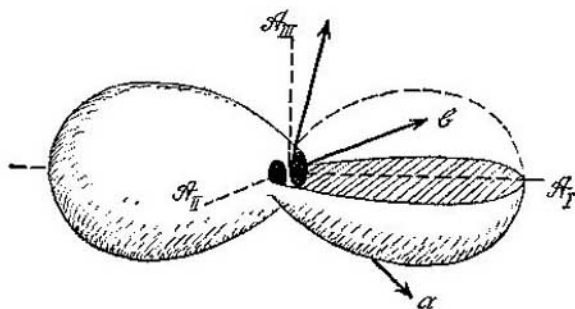


FIG. 269.

La dilatación de un cristal es anisotrópica. En distintas direcciones, el coeficiente de dilatación lineal  $\alpha$  tendrá valores diferentes. Al indicar el valor de  $\alpha$  hay que tomar una dirección cristalográfica que tenga interés.

Si se necesita describir la dilatación de un cristal de un modo suficientemente detallado, se utilizan para este fin las figuras de dilatación. Un ejemplo de figura de este tipo se da en la fig. 269 para el cristal de naftalina;  $a$ ,  $b$ , y  $c$  son los ejes del cristal, y  $A_I$ ,  $A_{II}$  y  $A_{III}$  son los ejes de simetría de la figura de dilatación. La longitud del radio vector trazado desde el origen de coordenadas a un punto de la superficie, da el valor de  $\alpha$  en esta dirección.

La forma de la figura de dilatación y su disposición con respecto a los ejes de la celdilla corresponden a la simetría del cristal. No podía ser de otro modo, ya que en las direcciones relacionadas con las operaciones de simetría, las propiedades físicas deben ser idénticas.

Al medir el coeficiente de dilatación lineal hay que asegurar la máxima exactitud en la determinación de desplazamientos muy pequeños. Los aparatos que se utilizan para medir la dilatación se llaman dilatómetros (del latín *dilatatio*, dilatación, y el griego μέτρον, medida). Los métodos de interferencia (véase la pág. 378) pueden proporcionar la máxima sensibilidad necesaria (de centésimas de micra y mejores), pero su aplicación en la práctica se ve dificultada, porque la preparación de las muestras, que deben estar perfectamente pulidas es muy complicada. Los dilatómetros de interferencias son muy sensibles a las vibraciones.

Coeficientes de dilatación lineal de algunos cuerpos

	$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha \cdot 10^4, ^\circ\text{K}^{-1}$
Aluminio . . . . .	0—100	0,238
Aljez . . . . .	12—25	0,025
Cuarzo, $\parallel$ al eje . . . . .	40	0,0781
Cuarzo, $\perp$ al eje . . . . .	40	0,1419
Hielo . . . . .	-10 —0	0,507

En la práctica se utilizan con frecuencia los dilatómetros diferenciales de cuarzo. En estos aparatos, la probeta que se mide se introduce en un tubo de vidrio de cuarzo en cuyo fondo hay un prisma de apoyo. En este prisma descansa el extremo inferior de la probeta, mientras que sobre el superior se coloca una barra de cuarzo que transmite el alargamiento de la probeta al extremo medidor del aparato. El desplazamiento del extremo de la barra se mide valiéndose de un microscopio o de un espejo giratorio. Al calentar se dilata no sólo la probeta, sino también el tubo en que se mete, por lo que el aparato registra la diferencia entre los coeficientes de dilatación de la probeta y del cuarzo. La dilatación del cuarzo se ha estudiado bien en un amplio intervalo de temperaturas, lo que da la posibilidad de introducir correcciones suficientemente exactas.

La medición más exacta de las figuras de dilatación se efectúa por el método del análisis estructural de rayos X, midiendo el desplazamiento de las manchas de difracción.

### § 237. Defectos de un cristal

ESTRUCTURA DE BLOQUES. Un cristal real difiere considerablemente de la red espacial perfecta. Esto se deduce de una multitud de hechos, entre ellos de las observaciones directas con el microscopio electrónico. No obstante, las ideas fundamentales acerca de la imperfección interna del cristal surgieron, en primer lugar, al medir su resistencia: el cristal se rompe a tensiones centenares de veces menores que las que podían esperarse del objeto perfecto. De las deformaciones y rotura del cristal trataremos en el cap. 34. Ahora vamos a exponer las ideas que existen en la actualidad sobre los defectos de los cristales.

El factor fundamental es el siguiente: un monocristal no es una red única, sino que consta de un número enorme de bloques pequeñísimos ligeramente (dentro de los límites de un segundo o minuto de arco) desorientados unos con respecto a otros. Las dimensiones de los bloques pueden variar dentro de unos límites bastante amplios. Lo más probable es que se encuentren entre  $10^{-8}$  y  $10^{-4}$  cm. Es posible que en el cristal exista cierta distribución según las dimensiones de los bloques.

La disposición de las partículas que constituyen el cristal en la frontera de dos bloques ofrece gran interés. Existen todas las razones para suponer que puede servir de modelo, muy próximo a la realidad, la superficie de un líquido cubierta de pompas de jabón.

Estudiando atentamente el cuadro que representa la fig. 270, vemos que las filas de átomos se «quiebran» cerca del centro del

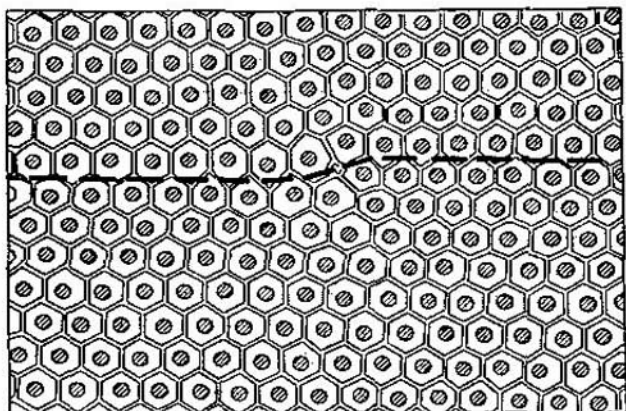


FIG. 270

modelo. El trozo de «estructura» representado en la figura podemos figurárnoslo en forma de cuatro bloques con un ángulo común en el centro del modelo. En el centro se ve claramente la existencia de un defecto: los «átomos» superiores no están en sus posiciones correctas, es decir, no encajan en los huecos del empaquetamiento denso. Este error ocasiona la división del cristal en cuatro bloques.

Estos errores — que llamaremos dislocaciones — son muchos. Se encuentran en desorden y pueden hacer que la fila de átomos gire hacia la derecha o hacia la izquierda. Por esta razón, en promedio, todas las direcciones cristalográficas pasan a través del monocristal con gran exactitud. Las dislocaciones crean la estructura de bloques o, como también suele llamarse, en mosaico, del monocristal. Está claro que la existencia de grietas microscópicas casuales o de huecos cuyas dimensiones sean iguales a varios átomos también favorecen la formación de la estructura de bloques.

Pasando la vista a lo largo de las filas de «átomos» del modelo vemos que la causa de la alteración del orden también puede formularse así: existen dos filas contiguas en las cuales el número de partículas difiere en una unidad, es decir, en una de las filas se «introdujo» un átomo de más.

DISLOCACIONES. La fig. 270 representa el modelo bidimensional de un cristal. Cada fila viene a ser la proyección de una capa atómica perpendicular al dibujo. Al sitio fuertemente deteriorado que se ve en el esquema le corresponderá en el cristal tridimensional una región lineal perpendicular al dibujo. Este lugar se llama *núcleo de la dislocación*. Este término indica que el defecto se debe al «desplazamiento» de una parte del cristal con respecto a otra.

La figura de la dislocación no sólo explica la estructura de bloques del cristal, sino también otros muchos fenómenos. Por esto, conviene estudiar con más detalle estas deformaciones peculiares del cristal.

Existen dos tipos de dislocación: simple y en espiral. Simple es aquella con la cual no encontramos en el modelo de las pompas de jabón. La fig. 271, *a* representa esquemáticamente la dislocación simple; su núcleo se señala con una T invertida. La deformación es máxima junto al plano de dislocación que divide al cristal en dos partes; esta deformación se desvanece rápidamente

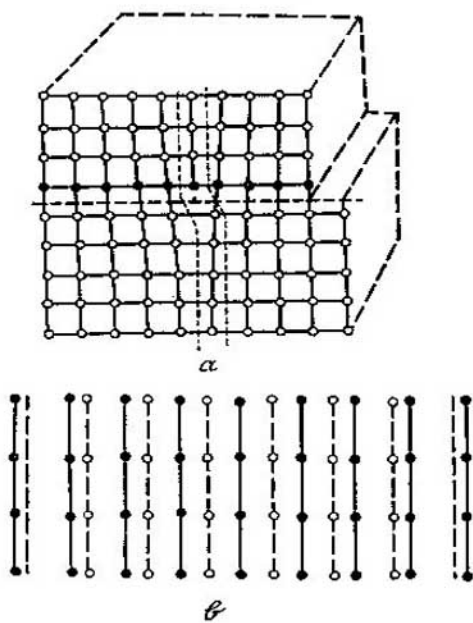


FIG. 271.

al alejarse de la línea de dislocación hacia ambos lados. En esta misma figura (271, *b*) se muestra la vista superior de los dos planos atómicos adyacentes por ambos lados al límite entre los bloques. El plano superior (comprimido), que se representa con líneas de trazo continuo, contiene una fila más que el inferior (de trazos).

Unos esquemas análogos, representativos de la llamada dislocación en espiral, pueden verse en la fig. 272. La red está dividida en dos bloques, uno de los cuales parece que se ha deslizado por su parte con respecto a su vecino en un período (fig. 272, *a*). Las deformaciones máximas se concentran en el eje que se indica en el dibujo. La región adyacente a este eje se llama de dislocación en espiral. La esencia de esta deformación se comprenderá mejor si se observa el esquema que representa los dos planos atómicos contiguos por uno y otro lado, del límite entre los bloques (fig. 272, *b*). Con respecto al dibujo tridimensional, ésta es la vista del

plano desde la derecha. El eje de la dislocación en espiral que se indica en este esquema es el mismo que se ve en el dibujo tridimensional. Las líneas de trazo continuo representan la superficie del bloque de la derecha, y las de trazos, la de la izquierda. Como puede verse en el esquema, la dislocación en espiral es otro tipo de

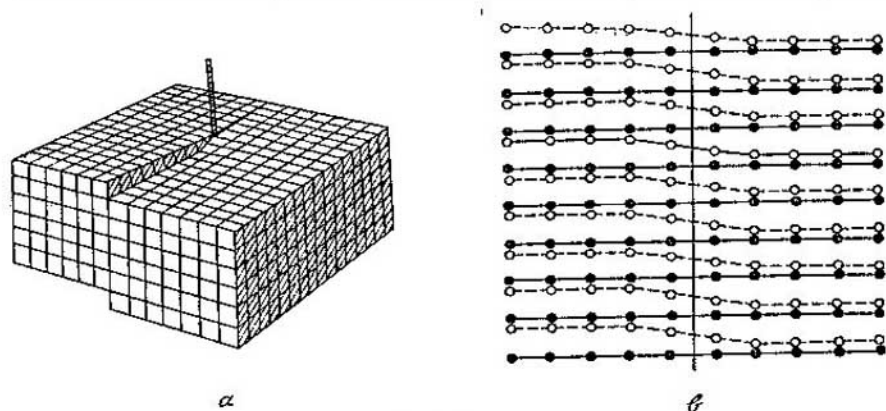


FIG. 272.

deformación, diferente de la simple. Aquí no hay una fila más de átomos. La deformación consiste en que, cerca del eje de dislocación, las filas de átomos cambian de vecinas próximas, es decir, se doblan y se ponen al nivel de las vecinas que estaban un piso más abajo.

¿Por qué se llama dislocación en espiral esta deformación?

Porque si vamos dándole vueltas al eje de dislocación, siguiendo los planos reticulares, comenzando en el plano más bajo, después de cada vuelta nos encontramos en un piso más alto, y en fin de cuentas llegaremos a la superficie superior del cristal del mismo modo que si hubiéramos subido por una escalera de caracol. En nuestra figura la subida sería en sentido contrario al de las agujas del reloj. Si el deslizamiento de los bloques fuera inverso, el rodeo se haría en el sentido de dichas agujas.

En un mismo objeto pueden encontrarse sucesivamente dislocaciones en espiral de un mismo sentido de rotación. Pero si en un mismo plano hay dos dislocaciones con sentidos de rotación distintos, se produce una deformación más compleja.

**DEFECTOS DENTRO DEL BLOQUE.** La red cristalina está formada por bloques en cuyo interior también hay defectos. En la red puede haber defectos en forma de lugares vacíos y en forma de impurezas constituidas por átomos extraños. La cantidad de huecos y de impu-

rezas puede ser insignificante, pero la deformación debida a su presencia puede ser no pequeña.

La fig. 273 da una idea del carácter de estas deformaciones. En ella se muestra la influencia de un átomo extraño (*a*), que ha sustituido a uno de los átomos de la red principal, de un átomo que

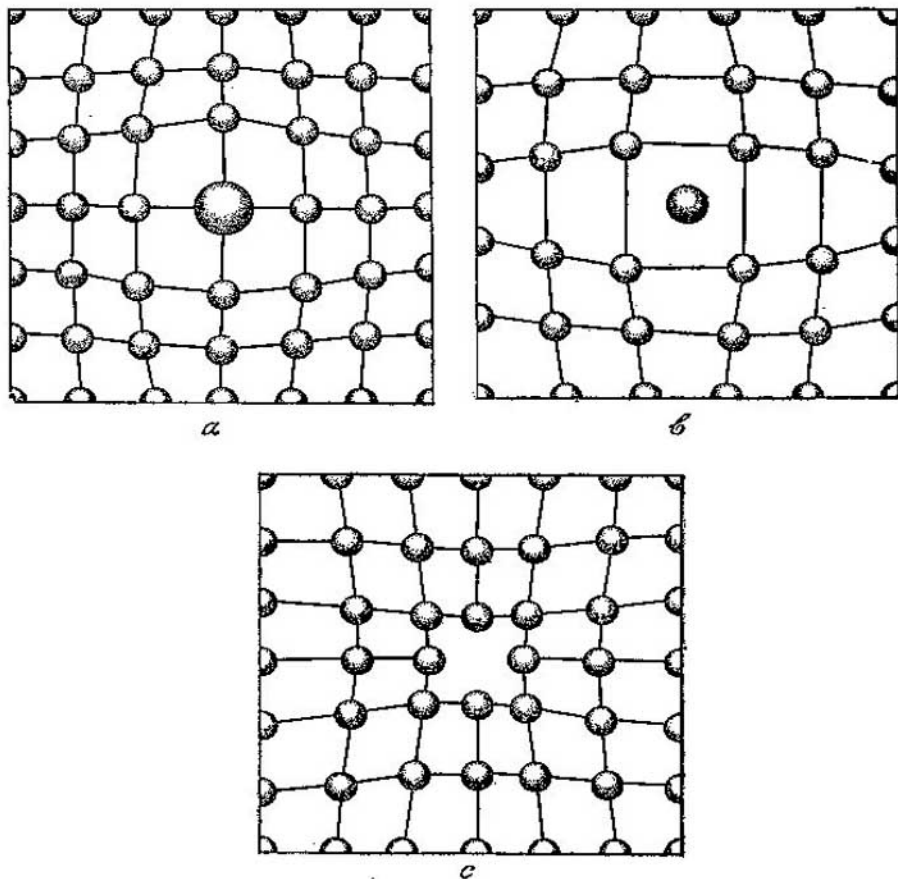


FIG. 273.

se introdujo entre los átomos de la red principal (*b*), y de un nudo «vacío» de la red (*c*). Esta influencia puede notarse a distancias de 5—10 períodos de la red en todas las direcciones. Pero 10 períodos en todas las direcciones son ya 1000 celdillas. Por esto una impureza del orden de 0,1% puede cambiar fundamentalmente las propiedades de una sustancia cristalina. No obstante, conviene adver-



tir que la influencia de las impurezas no se reduce a deformaciones sensibles de la red. Más adelante (en el § 272) nos detendremos en el caso de los semiconductores, donde impurezas del orden de un átomo por millar de millón pueden cambiar las propiedades eléctricas del cuerpo.

### § 238. Ordenación próxima. Líquidos

Al principio de este capítulo dijimos que muchísimos sólidos son empaquetamientos densos de esferas. La parte del espacio que queda libre en los empaquetamientos más densos constituye un 26%.

A estos cristales pertenece, por ejemplo, el cobre. Fundamos un trozo de cobre. ¿Cómo podemos figurarnos la estructura del metal fundido? La experiencia demuestra que el volumen de la sustancia aumenta al fundirla, aproximadamente en un 3%. Este aumento se produce a expensas del volumen libre, que ahora será igual no al 26%, sino al 29%. Las esferas adquieren un poco de sitio libre y pueden separarse de sus posiciones «regulares», alterando el orden propio del cristal.

Como resultado del movimiento térmico, las esferas oscilan fundamentalmente en torno a sus posiciones de equilibrio y rodeadas de las mismas esferas vecinas. De vez en cuando, cerca de una esfera se origina un hueco del mismo volumen que ella, puede producirse un cambio de esferas vecinas. Debido a la estrechez en que se encuentran las partículas en el líquido, se produce un fenómeno específico que se llama ordenación próxima o de corto alcance. En el modelo de esferas a una esfera dada no puede acercarse otra a una distancia menor que el diámetro de la esfera. Esta desviación del desorden ideal existe también en los gases, pero en ellos desempeña un papel pequeño, debido a que, en los gases, las moléculas más próximas se hallan unas de otras a una distancia que, en promedio, es 10 veces mayor que el tamaño de las moléculas.

Situemos una molécula cualquiera del líquido en el centro de nuestra atención y construyamos en torno a ella dos esferas concéntricas cuyos radios sean iguales respectivamente a uno y tres radios del círculo que representa a la molécula. ¿Cuántas vecinas próximas tiene, en promedio, la molécula considerada? Se llaman vecinas próximas las moléculas cuyos centros quedan dentro de la región más próxima que hemos trazado. He aquí unos datos relativos al cobre. A un átomo de cobre fundido le corresponde un espacio que sólo es un 3% mayor que su propio volumen. Haciendo un cálculo determinamos que al volumen de la región más próxima le corresponde por término medio 11,6 átomos. Así, pues, hay aproximadamente 12 vecinos más cercanos cuyos centros se hallan del átomo

dado a una distancia igual a un diámetro. Átomos más próximos no hay.

Es evidente que la ordenación próxima influye no sólo en los vecinos más cercanos, sino también en los siguientes. Por esto el orden de corto alcance se suele caracterizar por la densidad media de la distribución radial de los átomos.

Elijamos un átomo (para simplificar supondremos que se trata de un líquido monoatómico) y tracemos en torno a él dos superficies esféricas de radios  $r$  y  $r+dr$  respectivamente. El volumen de la capa esférica comprendida entre dichas superficies será  $4\pi r^2 dr$ . El número de centros de átomos que quedarán dentro de esta capa puede escribirse así:

$$U(r) \cdot 4\pi r^2 dr,$$

donde  $U(r)$  se llama *densidad de distribución radial* de los átomos.

Un ejemplo de  $U(r)$  (la curva para el arsénico amorfo) se da en la fig. 274). Los máximos de la curva muestran que ciertas distancias interatómicas adquieren un «peso» más considerable y se destacan entre las demás. El origen de los sucesivos máximos es exactamente el mismo que el del primero. La densidad del empaquetamiento permite, dentro de unos límites bastante estrechos, oscilar a un número de vecinos más próximos al átomo dado, dentro de unos límites un poco mayores varía el número de átomos vecinos próximos a los más próximos. A medida que nos alejamos de la esfera central, la distribución en desorden interviene de un modo cada vez más claro. La curva  $U(r)$  tiende a un límite. El orden próximo se va difuminando y pasa de una manera continua al desorden. El valor de  $U(r)$  conviene normalizarlo de tal modo, que  $U(r) = 1$  cuando  $r \rightarrow \infty$ . Este orden peculiar con respecto a los vecinos próximos, que se va perdiendo a medida que nos alejamos del átomo, o de la molécula, considerado, es el llamado orden próximo o de corto alcance.

El orden de disposición de las partículas característico solamente de los cristales se llama remoto o de largo alcance. Nos referimos a la periodicidad tridimensional propia del cristal, que no desaparece a distancias grandes. Los átomos situados a lo largo de una fila de nudos se repiten regularmente millares y millones de veces.

Al estudiar la estructura de los cristales hemos sabido que los átomos están muy lejos de comportarse siempre como esferas. Esto también se pone de manifiesto en la estructura de los líquidos.

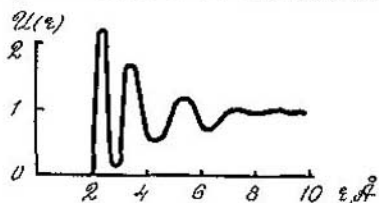


FIG. 274.

En el caso ideal, la ordenación próxima en un líquido atómico debería conducirnos a un número de vecinos más cercanos próximo a doce. Pero, ¿qué resultado da la experiencia? Los metales, cuyas estructuras cristalinas representan de por sí empaquetamientos densos de esferas, conservan después de fundidas este mismo orden próximo: el número medio de vecinos más cercanos es muy aproximado a doce.

Cada átomo de litio, sodio y potasio tiene en el cristal, como se indicó antes, ocho vecinos más próximos. Este mismo orden próximo se conserva en el líquido; pero, a pesar de todo, el número medio de átomos más cercanos se hace algo mayor que ocho.

De distinto modo se comportan aquellas sustancias simples cuyos átomos en estado cristalino, están enlazados fuertemente con un número pequeño de vecinos. Al fundirse la sustancia estos enlaces se destruyen y el número de vecinos más cercanos a cada átomo se hace mayor que en el cristal.

### § 239. *Cuerpos amorfos*

La palabra «amorfo» significa «privado de forma». Los cuerpos amorfos sólidos se contraponen a los cristales, que tienen forma de poliedros regulares. Pero un cuerpo policristalino no tiene forma regular, aunque no sea amorfo. ¿Cuál es entonces el indicio fundamental de los cristales y de los cuerpos microcristalinos? Este indicio es, ante todo, la existencia de un punto o temperatura de fusión claramente expresado. Si a un cuerpo cristalino se le aplica calor, su temperatura se irá elevando hasta que dicho cuerpo comience a fundirse. Después de esto, la temperatura deja de aumentar y todo el proceso de la fusión se efectúa a la temperatura de fusión.

Uno de los representantes de los cuerpos amorfos es el vidrio ordinario. Cuando el vidrio se calienta, empieza a ablandarse, y si su temperatura aumenta el cuerpo pasa continuamente al estado líquido.

Este comportamiento de los cuerpos amorfos se explica por las peculiaridades de su estructura, que nos obligan a considerar estos cuerpos como líquidos mejor que como sólidos. Como ya hemos visto, los cuerpos cristalinos poseen ordenación remota o de largo alcance en la distribución de las partículas. Los cuerpos amorfos sólo poseen ordenación próxima en la distribución de las partículas y en esto no se diferencian de los líquidos.

En la fig. 275, *a* se representa el esquema de la estructura del cuarzo (anhídrido silícico), y en la fig. 275, *b*, el esquema de la estructura del vidrio de cuarzo. Una misma sustancia química puede obtenerse tanto en forma cristalina como en forma amorfa.

La semejanza y la diferencia de estos dos estados de la sustancia se ven claramente en la figura. El cuerpo amorfo es un cristal «deteriorado». Tanto en el cuerpo cristalino como en el amorfo el carácter del cerco de vecinos más próximos es el mismo. Es posible que para los grupos  $\text{SiO}_2$  represente una ventaja energética especial el ciclo de cinco miembros. Como la simetría del eje de quinto orden no puede crear una estructura periódica (pág. 656), por esto se produce el vidrio amorfo.

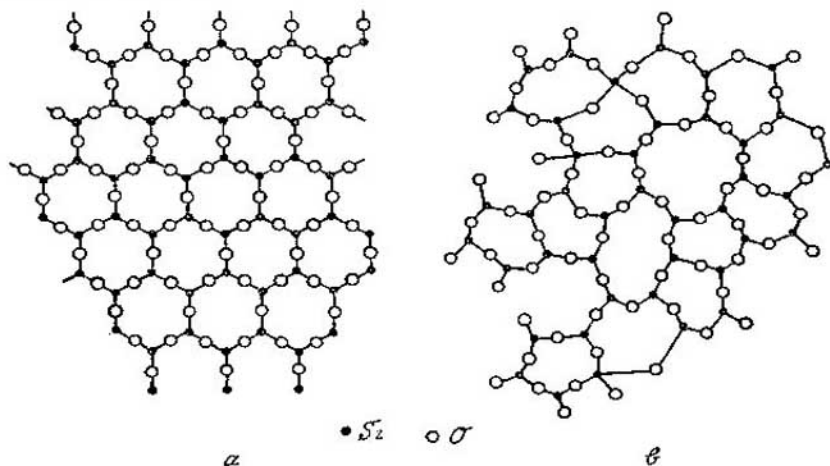


FIG. 275.

La ausencia de la ordenación de largo alcance, indicio característico de los cuerpos cristalinos, es la causa directa de que no exista un punto de fusión claramente definido. En el punto de fusión se produce una transición en la cual desaparece la ordenación remota y sólo se conserva la ordenación próxima en la disposición de los átomos.

En los cuerpos amorfos no varía el carácter de la disposición de los átomos al elevarse la temperatura. Sólo varía la movilidad de los átomos, es decir, aumentan las oscilaciones de los átomos. Al principio son muy pocos los átomos que tienen la posibilidad de salirse de su cerco y cambiar de vecinos, después su cantidad se hace cada vez mayor, hasta que por fin el número de estos cambios por segundo es tan grande como en el agua.

La facilidad con que una molécula dada puede cambiar de vecinos está ligada a una propiedad muy importante de los líquidos, su viscosidad. Cuanto menor es la frecuencia con que cambian las vecinas en el líquido, tanto más espeso y viscoso es éste. Es natural

que el aumento de la temperatura, que hace que aumente la amplitud de las oscilaciones de las moléculas, ocasione la disminución de la viscosidad. También es completamente comprensible que a temperaturas iguales será más viscoso el líquido cuyas moléculas tengan una forma compleja. Muchos líquidos solidifican antes de que su viscosidad se haga considerable. La gran viscosidad de la cola, de la miel y de las resinas y grasas líquidas se debe a la forma compleja de sus moléculas.

El intercambio de moléculas cesa prácticamente cuando el líquido solidifica.

#### § 240. Ordenación remota y próxima de los átomos en las aleaciones

Cuando dos o más sustancias cristalizan conjuntamente, en algunos casos pueden formar una red cristalina común. La formación o no formación de este cristal mixto depende de la correlación de las energías de interacción entre las partículas homogéneas y heterogéneas. Si las partículas homogéneas se atraen con más fuerza que las heterogéneas, el cristal mixto no se forma.

Un ejemplo de cristales mixtos son las aleaciones metálicas, sustancias que tienen muchas aplicaciones en las diversas ramas de la industria. La estructura de las aleaciones puede dar una idea clara del concepto de ordenación remota y próxima.

En el caso más simple de aleaciones diatómicas podemos encontrarlos con estructuras completamente ordenadas en las cuales se puede destacar una celdilla determinada y describir la sustancia como cristal de una composición que tiene una fórmula determinada  $A_nB_m$ . Pero este estado de cosas no siempre se consigue y, en una serie de casos, los átomos  $A$  sustituyen desordenadamente a los átomos  $B$  en su red o se introducen desordenadamente (si son pequeños) entre los átomos  $B$ .

Nos detendremos solamente en el ejemplo de la aleación por sustitución hierro-cobalto (fig. 276). Esta aleación tiene la simple estructura de la red centrada en el cuerpo. Cada átomo — ya sea de hierro o de cobalto — tiene ocho vecinos más próximos. Con respecto a la disposición mutua de los centros de los átomos el cristal de la aleación está siempre completamente ordenado: los centros de los átomos forman en todas las condiciones una misma red centrada en el cuerpo. Otra cosa es lo que ocurre con respecto a la distribución de los átomos de hierro y de cobalto por puntos. Los nudos de la red del cristal se pueden dividir convencionalmente en vértices y centros de cubos. Cuando el orden es completo, todos los vértices están ocupados, por ejemplo, por átomos de hierro,

y todos los centros, por átomos de cobalto (fig. 276, *a*). La ordenación perfecta de largo alcance de este cristal puede deteriorarse paulatinamente si empiezan a aparecer átomos que ocupan «puestos ajenos». No obstante, mientras el número de átomos que se encuentran en «sus» puestos sea diferente del número de átomos que se hallan en puestos «ajenos» (fig. 276, *b*), tendremos derecho a decir que en el cristal, aunque «deteriorado» parcialmente, existe un orden remoto. Este orden desaparece cuando se borra la diferencia entre los puestos «ajenos» y «propios», es decir, cuando la mitad de los átomos se encuentran en sus puestos y la otra mitad, en puestos ajenos (fig. 276, *c*).

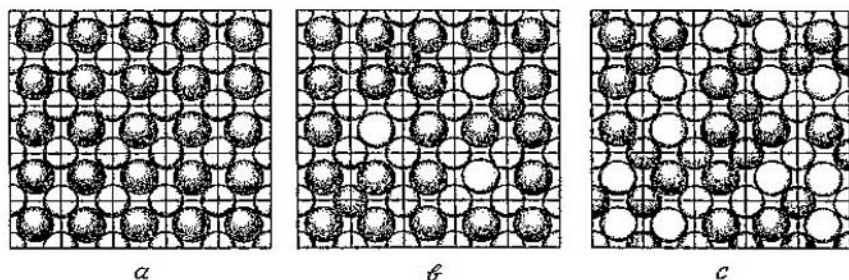


FIG. 276.

Hay un hecho importante que consiste en que cuando se calienta un cristal construido en orden completo, este orden se altera poco a poco, es decir, el porcentaje de átomos que ocupan puestos «ajenos», aumenta. Existe una temperatura por encima de la cual no puede existir orden remoto, ni siquiera «deteriorado», es decir, parcial. Esta temperatura se llama *punto lambda* (del nombre de la letra griega  $\lambda$ ). Para la aleación hierro — cobalto, el punto  $\lambda$  se halla a 770 °C. El paso del orden al desorden significa que el movimiento térmico vence la «tendencia» de los átomos a colocarse conservando el orden de largo alcance.

Existe mucho de común entre el proceso de desaparición de la diferencia entre puestos «ajenos» y «propios» y el proceso de fusión. Ambos procesos consisten en la desaparición del orden remoto. Sin embargo, en la fusión desaparece el orden remoto en la disposición de los centros de los átomos, mientras que en el paso por el punto  $\lambda$  sólo se altera el orden en la disposición de los átomos de distintos elementos.

Pero la peculiaridad fundamental de la estructura de las aleaciones del tipo hierro — cobalto es la posibilidad de que exista un orden remoto parcial. Este orden puede existir solamente con



respecto a la disposición de los átomos de hierro o de cobalto, pero no en cuanto se refiere a las posiciones de los centros de los átomos.

Lo mismo que en el caso de la fusión, la destrucción del orden remoto no significa la desaparición del orden en general; el orden de corto alcance se conserva.

La ordenación próxima, con respecto a la distribución de los átomos en el cristal hierro — cobalto, consiste en la «tendencia» de los átomos de cobalto a rodearse de átomos de hierro (y viceversa). Si se toma un átomo cualquiera y se enumeran sus ocho vecinos más próximos, resulta que el número de átomos del otro elemento no será igual a la mitad del número total, es decir, a cuatro. En dependencia de la perfección que tenga el orden próximo, el átomo de hierro puede estar rodeado, por término medio, de cinco, seis o siete átomos de cobalto.

Las investigaciones de la aleación del cobre con el oro han demostrado que su ordenación próxima es bastante perfecta y que se manifiesta no sólo en el número de vecinos más próximos, sino también en el número de vecinos próximos a los más próximos y así sucesivamente. Si se traza una serie de superficies esféricas en torno a un átomo cualquiera de oro, resultará que dentro de la primera esfera sólo se encontrarán prácticamente átomos de cobre, entre la primera y la segunda sólo habrá átomos de oro. Más adelante comienza a alterarse paulatinamente la perfección del orden de corto alcance, pero se continuará notando la preferencia por los átomos de un elemento determinado incluso en la décima esfera.

Por medio de investigaciones muy precisas, realizadas con rayos X, se ha logrado demostrar como «nace» el orden remoto en los cristales de las aleaciones. Las experiencias con aleaciones de cobalto—platino demostraron que la región del orden de largo alcance crece en el cristal desordenado como los gérmenes del cristal crecen en el líquido. Estas regiones embrionarias se disponen de un modo completamente determinado con respecto a los ejes del cristal.

### § 241. Cristales líquidos

Los representantes de los cristales líquidos hay que buscarlos entre las sustancias orgánicas y bioorgánicas. Las moléculas de las sustancias que forman los cristales líquidos tienen siempre forma alargada. Se encuentran cristales líquidos entre los virus; los dan los lípidos, sustancias que figuran en la composición de los tejidos vivos.

La sustancia que constituye los cristales líquidos existe en esta forma en un intervalo de temperaturas determinado. Si un cristal líquido se calienta, se transforma en un líquido ordinario, si se enfría, se convierte en un cristal.



Se dio el nombre de cristales líquidos a estas sustancias porque reúnen de un modo raro las propiedades del líquido y del cristal. Poseen fluidez y forman gotas. Pero la forma de estas gotas puede ser alargada, y no redonda. Cada gota se parece un poco a un trozo de jalea. Un estudio detallado muestra que las moléculas están dispuestas en la gota con un orden impropio de los líquidos ordinarios.

Se han descubierto dos tipos de cristales líquidos. En el primero de ellos la disposición de las moléculas posee ordenación próxima, pero todas las moléculas son paralelas unas a otras. Aún más peculiar es el orden en que están dispuestas las moléculas en

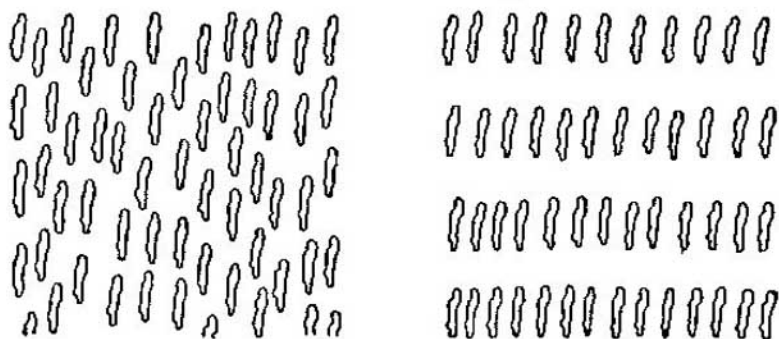


FIG. 277.

el otro tipo de cristales líquidos. En ellos las moléculas forman capas. Cada capa está formada por moléculas paralelas situadas las unas con respecto a las otras en ordenación próxima. El esquema de la fig. 277 aclara lo dicho.

El jabón disuelto en agua forma cristales líquidos. Las propiedades del jabón que lo hacen apto para lavar están ligadas directamente con su capacidad para formar cristales líquidos. La molécula de jabón tiene la forma de un palito, cuyo espesor es de cerca de  $4 \text{ \AA}$  y su longitud, de  $30\text{--}40 \text{ \AA}$ . En un extremo de la molécula se concentra la carga eléctrica negativa. Este extremo polar tiende hacia las moléculas del agua.

La solución jabonosa es un cristal líquido compuesto por gran número de capas dobles de moléculas, separadas por capas de agua (fig. 278). En las dobles capas, los extremos polares de las moléculas miran hacia fuera, es decir, hacia el agua. Las moléculas de jabón, dentro de una capa, están muy apretadas, pero en orden de corto alcance. Si en el agua hay poco jabón, las capas dobles de moléculas están separadas por grandes capas de agua. Disolviendo

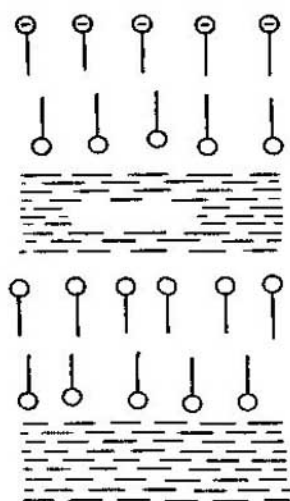


FIG. 278.

más jabón, crearemos un número cada vez mayor de capas dobles. La solución estará saturada cuando el espesor de la capa de agua se haga igual aproximadamente a 20 Å. Las dobles capas que forman el cristal líquido tienen gran movilidad. Cuando nos lavamos las manos, las capas resbalan fácilmente una con respecto a la otra a lo largo de la piel. Los extremos polares de las moléculas recogen la suciedad de las manos y la transmiten al agua.

### § 242. Polímeros

Una estructura particular es la que posee un gran número de sustancias orgánicas constituidas por moléculas gigantes (formadas por muchos millares de átomos). A estas sustancias pertenecen los plásticos, el caprón y la seda artificial.

Las moléculas de estas sustancias están formadas por grupos de átomos que se repiten a lo largo de una cadena (de aquí el nombre de «polímero»). Con frecuencia la disposición de los átomos dentro de las moléculas tiene ordenación remota.

Las sustancias de alto peso molecular con enlaces químicos laterales entre las cadenas difieren considerablemente por sus propiedades de los llamados polímeros lineales, en los que no existen estos enlaces. Los polímeros con enlaces químicos laterales entre las cadenas son sistemas rígidos. Los átomos están dispuestos de modo poco compacto y sin regularidad alguna.

Los plásticos de esta clase se utilizan para hacer botones, vajillas, armaduras, etc. Para la investigación física tienen mucho más interés los polímeros lineales, los cuales poseen propiedades curiosas. Aunque todavía existe una serie de incomprendimientos, los rasgos fundamentales de la estructura de estas sustancias se pueden considerar establecidos.

Al solidificar la masa fundida o directamente en el proceso químico, las largas cadenas moleculares se sitúan formando haces paralelos. Como la solidificación (o la formación) comienza simultáneamente en un número enorme de puntos, se forma una multitud de paquetes de cadenas que se encuentran al crecer y se rodean unas a otras y que, en fin de cuentas, pueden tomar formas bastante caprichosas y embrolladas. El papel de los paquetes en el polímero

lineal es en cierto grado análogo al papel del cristalito en la sustancia policristalina.

No obstante, entre el paquete y el cristalito existe una diferencia bastante esencial. Esta se debe a que el grado de ordenación del grupo de cadenas paralelas que forman el paquete (estas cadenas son millares o decenas de millares) puede ser muy diverso. En la fig. 279 se ven tres variantes de ordenación acimutal: a) cristalina,

en la cual los ejes de las cadenas forman una red regular y los acimut de las cadenas están ordenados; b) gasocristalina, en la que los ejes de las cadenas forman una red y los acimut están en desorden; y c) amorfa o líquida, donde no existe red (ordenación remota).

También debe tenerse en cuenta que los desplazamientos longitudinales de unas redes con respecto a otras pueden ser tanto desordenados como ordenados. Como el paquete de cadenas tiene bastante longitud (en la composición de las cadenas pueden figurar millares y millones de átomos) y puede ser una formación en zigzag, es evidente que, incluso cuando las cadenas estén dispuestas en un orden perfecto, no será completamente cristalino. Únicamente puede ser cristalina la parte del paquete en que las cadenas paralelas sean rectas. Esto significa que, en el caso del orden perfecto, cada paquete de cadenas constará de una sucesión de regiones cristalinas (cristalitos).

El estirado de los polímeros lineales consiste en desarrollar los paquetes de cadenas. Este mecanismo de estirado es capaz de explicar el alargamiento de hasta un 1000% que se observa en algunos polímeros altos tanto naturales como artificiales.

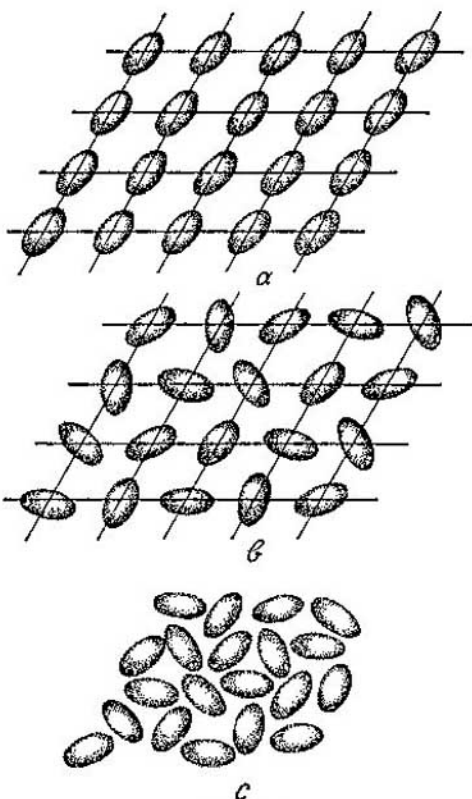


FIG. 279.

Entre los polímeros lineales más conocidos figuran el caucho y politén. Este mismo tipo de estructura lo tienen los polímeros altos que se utilizan en la fabricación de fibras sintéticas.

### § 242a. *Macromoléculas biológicas*

Las moléculas responsables de la actividad vital del organismo son también moléculas lineales constituidas por centenares de millares y millones de átomos.

En la composición del núcleo de la célula entra una molécula de ácido desoxirribonucleico (DNA), que es la portadora de la herencia. Estas moléculas existen en forma de espirales dobles. A la cadena principal de átomos, que forman el esqueleto de la espiral, se unen en un orden determinado radicales moleculares de cuatro tipos. Su orden de sucesión a lo largo de la cadena codifica la información genética. Una cadena contiene aproximadamente  $10^6$  radicales. El número de diferentes permutaciones de cuatro elementos en esta serie de un millón es inconcebible por grandiosidad. Está claro la riqueza de información que lleva en sí una macromolécula larga y que no sólo las peculiaridades de tipo biológico, sino también todas las particularidades del individuo pueden ser cifradas en el código del orden de sucesión de los radicales en la molécula DNA. Cuando la célula se divide, las dobles espirales se destreñan y, pasando a la descendencia, le transmiten los rasgos hereditarios por medio del código antedicho.

Las dobles espirales del DNA pueden separarse y su estructura ser sometida a investigación. Pero en la actualidad sólo sabemos determinar el orden de sucesión de los átomos y de los grupos atómicos en las estructuras cristalinas ordenadas. La molécula DNA, en general, no está ordenada y, por esto, con los métodos físicos (espectrales y, principalmente, radiográficos) sólo se ha logrado establecer los principios de su estructura. La elaboración de métodos para determinar el orden de sucesión de los radiales en el DNA, para un organismo dado, es decir, para describir objetivamente síntomas hereditarios a nivel molecular, es una tarea futura.

La célula — el sillar básico de todo lo vivo — es una fábrica de moléculas proteínicas que cumplen diversas funciones vitales. La producción de las moléculas proteínicas se efectúa, por así decirlo, bajo la dirección de las moléculas de DNA. Las moléculas proteínicas están constituidas por 20 tipos de aminoácidos. El orden de combinación, rigurosamente determinado para cada proteína, lo dicta la molécula de DNA. La molécula de DNA desempeña el papel de conjunto lineal de centenares y millares de matrices que estampan diferentes moléculas proteínicas. Algunas de

ellas son iguales para una especie biológica dada, otras llevan en sí la huella de las peculiaridades del individuo.

Las moléculas proteínicas pueden aislarse y cristalizarse. Los cristales de las proteínas, a pesar de que sus moléculas contienen millares de átomos, se logran estudiar por los métodos del análisis estructural de rayos X y su estructura se determina. Este es un problema extraordinariamente difícil y no es extraño que, hasta ahora, sólo se conozca la estructura de seis proteínas.

El propio hecho de que moléculas tan complejas formen cristales, es ya sorprendente. La caprichosa sucesión ramificada de varios millares de átomos es totalmente idéntica en todos los millares de millones de moléculas que forman el cristal de la proteína. Todas las moléculas están dispuestas, en una o dos orientaciones, en los nudos de una red tridimensional regular.

Una propiedad notable del cristal proteínico es que las moléculas de que está formado sólo están en contacto unas con otras por una parte insignificante de sus superficies. La mayor parte del espacio intermolecular está lleno de agua. Cuando el cristal proteínico se deseca cuidadosamente, sufre una transformación que cambia la disposición mutua de las moléculas. Una gran parte del agua se puede extraer conservando el carácter cristalino de la proteína.

## 33

### TRANSICIONES DE FASE

#### § 243. *Diagrama de estado*

Sólo es posible un estado gaseoso y un estado líquido. En cambio, estados cristalinos (así como liquidocristalinos y gasocristalinos) puede haber varios.

Los estados gaseoso y líquido de la sustancia se caracterizan por el desorden en la disposición de las partículas. En el gas, la relación entre la energía cinética del movimiento de las partículas y la energía potencial de su interacción es tal, que las fuerzas de enlace no pueden retener las partículas y las moléculas se expanden tanto como lo permite el recipiente que contiene a la sustancia. Al estado líquido le es peculiar una forma determinada, ya que las fuerzas de cohesión hacen que sean imposibles los recorridos libres e independientes de las moléculas<sup>\*1</sup>. A grandes presiones desaparece la diferencia entre gas y líquido.

<sup>\*1</sup> En ausencia de la fuerza de la gravedad la gota de líquido toma la forma de esfera.

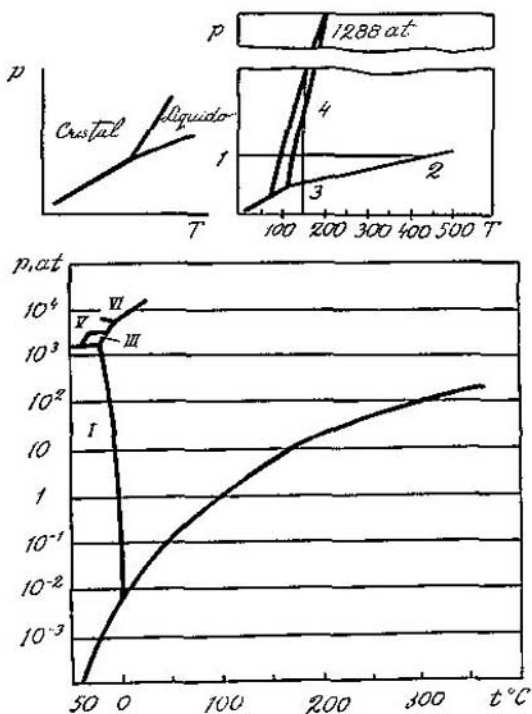


FIG. 280.

Como quiera que no existen dos disposiciones desordenadas de las partículas que difieren entre sí en el principio de su organización, cada sustancia sólo tiene un estado líquido y un estado gaseoso. El cristal se caracteriza por una determinada disposición mutua de las partículas, por lo tanto, para una misma sustancia es posible, en principio, cualquier número de fases cristalinas diferentes. Y, en efecto, observamos que, casi por regla general, un mismo compuesto químico presenta diversas modificaciones cristalinas (el diamante y el grafito, el estaño blanco y el gris, el azufre rojo y el amarillo, etc.).

Cada sustancia se encuentra en un estado fásico determinado, que depende de las condiciones exteriores, a saber, de la temperatura y de la presión. En vez de describir las condiciones de existencia de las fases de una sustancia dada por medio de tablas, se suele utilizar para este fin un diagrama, en el cual se toman

como coordenadas la presión y la temperatura. Este diagrama se conoce con el nombre de *diagrama de estado*.

La fig. 280 reproduce tres ejemplos de diagramas de este tipo. En la parte superior izquierda se representa el diagrama de estado de una sustancia ideal que sólo tiene una fase sólida. El campo del diagrama está dividido en tres partes: una de ellas indica las condiciones de existencia del cristal, otra las del estado líquido, y la tercera, las de la fase gaseosa. Como es natural, la fase gaseosa se halla en la parte inferior derecha del diagrama, es decir, donde las presiones son menores y las temperaturas, mayores. La fase sólida ocupa la región en que las temperaturas son las menores y las presiones, las mayores. Este diagrama es muy cómodo: si nos interesa saber en qué estado se encontrará el cuerpo cuando la presión sea  $p$  y la temperatura  $T$ , construimos en el diagrama de estado el punto correspondiente y obtenemos la respuesta.

En la parte superior derecha de la figura se representan las condiciones de existencia de las diversas fases del azufre. Esta sustancia tiene dos modificaciones cristalinas y el campo del diagrama está dividido en cuatro partes. Finalmente, en la parte inferior de la figura se da el diagrama de estado del agua. Este diagrama es difícil de representar a escala lineal, por lo que lo hacemos valiéndonos de la escala logarítmica para expresar las presiones. Como vemos, el hielo existe no en una, sino en cinco modificaciones distintas. Estas modificaciones se señalan con las cifras I, II, III, V y VI, porque la fase que antes se llamaba IV fue señalada erróneamente. Las fases poco conocidas del hielo existen a presiones poco elevadas.

En el diagrama de estado tienen sentido físico no sólo los puntos que caen dentro de su campo, sino también las líneas de separación entre las fases. A la presión y temperatura correspondientes a los puntos de la línea divisoria, las dos fases vecinas existen simultáneamente. Para el agua esto corresponderá a la condición en que el hielo flota en el agua, sin que aquél se funda ni ésta se hiele. Las líneas divisorias pueden llamarse *curvas de equilibrio de fases*.

Subrayamos que existen curvas, pero no puntos de equilibrio de fases. Esto quiere decir, que el equilibrio de dos fases puede obtenerse a temperaturas distintas, si la presión varía del modo correspondiente. Esto es: la temperatura de equilibrio de fases es función de la presión o, lo que es lo mismo, la presión de equilibrio de fases es función de la temperatura.

#### § 244. Transiciones de fase

Las curvas de equilibrio de fases pueden llamarse también curvas de transición de fase, ya que el paso de una fase a otra se produce al cruzar el punto representativo de esta curva.



La curva que separa el sólido del líquido es la *curva de fusión o de cristalización*; la que separa el líquido del vapor es la *curva de vaporización o de condensación*. La curva que separa el sólido del vapor se llama *curva de sublimación*, y las que limitan dos fases sólidas, *curvas de transición*.

Los procesos de variación del estado también conviene representarlos en el diagrama de estado. En la mayoría de los casos nos encontramos con transformaciones que se efectúan a temperatura constante, o con transformaciones que transcurren a presión constante. Estos procesos se representan en los diagramas por medio de líneas verticales u horizontales.

En los diagramas de estado reproducidos antes (fig. 280) se muestran varios ejemplos de variaciones del estado del cuerpo que pasan por transiciones de fase. La línea 2—1 del diagrama de estado del azufre representa un proceso de enfriamiento del azufre gaseoso, que se cumple a presión constante. A la temperatura de  $444,5^{\circ}\text{C}$  el azufre gaseoso se condensa en líquido, y a la temperatura de  $110,2^{\circ}\text{C}$  se transforma en una modificación cristalina del azufre, y, finalmente, a la temperatura de  $95,5^{\circ}\text{C}$ , en otra modificación. En este mismo diagrama, el proceso 3—4 representa la compresión del azufre gaseoso. Y aquí, elevando la presión, se consigue transformar el gas en líquido y, después, por encima del punto 4, a presiones bastante altas, en sólido.

Hay que prestar atención a la existencia de condiciones únicas en las cuales pueden darse simultáneamente tres fases. Estos puntos se llaman *triples*. El azufre tiene tres puntos triples: el primero, en que existen a la vez azufre gaseoso, líquido y azufre amarillo; el segundo, en el que existen a la vez gas, líquido y azufre rojo, y, finalmente, el tercer punto triple, en el cual el líquido existe en equilibrio con las fases cristalinas.

Puede demostrarse con razonamientos puramente termodinámicos que la existencia de un cuarto punto es imposible. Por lo tanto no existen condiciones con las que, por ejemplo, dos modificaciones del cristal estén a la vez en equilibrio con su líquido y vapor.

Cada transición de fase se caracteriza por una temperatura de transición a la presión dada. Suele hablarse de temperatura de fusión (cristalización), ebullición, sublimación, etc. Si no se indica la presión de que se trata, se supone que es la presión atmosférica normal.

Una característica importante de la transformación es el calor de transición. Es bien conocida la existencia de los calores latentes de ebullición y de fusión. Pero la existencia del calor de transición es una regla general. Cualquier transformación que se realice con calentamiento, requiere calor. De acuerdo con el segundo principio de la termodinámica, el calor de transición debe estar ligado

unívocamente con la variación de la entropía

$$\Delta Q = T\Delta S.$$

Aquí  $T$  es la temperatura de transición. De aquí se deduce claramente que toda transición de fase que se efectúe con calentamiento va acompañada de un incremento de la entropía.

La temperatura de transición (fusión o ebullición) se puede calcular por la fórmula

$$T = \Delta Q / \Delta S$$

como el cociente de dividir el calor latente de transición por el incremento de la entropía. No obstante, esta afirmación tiene un carácter puramente teórico, porque el salto de la entropía en la transición de fase es prácticamente imposible de calcular previamente. Por el contrario, si se conocen por vía experimental la temperatura y el calor de transición, puede determinarse exactamente la magnitud del incremento de la entropía.

La transición de fase hielo I — hielo III se produce a la temperatura  $t = -20^{\circ}\text{C}$  y a la presión  $p = 2103$  atm. Esta transición se efectúa con desprendimiento de calor; por cada gramo de hielo se desprenden  $\Delta Q = 5,6$  cal. Por lo tanto, la variación de la entropía

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{5,6}{253} = 0,022 \text{ cal}/^{\circ}\text{K}.$$

#### § 244a. Diagrama de estado y propiedades del helio

El helio merece una descripción aparte debido a que sólo este elemento pone de manifiesto dos excepciones de las reglas genera-

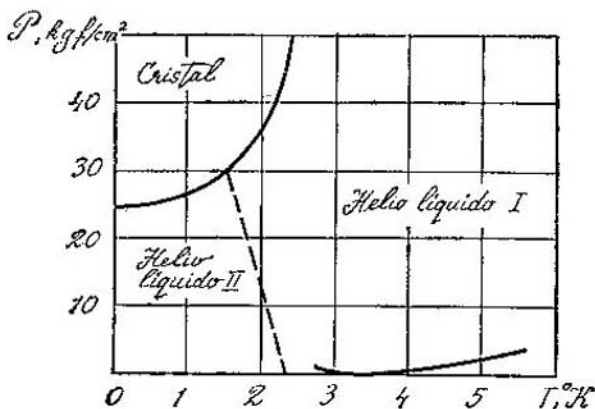


FIG. 280a.

les. El diagrama de estado del helio (isótopo 4) está representado en la fig. 280a. Resulta que existen dos fases sólidas. La red centrada en el cuerpo del helio es estable en una región muy estrecha de temperatura — presión. En la región fundamental el helio tiene la estructura hexagonal densa o compacta (véase la pág. 667), y a presiones muy altas, no representadas en el dibujo, adquiere la estructura de red cúbica centrada en las bases. La primera particularidad que salta a la vista es la de que la fase estable a presión y temperatura nulas es la líquida, y no la sólida. La segunda particularidad consiste en que el helio líquido puede existir en dos estados entre los cuales pasa un límite de fases claro.

La causa de estas peculiaridades del helio es la combinación de la pequeña masa de sus átomos con unas fuerzas de interacción debilísimas. Baste decir que la profundidad del pozo de potencial, en la curva de la interacción de dos átomos de helio, es diez veces menor que la que se observa en el argón. Como resultado se tiene, que la energía en el punto cero del helio, es decir, la energía cinética en el estado más bajo, es tan grande, que, sin aplicarle presión exterior, el átomo de helio no puede encontrarse (como otros átomos) en el pozo de potencial creado por la interacción con sus vecinos y limitarse en su movimiento tan sólo a las oscilaciones en torno a la posición de equilibrio.

La más sorprendente de las propiedades del helio II es la descubierta por el físico soviético Piotr L. Kapitsa en 1938, la superfluidez del helio, es decir, la ausencia total de viscosidad.

Para observar la superfluidez se hace un recipiente en cuyo fondo hay una rendija muy estrecha (de media micra de anchura). Un líquido ordinario casi no se infiltra a través de esta rendija;

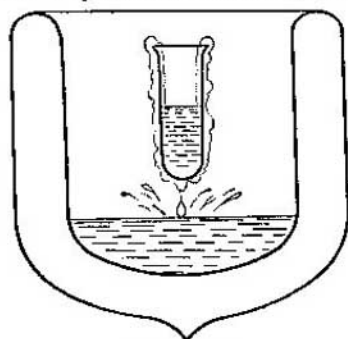


FIG. 280b.

lo mismo le ocurre al helio a temperaturas mayores de  $2,19^{\circ}$  K. Pero en cuanto la temperatura se hace menor de  $2,19^{\circ}$  K, la velocidad de salida del helio aumenta de golpe en mil veces por lo menos. A través del estrechísimo intersticio, el helio II pasa casi instantáneamente, es decir, pierde completamente su viscosidad. La superfluidez del helio conduce a un fenómeno todavía más extraño. El helio II es capaz de «salirse» de por sí del vaso o del tubo de ensayo en que se encuentra.

En la fig. 280b se ve el esquema de cómo se hace este experimento. El tubo de ensayo con el helio II se coloca en una vasija de Dewar sobre un baño de helio. El helio sube por la pared del

tubo de ensayo formando una película delgadísima inapreciable y rebosa; el fondo del tubo gotea.

En virtud de las fuerzas capilares, las moléculas de cualquier líquido, que moje la pared de un recipiente, se elevan por dicha pared y forman en ella una película delgadísima, cuyo espesor es del orden de una millonésima de centímetro. Esta película es invisible y, en general, no se revela en nada en el caso de un líquido viscoso ordinario.

Pero el cuadro cambia por completo cuando se trata del helio, que es un líquido privado de viscosidad. La rendija estrecha no estorba el movimiento del helio superfluido; una película superficial delgada se comporta lo mismo que dicha rendija. El líquido exento de viscosidad corre formando una capa delgadísima. Por encima del borde del vaso o tubo de ensayo, la película superficial forma un sifón, por el cual rebosa el helio.

Se comprende que en un líquido ordinario no se observa nada semejante. Cuando la viscosidad es normal, el líquido no puede prácticamente «abrirse paso» a través de un sifón de anchura insignificante. Este movimiento es tan lento, que el líquido tardaría en rebosar millones de años.

Así, pues, el helio II carece de toda viscosidad. Al parecer, de esto debería deducirse lógicamente que un sólido puede moverse sin rozamiento dentro de este líquido. Introduzcamos en helio líquido un disco colgado de un hilo y torzamos dicho hilo. Dejando en libertad este sencillo dispositivo tendremos algo parecido a un péndulo de torsión: el hilo con el disco oscilará, torciéndose periódicamente ya en un sentido ya en otro. Si no existe rozamiento, es de esperar que el disco oscile eternamente. No obstante, al cabo de un tiempo relativamente corto, aproximadamente igual al que tarda en el helio I normal (es decir, en el helio a temperatura mayor que  $2,19^{\circ}$  K), el disco se para. Al pasar por la ranura el helio se porta como líquido sin viscosidad, pero con relación a los cuerpos que se mueven sumergidos en él se conduce como un líquido viscoso ordinario. El comportamiento del helio líquido puede comprenderse solamente desde el punto de vista de la mecánica cuántica. Intentaremos dar una idea acerca de cómo la teoría propuesta por Lev D. Landáu explica dicho comportamiento.

Resulta que cada partícula del helio líquido toma parte simultáneamente en dos movimientos: uno superfluido, que nada tiene que ver con la viscosidad, y otro ordinario.

El helio II se comporta como si estuviera formado por una mezcla de dos líquidos que se mueven de un modo completamente independiente «uno a través de otro». Uno de los líquidos es normal por su comportamiento, es decir, posee la viscosidad ordinaria, el otro es superfluido.

Cuando el helio pasa por la rendija o rebosa por encima de los bordes del vaso, observamos el efecto de la superfluidez. Y cuando el disco oscila sumergido en el helio, se detiene debido a que, en la parte normal del helio, el rozamiento es inevitable.

La capacidad de tomar parte en dos movimientos distintos engendra las extraordinarias propiedades de conductibilidad calorífica que tiene el helio. Como ya dijimos, los líquidos, en general, conducen bastante mal el calor. De un modo semejante a los líquidos ordinarios se comporta el helio I. Pero cuando se produce su transformación en helio II, su conductibilidad térmica aumenta aproximadamente mil millones de veces. De este modo, el helio II conduce mejor el calor que los mejores conductores ordinarios, como, por ejemplo, el cobre y la plata.

Esto se debe a que en la transmisión del calor no participa el movimiento superfluido del helio. Por esto, cuando en el helio II existe una diferencia de temperaturas, se producen dos corrientes que van en sentidos opuestos, y una de ellas, la normal, es la que transporta el calor. Esto no se parece en nada a la conductibilidad térmica ordinaria. En un líquido ordinario el calor es transmitido por los choques de las moléculas. En el helio II el calor fluye junto con la parte ordinaria del helio, es decir, corre como un líquido. Este procedimiento de transmisión es el que origina la enorme conductibilidad del helio.

De que lo que acabamos de decir es correcto podemos convenirnos haciendo el siguiente experimento.

En un baño con helio líquido hay una vasija de Dewar llena también de helio. La vasija se comunica con el baño por medio de un apéndice capilar. Dentro de la vasija de Dewar se calienta el helio por medio de una resistencia eléctrica en espiral, pero el calor no puede pasar al helio del baño, puesto que las paredes de la vasija no son conductoras.

Frente al tubo capilar hay una aleta suspendida de un hilo delgado. Si el calor fluye como un líquido, deberá hacer girar la aleta. Esto es precisamente lo que ocurre. Pero la cantidad de helio que hay en la vasija no varía. ¿Cómo se explica este fenómeno? Al calentar el helio se produce una corriente de la parte normal del líquido desde la zona caliente a la fría, y otra corriente, de la parte superfluida, en sentido contrario. La cantidad de helio que hay en cada punto no varía, pero como a la vez que se transporta el calor se mueve la parte normal del líquido, la aleta gira en virtud del rozamiento viscoso de esta parte y permanece desviada mientras dura el calentamiento.

Del hecho que el movimiento superfluido no transporte calor se deduce otra conclusión. Ya hemos dicho antes que el helio se «desliza» por encima de los bordes del vaso. Pero se «va» la parte

superfluida, y la normal se queda. El calor está ligado solamente a la parte normal del helio y no acompaña a la parte superfluida que se «va». Por consiguiente, a medida que el helio se «va» del recipiente, una misma cantidad de calor corresponderá a una cantidad cada vez menor de helio, es decir, el helio que queda en el recipiente debe calentarse. Efectivamente, en el experimento se observa este fenómeno.

Las masas de helio ligadas con los movimientos superfluido y normal no son iguales. La relación entre ellas depende de la temperatura. Cuanto más baja es la temperatura, tanto mayor es la parte superfluida de la masa de helio. A la temperatura de cero absoluto todo el helio se hace superfluido. A medida que aumenta la temperatura va siendo cada vez mayor la parte de helio que se comporta normalmente, y a la temperatura de  $2,19^{\circ}\text{K}$  todo el helio se hace normal, es decir, adquiere las propiedades de líquido ordinario.

#### § 245. *Condiciones de estabilidad del estado de una fase*

En unas condiciones el cuerpo es líquido, en otras, sólido. ¿De qué depende esto? Existen dos tendencias que determinan el carácter del estado en unas condiciones exteriores dadas. La primera de ellas es la tendencia del cuerpo a tener la menor energía posible, la segunda, la tendencia a tener la mayor entropía. La primera tendencia es consecuencia de que todo sistema de moléculas se comporta con respecto a la energía como cualquier sistema de puntos materiales sometidos a las leyes de la mecánica de Newton, y un sistema mecánico, como sabemos, tiende a tener el mínimo de energía potencial. La segunda tendencia se deduce del segundo principio de la termodinámica.

En la transición de gas a líquido y a sólido, la energía interna disminuye. En efecto, la energía del gas es mayor que la del líquido, puesto que para pasar de líquido a gas hay que realizar un trabajo para vencer las fuerzas de cohesión entre las moléculas. La energía del cristal es menor que la del líquido a causa de que la disposición ordenada de las partículas que interaccionan es más estable que la desordenada. Esto puede demostrarse rigurosamente, pero no vamos a reproducir la demostración. La cuestión parece evidente en gran medida. Figurémonos, por ejemplo, una red regular de esferas sujetas entre sí por muelles. Cualquier desplazamiento de una esfera cualquiera requiere cierto trabajo. Esto quiere decir, que a la disposición ordenada le corresponde el mínimo de energía.

Un comportamiento inverso se tiene en la entropía. En términos aproximados, la entropía de un cuerpo será tanto mayor cuanto



mayor sea la libertad de movimiento de las partículas que lo componen. La alteración del orden arrastra un aumento de la entropía, el alejamiento de las partículas también está relacionado con el aumento de la entropía.

Por lo tanto, el estado más conveniente para una presión y temperatura dadas se establece como un compromiso entre la entropía y la energía. Pero esta afirmación no puede satisfacerlos. Es preferible darle un carácter cuantitativo. Esto se puede hacer basándose en el segundo principio.

Figurémonos que un cuerpo se encuentra en condiciones «extrañas», es decir, el hielo en las condiciones de existencia del agua o el agua en las condiciones de existencia del vapor. En este caso comienza una transición de fase irreversible: la fusión o la vaporización. Esta transición se efectuará de acuerdo con el segundo principio de la termodinámica, a saber: el aumento de la entropía del cuerpo será mayor que el calor reducido que se le aplica,

$$dS > \frac{dQ}{T}.$$

Aplicando el primer principio de la termodinámica, escribamos esta igualdad de la forma

$$dS > \frac{dU + p dv}{T} \quad \text{y} \quad dU - T dS + p dv < 0.$$

Teniendo en cuenta que la transición de fase se efectúa a temperatura invariable, obtenemos:

$$d(U - TS) + p dv < 0.$$

Si el proceso transcurre a volumen constante, el paso al estado de equilibrio se efectuará siendo  $d(U - TS) < 0$ , es decir, con disminución de la magnitud  $F = U - TS$ . Esta función se llama *energía libre*. Hemos demostrado que una transición de fase espontánea se efectúa con disminución de la energía libre o, en otros términos, que la energía libre del estado estable debe ser mínima.

Si el proceso se desarrolla a presión constante, el paso a la fase en equilibrio se efectúa siendo  $d(U - TS + pv) < 0$ , es decir, con disminución de la magnitud  $\Phi = U - TS + pv$ . Esta función recibe el nombre de *potencial termodinámico*. De este modo, a presión constante, la transición de fase se realiza con disminución del potencial termodinámico y, por consiguiente, este potencial tendrá su valor mínimo en el estado de equilibrio.

La competencia entre la entropía y la energía interna se ve perfectamente en estas afirmaciones: la disminución de la energía y el aumento de la entropía conducen a la disminución de la energía libre o del potencial. En las leyes de la tendencia de  $F$  y  $\Phi$  al mínimo, estas dos tendencias tomaron una expresión cuantitativa.



La condición de equilibrio de fases que hemos enunciado tiene muchas aplicaciones. Resolvamos, por ejemplo, el siguiente problema: ¿de qué depende la pendiente de la curva de equilibrio de fases?

Señalemos en la curva dos puntos cuyas condiciones externas sean  $T_1, p_1$  y  $T_2, p_2$ . Las condiciones de equilibrio para estos puntos tienen la forma

$$\Phi_1(T_1, p_1) = \Phi_2(T_1, p_1) \quad \text{y} \quad \Phi_1(T_2, p_2) = \Phi_2(T_2, p_2).$$

Los subíndices de  $\Phi$  se refieren a las fases que se encuentran en equilibrio. Restando la primera ecuación de la segunda, obtenemos:

$$\Phi_1(T_2, p_2) - \Phi_1(T_1, p_1) = \Phi_2(T_2, p_2) - \Phi_2(T_1, p_1).$$

Supongamos que los dos puntos tomados están próximos el uno al otro. En este caso, aplicando la fórmula del incremento de las funciones de dos variables, la última igualdad toma la forma

$$\frac{\partial \Phi_1}{T} dT + \frac{\partial \Phi_1}{p} dp = \frac{\partial \Phi_2}{T} dT + \frac{\partial \Phi_2}{p} dp.$$

Sustituyendo los valores de las derivadas de la función  $\Phi = U - TS + pv$ , es decir,  $\partial \Phi / \partial T = -S$  y  $\partial \Phi / \partial p = v$ , obtenemos:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_1 - S_2}{v_1 - v_2} = \frac{\Delta S}{v_1 - v_2}.$$

Pero  $\Delta S = \Delta Q / T$ , por lo tanto,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta Q}{T(v_1 - v_2)} \quad (\text{ecuación de Clapeyron—Clausius}).$$

De este modo, la inclinación de la curva (la derivada  $\frac{dp}{dT}$ ) viene determinada por el calor latente de fusión  $\Delta Q$ , la temperatura de transición de fase  $T$  y la diferencia de volumen de las fases. Si  $\Delta Q$  es positiva, esto significa que el subíndice 1 se refiere a la fase de temperatura más alta.

Apliquemos la ecuación de Clapeyron—Clausius al caso de la fusión del hielo. En la fusión, de  $1,091 \text{ cm}^3$  de hielo se obtiene  $1 \text{ cm}^3$  de agua. La variación de volumen es  $v_1 - v_2 = -0,091 \text{ cm}^3$  (el volumen disminuye).  $\Delta Q$  será en este caso el calor de fusión, igual a  $80 \text{ cal/g}$ . La temperatura  $T = 273^\circ \text{K}$ . Entonces

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \cdot \Delta v}{\Delta Q} = \frac{273 \cdot (-0,091)}{80} = -0,31 \frac{^\circ \text{K} \cdot \text{cm}^3}{\text{cal}}.$$

La dimensión del resultado obtenido oscurece algo su sentido. Pasemos de las calorías a las atmósferas, recordando que  $1 \text{ cal} = 42,7 \text{ kgf} \cdot \text{cm} \approx 42,7 \text{ atm} \cdot \text{cm}^2$ .

Haciendo las sustituciones, obtenemos:

$$\frac{dT}{dp} = -0,0075 \frac{^{\circ}\text{K}}{\text{atm}}.$$

Por lo tanto, el aumento de la presión en 1 atm hace descender el punto de fusión del hielo en 0,0075 grados.

### § 246. Estados metaestables

Algunos hechos han quedado fuera de los límites de la explicación termodinámica que hemos dado de los fenómenos de las transiciones de fase. En efecto, desde el punto de vista de la termodinámica, para unos valores dados de  $p$  y  $T$  sólo es posible un estado (se trata del punto del campo del diagrama de estado), en el cual la energía libre (o el potencial termodinámico) toma el valor mínimo. Sin embargo, pueden existir juntos el grafito y el diamante; en las condiciones de existencia del hielo se puede obtener agua (agua sobreenfriada o sobrefundida). Se pueden citar otros muchos ejemplos que infringen las leyes termodinámicas que hemos descrito. El problema consiste en que, además de los estados, estables para unas condiciones exteriores dadas, pueden existir los llamados estados metaestables.

El estado metaestable no posee el mínimo de energía libre, pero el paso desde este estado al de energía mínima es difícil. El grado de estabilidad del equilibrio metaestable puede ser muy diverso. A veces para la transición al estado «correcto» basta un ligero impulso, en otros casos la estabilidad práctica del estado metaestable puede ser tan grande como la del estado «correcto».

Conviene señalar que no todas las detenciones en las transiciones de fase son posibles. Así, el agua se puede sobreenfriar, es decir, a la presión normal puede haber agua a una temperatura inferior a  $0^{\circ}\text{C}$ ; el agua también se puede sobrecalentar, es decir, elevar su temperatura por encima de  $100^{\circ}\text{C}$  sin que hierva. Así mismo puede obtenerse vapor en condiciones impropias para él, por ejemplo, sobreenfriándolo; este vapor se llama sobresaturado. Siempre se producen demoras en las transiciones en la fase sólida, es decir, el cristal de una modificación se retrasa en transformarse en cristal de la segunda modificación, aunque se encuentre en las condiciones de estabilidad de dicha segunda modificación.

Se destaca una transformación, la de fusión. Esta transición no se consigue retener en ningunas condiciones; por lo tanto no existe ningún cristal en las condiciones en que es estable el líquido.

En particular nos encontramos con líquidos sobreenfriados. Ciertos líquidos (la glicerina) aumentan considerablemente de viscosidad al sobreenfriarse y pueden encontrarse en estado amorfo

durante meses y años. Un ejemplo de líquido sobreenfriado es el vidrio.

Para convencerse de que existe el estado metaestable hay que poner el líquido en contacto con el cristal. Si el líquido está sobreenfriado, la cristalización comenzará inmediatamente. El efecto será extraordinariamente impetuoso si el sobreenfriamiento es fuerte. Cuando se sobreenfría agua y se echa en ella un copo de nieve, desde diversas partes empiezan a crecer con enorme rapidez agujas de hielo y al cabo de unos instantes termina la transformación en todo el volumen.

Tienen especial interés los retrasos en las transformaciones cristal — cristal. En este caso el retraso puede ocurrir en ambos sentidos. El azufre amarillo debe transformarse en rojo a  $95,5^{\circ}\text{C}$ . Pero si se calienta rápidamente, este punto de transición puede «pasarse» y hacer llegar el azufre hasta la temperatura de fusión,  $113^{\circ}\text{C}$ . Empecemos ahora a enfriar el azufre fundido. A  $113^{\circ}\text{C}$  empiezan a crecer cristalitas de azufre rojo. El enfriamiento no ocasiona la transformación no sólo a  $95,5^{\circ}\text{C}$ , sino que a la temperatura ambiente podemos durante bastante tiempo disponer de cristalitas rojas. No obstante, aunque despacio, la transformación se va produciendo y, al cabo de veinticuatro horas, termina; nos encontramos con polvo amarillo.

Aquí también puede fácilmente ponerse de manifiesto el estado metaestable poniendo en contacto los cristalitas.

En ciertos casos nos encontramos con fases de sustancias que deberían existir a unas temperaturas completamente diferentes. Por ejemplo, el estaño blanco, que se transforma en gris al bajar la temperatura a  $13^{\circ}\text{C}$ . Generalmente manejamos el estaño blanco, y sabemos que en invierno no le ocurre nada. Sobreenfriamientos de  $20-30$  grados los aguanta perfectamente el estaño blanco, y únicamente en las condiciones de inviernos rigurosos comienza a transformarse en gris. (La ignorancia de este hecho fue fatal para la expedición de R. Scott al Polo Sur. El combustible líquido que llevaba dicha expedición iba en recipientes soldados con estaño. Con los grandes fríos el estaño blanco se convirtió en polvo gris, los recipientes se desoldaron y el combustible se derramó).

Para comprender las causas del retardo de la transformación hay que razonar acerca de la diferencia que hay entre la transición líquido — cristal y cristal — cristal, por una parte, y cristal — líquido, por otra. En el último caso desaparece la ordenación remota en la disposición de los átomos, en los dos primeros se crea de nuevo. Para la desaparición del orden de largo alcance no hacen falta grandes esfuerzos. La fusión comienza desde la superficie; los átomos, uno tras otro, se van separando de sus vecinos y saliendo de la rigurosa formación.

En la cristalización, la ordenación próxima se transforma en remota. El proceso comienza en la superficie y debe ir hacia el interior de la sustancia. Los átomos (o moléculas) se ven «obligados» a establecer un orden riguroso en las condiciones de una estrechez límite. Se requieren movimientos coordinados para que dicho orden pueda establecerse. Aún más difícil es la tarea de reconstruir el orden atómico, que, como hemos visto, requiere de los átomos desplazamientos «organizados» desde unas posiciones a otras.

Las transformaciones en el estado sólido comienzan siempre en los límites de los granos, bloques, en las dislocaciones, en los huecos, concretamente, donde hay más sitio. En cuanto varias decenas de átomos ocupan la posición correspondiente al nuevo orden, se produce sucesivamente el crecimiento orientado del embrión, al cual comienzan a pasar uno tras otro los átomos, procedentes del orden antiguo y menos conveniente o (en la cristalización) del desorden. En esta misma influencia orientadora consiste también la acción del cristalito, cuya presencia pone fin al sobreenfriamiento.

#### § 247. Transformaciones gas $\rightleftharpoons$ líquido

La evaporación consiste en el desprendimiento de las moléculas más rápidas de la superficie del líquido. De aquí se deducen evidentemente dos leyes: la evaporación aumenta al elevarse la temperatura, y la evaporación requiere suministro de calor. Si las moléculas que se evaporan se apartan continuamente de la superficie, el proceso de evaporación seguirá hasta que todo el líquido se transforme en vapor.

Consideremos la evaporación que tiene lugar dentro de un recipiente cerrado. En este caso, junto con el fenómeno del desprendimiento de las moléculas de la superficie del líquido, se produce el proceso inverso, es decir, el de transformación de las moléculas de vapor en líquido. El proceso de evaporación continuará, en este caso, hasta que se establezca el equilibrio móvil característico de la temperatura dada. Está claro que el líquido puede evaporarse totalmente antes de llegar al equilibrio con el vapor.

Si se alcanza el equilibrio, se dice que el vapor está saturado. La presión del vapor saturado, de acuerdo con la curva de equilibrio de fases, será función de la temperatura. Variando la temperatura evaporaremos una cantidad adicional de líquido en el recipiente o, al contrario, condensaremos cierta cantidad de vapor. Al hacer esto variará la presión del vapor.

Se comprende perfectamente por qué aumentan la densidad y la presión del vapor saturado al elevarse la temperatura. Cuando la

energía cinética del movimiento de las moléculas aumenta, el número de moléculas que se desprenden del líquido crece bruscamente. Al mismo tiempo, el número de moléculas que retornan al líquido casi no depende de la temperatura, ya que para el paso de las moléculas de vapor al agua no se necesita energía.

La densidad de los vapores saturados a una misma temperatura es muy diferente para distintas sustancias. La densidad del vapor de agua saturado a la temperatura ambiente es igual a 13 mm, mientras que la densidad del vapor de mercurio saturado es de sólo 0,005 mm.

Una idea clara de los procesos de transición del gas a líquido nos la formamos estudiando la compresión isotérmica del gas, es decir, los procesos «verticales» del diagrama de estado. Para poder ver las variaciones de volumen, que no se reflejan en el diagrama de estado, construiremos una gráfica adicional, en la cual representaremos las variaciones de la presión en función del volumen (fig. 281).

Si la compresión del gas se efectúa a una temperatura suficientemente baja, más temprano o más tarde llegaremos al punto de interacción con la curva de equilibrio de fases. En este punto aumenta la presión hasta una magnitud igual que la presión del vapor saturado a la temperatura del experimento. Aparecen las primeras gotas de líquido. Hasta que no termine la transformación del vapor en líquido, el movimiento del émbolo compresor no irá acompañado de variación de la presión, puesto que tanto al principio como al final de la condensación nos hallamos en un mismo punto del diagrama de estado. En cuanto se refiere a la curva en el diagrama presión — volumen, ésta será horizontal hasta el final de la condensación.

Los puntos del trozo rectilíneo de esta gráfica tienen un sentido claro: caracterizan el sistema de dos fases agua — vapor. Cada punto de este trozo rectilíneo corresponde a un determinado porcentaje de contenido de las fases, que es fácil de hallar por la regla de la «palanca». En efecto, llamemos  $v_1$  al volumen del líquido y  $v_2$  al volumen del vapor. Si la parte de sustancia que se halla en estado líquido es  $x$ , el volumen de la mezcla será

$$v = xv_1 + (1-x)v_2.$$

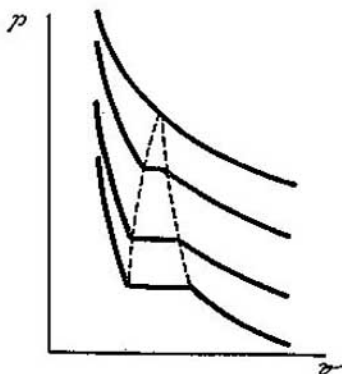


FIG. 281.

De aquí,

$$x = \frac{v_2 - v}{v_2 - v_1},$$

que da la regla de la «palanca».

Una vez que termina la condensación, la curva se eleva con mucha pendiente, ya que la compresibilidad del líquido es muy pequeña.

Aumentemos ahora la temperatura del experimento y construyamos, en la misma gráfica, la isoterma siguiente. Esta será casi igual que la anterior, pero observaremos una diferencia importante: la condensación empieza más tarde, porque, a temperatura más alta, la presión del vapor saturado es mayor. Además, la condensación termina antes, ya que, debido a la expansión térmica del líquido, el émbolo no llega a la posición de antes.

Si se sigue aumentando la temperatura, construiremos una serie de isotermas en las cuales los trozos horizontales del sistema de dos fases serán cada vez más cortos. En fin de cuentas desaparece por completo este trozo. La disminución del trozo horizontal es el fenómeno de la aproximación de los volúmenes específicos del líquido y el vapor. A una temperatura crítica estos volúmenes se igualan y la isoterma pierde su tramo horizontal. En el diagrama presión — volumen, el punto crítico se determina sin dificultad como vértice de la región de dos fases perfilada por la línea de puntos. En el diagrama de estado, el punto crítico es aquel en que se interrumpe la curva del equilibrio de las fases líquido — vapor.

Las isotermas para temperaturas más altas se parecerán cada vez menos a curvas quebradas y se irán aproximando a las hipérbolas del gas perfecto.

El hecho de que exista el punto crítico demuestra la afirmación antes hecha acerca de la inexistencia de una diferencia esencial entre el gas y el líquido. Vemos que es posible la transición continua del estado líquido al gaseoso (evitando el punto crítico) sin que se produzca ninguna transformación de fase.

### § 248. Licuefacción de los gases

Si una sustancia se comprime a temperatura superior a la crítica, no se consigue licuarla. A alta presión se logra que la sustancia llegue a tener una densidad bastante elevada y que sus moléculas entren en contacto. Pero un líquido, en el sentido que ordinariamente se le da a esta palabra, no se puede obtener. No se consigue un líquido que pueda vertirse en un vaso, un estado de la sustancia que tenga volumen propio. Esto se debe a que durante la compresión no se llegó a cruzar la curva de equilibrio de fases.



La ausencia de este cruce indica que no podemos obtener el sistema de dos fases líquido — gas. Y esto significa que es imposible conseguir un líquido que ocupe un volumen determinado y no todo el espacio de que disponga.

Para licuar los gases hay que realizar la compresión a temperaturas inferiores al punto crítico. La tarea no es difícil si estas temperaturas pueden conseguirse por intercambio de calor con cuerpos fríos. Pero las temperaturas críticas del oxígeno, del nitrógeno y del hidrógeno son muy bajas. Para licuar estos gases hay que recurrir al enfriamiento que se obtiene por el proceso de Joule — Thomson o al enfriamiento adiabático.

Cuando se utiliza el primero de estos procedimientos, el gas se comprime en un compresor y se hace pasar por un refrigerador. Después pasa el gas por un serpentín y al salir por un orificio, que desempeña el papel del tabique en el experimento de Joule — Thomson (véase la pág. 183), se expande hasta la presión atmosférica. Con esto se enfría el gas y se eleva después enfriando a su vez al serpentín; de este modo, la siguiente porción de gas que salga del serpentín estará más fría que la primera. Por fin, el gas se transforma en líquido.

El otro procedimiento de licuefacción del gas consiste en utilizar un expansor. En el expansor de émbolo el gas se expande adiabáticamente, realiza el trabajo de subir el émbolo y sale del cilindro enfriado. Haciendo que la primera porción del gas enfrie a la siguiente, por este procedimiento se puede conseguir que la temperatura llegue a  $-150^{\circ}\text{C}$ . El enfriamiento ulterior se ve dificultado por la falta de lubricantes apropiados que permitan que el émbolo se mueva por la pared del cilindro con poco rozamiento. La solución de este problema fue hallada por P. L. Kapitsa, que proyectó la turbina refrigeradora o turboexpansor. La turbina se hace girar por el gas que llega de un compresor. El gas se expande adiabáticamente, se enfría y refrigera a la siguiente porción de gas. Las dificultades de la lubricación se evitan fácilmente sacando los cojinetes que hay que lubricar fuera de los límites del espacio frío.

#### § 249. Transformaciones gas $\rightleftharpoons$ cristal

Cuando se dice que una «sustancia se vaporiza», se entiende, por lo general, que se evapora el líquido. La vaporización de los cuerpos sólidos se llama sublimación. Uno de los ejemplos más conocidos de vaporización de sólidos es la sublimación de la naftalina.

Toda sustancia sólida olorosa se sublima en grado considerable. El olor es producido por las moléculas que se desprenden de la



sustancia y llegan a nuestro órgano del olfato. En la mayoría de los casos la sustancia se sublima en un grado insignificante, a veces es tan poco que no puede descubrirse ni con investigaciones muy meticulosas. Sin embargo, en principio, cualquier sustancia sólida (literalmente todas, incluso el hierro o el cobre) se vaporizan. Si no notamos la sublimación es porque la densidad del vapor saturado es completamente insignificante. Esta última circunstancia parece bastante natural: el movimiento de los átomos y las moléculas del sólido es muy ordenado y son poco probables los casos fortuitos en que las moléculas pueden ser arrancadas de la superficie de dicho sólido.

La densidad del vapor saturado que se encuentra en equilibrio con el sólido aumenta al elevarse la temperatura. Puede comprobarse que una serie de sustancias que poseen olor penetrante a la temperatura ambiente, lo pierden a bajas temperaturas. En la mayoría de los casos no se puede aumentar considerablemente la densidad del vapor saturado del sólido por una razón sencilla: la sustancia se funde antes.

La obtención de cristales de los vapores se emplea frecuentemente como procedimiento para preparar cristales muy puros. Con este fin se hace, por ejemplo, que el vapor se deposite sobre un vidrio ligeramente enfriado.

### § 250. Transformaciones líquido $\rightleftharpoons$ cristal

La transición del estado líquido al sólido (cristalización) y viceversa (fusión) consiste en una reestructuración fundamental de las partículas. Durante la fusión desaparece el orden de largo alcance en la disposición de las moléculas o los átomos.

A una presión, la fusión se produce a una temperatura rigurosamente determinada. Al ocurrir esto, las oscilaciones de los átomos o de las moléculas se hacen tan considerables, que el mantenimiento del orden remoto es imposible.

Si se retrasa el suministro de calor, a la temperatura de fusión, el líquido y el cristal pueden encontrarse en estado de equilibrio, lo mismo que sucede en el caso del líquido y el vapor saturado. El cristal ni crecerá ni se fundirá.

La presión exterior varía la temperatura de fusión. Por regla general, la temperatura de fusión aumenta al elevarse la presión, es decir, la fusión se dificulta. No obstante, existe un número pequeño de excepciones de esta regla general. Entre ellas figura el hielo. La fundición del hielo se facilita aumentando la presión. Si retornamos a los diagramas de estado, el comportamiento normal y anómalo de los cuerpos puede definirse así: por lo general  $\frac{dp}{dT} > 0$ ,

es decir, la curva de equilibrio forma un ángulo agudo con el eje de temperaturas. En el caso anómalo  $\frac{dp}{dT} < 0$  y dicha curva forma un ángulo obtuso con el eje de abscisas. El extraño comportamiento del hielo se debe a otra anomalía suya: a diferencia de la mayoría de los sólidos, el hielo es más ligero que el agua. La relación entre estas dos anomalías se obtiene de la ecuación antes deducida:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(v_1 - v_2)}$$
 Es evidente que, en estas condiciones, la presión que crea la condensación debe favorecer la fusión. La relación entre las dos anomalías es completamente natural. Figurémonos un líquido y un cristal que se hallan en estado de equilibrio de fases. Aumentemos la presión sin variar la temperatura. Los átomos deben aproximarse entre sí. Si el sólido es más denso, el líquido pasará a ser cristal. Pero si el líquido es más denso se producirá la transición inversa.

Las anomalías del agua desempeñan un papel de enorme importancia en nuestra vida. Gracias a ellas los ríos no se hielan hasta el fondo. Las anomalías del hielo (y de otros cuerpos anómalos en este sentido) se deben a su vez a su estructura. Los cristales de hielo no cumplen la ley del empaquetamiento denso de las partículas. Por esto la infricción del orden de largo alcance no conduce a una disminución (como de ordinario), sino a un aumento de la densidad.

Retornemos a la fig. 264 (pág. 669). Los amplios canales del hielo pueden, ensanchándose un poco, dar cabida a una molécula de agua. Al fundirse el hielo, la molécula «cae» en este canal. En estas condiciones está claro que aumentará la densidad. Como el calor o la temperatura de fusión dependen de muchos factores estructurales, hasta ahora no existe una teoría que permita predecir estos parámetros. El primero es más fácil de determinar, ya que la temperatura de fusión es el cociente de dividir el calor de fusión por la entropía de fusión.

Una característica de las fuerzas de enlace entre las moléculas o átomos del cuerpo sólido, es, claro está, el calor de sublimación (es decir, la energía necesaria para romper los enlaces intermoleculares), pero no el calor de fusión (energía necesaria para romper el orden remoto).

Como se dijo anteriormente, la fusión del cristal se efectúa sin retraso. Por el contrario, la cristalización puede retrasarse y, a veces, no producirse en absoluto. Para que comience la cristalización, en el líquido debe aparecer un germen o núcleo, es decir, un sistema de decenas de átomos o moléculas que hayan tomado la disposición que existe en el cristal. Además, en el líquido deben darse las condiciones que favorecen el crecimiento de este germen. En la mayoría de los líquidos no se consigue retrasar considerablemente el pro-

ceso de formación del germen. En todo caso, para conseguir este retraso hay que llevar a cabo el enfriamiento con mucho cuidado: hay que impedir que en el líquido caigan partículas de polvo y evitar toda clase de obstáculos, como oscilaciones, vibraciones del recipiente, etc.

Cuando las sobresaturaciones son suficientemente grandes, evitar la formación espontánea de los gérmenes, es decir, la estabilización de grupos de átomos o moléculas adecuados para la cristalización, es probablemente imposible. Pero puede ocurrir otra cosa. Al descender la temperatura puede disminuir tanto la movilidad de las partículas, que la velocidad de crecimiento de los gérmenes del cristal se anula prácticamente. En este caso se producen los vidrios. Los cristales crecerán siempre, si en el líquido que se halla en condiciones de equilibrio termodinámico con el cristal hay pequeños cristalitos («semillas»). Valiéndose de «semillas» se cultivan cristales con fines industriales.

Si el calor se extrae muy despacio (unas fracciones de grado por día) y si la «semilla» se hace girar dentro del líquido, el cristal crece por un número pequeño de sus posibles caras. Como es natural, crecen aquellas caras que poseen la energía superficial mínima. Estas son siempre las caras cuyos índices se expresan por números simples. Con mucha frecuencia se forman las caras cuya densidad superficial de ocupación por los átomos o moléculas es la mayor. Cuáles son precisamente las caras del cristal que crecerán, es una cuestión difícil de resolver de antemano, tanto más si se tiene en cuenta que esto depende de muchas circunstancias secundarias (y, además, nosotros no nos referimos al crecimiento de los cristales de las disoluciones, que tiene ciertas peculiaridades). Puede afirmarse, sin embargo, que un cristal que esté en equilibrio con la masa fundida (lo mismo que con su solución), debe tomar la forma cuya energía superficial sea mínima.

El mecanismo de crecimiento del cristal consiste en la incorporación sucesiva de cada partícula a aquel punto del cristal en que las fuerzas de cohesión sean máximas y, por consiguiente, la energía potencial, mínima. La fig. 282 muestra tres posibilidades de incorporación de un átomo al cristal en formación. En la posición *A* las fuerzas de atracción que actúan sobre el átomo son mayores que en la posición *B*, y en *B*, mayores que en *C*. Por esto las moléculas o los átomos poblarán siempre con más facilidad los planos cuya construcción ya está iniciada que los que hay que construir de nuevo.

Los cálculos demuestran que, en ciertos casos, el principio de la construcción de un nuevo plano implica la superación de unas dificultades tan grandes, que hacen incomprensible el propio hecho del crecimiento del cristal. En este caso pasa a primer plano el

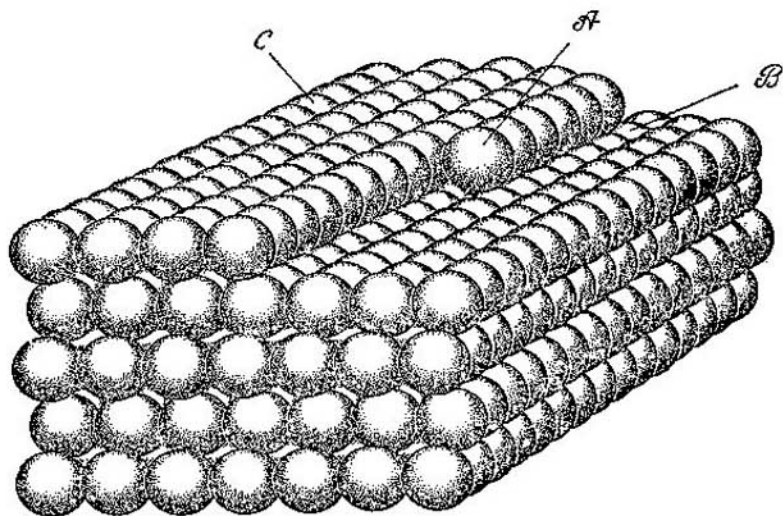


FIG 282.

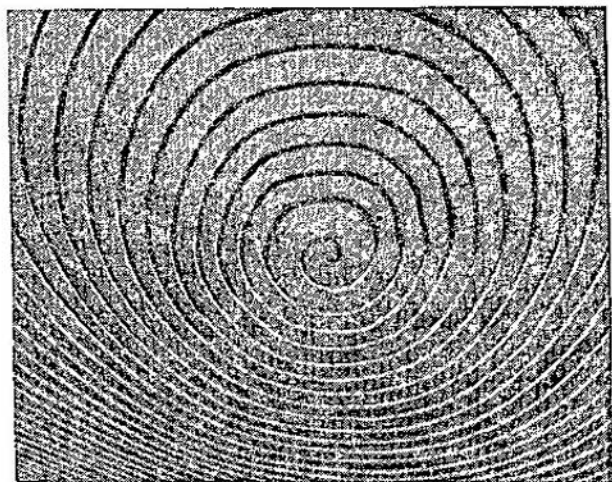


FIG 283.

mecanismo de crecimiento en espiral. Como se ve claramente en el esquema de la fig. 272, el crecimiento en espiral dura tanto como sea necesario y los nuevos átomos y moléculas se incorporan siempre en puntos convenientes desde el punto de vista energético. De este modo no hay necesidad de comenzar a edificar una nueva capa. El principio del crecimiento en espiral da una construcción errónea, llamada *distocación helicoidal* o *en espiral*. Este «error» puede deberse probablemente a una inclusión extraña pequeñísima. La parte de la superficie de un cristal que ha crecido en espiral se muestra en la fig. 283.

### § 251. Transformaciones cristal $\rightleftharpoons$ cristal

Una transformación en la fase sólida es una transición de un orden de largo alcance a otro orden también de largo alcance. El estudio del mecanismo de estas transformaciones tiene gran interés.

El cuadro más sencillo de transformación de una fase sólida en otra es el que ofrecen las sustancias simples cuando la estructura de ambas fases pertenece al número de los empaquetamientos densos de esferas. Así, el cobalto y el talio se encuentran tanto en la forma de empaquetamiento cúbico como en la de empaquetamiento hexagonal. Trasladando una capa puede hacerse que pase de la posición «hexagonal» a la «cúbica» y viceversa.

En transformaciones de este tipo, de un cristal de fase cúbica se consiguió incluso cultivar un cristal aislado de fase hexagonal. Generalmente esto no se consigue: el crecimiento de los cristales de la nueva fase empieza simultáneamente en muchos centros; el monocristal se transforma en una sustancia microcristalina. Lo más frecuente es que el cristal se desmorone durante la transformación. A veces se conserva la «envoltura» exterior y la sustancia microcristalina ocupa el volumen simétrico, rigurosamente regular, del poliedro peculiar del que fue monocristal.

La causa de la dificultad es comprensible. Los cristales de la nueva fase pueden comenzar a crecer desde puntos distintos. Pero en el empaquetamiento cúbico centrado en las bases se pueden trazar cuatro sistemas de capas más densas. Volvamos a la fig. 261 (pág. 667); en el cristal que reproduce la figura, los planos más densos son perpendiculares a las diagonales espaciales, que en total son cuatro (puesto que el cubo tiene ocho vértices). Si esto es así, de un cristal de empaquetamiento cúbico pueden crecer cristales hexagonales con cuatro orientaciones diferentes.

Las bases para el estudio de la reestructuración de los átomos en las transiciones de fase fueron sentadas por el físico soviético Georgui V. Kurdiúmov en su trabajo dedicado a las transformacio-

nes del hierro y del acero. A altas temperaturas el hierro existe en forma de empaquetamiento cúbico denso de átomos. A temperaturas bajas los átomos de hierro se sitúan en una red centrada en el cuerpo. Esta transformación (llamada «martensítica») tiene enorme importancia para la metalurgia\*) y por esto merece ser estudiada detalladamente.

¿Qué ocurre cuando se eleva la temperatura? La respuesta a esta pregunta la dan los esquemas que se ven en la fig. 284. A la

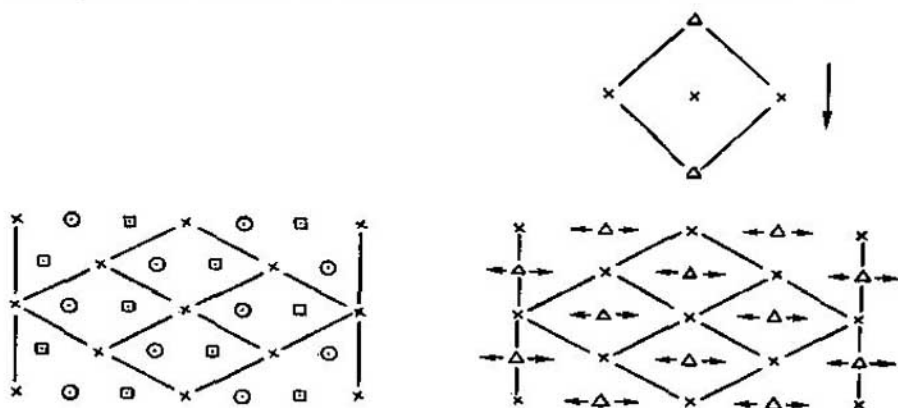


FIG. 284.

izquierda se representa una vez más el empaquetamiento cúbico denso, y a la derecha, el empaquetamiento centrado en el cuerpo visto de una forma que no es la ordinaria; se ve la disposición de los átomos proyectada tal como aparece cuando se mira a lo largo de las diagonales de las caras del cubo. Entre estas figuras, al parecer, hay poco de común. La estructura de la izquierda es de tres pisos, la de la derecha, de dos pisos (los triangulitos son el segundo piso); ésta es la diferencia principal. Otra diferencia menos importante es la de los ángulos de los rombos (en la figura no se ve). A medida que se va calentando el acero, las oscilaciones de los átomos aumentan y el empaquetamiento centrado en el cuerpo, menos denso, se hace desventajoso a la temperatura de 906 °C. La estructura de dos pisos se transforma en la de tres por desplazamiento alternativo de las capas señaladas con triangulitos. Por ejemplo, las capas impares se desplazan hacia la izquierda, y las pares, hacia la derecha. Este desplazamiento se efectúa a lo largo de la diagonal del rombo, y al mismo tiempo varía el ángulo de éste.

\*) El templeado del acero no es otra cosa que la transformación martensítica.



En la transformación de fase del hierro, los cristalitos de la nueva fase pueden estar orientados en 24 direcciones diferentes. El número 24 se obtiene del modo siguiente. En el cristal cúbico centrado en las bases hay cuatro planos más densos, mientras que el cristal de la nueva fase, como puede demostrarse sin dificultad, crece en una capa más densa en seis orientaciones diferentes.

No cabe duda de que en el paso de un orden a otro orden, los procesos regulares ordenados desempeñan un papel importante. Con esta reestructuración del orden, los átomos no tienen que cambiar de sitio, sólo se produce cierta traslación organizada de todos ellos. En esto consiste la transformación martensítica, sin difusión. Pero en otras transformaciones en el sólido, pueden desempeñar un gran papel los fenómenos de difusión.

### § 252. *Difusión en los sólidos*

La difusión de átomos extraños en un sólido es conocida desde hace mucho tiempo por los técnicos. La capa superficial de un acero se puede saturar de carbono (cementación), nitrógeno, boro. La difusión alcanza gran profundidad y observarla no ofrece dificultad. A la temperatura de 200—300 °C, la plata penetra en cantidades considerables en el plomo hasta una profundidad de varios centímetros en una hora.

Pero en un cristal pueden trasladarse no sólo los átomos extraños. Un átomo de hierro puede trasladarse por un cristal de hierro, el cobre se traslada en el cobre. Si a un trozo de cobre ordinario se aprieta otro de cobre radiactivo, al cabo de poco tiempo se nota que el cobre ordinario se ha «contagiado» de radiactividad. El método de los átomos trazadores da la posibilidad de estudiar la difusión de los átomos «propios» con la misma eficacia que la difusión de los «extraños».

La difusión es posible en virtud de las oscilaciones térmicas. En el instante en que un átomo se apartó de su posición de equilibrio, el átomo vecino pasa a su puesto. Cuando el primer átomo retorna, ocupa el sitio que ha quedado libre. De este modo los átomos cambian de sitio. Está claro que este cambio no es fácil de hacer si en él sólo toman parte dos átomos. En la difusión de los átomos en un sólido — cuando cambian de sitio dos átomos — toma parte todo un grupo de átomos. El átomo se desliza hacia adelante sólo cuando las oscilaciones térmicas de muchos átomos crean casualmente las condiciones favorables para esto.

Es indudable que en los fenómenos de difusión desempeñan un gran papel las dislocaciones de todo género, las cavidades y las grietas que siempre hay en el cristal. La existencia de un puesto



libre ayuda al átomo a moverse paso a paso por la red, «empujando» hacia el vacío al átomo que impide su avance.

Si el átomo extraño es de tamaño pequeño, puede trasladarse por la red sin intercambio de sitios. Cuando las condiciones son propicias, este átomo puede deslizarse desde un hueco del empaquetamiento denso de esferas al hueco vecino.

La difusión es un efecto recíproco. Si apretamos una lámina de zinc contra una de cobre, los átomos de zinc penetrarán en el cobre y los de cobre, en el zinc. No obstante, las velocidades de estos flujos opuestos pueden ser muy distintas.

La difusión de los átomos en el cristal depende de muchos factores. Es interesante el hecho siguiente: el proceso de difusión se desarrolla con la máxima rapidez cuando el átomo «extraño» no se parece en sentido alguno a los átomos del cristal por que se mueve. La difusión más lenta es la de los átomos en su «propio» cristal o en un cristal formado por átomos de la misma columna del sistema periódico de Mendeléiev.

Como ya hemos dicho, la existencia de grietas y deformaciones facilita la difusión. Por esto se comprende perfectamente que en un metal deformado la difusión es más rápida.

La velocidad de difusión depende muy claramente de la temperatura. Esto es comprensible, ya que el coeficiente de difusión (recordamos que éste es el coeficiente de proporcionalidad entre el flujo de sustancia y el gradiente de la concentración) puede representarse siempre por medio de una expresión del tipo

$$Ae^{-U/kT},$$

donde  $U$  es la altura de la barrera de potencial que tiene que salvar el átomo en un acto de difusión elemental. La necesidad de esta relación es bastante evidente, puesto que el coeficiente de difusión debe ser proporcional al número de átomos cuya energía es suficiente para saltar la barrera de potencial.

Las alturas de estas barreras son bastante grandes. Para el caso de la autodifusión se encuentran generalmente cerca de 1—2 eV. Conviene recordar que  $kT$ , a la temperatura ambiente, es igual a  $\sim 0,03$  eV. El número de átomos con energías que superen tanto a la media será insignificante; la difusión no existe prácticamente. Pero a una temperatura del orden de  $1000^{\circ}\text{C}$  el cuadro será otro.

En el párrafo precedente estudiamos las transformaciones cristal — cristal que se desarrollan organizadamente, sin el fenómeno de la difusión. Sin embargo, no debe pensarse que todas las transiciones de fase se efectúan por este procedimiento. Al contrario, cuando la temperatura es suficientemente alta, los fenómenos de intercambio de puestos empiezan a desempeñar un papel bastante importante y las transiciones con carácter organizado sólo

se realizan en pequeñas regiones y hasta pueden ser ocultadas completamente por los fenómenos de intercambio de puestos por los átomos.

Si una transformación en el estado sólido tiene carácter de difusión, se desarrolla a una velocidad del mismo orden que la de los procesos de autodifusión. Las alturas de las barreras de potencial que salvan los átomos durante la reestructuración también son del mismo orden que en los fenómenos de autodifusión.

En cuanto se refiere a los desplazamientos organizados de los átomos del tipo de la transformación martensítica, a pequeñas temperaturas se desarrolla la transformación con una velocidad diez veces mayor que la de los procesos con carácter de difusión.

## 34

### DEFORMACIÓN DE LOS CUERPOS

#### § 253. *Propiedades elásticas*

En todo sólido existe una tensión máxima hasta llegar a la cual dicho sólido sólo experimenta deformaciones elásticas. Esto quiere decir, que una vez que se anula la tensión, menor que el límite de elasticidad, el cuerpo retorna a su estado inicial.

Las deformaciones elásticas, como en general todas las deformaciones, se deben a desplazamientos de los átomos (o moléculas). Si el cuerpo se alarga elásticamente, las distancias interatómicas aumentan; si se comprime, los átomos se aproximan entre sí.

La peculiaridad de la deformación elástica es que no altera los enlaces interatómicos ni crea otros nuevos.

Durante la deformación elástica de un cristal todos los átomos conservan sus vecinos. Por ejemplo, durante un deslizamiento elástico se deforma toda la red del cristal en conjunto. Al ocurrir esto ningún átomo cambia su cerco. Esta circunstancia asegura su retorno al estado de equilibrio una vez eliminadas las fuerzas externas.

La variación de las distancias interatómicas que puede alcanzarse en el alargamiento (compresión) elástico es bastante pequeña. El alargamiento relativo límite, de carácter elástico, no es mayor, por regla general, de 0,001. Esto significa que, si las distancias interatómicas son del orden de 2 Å, se consigue desplazar la posición de equilibrio de los átomos en una magnitud no mayor que 0,002 Å. Estas variaciones del período de la red, aunque sean pe-

queñas, pueden ser puestas de manifiesto, aplicando los métodos del análisis de rayos X, por el desplazamiento de los rayos de difracción en los espectrogramas. Para descubrir el efecto se recurre a fotografiar las rayas con grandes ángulos  $\theta$ , ya que (véase la pág. 416) con esta condición pueden revelarse las variaciones pequeñas de las distancias entre los planos.

Un carácter totalmente distinto tiene la deformación elástica de los polímeros, incluidos el caucho y la goma. Las propiedades mecánicas del caucho se diferencian radicalmente de las propiedades de las sustancias cristalinas. La diferencia fundamental consiste en la magnitud del alargamiento elástico. Algunos tipos de caucho pueden alargarse hasta 10—15 veces sin pasar del límite de elasticidad. Esta diferencia, más de 10000 veces mayor que la de un metal, es de por sí significativa. No menos sorprendente es el valor del módulo de elasticidad del caucho. Si un alambre de acero de 1 mm<sup>2</sup> de sección, sometido a la acción de un peso de 1 kgf, se alarga una veintemilava parte de su longitud, un hilo de caucho, de la misma sección y sometido a la misma tracción, se alargará dos veces.

Cuando los polímeros se someten a tracción se originan dos procesos. Primero, los paquetes de moléculas enredados se desarrollan. A la vez que esto ocurre, se produce el empaquetamiento en orden tridimensional de ciertas partes de los paquetes de cadenas que se desarrollan. El propio hecho de la cristalización durante el estirado desempeña, por lo visto, un papel secundario, ya que cuando se elimina la acción exterior no se consolidan las nuevas regiones ordenadas, sino que desaparecen de nuevo y los paquetes de moléculas vuelven a enrollarse.

El proceso de arrollamiento de los paquetes de moléculas es un fenómeno que se produce con aumento de la entropía (el grado de desorden aumenta). Resulta que la energía interna no varía prácticamente cuando el caucho y los polímeros semejantes a él se deforman elásticamente. Por esto, el trabajo de tracción, que de acuerdo con las leyes fundamentales de la termodinámica es  $dA = dU - TdS$  será en este caso simplemente igual a  $-TdS$ , es decir, directamente proporcional a la temperatura. (Recordamos que el trabajo de las fuerzas externas sobre el sistema se considera negativo). En este sentido, la deformación elástica del caucho es de la misma naturaleza que la compresión isotérmica de un gas (véase la pág. 186).

En cuanto se refiere a las semejanzas entre las deformaciones elásticas de un cristal y del caucho, hay que decir que ninguno de los procesos sume al cuerpo en un nuevo mínimo de energía potencial. En el caso del cristal no ocurre esto porque no salimos del mismo pozo de potencial, y en el del caucho, porque no cambiamos la energía.

§ 254. *Propiedades plásticas*

**DESLIZAMIENTO.** La deformación elástica de un cristal consiste en la variación de las distancias intermoleculares conservando cada átomo sus vecinos. La deformación plástica, por el contrario, no desaparece después de eliminar la acción exterior y transcurre siguiendo unos procesos en los cuales los átomos, saltando la barrera de potencial, pasan a otros «pozos de potencial», es decir, cambian de vecinos. El mecanismo fundamental de la deformación plástica es el deslizamiento de un plano atómico sobre otro plano. El elemento de este deslizamiento es la traslación de todos los átomos en un período. Este deslizamiento se nota a simple vista en forma de las llamadas bandas de deslizamiento. El deslizamiento se produce por los puntos más débiles (por donde había grietas u otros defectos) y el cristal se divide en capas llamadas paquetes de deslizamiento. El espesor de estos paquetes es casual, pero por el orden de magnitud se aproxima a décimas de micra. El deslizamiento de planos atómicos de índices diferentes requiere distinta fuerza. Por lo general, el deslizamiento más fácil es el que se produce por los planos más densamente ocupados por átomos. No obstante, los índices de los planos de deslizamiento pueden variar debido a la temperatura, a las impurezas e incluso durante el propio proceso de deformación. En el aluminio el plano de deslizamiento es el (111).

El deslizamiento se produce en un plano y en una dirección dados. Por lo general esta dirección es la más densamente poblada de átomos (por ejemplo, la [101] en la red cúbica de caras centradas).

Para que comience el deslizamiento se necesita cierta tensión mínima, que recibe el nombre de tensión crítica de resbalamiento. Esta tensión suele ser muy pequeña; en una serie de casos llega a ser de hasta varios gramos por milímetro cuadrado. Claro que al medir la tensión crítica hay que tener en cuenta cómo está orientado el plano de deslizamiento con respecto a la fuerza exterior.

**ACRITUD** Un monocristal de zinc puede doblarse con los dedos sin dificultad. Pero enderezarlo por este mismo procedimiento no es posible. Se produce la acritud.

A medida que aumenta la deformación crece la resistencia al deslizamiento. Por esto los deslizamientos plásticos en una banda de deslizamiento dada no terminan rompiendo el material, sino al contrario, cesan cuando la acritud es suficiente para oponerse a la fuerza exterior, en cuyo caso se trasladan a otros planos. De este modo el número de bandas de deslizamiento aumenta y, como es natural, el espesor de los paquetes de deslizamiento disminuye.

Si un cristal que haya sufrido deformación plástica se somete de nuevo a una acción exterior, la deformación plástica comenzará, claro está, a partir del valor de la fuerza con que la deformación

cesó, en el ensayo anterior, debido a la acritud. Puede decirse, por lo tanto, que la acritud eleva el límite de elasticidad, y, además, en muchas veces.

¿A qué se debe la acritud? Un punto de vista relaciona la acritud con la alteración de la forma correcta (deformación) de la red cristalina. Desde este punto de vista es completamente natural que la acritud aumente al crecer la velocidad de la deformación y disminuya con el aumento de la temperatura.

Desde el punto de vista de la teoría de las dislocaciones, de la que hablamos antes, el cuadro presenta otro aspecto.

LAS DEFORMACIONES PLÁSTICAS COMO DESPLAZAMIENTO DE LAS DISLOCACIONES. Estudiemos con más detalle el proceso de desplazamiento de un plano atómico por otro. Si en la banda de deslizamiento no existen dislocaciones, hay que hacer rodar unas

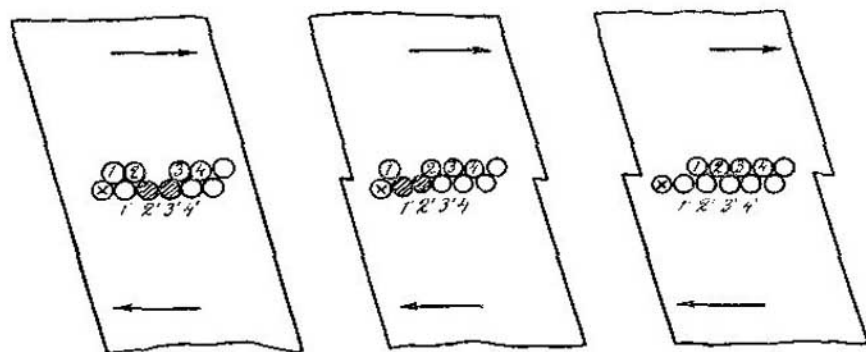


FIG. 285.

sobre otras todas las filas de átomos situadas en el plano de desplazamiento. De un modo completamente distinto se plantea el problema cuando las fuerzas de deslizamiento actúan sobre un cristal con dislocaciones.

La fig. 285 representa un empaquetamiento denso de esferas (sólo se ven las esferas extremas de las filas atómicas) en el que existe una dislocación simple. Para simplificar supondremos que la región de la dislocación abarca un número mínimo de filas. En este caso puede decirse que la existencia de la dislocación se reduce a que, entre dos filas del plano superior (ensanchado), que linda con el límite divisorio de los bloques, hay un hueco lineal. En cuanto se refiere al plano inferior (comprimido) contiguo, por la otra parte, al mismo límite entre los bloques, se ve que tiene una fila más de átomos. La introducción de esta fila de más hace que las dos filas de átomos que se encuentran sobre el hueco lineal estén dema-

siado comprimidas. Empecemos ahora a desplazar hacia la derecha el bloque superior con respecto al inferior. En cierto instante inicial la «grieta» se encontraba entre las filas 2 y 3; las filas comprimidas eran la 2' y la 3'. En cuanto comienza a actuar la fuerza, la fila 2 se acerca a la «grieta», la esfera 3' recobra la forma, y la 1' se comprime. Toda la dislocación se ha trasladado hacia la izquierda y este movimiento continuará reduciéndose del mismo modo hasta que la dislocación no «salga fuera» del cristal. En otras palabras, el deslizamiento consiste en la traslación de la línea de dislocación a lo largo del plano de deslizamiento. No es necesario demostrar que para este deslizamiento se necesitan fuerzas mucho menores.

Los cálculos llevados a cabo han demostrado que la resistencia del cristal en el supue to deslizamiento en ausencia de dislocación es cien veces mayor que la que se observa en la experiencia. La existencia de un número insignificante de dislocaciones es capaz de disminuir la resistencia un número considerable de veces.

Como se ve claramente en la figura, la fuerza aplicada «echa fuera» del cristal la dislocación. Por lo tanto, a medida que aumenta el grado de deformación, el cristal debe hacerse más resistente, y por fin, cuando haya sido eliminada la última dislocación, el cristal deberá hacerse cien veces más resistente que el perfectamente regular. De este modo se explica sin dificultad la acritud. No obstante, para lograr que la teoría esté cuantitativamente de acuerdo con la experiencia, hay que admitir que el deslizamiento del cristal puede ocurrir no sólo por dislocaciones simples, sino también por dislocaciones helicoidales.

Una buena confirmación de esta teoría es el hecho de que puedan cultivarse, en condiciones ideales, cristales sin defectos cuya resistencia se aproxima a la teórica para el cristal perfecto.

### § 255. Límite de rotura

El aumento de la deformación lineal al incrementarse la tensión continúa hasta cierto límite (límite de elasticidad). Luego empieza la deformación plástica y, debido a la acritud, la curva se eleva con mayor pendiente. Finalmente se produce la rotura.

El límite de rotura es hasta cierto punto una constante convencional del material. Es el caso que, para dar la característica de la deformación hay que indicar no sólo la magnitud de la fuerza, sino también el tiempo durante el cual actúa. Cuando este tiempo es grande, el límite de rotura decrece. Las cifras que dan los manuales técnicos generales se refieren de ordinario a los ensayos rápidos. El hecho de que el límite de rotura dependa del tiempo que dura la prueba indica que, en los procesos lentos, el comportamiento del



sólido depende de los procesos de difusión que transcurren dentro de él. Puede suponerse, por ejemplo, que incluso la acción de fuerzas pequeñas es capaz de crear una dirección privilegiada para los procesos de permutación de los átomos.

El límite de rotura de los cristales perfectos calculado teóricamente es varios cientos de veces mayor que los valores que se observan en la experiencia. Por lo tanto, el papel de los defectos del cristal resulta ser fundamental. El valor teórico de la resistencia a la rotura de un monocristal de sal gema es igual a  $200 \text{ kgf/mm}^2$ . En las condiciones ordinarias se rompen las probetas con cargas de  $0,5 \text{ kgf/mm}^2$ .

El papel de las grietas fue demostrado por los conocidos experimentos del físico soviético A. F. Ioffe, que estudió la rotura de las barras de sal gema sumergidas en agua. El agua disuelve la superficie de la barra y «cicatriz» las microgrietas que se forman durante la tracción. Como resultado de esto, la resistencia a la rotura de la sal gema se eleva a más de  $100 \text{ kgf/mm}^2$ , es decir, se aproxima al valor teórico.

El papel de los defectos se reduce a mermar la superficie real de rotura. En fin de cuentas, la fuerza que actúa en el instante de la rotura viene determinada por el número de enlaces interatómicos que se rompen.

Valorada de este modo, la resistencia de diversos materiales oscilará entre unos límites no muy amplios, resultando que la rotura de un hilo ordinario, o de caucho, debe producirse a tensiones del mismo orden que la de un alambre de acero.

### § 256. *Propiedades mecánicas de un material policristalino*

En la etapa inicial o de deformación elástica, los granos de la sustancia cristalina se deforman de un modo distinto, debido a que están orientados de diferente manera con respecto a la línea de acción de la fuerza. En virtud de esto, las propiedades elásticas de la sustancia policristalina serán otras.

Pero todavía más puede diferir el comportamiento del material policristalino del comportamiento de un monocristal de la misma sustancia en la región plástica. El material policristalino ofrece más resistencia a la fuerza exterior. Esto es comprensible, ya que el desarrollo de los deslizamientos plásticos en un grano serán frenados por los granos vecinos, en los cuales los planos de deslizamiento tendrán una orientación completamente distinta con respecto a la fuerza actuante.



Además de esto, en el material policristalino se produce un fenómeno totalmente específico: la rotación de los granos y la formación de la textura. La rotación de los granos durante el trefilado, laminado y otras deformaciones viene determinada por la tendencia de cada grano a situarse de manera que el deslizamiento sea más fácil. Para esto es necesario que el grano gire y adopte una postura en la que el plano de deslizamiento sea paralelo a la fuerza aplicada. Si los planos de deslizamiento son varios, el grano se colocará de tal modo, que la acción de estos planos de deslizamiento sea máxima. Por ejemplo, en la mayoría de los metales que poseen celda cúbica centrada en las caras, los granos tienden a situarse de manera que las direcciones [111] coincidan con el eje del trefilado.

Otro nuevo fenómeno consiste en el deslizamiento de unos granos con respecto a otros a lo largo de la capa intercrystalina. Este desplazamiento difiere del deslizamiento cristalino y se parece más al fluir viscoso de los líquidos espesos.

La rotura del material policristalino puede producirse con otras tensiones que la del monocristal correspondiente. En ciertos casos el material se rompe de manera que los granos se conservan enteros. Esto ocurre cuando la capa intercrystalina tiene débiles propiedades mecánicas. Puede considerarse regla general que la resistencia del material aumente cuando la magnitud de los granos disminuye.

### § 257. *Influencia de las sustancias con actividad superficial en la deformación*

Todo cuerpo sólido contiene multitud de defectos, de dimensiones ultramicroscópicas, que se producen tanto como resultado de la movilidad térmica de los átomos como debido a la existencia de impurezas y de deterioros mecánicos. Estos defectos están distribuidos por todo el volumen del sólido y muchos de ellos pueden considerarse como microgrietas embrionarias de dimensiones infinitamente pequeñas. La propiedad fundamental de estas microgrietas embrionarias es su capacidad para desarrollarse durante el proceso de deformación del sólido.

Bajo la acción de las fuerzas externas aumentan las dimensiones de las microgrietas y en sus bordes se producen concentraciones de tensión, lo que a su vez facilita el ulterior desarrollo de las microgrietas. Si el cuerpo es frágil, este desarrollo de las microgrietas durante el proceso de deformación ocasiona su rotura prematura; y si el cuerpo es dúctil, como suele ser el metal, da lugar a que produzcan deslizamientos plásticos. En un estado de tensión espacial del cuerpo, estas microgrietas tienen sección cuneiforme y se caracterizan por las partes abiertas de la superficie, bocas y fondos, en

las cuales conserva la grieta su carácter embrionario. Las grietas reales terminan en fondos que por su aspecto parecen cuchillas afiladas y muy curvadas; este radio de curvatura es del orden de la constante de la red. A eliminar los esfuerzos deformadores (en la región de las deformaciones elásticas) todas las microgrietas se «cicatrizan» paulatinamente, es decir, se cierran de un modo reversible desde el fondo a la boca.

P. A. Rebinder demostró que la influencia del medio circundante sobre las propiedades mecánicas de los sólidos no se limita a las acciones químicas del tipo de la corrosión o disolución. Toda superficie libre de un cuerpo sólido está siempre recubierta de una tenue película de una cualquiera de las sustancias que contiene el medio circundante y que posee la mayor afinidad con dicho cuerpo. Estas sustancias pueden ser los diversos gases o el vapor de agua, que se hallan de ordinario en el aire, o sustancias que se incluyen en el medio circundante. Las moléculas de las sustancias que recubren la superficie del sólido o, como suele decirse, que son adsorbidas por el sólido, son capaces de moverse por esta superficie y de trasladarse de unos puntos en que hay exceso de ellas a los puntos donde son insuficientes para recubrir por completo la superficie. La tendencia de la capa adsorbida a ocupar toda la superficie asequible del sólido se explica porque como resultado de la adsorción se produce una disminución de la energía superficial del cuerpo. Las sustancias que pueden ser adsorbidas por la superficie del sólido se llaman agentes con actividad superficial, tensoactivos o surfactantes. Para los metales son agentes tensoactivos enérgicos algunos alcoholes y ácidos orgánicos, así como las sales de estos ácidos, es decir, los jabones.

La adsorción de los agentes con actividad superficial provoca un decrecimiento de la resistencia del sólido. Si el cuerpo sólido se somete a la prueba de rotura en un medio que contenga agentes surfactantes, aunque sólo sean en pequeñas cantidades (por ejemplo, en una solución de ácido oleico en aceite de baseina puro), los esfuerzos necesarios para la rotura disminuyen. Esto se manifiesta con especial claridad cuando se trituraran rocas frágiles y también cuando se ejercen acciones duraderas o variables sobre un metal.

La influencia de las moléculas adsorbidas sobre la resistencia del sólido se explica del modo siguiente. Las moléculas adsorbidas por la superficie externa del cuerpo penetran en las microgrietas en virtud de su movilidad y tienden a ocupar toda la superficie libre del adsorbente asequible a ellas. La fuerza motriz en el arrastre de las capas adsorbidas hacia las microgrietas es la disminución de la energía superficial del sólido provocada por esta infiltración. Si en el camino de la capa de adsorbato, que tiende a ocupar la

superficie aún no cubierta del sólido, se interpone un obstáculo, sobre él ejercerá presión la capa antedicha. Dentro de las microgrietas resulta ser un obstáculo el propio tamaño de las moléculas adsorbidas, que les impide penetrar más profundamente en ellas. Por consiguiente, en el punto donde se crea el límite de la capa de adsorción dentro de la microgrieta, se produce una presión dirigida en el sentido del desarrollo progresivo de la fisura hacia el interior del sólido. Las capas adsorbidas se comportan como cuñas que se clavan en las microgrietas. De este modo la infiltración de las moléculas de adsorbato en las bocas de las microgrietas genera esfuerzos adicionales de rotura, lo que equivale a cierto aumento de las fuerzas deformadoras externas. Por esto, en presencia de los adsorbatos, la rotura del sólido se produce siendo menores las tensiones.

#### *§ 258. Destrucción de los materiales por la acción de un flujo de partículas*

Este problema ha adquirido gran importancia debido a la construcción de los reactores nucleares. Los materiales de que está hecho el reactor, el propio combustible nuclear, los moderadores, las paredes, los aparatos, etc., están sometidos a la acción de los neutrones, de los fragmentos de la fisión nuclear, de los electrones, etc. Vamos a considerar aquellas acciones de los flujos de partículas que tienen carácter residual.

Son éstas, en primer lugar, los choques de partículas como resultado de los cuales se arranca de su sitio el electrón que efectuaba el enlace químico entre los átomos. En este caso la ionización ocasiona la rotura del enlace. Este enlace no se restablece siempre. Al contrario, los iones o los radicales que se forman pueden unirse de otro modo. Por esto, en las sustancias moleculares, la ionización debida a la emisión radiactiva causa la destrucción de unas moléculas y la creación de otras.

Además del desplazamiento de los electrones de sus puestos, también puede producirse el desplazamiento de los núcleos atómicos. En este caso, el núcleo atómico abatido de su sitio arrastra consigo su capa electrónica. Por esta razón es justo referirse no al desplazamiento de los núcleos, sino al de los átomos en conjunto. Este efecto de la acción de la radiación es casi siempre irreversible.

El deterioro de los materiales por la acción de la radiación o, más brevemente, el deterioro radiactivo, se debe al desplazamiento de los átomos de sus puestos y al rompimiento de los enlaces químicos. El desplazamiento de los átomos es ocasionado por la acción de las partículas pesadas con carga y de los neutrones rápidos. La

destrucción de los enlaces químicos se realiza por la acción de los neutrones lentos, de los rayos  $\gamma$  y de los electrones.

Analícemos con más detalle los fenómenos peculiares que ocurren cuando los átomos de los sólidos son desplazados de sus puestos. El proceso de desplazamiento de los átomos tiene carácter de cadena. Esto significa que el primer átomo lanzado hacia un lado desplazará a su vez a otro átomo que se tope en su camino, y este segundo átomo será capaz de abatir de su posición a un tercero y así sucesivamente. Como resultado de este proceso en cadena, un solo núcleo-proyectil es capaz de producir considerables deformaciones en la red cristalina del sólido. La forma de estas deformaciones puede ser muy diversa. La red cristalina puede ser totalmente destruida. Los átomos extraños son capaces de introducirse entre los átomos de la red primitiva. También son posibles los procesos de sustitución de los átomos de la red primaria por átomos-proyectiles. El número de desplazamientos por partícula cargada difiere poco para los distintos elementos. Una partícula alfa con 5 MeV de energía, lo mismo que un protón con 20 MeV de energía, desplazan de sus puestos a 60—80 partículas.

De esto se deduce ya que cuanto más pesada sea la partícula, mayores serán los perjuicios que cause. En efecto, las mismas cifras referidas a los fragmentos de fisión de los núcleos del uranio 235 o del plutonio 239 tienen un carácter mucho más inesperado. Este par de fragmentos origina, por ejemplo, en el uranio, 25 mil átomos desplazados, y en el grafito, 8000 átomos desplazados.

También está muy lejos de ser inofensiva para los materiales el proceso de frenado del neutrón desde su velocidad inicial hasta la térmica. El retardo de un neutrón implica el desplazamiento de 450 átomos en el berilio, de 1900 en el grafito y de 6000 en el aluminio.

De estas cifras se deduce claramente que debemos esperar variaciones considerables de las propiedades en virtud del desplazamiento de los átomos de sus puestos en la red cristalina. Los cuerpos que ofrecen interés fundamental son los metales. La causa de que esto sea así es que, en los metales, el desplazamiento de los átomos es en realidad la única acción residual de la radiación.

A lo que se ha prestado mayor interés es a la acción de los neutrones y de los fragmentos de fisión. Esto es natural, ya que las investigaciones de este género están íntimamente relacionadas con la industria atómica. Se han practicado investigaciones detalladas con dosis de  $10^{19}$  neutrones/cm<sup>2</sup>. Esta dosis no es muy grande. En términos aproximados, a la acción de un flujo como éste de neutrones está sometido el material que se halla en el reactor nuclear durante un día de funcionamiento. Sin embargo, aún con esta

pequeña dosis se descubren serias variaciones de las propiedades de los metales; estas variaciones se parecen a las que sufre el metal al ser trabajado en frío. Esto significa que, por la acción de los neutrones y de los fragmentos de fisión, aumenta la fragilidad del metal, disminuye su forjabilidad, aumenta su dureza y cambian también sus propiedades electromagnéticas.

Si la fuente principal del deterioro radiactivo en los metales es el desplazamiento de los átomos de sus puestos, en las sustancias orgánicas, en las que los átomos están ligados químicamente, las variaciones fundamentales se deben a la ionización, que destruye los enlaces entre los átomos.

Las sustancias orgánicas se destruyen con extraordinaria rapidez por la acción de la radiación. Una dosis de neutrones del orden de  $10^{19}$  por  $\text{cm}^2$  destruye prácticamente a la sustancia orgánica. Las parafinas, olefinas y los polifenilos se deterioran en un 25% si permanecen dentro del reactor varias horas.

La mayor parte de la transformación que experimenta la sustancia orgánica consiste en el desprendimiento de gas y en la polimerización. No obstante, conviene señalar aquí mismo que las sustancias polímeras altas se depolimerizan en ciertos casos por la acción de la radiación.

La estructura de la red cristalina es tal, que puede esperarse que la facilidad con que pasan las partículas cargadas en distintas direcciones cristalográficas sea diferente.

A primera vista puede parecer que no es fácil que una partícula cargada acierte a caer en un túnel reticular. No es difícil calcular que el movimiento de un protón siguiendo una línea recta, sin «tropezar» por el camino con los átomos, debe realizarse en los cristales más finos con una exactitud de 0,01 grado de arco. Sin embargo, los experimentos realizados hace poco tiempo con monocristales demuestran que el paso por el túnel se observa sin gran dificultad. La intensidad de la corriente de protones aumenta 5—10 veces cuando la dirección del haz de partículas coincide con los ejes de los cristales. El análisis detenido de este fenómeno ha demostrado que el paso por el túnel es un proceso peculiar con reacción. Cuando el protón se desvía de su trayectoria a lo largo de una fila atómica, las fuerzas electrostáticas le obligan a retornar a su camino rectilíneo.

## 35

## DIELECTRICOS

§ 259. *Relación entre la permitividad y la polarizabilidad de las moléculas*

En una serie de casos, y en primer lugar en los gases, la interacción entre las moléculas no existe y las propiedades eléctricas de la sustancia se determinan por el comportamiento medio de una molécula. La interacción entre las moléculas tampoco existe en muchas soluciones diluidas. A veces la interacción de las moléculas desempeña también un papel secundario en la fase condensada.

Por esto tiene gran interés el estudio de las propiedades eléctricas de una sustancia constituida por un gran número de moléculas que no interaccionen.

El momento dipolar de la unidad de volumen de un dieléctrico  $P$  se determina por la permitividad  $\epsilon$  y la intensidad del campo  $E$  aplicando la fórmula (véase la pág. 270)

$$P = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E.$$

Por otra parte, el vector polarización  $P$  es igual a la suma de los momentos dipolares en la unidad de volumen del dieléctrico  $P = \sum p$ , o

$$P = N\bar{p},$$

donde  $N$  es el número de moléculas que hay en la unidad de volumen, y  $\bar{p}$  es la «parte» que cada molécula aporta al vector polarización. Si  $E'$  es la intensidad del campo que actúa sobre una molécula,

$$\bar{p} = \beta E',$$

donde  $\beta$  es la polarizabilidad de la molécula.

Al parecer, con esto queda dada la relación entre  $\beta$  y  $\epsilon$ ,  $\epsilon = 1 + 4\pi N\beta$ . Pero esto es erróneo, y no es casualidad que hallamos señalado con la rayita el símbolo de la intensidad que figura en la última fórmula. En las ecuaciones que relacionan entre sí  $P$  y  $E$  y  $\bar{p}$  y  $E'$  figuran en realidad intensidades distintas.  $E$  es la fuerza que actúa sobre la carga unidad de prueba, que no deforma el campo existente.  $E'$  es el campo que actúa por parte de todas las moléculas sobre la dada; en  $E'$  no entra el campo de la molécula cuya acción se determina.



En la pág. 275 dijimos que el campo dentro de una esfera dieléctrica  $E_{\text{int}}$  está ligado con el campo exterior, en que se halla dicha esfera, por medio de la ecuación

$$E_{\text{int}} = E_{\text{ext}} - \frac{4}{3} \pi P.$$

Está claro que el campo que hay dentro de la cavidad esférica, cortada en el dieléctrico, se puede escribir cambiando el signo de  $P$ :

$$E_{\text{int}} = E_{\text{ext}} + \frac{4}{3} \pi P.$$

Puede demostrarse rigurosamente que el campo  $E'$  que actúa por parte de todas las moléculas sobre la dada, en el caso de los gases, equivale al campo que hay dentro de la cavidad esférica. Por lo tanto,

$$E' = E + \frac{4}{3} \pi P.$$

Ahora podemos hallar la relación entre  $\beta$  y  $\epsilon$ . Para esto igualamos las expresiones dadas para  $P$ :

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi} E = N\bar{p} = N\beta E';$$

y sustituyendo aquí el valor de  $E' = E + \frac{4}{3} \pi \cdot \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E$ , hallamos la llamada *fórmula de Clausius — Mosotti*:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\beta.$$

Si los dos miembros de esta igualdad se multiplican por  $M/\rho$ , siendo  $M$  el peso molecular y  $\rho$  la densidad, la expresión obtenida dependerá solamente de la polarizabilidad  $\beta$ . En efecto,  $NM/\rho = N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  (número de Avogadro).

La magnitud

$$\mathcal{P} \equiv \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \beta$$

se llama *polarización molecular o molar*. Para determinar la polarización molecular se mide la permitividad de la sustancia, como la relación de las capacidades de un condensador lleno de la sustancia que se analiza y vacío. Uno de los métodos principales para medir la capacidad es el procedimiento del puente de capacidades. Este puente se utiliza en la región de frecuencias de 30 Hz a 300 000 Hz. Pueden construirse puentes que permitan medir la capacidad hasta llegar a frecuencias de 40 MHz.

El número de las diversas estructuras que existen de Q-metros (aparatos con que se mide  $\epsilon$ ) es muy grande. Estos aparatos se dis-



tinguen por su alta sensibilidad y exactitud. En particular, pueden obtenerse magníficos resultados trabajando con gases a presiones incluso del orden de 1 mm Hg.

Aplicando la fórmula  $\epsilon = n^2$  (véase la pág. 348), puede escribirse una fórmula, análoga a la de la polarización molecular, para el índice de refracción:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \beta;$$

esta característica de la molécula se llama *refracción molecular o molar*.

Las medidas de  $R$  y  $\mathcal{P}$  para distintas frecuencias de las oscilaciones electromagnéticas pueden diferir sensiblemente unas de otras.

A pesar de que la deducción rigurosa de estas fórmulas es correcta para los gases, la interacción de las moléculas, por lo visto, influye poco. En todo caso, las fórmulas de  $R$  y  $\mathcal{P}$  también se utilizan mucho en la investigación de soluciones diluidas.

*Ejemplos.* Consideremos benceno  $C_6H_6$  ( $\epsilon = 2,28$ ;  $\rho = 0,88$  g/cm<sup>3</sup>;  $M = 78$ ) y agua ( $\epsilon = 81$ ;  $\rho = 1$  g/cm<sup>3</sup>;  $M = 18$ ). Supongamos que en estos líquidos se han introducido las placas de un condensador que crea un campo eléctrico  $E = 300$  V/cm = 1 u. C.G.S.

1. Calculamos la polarización (momento eléctrico de la unidad de volumen del dieléctrico) del benceno y del agua:

$$P_{\text{benc}} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E = \frac{2,28 - 1}{4 \cdot 3,14} \cdot 1 = 0,1 \text{ u. C.G.S.};$$

$$P_{\text{agua}} = 6,4 \text{ u. C.G.S.}$$

La parte con que cada molécula contribuye al vector polarización será  $\bar{p} = P/N$ , donde  $N = N_A \rho / M$  es el número de moléculas que hay en la unidad de volumen;

$$\bar{p}_{\text{benc}} = 1,5 \cdot 10^{-23} \text{ u. C.G.S.}; \quad \bar{p}_{\text{agua}} = 19,4 \cdot 10^{-23} \text{ u. C.G.S.}$$

2. Hallamos el valor  $E'$  de la intensidad del campo eléctrico que actúa, por parte de todas las moléculas, sobre la dada:

$$E'_{\text{benc}} = E + \frac{4}{3} \pi P_{\text{benc}} = 1,43 \text{ u. C.G.S.}; \quad E'_{\text{agua}} = 27,8 \text{ u. C.G.S.}$$

es decir, el campo interno en el agua es 28 (!) veces mayor que el aplicado. Ahora podemos hallar la polarizabilidad de las moléculas de benceno y de agua:

$$\beta_{\text{benc}} = \frac{\bar{p}}{E'} = 1,05 \cdot 10^{-23}; \quad \beta_{\text{agua}} = 0,7 \cdot 10^{-23}.$$

3. Partiendo de las medidas de  $\epsilon$  en el Q-metro podemos calcular la polarización molar de la sustancia  $\mathcal{P} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho}$ :

$$\mathcal{P}_{\text{benc}} = 26,6 \text{ u. C.G.S.}; \quad \mathcal{P}_{\text{agua}} = 17,3 \text{ u. C.G.S.}$$

4. Las medidas del índice de refracción  $n$  en el refractómetro dan  $n_{\text{benc}} = 1,5014$ ,  $n_{\text{agua}} = 1,330$ . De aquí calculamos la refracción molar  $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{M}{\rho}$ ;

$$R_{\text{benc}} = 26,1 \text{ u. C.G.S.}; \quad R_{\text{agua}} = 3,6 \text{ u. C.G.S.}$$

Puede verse que para el benceno  $\mathcal{P} \approx R$ , pero para el agua  $\mathcal{P}$  y  $R$  difieren mucho. La causa de que esto ocurra se explica en el párrafo siguiente.

### § 260. Polarización de moléculas polares y no polares

Existen dos causas de la polarización de la sustancia por la acción de un campo eléctrico. La primera consiste en el desplazamiento del centro de gravedad de la capa electrónica (polarización propiamente dicha). La segunda consiste en la acción orientadora del campo, que puede hacer que las moléculas, que poseen momento dipolar constante (o rígido, como también suele llamarse) giren y tomen una dirección próxima a la del campo. Por esta razón se admite dividir la polarizabilidad en dos partes:  $a$ , polarizabilidad propiamente dicha y  $b$ , polarizabilidad por orientación.

La orientación del dipolo requiere el giro de la molécula en conjunto. Debido a la inercia de las moléculas, para este giro se necesita cierto tiempo. Cuando las oscilaciones electromagnéticas son rápidas, el dipolo rígido no puede seguir al campo. Por esto la polarizabilidad por orientación  $b$  no existe para las ondas luminosas.

Así, pues,

$$\mathcal{P} = \frac{4\pi}{3} N_A (a + b), \quad R = \frac{4\pi}{3} N_A \cdot a.$$

Midiendo el índice de refracción obtenemos la posibilidad de hallar la polarizabilidad  $a$  de la molécula. Si, además, se ha medido  $\mathcal{P}$ , una resta da el valor de la polarizabilidad por orientación  $b$ .

La magnitud de la polarizabilidad por orientación está relacionada directamente con el momento dipolar rígido  $p$  de la molécula. Demostraremos que  $b = \frac{p^2}{3kT}$ .

Las moléculas del gas están repartidas en el espacio con orientaciones arbitrarias debido al movimiento térmico caótico. En ausencia de campo, el momento dipolar  $p$  de la molécula tiene, con igual probabilidad, cualquier orientación. Si se superpone un campo  $\mathbf{E}$ , la situación cambia. La energía potencial del dipolo es igual a  $e(\varphi_+ - \varphi_-)$ , donde  $\varphi_+$  y  $\varphi_-$  son los potenciales del campo en los puntos extremos del dipolo, es decir,

$$-e \frac{\partial \varphi}{\partial l} = -\mathbf{pE} = -pE \cos \theta,$$

siendo  $\theta$  el ángulo comprendido entre los vectores del campo y del momento de dipolo. La energía mínima la posee el dipolo que se sitúa a lo largo del campo; su energía será  $-pE$ . El movimiento térmico impide que todos los dipolos ocupen la posición de energía mínima. Se establece cierta distribución de compromiso: se equilibran las tendencias a la entropía máxima y al mínimo de energía (véase la pág. 704). La ley de Boltzmann expresa este compromiso. La probabilidad de que la energía de la molécula se encuentre entre  $U$  y  $U+dU$  es proporcional a  $e^{-U/kT} dU$ . En nuestro caso  $U = -pE \cos \theta$ , por lo tanto,  $dU = pE \sin \theta d\theta$ . La parte de moléculas cuyos momentos dipolares tienen las direcciones comprendidas entre los ángulos  $\theta$  y  $\theta+d\theta$  será  $e^{(pE/kT) \cos \theta} \sin \theta d\theta$ .

Para las temperaturas ordinarias  $pE \ll kT$ . Incluso para los campos más intensos, del orden de  $10^6$  V/cm, la relación  $pE/kT$  será del orden de 0,01 (los momentos dipolares son en realidad magnitudes del orden de  $10^{-18}$  u. C.G.S.). Por esto podemos limitarnos a la aproximación  $e^x \approx 1+x$ , y la parte de moléculas buscada será

$$\text{const} \cdot \left(1 + \frac{pE}{kT} \cos \theta\right) \sin \theta d\theta.$$

La integral de esta expresión, con respecto a  $\theta$ , desde 0 hasta  $\pi$ , por el sentido de la probabilidad debe ser igual a la unidad, ya que la dirección de  $\mathbf{p}$ , en cualquier molécula, se halla entre 0 y  $\pi$ . En este caso, como es fácil comprobar, la  $\text{const} = 1/2$ , y la parte de moléculas cuyo vector polarización se encuentra en el intervalo de  $\theta$  a  $\theta+d\theta$  será igual a

$$\frac{1}{2} \left(1 + \frac{pE}{kT} \cos \theta\right) \sin \theta d\theta.$$

La proyección del momento de dipolo sobre la dirección del campo es  $p \cos \theta$ . Si  $N$  es el número de moléculas que hay en la unidad de volumen, la parte con que contribuirán al vector polarización las moléculas inclinadas bajo un ángulo  $\theta$  con respecto al campo será igual a

$$\frac{1}{2} N p \left(1 + \frac{pE}{kT} \cos \theta\right) \sin \theta \cos \theta d\theta$$

El vector polarización  $P$  se halla integrando esta expresión de 0 a  $\pi$ . Se obtiene:

$$P = N \frac{p^2}{3kT} E,$$

y, por consiguiente, la polarizabilidad por orientación viene expresada por la fórmula

$$b = \frac{p^2}{3kT}.$$

La ligazón de la polarización molar con la temperatura se expresa por la fórmula

$$\mathcal{P} = \frac{4\pi}{3} N_A \left( a + \frac{p^2}{3kT} \right).$$

Esta conclusión de la teoría confirma magníficamente la experiencia. Midiendo  $\mathcal{P}$  en función de  $T$ , no es difícil, partiendo de esta dependencia, calcular los dos parámetros que caracterizan las propiedades eléctricas de la molécula: su polarizabilidad y el momento dipolar «rígido»  $p$ .

De este modo, los datos obtenidos de la refracción  $R$  (con respecto a  $a$ ) pueden compararse con las medidas de la polarización  $\mathcal{P}$ .

La experiencia demuestra que en algunos casos la interacción de los dipolos de las partículas vecinas puede ocasionar variaciones considerables de la constante dieléctrica comparada con la magnitud de  $\epsilon$  de un sistema de moléculas que no interaccionan. Este tipo de observaciones puede hacerse midiendo las  $\epsilon$  de un líquido y de un gas constituidos por las mismas moléculas.

La interacción de las partículas influye también en el valor de la permitividad de los cristales.

En los cuerpos cristalinos, por regla general, la polarización eléctrica se produce únicamente a expensas de la deformación de la capa electrónica y de los desplazamientos de los iones. La polarización por orientación no existe: los giros de las moléculas en el cristal son imposibles en la mayoría de los casos.

En muchos cristales iónicos, el cuadrado del índice de refracción es mucho menor que el valor de la constante dieléctrica (por ejemplo, en la sal gema sus valores son respectivamente 2,37 y 6,3; en el dióxido de titanio, 7,3 y 114, en el carbonato plumboso, 4,34 y 24, etc.). En estos cristales, por la acción del campo estático, se deforma no sólo la capa electrónica, sino que también se desplazan los iones en conjunto. Y al contrario, se ha establecido que en los cristales moleculares la constante dieléctrica no difiere del cuadrado del índice de refracción, lo que demuestra que la polarización se debe exclusivamente a la deformación de la capa electrónica.

Como la polarización por orientación no existe en los cristales, la dependencia de la permitividad con respecto a la temperatura es muy débil.

Ya hemos dicho de pasada que cuando el campo es rápidamente variable no existe la polarización por orientación y la polarización molar se hace igual a la refracción. Tiene importancia conocer qué oscilaciones del campo deben considerarse rápidas. Esto se determina por el tiempo de relajación. Si el tiempo de relajación  $\tau$  supera en mucho el período de las oscilaciones, la polarización por orientación no existe.

Del tiempo de relajación  $\tau$  se trató en la pág. 172. Si un dieléctrico se encuentra en un campo continuo, sus dipolos toman cierta distribución equilibrada por orientaciones característica de la temperatura dada. Si el campo se desconecta, se produce la desorientación de los dipolos. Pero esto no ocurre instantáneamente, sino que el orden decrece según una ley exponencial. A la rapidez de este decrecimiento la caracteriza el tiempo de relajación  $\tau$ , que es el tiempo que tarda la polarización en disminuir  $e$  veces. Si  $\tau$  es mucho mayor que el período de las oscilaciones, antes de que cambie la orientación de los dipolos varía la dirección del campo exterior. La acción de un campo tan rápido no influye en general en el comportamiento de los dipolos. Pero si  $\tau \ll T$ , cada estado instantáneo será de equilibrio y la polarización seguirá sumisamente al campo. Para la mayoría de los dieléctricos los tiempos de relajación son del orden de  $10^{-12}$ — $10^{-13}$  s.

*Ejemplos.* 1. Hallemos el valor de la polarizabilidad propiamente dicha  $a$  y de la polarizabilidad por orientación  $b$  para el benceno y el agua, empleando para esto los resultados del ejemplo precedente (pág. 733)  $a = 3R/(4\pi N_A)$ ; de donde  $a_{\text{benc}} = 10^{-23}$  u. C.G.S.;  $a_{\text{agua}} = 0,14 \cdot 10^{-23}$  u. C.G.S. Por otra parte,

$$a + b = 3\mathcal{P}/(4\pi N_A), \quad (a + b)_{\text{benc}} = 10^{-23} \text{ u. C.G.S.}$$

$$(a + b)_{\text{agua}} = 0,7 \cdot 10^{-23} \text{ u. C.G.S.}$$

De aquí puede verse que la polarizabilidad por orientación del benceno

$$b_{\text{benc}} = 0, \text{ y la del agua } b_{\text{agua}} = 0,7 \cdot 10^{-23} - 0,14 \cdot 10^{-23} = \\ = 0,56 \cdot 10^{-23} \text{ u. C.G.S.}$$

Esto significa que las moléculas de benceno no poseen momento dipolar rígido, mientras que las moléculas de agua si lo tienen.

2. Hallemos el momento dipolar rígido de la molécula de agua  $p = \sqrt{3kTb}$ . Como las medidas de la polarización molecular  $\mathcal{P}$  y de la de refracción molecular  $R$  se efectúan a la temperatura ambiente ( $T = 300^\circ\text{K}$ ),

$$p = \sqrt{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 300 \cdot 0,5 \cdot 10^{-23}} = 0,8 \cdot 10^{-18} \text{ u. C.G.S.}$$

Los resultados de este cálculo se aproximan a los valores experimentales.

Con bastante frecuencia se utiliza, al dar los momentos dipolares, la unidad 1 debye =  $10^{-18}$  u. C.G.S. Esta unidad se llama así en honor del científico holandés P.J. Debye, que desarrolló la teoría de los momentos dipolares.

### § 261. Aditividad de la refracción molecular

El valor de la refracción molecular  $R$  es una constante molecular.  $R$  es independiente de la densidad, del estado fásico de la sustancia (como lo demuestran los experimentos) y de la temperatura.

Una propiedad que hace que resulte cómodo utilizar la refracción  $R$  es su aditividad. Si se consigue hacer una tabla de los in-

crementos \*) de cualquier propiedad para todos los átomos y la magnitud de esta propiedad de la molécula es igual a la suma de dichos incrementos, esta propiedad recibe el nombre de aditiva. La aditividad de  $R$  puede utilizarse para fines analíticos y de identificación; conviene advertir que esta aditividad carece de fundamento teórico y, en una serie de casos, se cumple con considerables desviaciones.

Una cantidad enorme de observaciones han sido estudiadas por muchos investigadores. Resultado de sus trabajos han sido las tablas de los incrementos de  $R$  (con más frecuencia los de  $R_D$ ; esto significa que el índice de refracción se midió por la llamada longitud  $D$ , es decir, la de la raya amarilla del sodio). Por ejemplo, para los átomos de C, H, Cl, los incrementos son iguales respectivamente a 2,418; 1,100 y 5,967. Utilizando nada más que estas cifras pueden predecirse los valores de la refracción molecular de muchos compuestos:

el del metano $\text{CH}_4$ :	$R = 2,418 + 4 \cdot 1,100$ ;
el del cloroformo $\text{CHCl}_3$ :	$R = 2,418 + 1,100 + 3 \cdot 5,967$ ;
el del tetracloruro de carbono $\text{Cl}_4\text{C}$ :	$R = 2,418 + 4 \cdot 5,967$ ,

y así sucesivamente. Las refracciones pueden medirse con gran exactitud y, si es necesario pueden distinguirse hasta las diferencias más pequeñas.

Teniendo en cuenta los fenómenos de la dispersión anómala, que, como ya dijimos, se producen cuando los valores de las frecuencias son próximos a los de las frecuencias propias de absorción, hay que dar preferencia a las mediciones de la refracción en una región alejada de la banda de absorción.

Para calcular la refracción, su índice se mide con refractómetros. Los refractómetros más difundidos miden el ángulo de refracción de un rayo luminoso procedente de la sustancia que se analiza y que incide sobre la superficie de un prisma de vidrio cuyo  $n$  es más elevado.

Si en el límite de separación entre la sustancia que se analiza y el vidrio llega un haz de rayos cuyo ángulo de incidencia esté comprendido entre 0 y  $90^\circ$ , los rayos refractados se encontrarán entre los límites de un ángulo de refracción nulo y de cierto ángulo límite  $\alpha$ , cuyo seno será igual a la razón de los índices de refracción de la sustancia analizada y del vidrio del prisma (fig. 286). El ángulo límite puede observarse en forma de frontera nítida en el plano focal del antejo.

\*) Es decir, de la fracción que aporta un átomo determinado al valor de la magnitud física dada.

Para medir el índice de refracción de un líquido, sobre la superficie del prisma se forma una capa de cerca de 0,5 mm de espesor. Los cuerpos sólidos deben ajustarse bien a la superficie del prisma. El contacto óptico se consigue poniendo una gota de un líquido apropiado entre las superficies del prisma y del cuerpo a analizar. El coeficiente de refracción de las sustancias en polvo puede determinarse sumergiendo los polvos en un líquido y haciendo que este último tenga el mismo índice de refracción que los polvos.

### § 262. Piroeléctricas y piezoeléctricas

En los cristales que entre sus elementos de simetría no cuentan con centro de inversión puede aparecer toda una serie de propiedades interesantes. Estos cristales pueden poseer momento eléctrico (vector polarización) en ausencia de campo exterior.

Nos defendremos, en primer lugar, en los cristales que se polarizan cuando sufren una deformación uniforme<sup>\*)</sup>. Los cristales que poseen esta propiedad se llaman piezoeléctricos; de ellos se trató ya en el § 45.

El hecho de que se produzca la polarización por compresión, tracción, etc., demuestra que la deformación uniforme ocasiona en el cristal la creación de una dirección especial (es decir, la única que no se multiplica por los elementos de simetría). Está claro que este comportamiento es imposible cuando el cristal tiene centro de inversión. En efecto, la deformación uniforme no puede privar al cristal de centro de inversión. Y, al mismo tiempo, la existencia de centro de inversión es incompatible con la existencia de una dirección particular como es la del vector polarización. Puede tener

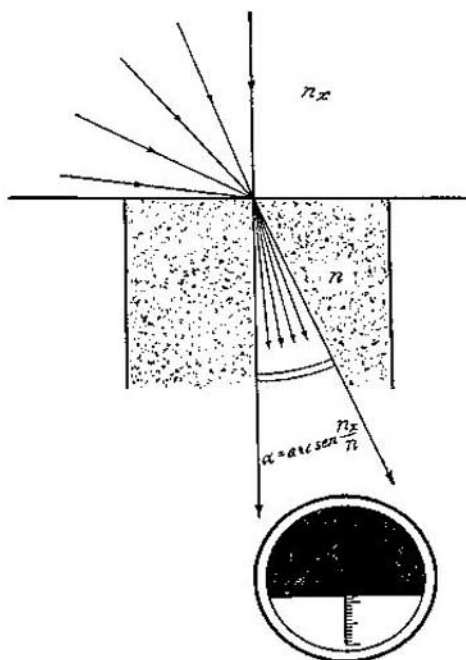


FIG 286.

<sup>\*)</sup> Se llama deformación uniforme aquella en que un elemento pequeño de volumen que se halle en cualquier punto del cuerpo se deforma igualmente



propiedades piezoeléctricas cualquier cristal que carezca de centro de simetría. No obstante, en muchos cristales de este tipo no hallamos propiedades piezoeléctricas, quizá a causa de la insuficiente sensibilidad de los aparatos de medida. Por otra parte, podemos figurarnos una estructura no centrosimétrica en la cual cualquier

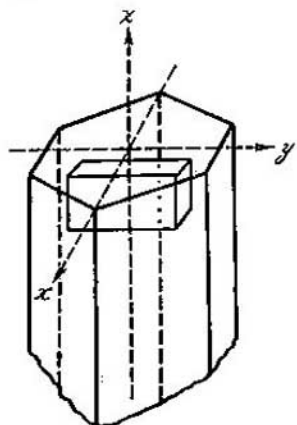


FIG. 287.

deformación uniforme no desplace, uno con respecto a otro, los centros de gravedad de las cargas positiva y negativa. Un estudio detenido muestra que en una de las clases de simetría no centrosimétricas es imposible el efecto piezoeléctrico.

El piezoeléctrico más conocido es el cuarzo. La fig. 287 representa un cristal de cuarzo y muestra cómo de este cristal se cortan las láminas piezoeléctricas.

Del carácter de los desplazamientos de los átomos da una idea la fig. 288. La estructura del cuarzo nos la podemos figurar como un empaquetamiento denso de iones de oxígeno, en cuyos huecos se alojan los átomos de silicio (en la figura se representan los átomos de silicio en forma de esferitas negras, y los átomos de oxígeno, como esferitas blancas). Los iones de oxígeno son portadores de carga negativa; los de silicio, de carga positiva. El átomo de silicio se encuentra entre cuatro átomos de oxígeno. La electrización del cuarzo se produce cuando se comprime en dirección a los ejes polares. La presión a lo largo de los ejes que se encuentran en el plano del dibujo ocasiona el desplazamiento de las cargas positivas con respecto a las negativas. La presión a lo largo del eje de tercer orden (dirección no polar, perpendicular al plano del dibujo) no produce efecto.

Los desplazamientos de los átomos no se pueden representar en la figura. Estos desplazamientos son muy pequeños. En efecto, la constante piezoeléctrica del cuarzo, es decir, la magnitud del vector polarización a la presión unitaria es igual a  $6,5 \cdot 10^{-8}$  u. C. G. S. El volumen de la celdilla elemental del cuarzo es igual a  $112 \times 10^{-24}$  cm<sup>3</sup>, y en cada celdilla hay tres moléculas de SiO<sub>2</sub>, por consiguiente, el número de moléculas que hay en la unidad de volumen es igual a  $2,7 \cdot 10^{22}$ , y por lo tanto, el momento dipolar a la presión

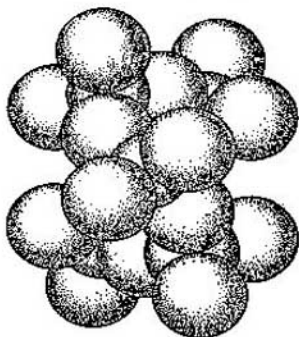


FIG. 288.

unitaria, que corresponde a una molécula, será igual a  $2,4 \times 10^{-30}$  u. C. G. S. Las cargas que crean la molécula son iguales a  $14 + 2 \cdot 8 = 30$  cargas del electrón. Por consiguiente, el desplazamiento de los centros de gravedad de las cargas positiva y negativa es igual a  $10^{-18}$  cm, lo que da 0,1 Å cuando la presión es de 1000 atm.

Entre los piezoelectricos debe destacarse el grupo de los cristales llamados *piroelectricos*. Estos son cristales que poseen polarización natural en las condiciones ordinarias de temperatura y presión. Este efecto suele estar disimulado por las cargas eléctricas superficiales libres que se acumulan en los límites del cristal, y se pone de manifiesto cuando se calienta este último. De aquí el origen de su denominación (piro — en griego  $\pi\pi\rho$  — significa fuego).

Los representantes de los piroelectricos se encuentran entre cristales aún más limitados en cuanto a simetría. Piroeléctrico sólo puede ser un cristal que contenga un eje polar único. De este modo, la condición de ausencia del centro de simetría resulta insuficiente en este caso. El sentido de esta condición se comprende fácilmente. La existencia de la polarización natural indica que en el piroeléctrico hay una dirección peculiar, mientras que en el piezoelectrico sólo aparece esta dirección cuando se somete a una deformación mecánica. Uno de los piroelectricos más conocidos es la turmalina.

El campo eléctrico interno de un piroeléctrico es muy intenso. Por esta razón la superposición de un campo exterior no cambia nada en la polarización de un cristal de este tipo: esta polarización no se puede aumentar, ni disminuir, ni transformar. Este cristal está polarizado hasta la saturación; los momentos dipolares de todas sus partículas son paralelos. En la teoría del ferromagnetismo (véase el § 226, que conviene conocer cuando se lea esta página), la región en que los momentos magnéticos de los átomos son paralelos se llama dominio. Este mismo término se utiliza para la región en la cual son paralelos los momentos dipolares eléctricos de todas las partículas. Los cristales piroelectricos representan en la mayoría de los casos un dominio.

### § 262a. Ferroelectricos

Para la técnica tiene mucha importancia una clase de piroelectricos que posee la siguiente peculiaridad: la elevación de la temperatura ocasiona la desaparición de sus propiedades piroelectricas. A la temperatura de transición (punto de Curie) se observa el máximo de permitividad. La dependencia de  $\epsilon$  respecto de la temperatura, satisface la ley  $\epsilon = \frac{C}{T - \Theta}$ , donde  $\Theta$  es la temperatura de Curie.

De este modo, en los ferroeléctricos (llamados también eléctricos de Seignette o de la Rochela por ser la sal de este nombre el representante típico de esta clase de sustancias) tiene lugar la transición del estado ordenado polarizado al no polarizado.

El comportamiento de los ferroeléctricos es análogo al de los ferromagnéticos. Lo mismo que los ferromagnéticos, estos interesantes dieléctricos tienen unos valores enormes de la permitividad (de centenares y millares de unidades), manifiestan fenómenos claros de histéresis y poseen punto de Curie. Además de los ferroeléctricos, en cuyos dominios todos los dipolos son paralelos, existen también los antiferroeléctricos, en los cuales las direcciones de los dipolos cambian sucesivamente.

No es necesario repetir los razonamientos hechos en el § 266; todos ellos pueden aplicarse también aquí completamente. Todo lo dicho acerca de la influencia del campo, de la polarización por desplazamiento de los límites de los dominios y de las causas de la división del cristal en pequeños dominios es también correcto para los ferroeléctricos.

En la actualidad se conocen más

de cien sustancias diferentes que poseen propiedades ferroeléctricas. Distintos cristales pueden poseer mecanismos de polarización algo diferentes.

Han sido bastante bien estudiados los fenómenos que ocurren en la familia de sustancias de fórmula  $ABO_3$ , llamadas «perovskitas». A ella pertenece el más conocido de los ferroeléctricos, el titanato de bario,  $BaTiO_3$ .

La fig. 289 representa la estructura del titanato de bario. El punto de Curie del titanato de bario se encuentra a los  $120^\circ\text{C}$ . A temperaturas mayores de  $120^\circ\text{C}$  esta sustancia tiene una celdilla elemental simple. Esta celdilla es cúbica, en su centro se halla el átomo de titanio, en los vértices del cubo, los átomos de bario, y en los centros de las caras, los átomos de oxígeno. La estructura es centrosimétrica y los cristales a más de  $120^\circ\text{C}$  no son piroeléctricos. Cuando la temperatura desciende se produce una transición de fase y la estructura cambia: una de las aristas del cubo se hace un 1% más larga que las otras dos y el cristal pasa a ser tetragonal. Al ocurrir esta transformación se produce el desplazamiento del átomo de titanio hacia uno de los átomos de oxígeno. Esta dirección se hace ahora peculiar y a lo largo de ella queda dirigido el vector polarización. Está claro que en el cristal de titanato de bario no existe

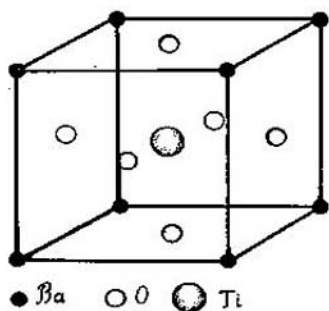


FIG. 289.

una dirección de polarización fácil, sino tres, ya que los desplazamientos a lo largo de los tres ejes del cubo son completamente equivalentes.

Durante el enfriamiento inferior al punto de Curie ( $120^{\circ}\text{C}$  para el cristal de titanato de bario) las diversas regiones del cristal pueden transformarse en dominios con distinta orientación. Al tomar la estructura de los dominios, el cristal adquiere tensión mecánica: unas partes del cristal se comprimen y otras se expanden. Un cristal de dominios no es estrictamente un monocristal: el orden tridimensional remoto a lo largo de todo el cristal, se pierde.

Si la temperatura sigue disminuyendo, el titanato de bario sufre otra transición de fase, aproximadamente a  $+10^{\circ}\text{C}$ , pero no deja de ser ferroeléctrico.

Estudiemos más detenidamente la deformación de la estructura cúbica simétrica que ocurre cuando el titanato de bario se enfría a una temperatura inferior a  $120^{\circ}\text{C}$ . Las mediciones neutronográficas han demostrado que la deformación, medida con respecto a la red de los iones de bario, consiste en desplazamientos de los iones de titanio de  $+0,05\text{ \AA}$  y de los iones de oxígeno en  $-0,10\text{ \AA}$  y  $-0,05\text{ \AA}$ . Las desigualdades de los desplazamientos de los iones de oxígeno demuestran que una de las aristas del cubo se convierte en peculiar durante la transformación ferroeléctrica, debido a que el sistema cúbico se transforma en tetragonal.

Entre los iones de oxígeno, cargados negativamente, y los iones de titanio, con carga positiva, se forma el brazo del dipolo. Si todas las cargas se proyectan sobre la dirección peculiar, suponiendo que a los átomos de Ba y Ti le faltan respectivamente 2 y 4 electrones y que los átomos de oxígeno tienen dos electrones de más, veremos que a la celdilla elemental le corresponde un dipolo eléctrico de  $0,15 \cdot 10^{-8} \cdot 4e + 0,05 \cdot 10^{-8} \cdot 2e = 0,7 \cdot 10^{-8} \cdot e = 3,5 \cdot 10^{-8}$  u. C. G. S. Como la celdilla elemental tiene un volumen igual a  $64\text{ \AA}^3$ , el vector polarización será igual a  $\frac{1}{64 \cdot 10^{-24}} \cdot 3,5 \cdot 10^{-18} = 5 \cdot 10^4$  u. C. G. S. La medida directa del vector polarización da, dentro de los límites de los errores del experimento, este mismo valor.

## 36

### MATERIALES MAGNÉTICOS

#### § 263. Tres clases de materiales magnéticos

Sabemos que, atendiendo a sus propiedades magnéticas, las sustancias se dividen en diamagnéticas, paramagnéticas y ferromagnéticas. Los valores de las susceptibilidades negativas de los cuerpos

diamagnéticos se encuentran generalmente entre los límites de  $-13 \cdot 10^{-6}$  para el bismuto y  $-0,8 \cdot 10^{-6}$  para el cobre. Los cuerpos paramagnéticos se caracterizan por tener valores positivos, por ejemplo,  $0,4 \cdot 10^{-6}$  para el potasio y  $320 \cdot 10^{-6}$  para el cloruro ferroso. Los cuerpos ferromagnéticos se destacan claramente por los valores de su permeabilidad magnética, que supera centenares y millares de veces los valores de  $\mu$  para otros cuerpos. ¿Qué particularidades estructurales pueden explicar la aparición de propiedades magnéticas tan distintas en sustancias que a menudo son muy semejantes en sus demás propiedades?

Como ahora veremos, el diamagnetismo es una propiedad universal que todo cuerpo tiene, puesto que está constituido por electrones. De las cifras antes citadas se deduce que las propiedades diamagnéticas son más débiles que las paramagnéticas y, aún más, que las ferromagnéticas. Las propiedades diamagnéticas sólo se observan cuando el cuerpo carece por completo de las cualidades que ocasionan el magnetismo positivo. Los cuerpos paramagnéticos y ferromagnéticos también tienen propiedades diamagnéticas, pero están «ahogadas» por el paramagnetismo positivo que es más fuerte.

Así, pues, el diamagnetismo existe en todo sistema que conste de electrones. En cuanto se refiere al magnetismo positivo, éste aparece solamente en aquellos cuerpos cuyos átomos poseen momento magnético. El fenómeno del paramagnetismo se asemeja mucho al proceso de electrización de un dieléctrico constituido por dipolos rígidos que poseen momento magnético permanente.

Para que se den las propiedades ferromagnéticas es condición indispensable que los átomos tengan momento magnético. Pero la peculiaridad más notable de estos cuerpos se debe a una propiedad específica suya: la de formarse dentro de ellos grandes regiones — dominios — en las cuales millares de millones de átomos se encuentran alineados con sus momentos magnéticos paralelos unos a otros.

### § 264. Diamagnetismo

El diamagnetismo es consecuencia directa de la propiedad que tiene el electrón de describir circunferencias en el campo magnético.

En un campo magnético cuya inducción sea  $B$ , una partícula libre cargada describirá circunferencias con la frecuencia  $\omega = eB/(mc)$ . Puede demostrarse rigurosamente que la influencia del campo magnético sobre un electrón que se mueve en un campo central, en particular en el campo del núcleo atómico, se reduce a la influencia análoga: el electrón describirá una «trayectoria» circular alrededor de la línea de fuerza, pero con una frecuencia dos veces menor,  $eB/(2mc)$ .

Este movimiento se superpone a otros movimientos que puede realizar el electrón: al movimiento caótico de las partículas que entran en la composición del gas electrónico o al movimiento del electrón alrededor del núcleo atómico.

Los razonamientos elementales que se hicieron en la pág. 538 demostraron que un movimiento de este tipo es equivalente a una corriente eléctrica circular. Cuando se conecta el campo magnético, todos los electrones comienzan a girar alrededor del campo magnético y cada uno de ellos origina una corriente elemental de intensidad

$$I = \frac{ve}{2\pi r} = \frac{e\omega}{2\pi}.$$

Multiplicando por el área del círculo que describe el electrón al moverse alrededor de la línea de fuerza, obtenemos el valor del momento diamagnético que crea un electrón:

$$M = -\frac{1}{c} \frac{e\omega}{2\pi} S = -\frac{e^2}{4\pi mc^2} SB.$$

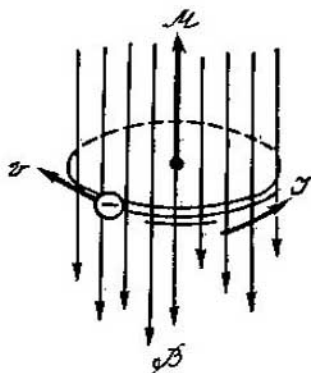


FIG. 290.

El signo menos, que indica que el momento está dirigido en realidad en sentido contrario al campo, queda explicado evidentemente por la fig. 290.

Si el sistema está constituido por un gran número de electrones, la expresión que hemos escrito debe sumarse extendiéndola a todos los electrones:

$$M = -\frac{e^2}{4\pi mc^2} \sum S_i B.$$

Como, por definición (véase la pág. 305), la susceptibilidad magnética es la razón del momento magnético de la unidad de volumen (o de la unidad de masa o de mol) a la inducción, se tiene que

$$\chi = -\frac{Ne^2}{4\pi mc^2} \sum S_i.$$

Si  $N$  es el número de Avogadro,  $\chi$  es la susceptibilidad diamagnética molar (al hacer la comparación con el § 108, pág. 305, hay que tener en cuenta que  $\chi = \kappa/\mu$ ).

De este modo se expresa mediante las áreas que circunscriben los electrones en virtud del movimiento adicional en el campo magnético. En principio, este cálculo puede hacerse si se conoce la función de onda del sistema, es decir, la densidad electrónica en fin de



cuentas. En la práctica el cálculo resulta demasiado largo y la susceptibilidad diamagnética se determina por vía experimental.

Tiene importancia subrayar que la susceptibilidad diamagnética viene determinada por la estructura electrónica del sistema y no depende (en todo caso para los átomos y las moléculas) de las condiciones exteriores, incluyendo en ellas la temperatura.

La susceptibilidad diamagnética posee la misma propiedad que la refracción molecular: es aditiva. Si la susceptibilidad diamagnética se refiere a un mol de sustancia, siempre es posible representar con buena exactitud la susceptibilidad  $\chi$  de la molécula de la forma

$$\chi = \sum n_A \chi_A,$$

donde  $n_A$  es el número de átomos del tipo  $A$  que hay en la molécula, y  $\chi_A$  es el incremento para el átomo dado. Para ilustrar lo dicho podemos utilizar el mismo ejemplo (pág. 738) que pusimos para la refracción. Para los átomos C, H y Cl, los incrementos tienen respectivamente los valores (se da  $\chi_A \cdot 10^6$ ) 7,4; 2,0 y 18,5. De este modo obtenemos para el metano 15,4, para el cloroformo 64,9 y para el tetracloruro de carbono 81,4 (lo que concuerda bien con la experiencia).

El sentido de esta aditividad consiste probablemente en la débil influencia que ejercen los electrones externos sobre la susceptibilidad diamagnética. Con la exactitud con que se cumple la aditividad, la susceptibilidad es una propiedad atómica y no molecular.

Como dijimos en el párrafo precedente, la susceptibilidad diamagnética la poseen las sustancias cuyos átomos y moléculas no tienen momento magnético permanente. A estas partículas pertenecen en primer lugar todos los átomos e iones que tienen las capas completas, como los iones  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$  y los átomos de los gases nobles. También son diamagnéticos todos los átomos e iones que, además de tener completas todas sus capas, tienen dos electrones  $s$  con espines antiparalelos, como, por ejemplo, el Zn, Be, Ca,  $Pb^{2+}$ , etc.

La clase de las moléculas diamagnéticas es incomparablemente más amplia que la de las moléculas paramagnéticas. Esta última es más bien una excepción. Esto se explica por el hecho de que la inmensa mayoría de las moléculas contienen enlaces de valencia formados por un par de electrones con espines antiparalelos. Por lo general, en estas moléculas no sólo es nulo el momento espinorial total, sino también el momento total del movimiento alrededor del núcleo. Por lo tanto, son diamagnéticos los cuerpos contruidos por átomos e iones como los que hemos citado, y casi todos los cuerpos cuyos sillares son las moléculas, y por consiguiente, casi todas las sustancias orgánicas.

La susceptibilidad diamagnética caracteriza la capa electrónica de la molécula. Si la distribución de los electrones en la molécula



posee una fuerte anisotropía, esta anisotropía la ofrece también la susceptibilidad diamagnética. La anisotropía de la susceptibilidad diamagnética se manifiesta con especial claridad en las moléculas de los compuestos aromáticos. Por ejemplo, en el benceno la susceptibilidad diamagnética molar en la dirección que se encuentra en el plano del anillo bencénico es  $\chi_{\parallel} = -37 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-3}/\text{mol}$ , mientras que en la dirección perpendicular a dicho anillo,  $\chi_{\perp} = -91 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-3}/\text{mol}$ ; en la naftalina  $\chi_{\parallel} = 40 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-3}/\text{mol}$ , y  $\chi_{\perp} = -190 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-3}/\text{mol}$ . Revelan la anisotropía las mediciones hechas en los cristales orientados de distinto modo en el campo. Las mediciones hechas en polvos, líquidos o gases dan una susceptibilidad magnética promediada según las orientaciones.

### § 265. Paramagnetismo

Las propiedades paramagnéticas se observan en una sustancia si sus átomos, iones o moléculas poseen momento magnético. El momento magnético es provocado por los espines no compensados de los electrones que entran en el sistema atómico, por el movimiento de los electrones alrededor de los núcleos o por ambas causas a la vez.

Como se explicó antes (véase la pág. 542), el momento magnético de procedencia espinorial se relaciona con el impulso de rotación por medio de la fórmula

$$\mu_s = 2\mu_B \sqrt{s(s+1)},$$

y el momento magnético debido al movimiento de los electrones alrededor del núcleo, por la correlación

$$\mu_L = \mu_B \sqrt{L(L+1)}.$$

Aquí  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr, y  $s$  y  $L$  son respectivamente el impulso espinorial total y el impulso de rotación total para el movimiento alrededor del núcleo, tomados para el átomo o la molécula en conjunto,  $s$ , y  $L$  se expresan, como antes, en unidades  $h/(2\pi)$ . Cuando existe paramagnetismo debido a ambas causas, la fórmula del momento magnético del átomo o de la molécula tiene la forma

$$\mu = g \cdot \mu_B \sqrt{J(J+1)},$$

donde  $J$  es el número cuántico del impulso de rotación total, que representa de por sí la suma vectorial de  $L$  y  $s$ , y  $g$  es el llamado *factor de Landé*, que depende de los tres números cuánticos. A propósito, la proximidad de  $g$  a 1 ó a 2 (establecida por la experiencia) sirve de juicio magnífico acerca de la procedencia del magnetismo en el cuerpo dado.

A los átomos e iones paramagnéticos pertenecen las partículas que tienen un electrón encima de la capa completa (por ejemplo, los átomos de los metales alcalinos), los átomos de los elementos de transición, los iones de las tierras raras que tienen capas electrónicas incompletas, etc.

Como ya dijimos, la mayoría de las moléculas son diamagnéticas. A las moléculas paramagnéticas pertenecen las de oxígeno y de azufre. Como excepción, estas moléculas poseen espín total igual a 1. El momento magnético que se observa en la práctica puede calcularse por medio de la fórmula

$$\mu = 2\mu_B \sqrt{2}$$

en buena coincidencia con los datos experimentales.

La existencia de paramagnetismo en una molécula es prueba de que en su composición entran electrones no apareados. Esta circunstancia hace que la medida de las propiedades magnéticas de las moléculas sea extraordinariamente interesante para los químicos. Tienen propiedades paramagnéticas los llamados radicales libres, compuestos químicos con un electrón no apareado. Los radicales libres se producen en una serie de casos durante las reacciones químicas, y la medición de la susceptibilidad magnética es uno de los procedimientos posibles para estudiar la marcha de las reacciones químicas.

¿De qué modo está relacionado el valor del momento paramagnético de la molécula con la susceptibilidad magnética? En los cuerpos paramagnéticos que se encuentran fuera de un campo magnético, los momentos magnéticos están distribuidos desordenadamente en distintas direcciones y el momento magnético total de la sustancia es nulo. Cuando se superpone el campo, los átomos (o las moléculas) tenderán a volverse de tal modo, que su momento magnético coincida con la dirección del campo. Como resultado de esto se establece el equilibrio entre dos tendencias: una, la fuerza ordenadora del campo, y otra, la tendencia al desorden térmico. A este caso podemos aplicar completamente unos razonamientos análogos a los hechos en la pág. 734 para deducir el valor de la polarizabilidad de una sustancia constituida por dipolos eléctricos rígidos. Por esto, como en aquel caso, la relación entre el momento magnético del átomo (o molécula) y la susceptibilidad paramagnética del mismo viene dada por la expresión

$$\chi_{at} = \frac{\mu^2}{3kT}.$$

A diferencia de la susceptibilidad diamagnética, el paramagnetismo de una sustancia depende de la temperatura. Es verdad que la cues-

ción se plantea aquí de un modo algo más complicado que en los dieléctricos. Es el caso que momento eléctrico permanente de la molécula es una constante, mientras que el momento magnético de la molécula (o átomo) puede variar considerablemente con la temperatura. El momento paramagnético está ligado con los números cuánticos, y la distribución de las moléculas por estados puede depender bastante de la temperatura. Por esta razón la ley simple que dice, que la susceptibilidad magnética es inversamente proporcional a la temperatura (ley de Curie), puede no cumplirse para los paramagnéticos.

### § 266. Ferromagnetismo

DOMINIO. Propiedades magnéticas apreciables (valiéndose de medios de observación ordinarios) sólo tiene un pequeño número de sustancias. A él pertenecen: el hierro, cobalto, níquel, gadolinio, los compuestos de estos elementos y algunos compuestos del manganeso y del cromo. Como el hierro desempeña en esta familia el papel fundamental, estas sustancias recibieron el nombre de ferromagnéticas.

Los átomos de los cuerpos ferromagnéticos poseen momento magnético de procedencia espinorial (por lo menos en lo fundamental). Pero ésta no es la peculiaridad que los destaca entre los paramagnéticos. La particularidad principal de los ferromagnéticos es su estructura de dominios. Un *dominio* es una región magnetizada hasta la saturación, es decir, una región dentro de la cual todos los átomos están alineados paralelamente a sus momentos magnéticos. Las dimensiones lineales de los dominios suelen ser generalmente del orden de 0,01 mm, por lo que los dominios pueden verse con un microscopio ordinario.

En los ferromagnéticos existen dominios tanto en presencia del campo como en ausencia de él. Para ver los dominios, sobre la superficie pulimentada de un monocristal ferromagnético se deposita una gota de suspensión coloidal de una sustancia ferromagnética, del tipo de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), cuidadosamente pulverizada. Las partículas coloidales se concentran junto a las fronteras de los dominios, ya que a lo largo de estas fronteras existen fuertes campos magnéticos locales (como en cualquier imán de barra); estos campos atraen las partículas de polvo de magnetita (fig. 291).

Consideraremos primeramente los problemas que se plantean con respecto a un dominio y luego nos detendremos en la disposición mutua de los dominios en el cristal y finalmente estudiaremos el proceso de imanación del ferromagnético.

Las direcciones en que se sitúan los momentos magnéticos de los átomos que forman un dominio no son arbitrarias: en cada cristal

de un ferromagnético existe una dirección cristalográfica de magnetización más fácil. En el cobalto hexagonal esta dirección única es su eje hexagonal. En el hierro cúbico esta dirección es la arista del cubo. Es decir, en el hierro existen tres direcciones de magnetización más fácil y, respectivamente, tres direcciones de los momentos magnéticos de los dominios. En el níquel cúbico los ejes de magnetización más fácil son las diagonales espaciales del cubo, es decir, existen cuatro direcciones posibles de los momentos magnéticos.

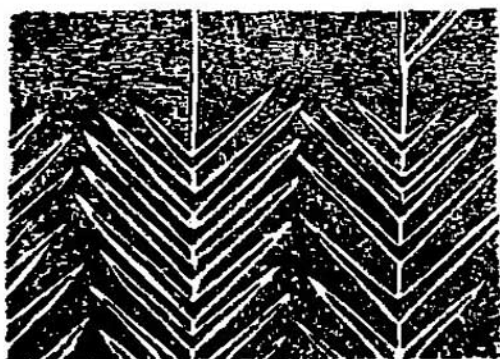


FIG. 291.

¿Por qué, en los ferromagnéticos, se alinean los átomos paralelamente a sus momentos magnéticos? La causa de que esto ocurra es un fenómeno específico, la conmutación de puestos por los electrones. Como se dijo con motivo del enlace químico, el solapamiento de las funciones de onda acarrea una disminución de la energía. Los electrones en este caso reciben un espacio común y adquieren la capacidad necesaria para intercambiar sus puestos. La tendencia de la energía de intercambio al mínimo es la causa de la estabilidad de la mayoría de los compuestos químicos. Un papel semejante desempeña la energía de intercambio en la creación del dominio. En el caso del enlace químico el valor mínimo de la energía de intercambio se alcanza cuando los espines de los electrones intercambiados son antiparalelos. Pero la consecuencia general que saca la mecánica cuántica es más amplia: la energía de intercambio puede ser en ciertos casos mínima cuando la orientación de los espines es paralela y en otros casos, cuando es antiparalela. En los ferromagnéticos los espines de los átomos que entran en la composición de un dominio están orientados paralelamente. Hace relativamente poco tiempo fue descubierta una nueva clase de compuestos, éstos son

ferromagnéticos en los cuales el estado estable del dominio se produce cuando la orientación de los espines es antiparalela.

Midiendo el valor de la imanación del dominio se puede calcular el número de espines por átomo que intervienen en el ferromagnetismo. En este caso no se obtienen números enteros (para el hierro 2,2, para el cobalto 1,7, para el gadolinio 7,1, etc.). De aquí se deduce que, en cierta medida, en la creación del ferromagnetismo intervienen también los electrones que forman el gas electrónico. No obstante, los responsables del ferromagnetismo son los electrones ligados con los átomos. En el hierro los electrones de conducción se toman principalmente de la capa superior 4 *s*, mientras que los electrones ferromagnéticos se hallan en la capa 3 *d*.

Una demostración directa de la ausencia de toda relación entre las propiedades de conducción y de ferromagnetismo la da el hecho de que existan unos materiales admirables: las ferritas. Estos materiales son semiconductores cuya resistividad es 10—11 órdenes mayor que la del hierro. Los electrones de conducción, como es de suponer, no desempeñan ningún papel en el magnetismo de estas sustancias. Las ferritas son mezclas de óxidos, por ejemplo, la ferrita de manganeso es un compuesto de óxidos de manganeso y de hierro en la proporción 1 : 1, la ferrita de níquel es una composición semejante de óxido de hierro y óxido de níquel. El óxido de hierro tiene dos átomos de hierro, y el óxido de níquel, un átomo de níquel. El cristal de la mezcla es un empaquetamiento denso de átomos de oxígeno. En los huecos entran átomos de níquel y dos átomos de hierro. Como sabemos (véase la pág. 667), los huecos del empaquetamiento denso pueden ser de dos tipos: tetraédricos y octaédricos. El átomo que cae en un hueco del primer tipo está rodeado por cuatro átomos vecinos, y el átomo que se encuentra en un hueco octaédrico tiene seis vecinos. Resulta que los átomos de hierro se distribuyen por los huecos de ambos tipos. Los momentos magnéticos de los átomos de hierro se sitúan de un modo completamente ordenado, pero los momentos de los átomos de hierro que se encuentran en los huecos tetraédricos miran hacia un lado, y los momentos de los átomos de hierro que se hallan en los huecos octaédricos, miran hacia el lado opuesto. Como resultado, las acciones de estos dos sistemas de momentos se destruyen, y las propiedades magnéticas de esta mezcla de óxidos se deben al magnetismo del níquel, cuyos átomos tienen sus momentos orientados todos en un mismo sentido.

La existencia de la energía de intercambio hace que se comprenda la tendencia de los átomos a colocarse de tal modo que sus espines sean paralelos o antiparalelos. Es evidente que en los ferromagnéticos la energía de intercambio se sitúa en primer plano y dicta a la sustancia la disposición de los espines que conduce a su valor mi-

nimo. Por lo visto, en las demás sustancias paramagnéticas otras componentes de la energía de interacción no dejan que se manifieste la energía de intercambio.

El orden de largo alcance en la disposición de los átomos se destruye a una temperatura determinada: el cristal se funde. De igual modo influye la temperatura en la disposición de los momentos magnéticos. La fig. 292 representa esquemáticamente cómo se

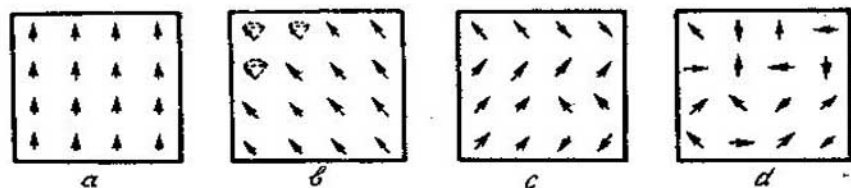


FIG. 292.

comportan los momentos magnéticos de los átomos al elevarse la temperatura. Al principio oscilan rítmicamente, después comienza el desorden y, finalmente, la «fusión» del orden magnético. A partir de una temperatura determinada, llamada punto de Curie en honor del eminente físico francés Pierre Curie, desaparece el orden en la disposición de las flechas y el cuerpo pierde sus cualidades magnéticas, es decir, el ferromagnético se transforma en una sustancia paramagnética. En el hierro el punto de Curie se halla a  $770^{\circ}\text{C}$ , en el cobalto a  $115^{\circ}\text{C}$ , en el níquel a  $358^{\circ}\text{C}$  y en el gadolinio a  $15^{\circ}\text{C}$ .

En los antiferromagnéticos los espines de los átomos tienden a colocarse en orden, pero antiparalelamente. La estructura de un dominio de óxido de manganeso ( $\text{MnO}$ ), que es antiferromagnético, se representa en la fig. 293. La flechita que simboliza al momento pertenece al manganeso. En la figura puede verse que el período químico de repetición de la estructura es la mitad que el magnético. A la temperatura de cero absoluto cada imán atómico del antiferromagnético está rodeado de átomos con momentos dirigidos en sentidos opuestos. Lo mismo que en los ferromagnéticos, este orden se destruye a una temperatura de Curie, determinada y por encima de este punto la sustancia se comporta como paramagnética.

Una demostración indirecta de las propiedades antiferromagnéticas es el establecimiento de diversas anomalías en el comportamiento de las propiedades del cuerpo al pasar por el punto de Curie. Como el punto de Curie es un punto de transición de fase de segundo orden, una serie de propiedades experimentan en él un salto o quebradura.



La demostración directa se ha hecho posible gracias a los métodos de la difracción neutrónica. La dispersión de los neutrones por la red representada en la fig. 293 es sensible no al período químico de repetición de la estructura, sino al magnético.

DISPOSICIÓN DE LOS DOMINIOS EN EL CRISTAL. Estudiando por el método de los polvos que hemos descrito antes la estructura

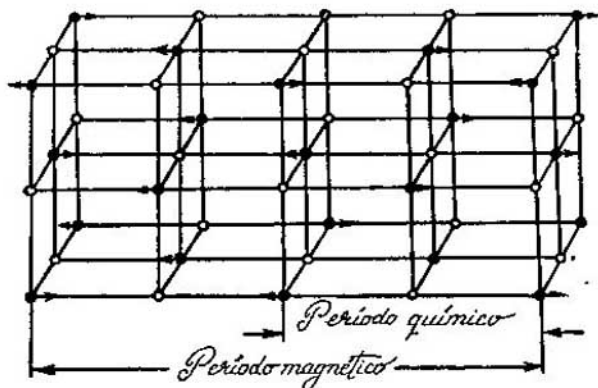


FIG. 293.

de dominios de los monocristales de las sustancias ferromagnéticas, descubrimos que los dominios no abarcan nunca regiones demasiado grandes; por lo general no superan unas dimensiones lineales del orden de 0,01 mm. En los ferromagnéticos cúbicos hallamos, además, combinaciones extraordinariamente simétricas de dominios de direcciones distintas. Estos dos hechos requieren una explicación, ya que la facilidad de magnetización debería, al parecer, conducir a que todo el monocristal se transformara en un dominio.

Los físicos soviéticos L. D. Landau y E. M. Lifshits demostraron que la estructura de dominios del tipo que se representó en la fig. 291 es el resultado natural de que existan diversas formas de energía del cuerpo ferromagnético. La fig. 294 ilustra la idea de esta teoría. El primero de los esquemas corresponde a un dominio; este dominio posee una energía magnética considerable  $(1/8 \pi) \int H^2 d\tau$ . Pero ya en el segundo esquema esta energía disminuye hasta la mitad. En el caso de  $N$  dominios paralelos, la energía disminuye aproximadamente en  $N$  veces. No obstante, el proceso de división será conveniente hasta cierto límite. En fin de cuentas la energía de las capas fronterizas supera la disminución de la energía debida a la división del cristal en dominios. Se comprende perfectamente la conveniencia de las configuraciones con dominios de flujo cerrado.



En este caso se origina un flujo magnético cerrado y la energía del campo fuera del cristal es nula.

En el caso del cobalto, que posee dirección de magnetización a lo largo del eje, nos encontramos con dominios en los cuales los momentos están situados únicamente a lo largo del eje hexagonal.

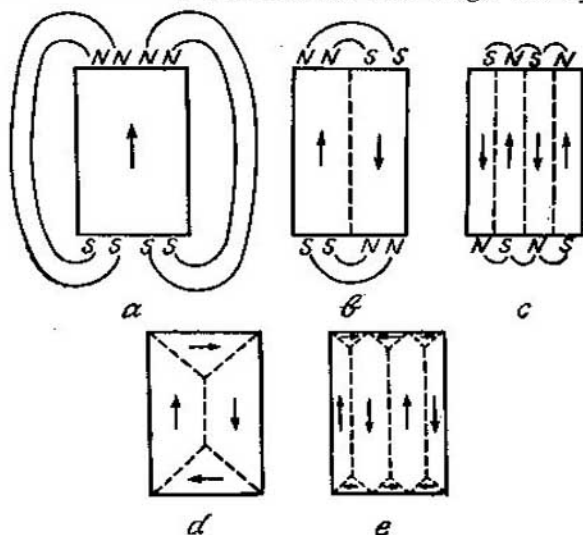


FIG. 294.

El momento magnético nulo del cuerpo, en ausencia de campo exterior, se consigue porque la mitad de los dominios tiene una dirección y la otra mitad, la opuesta.

Unas palabras acerca de la frontera entre los dominios. Esta capa fronteriza se representa esquemáticamente en la fig. 295; en ella los momentos magnéticos cambian poco a poco su dirección. El espesor de la capa está determinado por la condición de que la energía sea mínima. Aquí se observan dos tendencias opuestas. Por una parte, sería deseable extender el proceso desfavorable de viraje de los espines a un espesor mayor, esto resulta conveniente con respecto a la energía de intercambio. Por otra parte, es preferible que este proceso se realice cuanto antes, ya que en la capa transitoria los espines están dirigidos formando ángulo con las direcciones de magnetización más fácil.

Consideremos ahora lo que ocurre en el ferromagnético cuando se le aplica un campo exterior. El proceso de magnetización puede seguirse valiéndose del método de los polvos. Resulta que el mecanismo principal de la magnetización consiste en el crecimiento del

dominio que mira en la dirección «necesaria», por desplazamiento de la frontera. Los dominios orientados con su momento formando

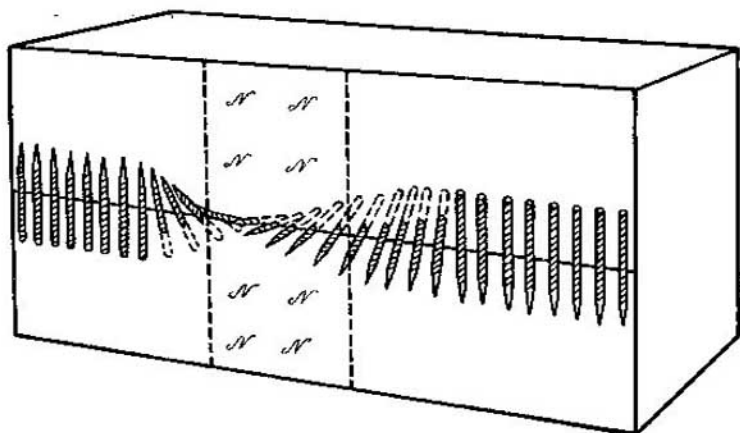


FIG. 295.

ángulo agudo con el campo, «se comen» a los dominios orientados formando ángulo obtuso con dicho campo. En el período inicial de la magnetización, el desplazamiento de las fronteras de los dominios tiene carácter reversible (cuando se quita el campo, los dominios recobran sus fronteras anteriores). Después este desplazamiento se hace irreversible. Finalmente, cuando los grados de magnetización son máximos, comienza el viraje de la dirección de magnetización de los dominios. La fig. 296 ilustra lo dicho.

En las sustancias policristalinas se plantea la cuestión exactamente lo mismo (siempre que los cristalitos no sean demasiado pequeños, ya que cuando las dimensiones son menores de  $10^{-6}$  cm no se forman dominios), cada grano puede estar constituido por varios dominios. Pero como los cristalitos están repartidos en el cuerpo con sus ejes cristalográficos dispuestos arbitrariamente, los momentos magnéticos de los dominios toman en el espacio direcciones cualesquiera. De este modo, las figuras elementales de magnetización, conocidas desde los tiempos de Ampere, reproducen correctamente el cuadro que se presenta en el caso de las sustancias policristalinas.

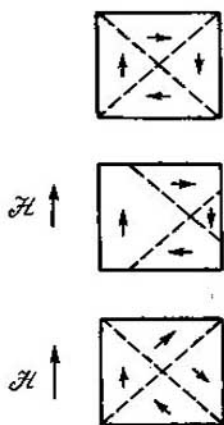


FIG. 296.

Los fenómenos de histéresis, característicos de todos los materiales ferromagnéticos, se producen en virtud del carácter irreversible que tiene el desplazamiento de las fronteras de los dominios durante la magnetización.

## 37

### ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES DE LOS CUERPOS

#### § 267. *Electrones libres*

Hasta ahora, al hablar de la estructura atómica de los sólidos y líquidos, no nos hemos detenido especialmente en el papel de los electrones en la creación de las propiedades y de la estructura de estos cuerpos. No pudimos hacerlo por la sencilla razón de que la estructura electrónica de los cuerpos rara vez aparece en primer plano. Pero al mismo tiempo, en una serie de problemas de la física es imposible no tener en cuenta dicho papel.

Sabemos que en el cuerpo existen dos «tipos» de electrones: ligados y libres. Los electrones ligados entran en la composición de un determinado átomo, ion o molécula. Los electrones libres pertenecen a todo el cristal o a todo el líquido y son capaces de trasladarse entre los átomos con gran facilidad.

La estructura electrónica se aprecia con especial claridad en las sustancias moleculares. En la mayoría de los casos no existen electrones «socializados». Todos los electrones permanecen dentro de los «contornos» de la molécula. Esta delimitación de los electrones se consigue ya establecer menos claramente en los cristales iónicos. Incluso en los representantes clásicos del enlace iónico es imposible suponer la inexistencia absoluta del intercambio de electrones. No obstante, en los cristales iónicos, los electrones que pasan de un ion a otro (electrones de intercambio) no se comportan como libres: sus traslaciones por el cristal tienen el carácter de transmisión del electrón de un átomo al vecino. En los cristales con enlace homopolar esto se observa con bastante claridad. El diamante es aislador a pesar de que los electrones que enlazan a los átomos de carbono no están ligados en modo alguno a unos puestos determinados, sino que se transmiten de un átomo a otro por relevos.

Los metales se distinguen bastante claramente de todos los cuerpos que hemos enumerado. En ellos nos encontramos con electrones con respecto a los cuales está completamente justificado el

término de «libre». Los electrones del metal se trasladan por él lo mismo que las partículas de un gas a través de un tubo lleno de obstáculos. El papel de obstáculos lo desempeñan los restos atómicos (es decir, los iones) que se hallan en estado de oscilación térmica.

La existencia de los electrones libres se manifiesta, ante todo, en los fenómenos de conductibilidad y en todos los experimentos relacionados con el arranque de un electrón del cuerpo. Este conjunto de fenómenos sería imposible de comprender sin tener en cuenta el comportamiento peculiar de los electrones «socializados».

Es claro que sería erróneo suponer que la división de los electrones en ligados y libres tiene un carácter absoluto. Al contrario, lo más correcto es considerar los conceptos de enlace y de libertad como dos representaciones ideales extremas. En un sólido pueden encontrarse electrones de todos los grados de «liberación». Esto se comprendió con particular claridad cuando los semiconductores ocuparon en la física el puesto que les correspondía, llenando todos los intervalos entre los esquemas del sistema de electrones perfectamente libres y del sistema de electrones de intercambio o del sistema de moléculas electrónicas aisladas. En la actualidad está claro que son posibles todos los tipos transitorios de estructuras.

Conviene recordar que el electrón en el sólido, lo mismo que el electrón atómico, obedece a la mecánica ondulatoria. La idea del electrón como «bolita» sólo es correcta dentro de los límites que determinan el principio de incertidumbre. En la mayoría de los casos todos los razonamientos acerca de las trayectorias del electrón dentro de un metal carecen de contenido físico. La descripción de la estructura electrónica de un cuerpo consiste, ante todo, en indicar la distribución de los electrones por energías.

La teoría demuestra que la representación de los electrones en el cuerpo como un gas electrónico sólo puede utilizarse en un sentido muy convencional. Resulta posible considerar los electrones del metal como un gas de ciertas partículas ficticias, poseedoras de una masa efectiva dependiente de la dirección de su movimiento. Con estas advertencias queremos prevenir del carácter extremadamente superficial que tiene la analogía entre el gas electrónico y el gas de moléculas.

### § 268. Niveles energéticos en el sólido

Con anterioridad hemos estudiado los niveles de energía del átomo libre. El sistema de niveles de energía peculiar del átomo se halla por vía experimental, observando las transiciones energéticas cuando emite o absorbe luz. Si un átomo tiene muchos electrones, cada uno de ellos, al entrar en la composición del átomo, adquiere una cuaterna distinta de números cuánticos; según el prin-

cipio de Pauli, en un estado cuántico dado sólo puede encontrarse un electrón. Por esta razón los niveles energéticos poseen una capacidad limitada. En los estados  $s$  pueden hallarse dos electrones, en los estados  $p$ , seis y así sucesivamente. Todos estos datos pueden obtenerse de la experiencia y como consecuencia de las leyes fundamentales de la mecánica cuántica.

Si queremos formarnos una idea acerca de los niveles de energía de un sistema formado por gran número de átomos tenemos que ir también por estos dos caminos. Cuando se estudia un sistema constituido por millares de millones de átomos, las ideas teóricas fundamentales permanecen invariables. Por esto, en primer lugar, sacamos la siguiente conclusión: en un sistema formado por  $n$  átomos, el número de estados cuánticos debe ser  $n$  veces mayor que en un átomo libre. En este caso puede satisfacerse el principio de Pauli: en un estado cuántico se encontrará, lo mismo que antes, un solo electrón.

Cualquiera que sea el cuerpo, el átomo nunca pierde por completo su individualidad. Al contrario, las investigaciones espectrales nos dicen que las variaciones esenciales afectan únicamente a los electrones exteriores o de valencia, que son los que responden de la interacción entre los átomos. Por lo tanto el estado cuántico del sólido debe estar íntimamente ligado con los estados cuánticos del átomo. Consideremos, por ejemplo, los electrones de la capa  $K$ , que son los más próximos al núcleo. Por una parte, es evidente que su estado sólo puede variar de un modo muy insignificante al unirse los átomos para formar el cuerpo. Pero al mismo tiempo, el principio de Pauli no nos permite considerar iguales todos los electrones  $K$ . Hay que admitir, pues, que en el cuerpo de  $n$  átomos existe no un nivel  $K$  de energía, sino  $n$  niveles  $K$  extraordinariamente próximos y en cada uno de ellos hay un par de electrones con espines de sentido contrario.

Este razonamiento se hace extensivo a los otros niveles de energía. Suponemos, por lo tanto, que la relación de los estados cuánticos del cuerpo y del átomo viene dada por la regla siguiente: un cuerpo de  $n$  átomos tiene  $n$  veces más niveles de energía que un átomo aislado. En este caso la distribución en  $n$  partes ocurre en cada nivel del átomo libre. Esto significa que los niveles energéticos del cuerpo pueden considerarse como un sistema de bandas. Cada banda es un nivel desintegrado del átomo; por esto dichas bandas pueden designarse con los mismos símbolos  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ , etc., que se utilizan en la espectroscopía atómica. El número de electrones cuya energía constituye una banda será, como es natural,  $n$  veces mayor que el número de electrones que hay en la capa correspondiente del átomo. Así, en las bandas  $1s$  y  $2s$  habrá  $2n$  electrones, en cada una, en la banda  $2p$ ,  $6n$  electrones, y así sucesivamente.

La anchura de la banda depende de las fuerzas de interacción entre los átomos. Esta idea se ilustra con la fig. 297. El esquema de la izquierda representa los niveles energéticos del átomo de sodio, y el de la derecha, el ensanchamiento de los niveles en bandas al formarse la red cristalina. Sobre el eje horizontal se ha tomado  $1/r$ . Un ensanchamiento sensible del nivel  $1s$  podría obtenerse a distancias interatómicas absolutamente irrealizables. Las bandas  $2s$  y  $2p$  tampoco se ensanchan prácticamente en las condiciones ordinarias (línea de trazos). En cambio las bandas  $3s$  y  $3p$  se ensanchan tanto, que se superponen. Esto quiere decir, que la interacción entre los átomos de sodio en las condiciones ordinarias afecta únicamente a los electrones superiores. (El sodio carece de electrones en el estado  $3p$ . No obstante, los niveles energéticos no ocupados también nos van a interesar si la energía de excitación es suficiente para el paso del electrón a dicho nivel).

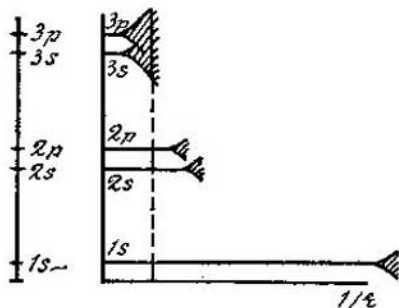


FIG. 297.

¿Qué significa la superposición de las bandas  $3s$  y  $3p$ ? En esencia esto significa que nuestro esquema de correspondencia de los niveles energéticos del átomo y del cuerpo falla en este caso. Pero esta circunstancia no debe extrañarnos. La superposición de las bandas significa que las propiedades de la función de onda del electrón que se halla en la región de recubrimiento difieren de las propiedades de las funciones de onda del electrón atómico. Así, por ejemplo, el electrón exterior del átomo libre de sodio es el electrón  $s$ . En el sodio líquido o sólido las bandas  $3s$  y  $3p$  se superponen; el comportamiento de los electrones externos del sodio difiere del comportamiento del electrón  $s$  y se ponen de manifiesto ciertas propiedades especiales, que a veces reciben el nombre de híbridas (es decir, en su comportamiento se mezclan las peculiaridades de las funciones de onda  $s$  y  $p$ ).

¿Cómo se pueden establecer experimentalmente las regularidades descritas? Esto se hace por los métodos espectrales. En efecto, para demostrar la existencia de la banda de energía, en vez de un nivel de energía claro, hay que investigar las transiciones de los electrones desde la banda alta a la baja. Lo que en el átomo libre habría ocasionado una raya nítida, da aquí una banda espectral ancha.

Lo más fácil es estudiar las transiciones desde la banda de energía a un nivel nítido, por ejemplo, en el caso del sodio, estudiar las transiciones al nivel  $2p$ . La banda espectral que aparece en este caso proporciona información no sólo acerca de la anchura de la banda de energía, sino también sobre la distribución de los electrones por energías. Para conseguir estos datos hay que arrancar electrones de la capa  $2p$  (para el sodio). Las transiciones que se producen dan unas frecuencias, difíciles de observar, que se encuentran en la región de los rayos X blandos (de centenares de angstrom). La investigación se lleva a cabo en tubos especiales de rayos X; la sustancia que se estudia sirve de ánodo.

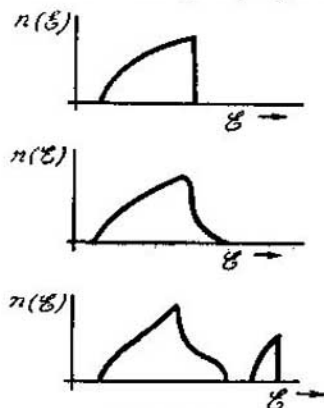


FIG. 298.

da las curvas  $n(\mathcal{E})$  en función de  $\mathcal{E}$ , donde  $n(\mathcal{E})$  es la parte de los electrones de la banda cuya energía se encuentra entre  $\mathcal{E}$  y  $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ . La fig. 298 representa tres curvas características. En el primer caso la experiencia indica que existe una banda de energía limitada bruscamente por la parte del máximo. Todos los niveles energéticos inferiores están ocupados, es decir, que en cada uno de ellos hay dos electrones. La segunda curva es típica para las temperaturas elevadas; el extremo de la banda se hace borroso, siendo la anchura de esta borrosidad del orden de  $kT$ . Esto significa que una parte de los electrones se encuentra en estado excitado y puede ocupar parcialmente niveles más altos. La tercera curva es muy interesante: indica la existencia de dos bandas que no se superponen. La banda inferior está ocupada, la superior comienza a llenarse. Entre las bandas de energía permitidas existe una banda prohibida.

### § 269. Gas electrónico

De lo expuesto anteriormente queda claro que para la teoría del sólido sólo tienen interés las bandas de energía superiores, ya que los electrones que se encuentran en niveles más bajos no parti-



cipan prácticamente en la interacción de los átomos. ¿Cómo puede describirse el comportamiento de los electrones de las bandas superiores? Como se trata de un número enorme de electrones, es natural que se nos ocurra considerar el conjunto de los electrones aplicando los métodos de la física estadística, es decir, como un gas particular.

El estado de cada electrón del gas puede darse por un punto en el espacio de los impulsos ( $p_x, p_y, p_z$ ). La dirección del movimiento del electrón coincide en esta representación con el radio vector  $p$ . La energía depende del impulso del electrón. En un cristal la energía del electrón será distinta para las diferentes direcciones de movimiento. Prescindamos ahora de esta circunstancia y supongamos que los electrones se comportan como partículas libres. A pesar del carácter extremadamente inexacto de esta suposición (es decir, a pesar de que prescindamos de la energía potencial del campo en que se mueven los electrones y de la interacción de estos últimos), las consecuencias que de ella se deducen caracterizan bien —por lo menos desde el punto de vista cualitativo— el comportamiento de los electrones del sólido que forman la banda de energía.

Si los electrones son libres, la relación entre la energía y el impulso viene dada por la fórmula  $\mathcal{E} = p^2/(2m)$ . Esto significa que, en el espacio de los impulsos, la superficie de igual energía es una esfera. A esta esfera se le da el nombre del físico italiano E. Fermi. Como vimos en el párrafo anterior, de la experiencia puede hallarse  $\mathcal{E}_{\text{máx}}$ , es decir, la energía máxima de los electrones en la banda. Puede decirse, por lo tanto, que el estado del gas electrónico contenido en una esfera de radio  $p_{\text{máx}} = \sqrt{2m\mathcal{E}_{\text{máx}}}$ . De este modo, la superficie de Fermi puede llamarse también superficie de máxima energía.

Para comprobar la corrección cualitativa de la teoría puede calcularse el número de electrones que entran en la banda por el valor de  $\mathcal{E}_{\text{máx}}$ . Razonaremos del modo siguiente. De acuerdo con el principio de incertidumbre, la proyección del impulso de una partícula no puede determinarse en un trozo de metal, cuya dimensión lineal sea  $L$ , con una exactitud mayor que  $h/L$ . Por esta razón, el concepto de punto del espacio de impulsos debe sustituirse por el de celdilla de este espacio, cuyo volumen será  $h^3/V$ , siendo  $V$  el volumen del trozo de metal que se considere. Uno de los postulados fundamentales de la teoría consiste en suponer que esta celdilla representa un estado cuántico y que en ella no puede haber más de dos electrones, cuyos espines estén dirigidos en sentidos opuestos. Si en el volumen  $V$  hay  $N$  electrones en la banda que se estudia, estarán ocupadas  $N/2$  celdillas, es decir, el volumen  $(N/2)(h^3/V)$ . Este es el volumen de Fermi de radio  $p_{\text{máx}}$ . Por consiguiente,

$$\frac{4}{3} \pi (V \sqrt{2m\mathcal{E}_{\text{máx}}})^3 = \frac{N}{2} \frac{h^3}{V},$$

Partiendo de esta ecuación pueden hallarse números  $N$  bastante razonables. Esto demuestra que las suposiciones hechas reflejan, en cierta medida, la verdad.

*Ejemplo.* La experiencia da, que el orden de la energía máxima en un metal  $\mathcal{E}_{\text{máx}} \sim 10 \text{ eV} = 16 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$ . De aquí hallamos  $p_{\text{máx}} = \sqrt{2m\mathcal{E}_{\text{máx}}} \sim 2 \cdot 10^{-19} \text{ g cm/s}$ , es decir, que la velocidad máxima de los electrones en el metal será del orden

$$v_{\text{máx}} = \frac{p_{\text{máx}}}{m} \sim \frac{2 \cdot 10^{-19}}{9 \cdot 10^{-28}} \sim 2 \cdot 10^8 \text{ cm/s.}$$

En este caso el número de electrones  $N$  que hay en la unidad de volumen será una magnitud del orden

$$N = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi \left( \sqrt{2m\mathcal{E}_{\text{máx}}} \right)^3 \frac{1}{h^3} \sim 10^{23}.$$

Los razonamientos hechos son correctos si la temperatura es de cero absoluto. Cuando la temperatura aumenta, los electrones pueden pasar a celdillas del espacio de impulsos a las cuales les corresponde una energía mayor. Esta transición la realizarán los electrones que se encuentran en las celdillas próximas a la superficie de Fermi (de lo contrario se necesitaría una energía de transición demasiado grande, que sería poco probable), y los límites de la esfera se disiparán. Sólo cuando las temperaturas sean muy considerables la excitación podrá apoderarse de electrones de energías inferiores. A medida que aumenta la temperatura se produce una disminución del grado de degeneración del gas electrónico. El gas electrónico está fuertemente degenerado, sobre todo a temperaturas bajas. El término «degenerado» significa que estados cuánticos distintos poseen una misma energía.

Puede calcularse la distribución de los electrones por energías para una temperatura dada. Esta distribución difiere de la de Boltzmann. Según la ley de Boltzmann, a la temperatura de cero absoluto la energía de los electrones debe ser nula. Desde el punto de vista de la nueva teoría, la energía de los electrones a dicha temperatura es bastante grande \*); a esto nos conduce el principio de Pauli. Teniendo en cuenta este principio puede construirse una nueva esta-

\*  $\mathcal{E}_{\text{máx}}$  es una magnitud del orden de varios eV, mientras que la energía media del movimiento térmico ( $kT$ ) mide centésimas de eV. De este modo, a la temperatura de cero absoluto los electrones también se encuentran en movimiento bastante rápido. La velocidad de los electrones a dicha temperatura es 1000 veces mayor que la velocidad del movimiento de los átomos a la temperatura ambiente. Esto conviene subrayarlo una vez más para que quede claro que la relación de la energía cinética y la temperatura que existe en las moléculas no es aplicable a los electrones. De aquí se deduce también que el gas electrónico posee una capacidad calorífica insignificante. La presencia o ausencia de gas electrónico en un cuerpo no influye en su capacidad calorífica.

dística (la estadística de Fermi — Dirac), que en vez de la función  $e^{\varepsilon/kT}$  conduce a la expresión

$$\frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_{m\acute{a}x})/kT} + 1}$$

donde  $\varepsilon_{m\acute{a}x}$  es la energía máxima posible de los electrones a la temperatura de cero absoluto. Este factor multiplicado por la distribución de los electrones a cero absoluto, da la distribución de los mismos a cualquier temperatura.

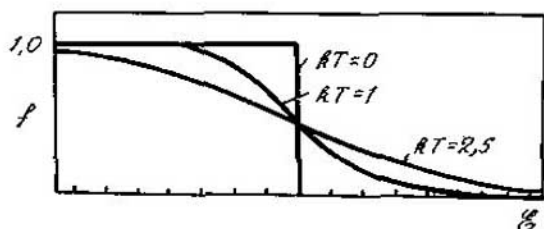


FIG. 299.

La fig. 299 muestra la marcha de la función de Fermi — Dirac, en dependencia de  $\varepsilon$ , para los valores de  $kT=0, 1$  y  $2,5$  eV.

Es necesario prestar atención a que existen diferentes estadísticas para las distintas partículas. Para las moléculas se utiliza la estadística de Boltzmann, para los fotones, la de Bose — Einstein, y para los electrones (y otras partículas con espín de  $1/2$ ), la de Fermi — Dirac.

La diversidad de enfoques estadísticos reside en los diferentes procedimientos de distribución de las partículas por los estados posibles.

Supongamos que existen dos estados posibles en los cuales hay que alojar dos partículas. En este caso, en la estadística de Boltzmann, en que las partículas poseen individualidad, hay que tener en cuenta las siguientes posibilidades: 1) las dos partículas pueden estar en el primer estado; 2) las dos partículas pueden estar en el segundo estado; 3) la primera partícula puede estar en el primer estado y la segunda, en el segundo; 4) la segunda partícula puede estar en el primer estado y la primera, en el segundo. En total tenemos cuatro posibilidades.

En la estadística de Bose — Einstein las partículas son indistinguibles. Por lo tanto existen tres posibilidades: 1) las dos partículas están en el primer estado; 2) las dos partículas están en el segundo estado; 3) una partícula se encuentra en el primer estado y otra en el segundo.

En la estadística de Fermi — Dirac se toma en consideración el principio de Pauli: en un estado sólo puede haber una partícula. El número de distribuciones posibles se reduce hasta la unidad: una partícula en cada uno de los estados.

Así, pues, los electrones exteriores de los átomos del sólido se comportan como el gas electrónico. Este es un gas muy peculiar y sus partículas obedecen la estadística de Fermi — Dirac.

### § 270. Conductibilidad

En ausencia de un campo eléctrico, el estado del gas electrónico es tal, que el número de electrones que se mueven de derecha a izquierda es igual al de electrones que se desplazan en dirección contraria. Cuando se aplica un campo aparecen fuerzas que hacen que los electrones se muevan a lo largo del campo. La distribución de los electrones en el espacio de impulsos pierde su simetría con respecto al origen de coordenadas; esta distribución se desplaza en la dirección del campo. Junto al movimiento caótico de los electrones, cuya velocidad es enorme, aparece un movimiento ordenado que crea la corriente eléctrica.

Para que la distribución de los electrones se desplace es necesario, claro está, que los electrones pasen de los estados de menor energía a estados de energía mayor. Esta transición siempre es posible si en la banda de energía existen puestos libres. Pero si la banda de energía está totalmente ocupada, es decir, si todos los niveles están ocupados por electrones, de acuerdo con las posibilidades que ofrece el principio de Pauli, los electrones no tienen a dónde pasar, por lo menos hasta que no se les suministre la energía necesaria para el salto a la banda siguiente.

Si no existiera el efecto de superposición de las bandas, de que hablamos antes, podría suponerse que todos los elementos que poseen un electrón de valencia deben ser conductores, y que todos los elementos con dos electrones, cedidos a la posesión común al formarse el sólido, deben ser aisladores. Efectivamente, el sodio tiene un electrón en el nivel 3s. Al formarse un cuerpo de  $N$  átomos de sodio, este nivel se desintegra en  $N$  niveles. En cada uno de estos niveles pueden alojarse dos electrones que tengan los espines opuestos, es decir, en total  $2N$  electrones. Pero sólo tenemos  $N$  electrones de valencia, y por consiguiente, la mitad de la banda energética queda libre. El elemento vecino, según la tabla de Mendeléiev, es el magnesio, que tiene dos electrones (por átomo) en el nivel 3s. Por esto al formarse un cristal de magnesio todos los niveles deberían estar ocupados si no existiera el efecto de superposición de las bandas energéticas.

El estudio de las formas de las bandas en los diversos elementos muestra, que la explicación que hemos dado del origen de las propiedades conductoras es completamente correcta. Solamente cuando la banda superior o las bandas que se confunden no están ocupadas totalmente, el cuerpo puede considerarse conductor.

En el cuerpo conductor, la distribución de los electrones en el espacio de impulsos puede desplazarse en la dirección del campo. El número de electrones que se mueven según el campo y en sentido contrario a éste se hace distinto, aparece la corriente eléctrica. En el aislador todas las bandas energéticas están totalmente ocupadas. Las intensidades ordinarias del campo no pueden crear fuerzas capaces de trasladar los electrones a la banda vecina más elevada (si insistimos en nuestro empeño de hacer pasar los electrones del aislador a la banda vecina, lo único que conseguiremos será perforar este dieléctrico). La distribución de los electrones conserva su simetría en el espacio de impulsos y los números de electrones que se mueven hacia la izquierda y hacia la derecha continuarán siendo iguales el uno al otro, es decir, no hay corriente.

Volvamos a ocuparnos de los conductores y valoremos, aunque sea de un modo aproximado, la conductibilidad eléctrica de un cuerpo que tenga  $n$  electrones libres por unidad de volumen. En este caso se entiende por electrones libres o de los de conducción aquellos electrones que se encuentran en las bandas energéticas no ocupadas por completo.

Suponemos que el movimiento de los electrones por la acción de la fuerza aceleradora  $eE$  se realiza durante cierto intervalo pequeño de tiempo  $\tau = l/v$ . Aquí  $v$  es la velocidad del electrón y  $l$  la longitud media del recorrido libre. El electrón efectúa su recorrido con la enorme velocidad caótica. La velocidad del movimiento ordenado de los electrones que crea la corriente eléctrica es muchos órdenes de magnitud menor que dicha velocidad caótica y por esto no figura en el denominador de  $\tau$ . El movimiento con la aceleración  $eE/m$  durante el tiempo  $\tau$  hace que el electrón alcance la velocidad  $(eE/m) \times \tau (l/v)$ . Esta es la velocidad que, debe tener el movimiento ordenado de los electrones que crea la corriente  $u \approx eEl/(mv)$ .

La densidad del flujo electrónico no es otra cosa que la cantidad de electricidad que pasa por la unidad de superficie en la unidad de tiempo, es decir,  $j = neu$ . Sustituyendo aquí  $u$  por el valor que hemos obtenido, tenemos:

$$j = \frac{ne^2l}{mv} E.$$

Recordando (pág. 322) la ley de Ohm en forma diferencial,  $j = \sigma E$ , obtenemos para la conductibilidad eléctrica la expresión:

$$\sigma \approx \frac{ne^2l}{mv}.$$

Esta expresión debe considerarse solamente como valoración aproximada de la conductibilidad eléctrica. Las simplificaciones que hemos hecho para obtener esta valoración son tan grandes, que en el mejor de los casos esta fórmula únicamente puede estar de acuerdo con la experiencia en cuanto se refiere al orden de magnitud. Pero a nosotros nos interesan precisamente las apreciaciones cualitativas. Sólo esta magnitud y la longitud del recorrido libre pueden variar de una sustancia a otra.

*Ejemplo.* Si la longitud del recorrido libre del electrón en un metal es  $l \sim 10 \text{ \AA} = 10^{-7} \text{ cm}$ , y  $v$  (véase el ejemplo de la pág. 762) es del orden de  $10^8 \text{ cm/s}$ , el tiempo del recorrido libre será  $\tau = 10^{-15} \text{ s}$ .

Supongamos que la caída de tensión en un trozo del conductor metálico de  $l \text{ cm}$  de longitud y  $1 \text{ cm}^2$  de sección es igual a  $0,003 \text{ V} = 10^{-5} \text{ u. C.G.S.}$ . En este caso  $E = 10^{-5} \text{ u. C.G.S.}$  y la velocidad del movimiento ordenado del electrón será  $u \sim \frac{eEt}{mv} \sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$ . La densidad de la corriente  $j = neu \sim 10^{23} \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 5 \times 10^{-3} \sim 30 \cdot 10^{10} \text{ u. C.G.S.} = 100 \text{ A/cm}^2$ . Esto da un valor de la conductibilidad bastante razonable:

$$\sigma \sim 25 \cdot 10^{15} \text{ u. C.G.S.} \sim 25 \cdot 10^{25} \text{ u. C.G.S.} \approx 28 \cdot 10^4 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Si el cristal fuera una red cristalina perfecta y la temperatura se aproximara al cero absoluto, no veríamos limitación del recorrido libre y la sustancia carecería de resistencia eléctrica. El recorrido del electrón está limitado por las oscilaciones térmicas de los átomos y por la existencia de defectos de tipos distintos en el cristal. Estos dos factores alteran la periodicidad ideal del campo en que se mueve el electrón y son causa de la dispersión de los electrones. De aquí se deduce que la conductibilidad de un cuerpo deberá mejorar a medida que desciende la temperatura y tender a cierto límite dependiente del grado de perfección de la red cristalina.

La disminución de la resistencia al descender la temperatura se observa en la práctica para los metales. Esto se considera demostración de que la teoría es correcta para dichos cuerpos. Es más, la disminución de la resistencia eléctrica al descender la temperatura se considera como indicio importante de que el cuerpo es metal. La deformación plástica del metal, la alteración de la red del mismo por bombardeo nuclear y, en general, cualesquiera fenómenos que aumenten los defectos del cristal, disminuyen el recorrido libre y de este modo acarrear un aumento de la resistencia eléctrica.

En la parte I (pág. 235) se estudiaron los fenómenos de conductibilidad térmica de los gases. Se demostró entonces que la conductibilidad térmica del gas es proporcional al recorrido libre y viene expresada por la fórmula  $\kappa \sim \rho v l c_p$ . ¿No podría aplicarse esta fórmula al cálculo de la conductibilidad térmica de los metales? En efecto, los electrones son mucho más ligeros que los átomos y podemos



suponer que la transición del calor se efectúa por medio de los electrones, los cuales transmiten la energía de un átomo a otro. Como no conocemos la longitud del recorrido libre, el cálculo del coeficiente de conductibilidad térmica es imposible. Pero si prestamos atención, vemos que la relación de los coeficientes de conductibilidad eléctrica y térmica no contiene parámetros desconocidos y que sólo depende de constantes universales y de la temperatura:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \text{const} \cdot T$$

(fórmula de Wiedemann y Franz). La comparación de esta fórmula con la experiencia da buenos resultados. Como ilustración damos a continuación los valores de la magnitud  $\kappa/\sigma T$  a 0°C para algunos metales.

Metal	Ag	Au	Cu	Mo	Pb	Pt	Sn	Zn
$\frac{\kappa}{\sigma T} \cdot 10^8 \frac{\text{W} \cdot \Omega}{\text{°K}^2}$	2,31	2,35	2,23	2,61	2,47	2,51	2,52	2,31

El valor teórico de esta magnitud es igual a  $2,45 \cdot 10^{-8}$ .

### § 271. Superconductividad

El grado de imperfección del cristal es siempre considerable y por esto la resistencia residual se alcanza generalmente a temperaturas de varios grados Kelvin y en adelante permanece invariable. No obstante, existe cerca de una decena de metales que se comportan de un modo completamente peculiar. A temperaturas perfectamente determinadas, próximas al cero absoluto, estos metales pierden totalmente su resistencia eléctrica. Si por inducción electromagnética se excita en un anillo de metal superconductor de este tipo una corriente eléctrica, esta corriente circulará por dicho anillo durante un día. Por lo tanto la resistencia no disminuye, sino que se anula y, además de golpe.

De los metales puros, el niobio es el que posee la temperatura  $T_c$ , a que aparecen las propiedades superconductoras, más elevada (cerca de 9°K). La temperatura  $T_c$  más baja le corresponde al hafnio y es de cerca de 0,3°K.

Podría parecer que la superconductividad es una propiedad que tienen todos los metales; basta disminuir todavía más la temperatura y descubriremos las propiedades superconductoras. Pero esto, por



lo visto, no es así. En muchas sustancias sometidas a investigación a temperaturas de hasta  $0,03^{\circ}\text{K}$  no se han podido descubrir propiedades superconductoras. El criterio de que las propiedades superconductoras no son universales se ve apoyado por la circunstancia de que todos los metales superconductores ocupan un puesto determinado en la tabla de Mendeléiev, su parte media.

Además de los metales puros antes dichos, son también sustancias superconductoras muchas aleaciones de aquéllos entre sí y con metales no superconductores. Así mismo han resultado ser superconductores ciertos compuestos químicos como, por ejemplo, el sulfuro cúprico ( $\text{CuS}$ ), a pesar de que ni el azufre ni el cobre son superconductores. El nitruro de niobio ( $\text{NbN}$ ) pone de manifiesto propiedades superconductoras a una temperatura superior a  $30^{\circ}\text{K}$ .

La desaparición de la resistencia eléctrica a la temperatura  $T_c$  no es la única peculiaridad de los superconductores. Otro indicio del superconductor es su comportamiento característico en el campo magnético, que se reduce, aproximadamente, a que dicho campo penetra en el conductor únicamente hasta una profundidad del orden de  $1000 \text{ \AA}$ . Si se prescinde de películas extraordinariamente delgadas, cuyo comportamiento es algo particular, puede decirse resumiendo, que, dentro del superconductor, el campo magnético es nulo.

Sin embargo, esto sólo es así hasta que el campo exterior aplicado no supera cierto valor crítico  $H_c$ . Si la densidad del campo es mayor que este valor crítico, el estado superconductor desaparece: el campo magnético penetra dentro del cuerpo y se restablece la resistencia eléctrica.

La magnitud  $H_c$  no es constante, sino que depende de la temperatura. A una temperatura igual a  $T_c$  basta un campo exterior insignificante para suprimir el estado superconductor. Resumiendo, a  $T = T_c$ , la intensidad crítica  $H_c = 0$ . Al disminuir la temperatura,  $H_c$  aumenta monótonamente y alcanza su valor máximo a la temperatura de cero absoluto. Por ejemplo, para el mercurio (cuya temperatura  $T_c = 4,2^{\circ}\text{K}$ ) el valor máximo de la intensidad crítica del campo magnético es igual a  $412 \text{ Oe}$ .

La resistencia eléctrica es consecuencia de la dispersión de los electrones por las ondas térmicas de los átomos de la red cristalina. Estas ondas térmicas, como sabemos, debido a la existencia de la energía del punto cero, existen también a la temperatura de cero absoluto. Por esta razón, al parecer, la resistencia eléctrica no debería desaparecer por muy bajas que fueran las temperaturas. ¿Cómo es posible que se conserve la dispersión térmica de los electrones a la vez que cesa la resistencia a la corriente eléctrica?

La respuesta a esta pregunta sólo pudo darse en 1937. Valiéndose de los métodos de la mecánica cuántica se demostró, que los electrones de energía comprendida en una capa delgada contigua a la

superficie de Fermi son capaces de «aparearse» en virtud de la interacción con las oscilaciones térmicas de la red cristalina. Resultó que, a bajas temperaturas, se hace conveniente, desde el punto de vista energético, un estado de cosas tal, que se «unan» dos electrones con espines iguales y de sentido contrario. Ponemos entre comillas las palabras «aparearse» y «unan» porque las funciones de ondas de estos electrones se extienden, como demuestran los cálculos, a una gran distancia, del orden de  $10^{-4}$  cm (dimensión del grano cristalino en un metal policristalino). Por consiguiente, las parejas formadas no podemos figurárnoslas como «moléculas» sui géneris; el enlace se efectúa a gran distancia por medio de las ondas térmicas.

De la teoría se deduce que todos los pares de electrones son idénticos, en el sentido de que poseen el mismo impulso total.

La «materia» formada por estos pares de electrones posee propiedades de superconductor. El apareado de los electrones no excluye la dispersión térmica de los mismos: la superconductividad aparece debido a que la dispersión de los electrones que constituyen el par deja de influir en la intensidad de la corriente. La dispersión térmica sólo puede romper tal o cual pareja o, al contrario, formar un nuevo par de electrones individuales. Pero la magnitud de la corriente se determina por el impulso total de los electrones, que permanece constante. Por lo tanto, en este esquema la dispersión térmica sólo puede ocasionar fluctuaciones de la corriente eléctrica, pero no su interrupción.

Junto a los electrones «apareados», en el superconductor existe el gas electrónico ordinario, es decir, un gas de electrones individuales. De este modo, en el superconductor existe algo así como dos fluidos, uno ordinario y otro superconductor (véase la pág. 700). Si la temperatura del superconductor comienza a elevarse a partir de cero grados, el movimiento térmico romperá un número cada vez mayor de pares de electrones y la parte de gas electrónico ordinario aumentará. Finalmente, llega la temperatura crítica, a la que desaparecen los últimos electrones apareados.

Todos los fenómenos de superconductividad a que nos referimos antes, se explican cualitativamente por esta nueva teoría.

Durante los últimos años se han empezado a aplicar en la técnica los fenómenos de superconducción. Las investigaciones teóricas de los físicos soviéticos han demostrado que los campos críticos de los llamados superconductores de segundo orden pueden alcanzar valores de 300 000 Gs. La creación de electroimanes con campos de este tipo, que no requieren gastos de energía, es un acontecimiento para muchas ramas de la técnica (un electroimán ordinario que tuviera este campo necesitaría una potencia eléctrica de cerca de 20 millones de W, cifra que expresa el consumo de energía eléctrica de una población de 20 mil habitantes). Materiales adecuados para hacer el deva-

nado son el  $Nb_3Sn$  y las aleaciones Nb — Zr y Nb — Ti. Los modelos industriales de imanes superconductores, que funcionan en «baños» de helio, dan campos de más de 100 000 Gs, de extraordinaria uniformidad ( $10^{-4}$  por  $cm^3$ ), factor muy importante para muchas de las aplicaciones de los imanes.

### § 272. *Semiconductores*

PROPIEDADES. A los semiconductores pertenece una clase muy numerosa de sustancias (elementos y diversos compuestos químicos) cuya conductibilidad llena el amplísimo intervalo que existe entre los conductores y los aisladores. Si la tensión de 1 V crea un cubo metálico de  $1\text{ cm}^3$  de dimensión una corriente de centenares de miles amperios, en los aisladores, en las mismas condiciones, las corrientes serán del orden de  $10^{-10}$  A. El intervalo es realmente enorme y puede ser llenado por los diversos semiconductores.

La conductibilidad de estas sustancias, intermedias por sus propiedades, tiene características peculiares que permiten «reconocer» a los semiconductores.

Es necesario señalar, ante todo, que la dependencia de su conductibilidad eléctrica con respecto a la temperatura es inversa a la de los metales. A diferencia de los metales, la conductibilidad de los semiconductores puede decrecer rápidamente al disminuir la temperatura. A bajas temperaturas, el semiconductor puede convertirse en aislador. En la mayoría de los semiconductores, la resistencia es mucho más sensible a las variaciones de la temperatura que en los metales. Las resistencias térmicas semiconductoras (termisores) permiten hacer medidores compactos de la temperatura de alta sensibilidad.

La segunda peculiaridad importante de los semiconductores es, que, en una serie de casos, estos cuerpos pueden poseer conductibilidad tanto positiva ( $p$ ) como negativa ( $n$ ). A estos términos se les da el siguiente sentido: si la corriente es transportada por cargas positivas (negativas), la conductibilidad se llama positiva (negativa). Los metales, por ejemplo, poseen conductibilidad negativa, ya que en ellos la corriente es transportada por los electrones. En los semiconductores existen ambos tipos de conductibilidad. Este efecto pareció extraño en su tiempo, puesto que el paso de la corriente por el semiconductor no se debe (como en los electrólitos) al transporte de iones, y el problema acerca de la naturaleza de los portadores positivos de la corriente quedó sin resolver durante algunos años.

El signo del portador de la corriente se puede poner de manifiesto por una serie de procedimientos. Nos detendremos en la demostración más convincente, basada en el estudio de las fuerzas que actúan

sobre las partículas portadoras de la corriente, por parte de un campo magnético (*efecto Hall*). Si a lo largo de una plaquita, situada transversalmente a las líneas de fuerza magnéticas (fig. 300), pasa una corriente eléctrica, sobre una partícula cargada  $e$ , que se mueva con la velocidad  $u$ , actuará la fuerza  $F$ , cuya dirección será perpendicular al campo y a la corriente. En otras palabras (véase la pág. 267), en esta dirección aparecerá un campo eléctrico de intensidad  $E = uB$ . Entre las caras de la plaquita situadas perpendicularmente al campo eléctrico aparecido se creará una diferencia de potencial  $U = uBd$ . El signo de esta diferencia de potencial vendrá determinado por el signo del portador de la carga.

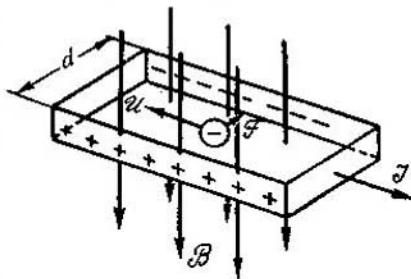


FIG. 300.

*Ejemplo.* Sea una plaquita semiconductor de  $1 \times 2 \times 0,5 \text{ cm}^2$  situada en un campo magnético  $B = 1000 \text{ Gs}$ . Supongamos que la conductividad  $\sigma$  de la plaquita es igual a  $3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (para el óxido de zinc). Si entre los extremos de la plaquita (a  $2 \text{ cm}$  de distancia) se aplica una diferencia de potencia al de  $1 \text{ V}$ , pasará por ella una corriente eléctrica cuya densidad será

$$j = \sigma E = 3 \cdot \frac{1}{2} = 1,5 \text{ A/cm}^2.$$

La experiencia demuestra que entre las superficies laterales de la plaquita aparece una diferencia de potencial  $U = 0,12 \text{ mV}$ . El signo del efecto Hall (véase la fig. 300) indica que los portadores de la carga son electrones. Calculemos la velocidad de su movimiento ordenado

$$u = \frac{U}{Bd} = \frac{0,12 \cdot 10^{-3} \text{ V}}{0,1 \frac{\text{V} \cdot \text{s}}{\text{m}^2} \cdot 10^{-2} \text{ m}} = 0,12 \text{ m/s} = 12 \text{ cm/s}.$$

Es interesante señalar que esta velocidad es más de 1000 veces mayor que la del movimiento ordenado de los electrones de conducción en el metal (véase el ejemplo de la pág. 766). El número de electrones de conducción por unidad de volumen del semiconductor es

$$n = \frac{j}{eu} = \frac{1,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^2}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 12 \text{ cm/s}} = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}.$$

La pequeñez del valor de  $\sigma$  se explica por el hecho de que este valor de  $n$  es aproximadamente  $10^6$  veces menor que el que tiene  $n$  para el metal.

Finalmente, otra importantísima peculiaridad de los semiconductores es su extremada sensibilidad para con las impurezas, que no sólo influyen enérgicamente en la magnitud de la conductibilidad (la impureza del orden de un uno por ciento puede hacer que

varie un millón de veces la conductibilidad), sino que también pueden hacer que la conductibilidad  $n$  se torne  $p$  y viceversa.

Entre los semiconductores más interesantes y que ya tienen gran importancia práctica figuran el germanio, silicio, selenio, las aleaciones del antimonio con el indio, el cadmio, zinc, los óxidos de cobre y los óxidos de titanio.

**EXPLICACIÓN DE LAS PROPIEDADES.** La mayoría de las particularidades de los semiconductores se explican sin dificultad en el esquema de los niveles energéticos que se estudió anteriormente. Los aisladores tienen ocupada la banda energética. La siguiente banda libre está separada de la llena por un gran intervalo energético. Figurémonos que el sistema de niveles de la sustancia es tal, que los intervalos entre estas bandas disminuyen y la energía del movimiento térmico es suficiente para hacer que los electrones pasen de la banda ocupada a la libre. Esta sustancia será un semiconductor natural.

A una temperatura dada, el número de electrones que se encuentran en la banda superior se determinará por las condiciones del equilibrio móvil establecido entre las zonas. Los electrones pasan continuamente de la banda inferior al estado excitado y viceversa; el estado de equilibrio será aquel en que (como en el caso del vapor saturado) el número de electrones que «suben» sea igual al de los que «bajan».

Cuando la temperatura aumenta (otra vez como en el caso del vapor saturado) el equilibrio se desplaza hacia el lado del nivel superior, porque aumenta la concentración instantánea de electrones en la banda superior. La concentración de electrones libres crece bruscamente al disminuir los intervalos entre las bandas. La probabilidad de que sea salvada una barrera energética de anchura  $\Delta\mathcal{E}$  viene dada, como siempre, por un factor exponencial. Para valorar aproximadamente la concentración de electrones que hay en la banda superior a la temperatura  $T$ , puede aplicarse la fórmula  $n \approx 10^{19} \cdot e^{-\Delta\mathcal{E}/(2kT)}$ .

Si la anchura de la separación  $\Delta\mathcal{E}$  se hace considerablemente mayor que  $kT$ , el cuerpo debe considerarse ya como aislador. Para esto es suficiente que  $\mathcal{E}$  sea 100—200 veces mayor que  $kT$ . A la temperatura ambiente  $kT \approx 1/40$  eV. Cuando  $\Delta\mathcal{E}$  se haga menor que 1 eV, es decir, aproximadamente 40 veces mayor que  $kT$ , el número de electrones que haya en la banda superior será ya suficiente para crear corrientes mensurables. Si  $\Delta\mathcal{E}$  es del orden de décimas de eV, el semiconductor posee una conductibilidad bastante considerable.

Si recordamos la fórmula de la conductibilidad eléctrica,  $\sigma = ne^2l/(mv)$ , vemos que cuando varía la temperatura de los semiconductores cambian dos factores de los cuales depende  $\sigma$ . En primer lugar aumenta el número de electrones libres  $n$ , pero, lo mismo que antes, al elevarse la temperatura disminuye el recorrido libre  $l$ .

No obstante, la experiencia demuestra que el primer efecto supera al segundo.

Hasta ahora hemos razonado acerca de las cualidades conductoras de la banda superior y no hemos prestado atención a la zona inferior, que también debe haber adquirido propiedades conductoras, puesto que en ella quedaron vacantes los puestos dejados por los electrones que pasaron a la banda superior. Esta conductibilidad puede tener un carácter muy especial.

El hecho de que se origine conductibilidad en la banda superior parcialmente ocupada, puede interpretarse como un desplazamiento de la distribución de los electrones, en el espacio de impulsos, en la dirección del campo (hacia la derecha en la fig. 301, a). Pero ésta

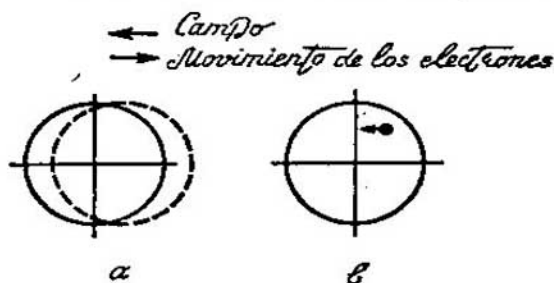


FIG. 301.

no es la única posibilidad de que se ponga de manifiesto el movimiento ordenado de los electrones. Figurémonos que los contornos generales de la distribución de los electrones no varían (fig. 301, b). Pero ya de uno, ya de otro punto próximo a la superficie de Fermi son arrancados electrones y en el espacio de impulsos se forma un «hueco». A este hueco, por la acción del campo, pasa inmediatamente el electrón vecino, de izquierda a derecha (en la misma dirección que en el esquema considerado antes). El hueco se desplaza de derecha a izquierda. Ahora pasa a él otro punto, representativo del electrón en el espacio de los impulsos, y de este modo el hueco se mueve en sentido contrario al que siguen los electrones. Como los huecos se forman continuamente, durante todo el tiempo pasará una corriente positiva de «huecos».

Así, pues, en un semiconductor natural, la corriente eléctrica puede considerarse como resultado del movimiento, no sólo de los electrones de la zona superior, sino también de los «huecos» en la banda ocupada. No obstante, el papel fundamental en estos casos lo desempeña el movimiento de los electrones en la zona de conducción.

La conductibilidad natural de los conductores que acabamos de explicar se observa con mucha menos frecuencia que otro fenó-



meno: el de las propiedades semiconductoras debidas a pequeñas impurezas constituidas por átomos extraños. El papel de los átomos extraños o de otros defectos de la red, consiste en la adición que ellos aportan al cuadro de los niveles energéticos. Los defectos crean con frecuencia su nivel, que es una banda energética estrecha situada entre las zonas ocupada y libre.

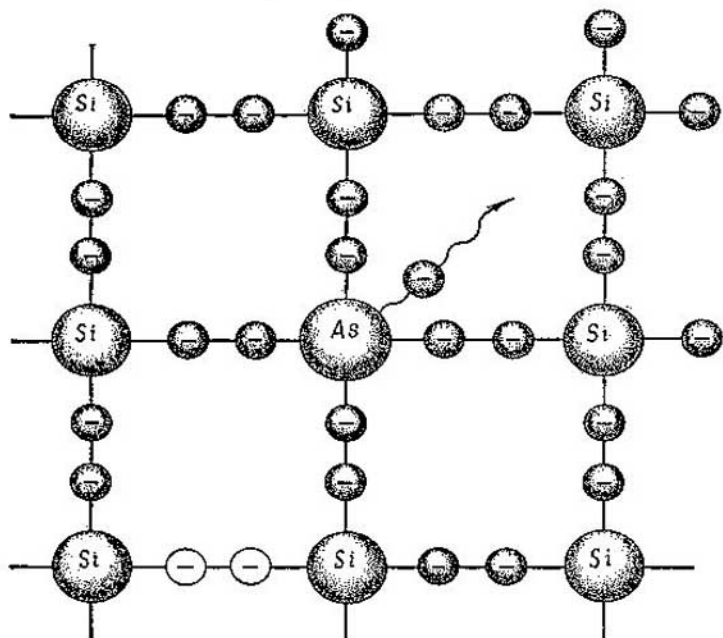


FIG. 302.

Supongamos que los átomos extraños traen consigo electrones «superfluos» que llenan la banda estrecha que aparece entre las zonas. Cuando la temperatura aumenta, los electrones del nivel de las impurezas pasan a la zona de conducción en número cada vez mayor: la conductibilidad crece. Este semiconductor dará conductibilidad  $n$ . Puede ocurrir (si la concentración de impurezas es pequeña) que se cedan todos los electrones superfluos. En este caso, si se sigue aumentando la temperatura, la conductibilidad no crecerá ya; el cuerpo se comportará a partir de este instante como un metal. Este comportamiento se pone de manifiesto cuando en la red de silicio o germanio tetravalente se introducen átomos pentavalentes de arsénico o de fósforo. La fig. 302 representa de un modo simplificado la red cristalina del silicio. Si un átomo de silicio se sustituye



por un átomo de arsénico, resulta un electrón «superfluo». Este será el electrón de conducción.

Tiene importancia el hecho de que las impurezas puedan ocasionar conductibilidad  $p$ . Esto ocurre cuando el átomo de la impureza posee propiedades aceptoras, es decir, es capaz de captar electrones. Al nivel intermedio, de la impureza, pasan los electrones de la banda ocupada y en ella se produce la conducción por huecos. Esta conducción se puede observar en el silicio con impurezas de aluminio trivalente. Si en una serie de puntos de la red se sustituye el silicio por aluminio, en el cristal aparecen «vacantes» de electrones. Una vez que se aplica el campo, el átomo de aluminio puede quitarle un electrón al átomo de silicio vecino: el electrón pasará por la acción del campo eléctrico, y el «hueco» se moverá en dirección contraria.

Conviene recordar que estas «ingenuas» imágenes de la traslación de los electrones tienen carácter convencional en grado sumo, ya que el movimiento de los electrones en el sólido obedece las leyes de la mecánica cuántica.

La introducción de una u otras impurezas permite controlar la conductibilidad eléctrica de los materiales dentro de límites muy amplios. Se puede cambiar la conductibilidad de tipo  $p$  por la de tipo  $n$ . Se puede variar considerablemente el carácter que tiene la dependencia de la conductibilidad con respecto a la temperatura.

### § 273. Emisión de electrones

TRABAJO DE SALIDA DEL ELECTRÓN. Los electrones que se encuentran en la zona de conducción se comportan como un gas electrónico particular. Las «paredes» del recipiente en que se halla este gas son la superficie del sólido. Para salir fuera de los límites de esta superficie, el electrón tiene que salvar una barrera de potencial cuya altura designaremos por  $\mathcal{E}$ . Como sabemos, a la temperatura de cero absoluto, los electrones poseen una energía límite  $W$ . En el modelo del gas electrónico,  $W$  corresponde a la superficie de Fermi. Esta es la energía de los electrones que, a cero grados, se hallan en el nivel más alto. Por lo tanto, para que el electrón pueda salvar la barrera de potencial no hay que comunicarle la energía  $\mathcal{E}$ , sino que bastará transmitirle la energía adicional,

$$A = \mathcal{E} - W.$$

La magnitud  $A$  recibe el nombre de *trabajo de salida* o *de extracción*, y  $A/e = \varphi$  puede llamarse *potencial de salida* o trabajo de salida expresado en voltios (fig. 303).

La salida del electrón del metal la dificultan las fuerzas de atracción que actúan por parte de los iones positivos y las fuerzas de

atracción entre el electrón y su imagen eléctrica. Esta última fuerza es igual a  $e^2/(4x^2)$ , si el electrón se encuentra a la distancia  $x$  de la superficie. Esta fuerza es capaz de retener el electrón a una distancia considerable de la superficie, formando de este modo una capa o nube de electrones cerca de la superficie del cuerpo.

Si el metal se encuentra en un campo eléctrico, el trabajo de salida disminuye en la magnitud  $e\sqrt{eE}$ , donde  $e$  es la carga del electrón y  $E$ , la intensidad del campo. Para que el potencial de salida disminuya en 1V es necesario que la intensidad del campo exterior sea de  $0,2 \cdot 10^7$  V/cm. (Vemos que, en los aparatos electrónicos ordinarios, la influencia del campo exterior sobre el trabajo de salida será insignificante).

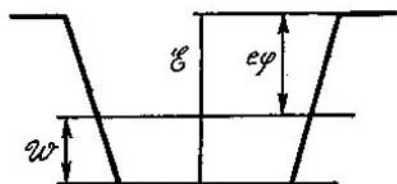


FIG. 303.

El trabajo de salida depende claramente de las propiedades de la superficie. Sobre la superficie del cátodo pueden depositarse átomos o iones electropositivos (metales, oxígeno). En este caso se pueden formar capas con las cargas positivas vueltas hacia fuera. En estas condiciones el trabajo de salida puede reducirse mucho, como se ve en el ejemplo siguiente.

El material ordinario de los filamentos de caldeo de los tubos electrónicos es el volframio, cuyo trabajo de salida  $A=4,9$  eV. Si la superficie del volframio se recubre con una capa de óxido de un metal alcalinotérreo (Ca, Ba, Sr), el trabajo de salida disminuye hasta 1,5—2 eV. Esto permite obtener, a temperaturas más bajas del filamento de caldeo, una emisión considerablemente mayor.

**EMISIÓN TERMOIÓNICA.** La salida de electrones de un metal al calentarlo, se llama emisión termoiónica. Como sabemos, este fenómeno sirve de base para el funcionamiento de las lámparas de incandescencia. Cuando la temperatura se eleva, los electrones se excitan y algunos de ellos pueden recibir una velocidad, en dirección perpendicular a la superficie del cuerpo, suficiente para salvar la barrera de potencial  $\mathcal{E}$ .

El gas electrónico obedece la estadística de Fermi — Dirac, según la cual el número de electrones con energía  $\mathcal{E}$  es proporcional a la expresión  $\frac{1}{e^{(\mathcal{E}-W)/kT}+1}$ . Pero a nosotros nos interesa una energía  $\mathcal{E}$  que es mucho mayor que la energía  $W$  del nivel cero. Por esto, el factor que hemos escrito puede sustituirse con bastante aproximación por  $e^{-(W-\mathcal{E})/kT} = e^{-e\phi/kT}$ . Este es el número de electrones cuya energía es igual a la altura del pozo de potencial. Puede demostrarse rigurosamente que la intensidad de la corriente de emisión electrónica es proporcional a esta emisión. De esta fórmula se deduce

evidentemente la extraordinaria rapidez con que crece la corriente termoiónica al elevarse la temperatura.

Para medir la corriente termoiónica se utiliza el esquema que reproduce la fig. 304. Aumentando la tensión se llega bastante pronto hasta la corriente de saturación. Esta corriente es precisamente la que se tuvo en cuenta más arriba. En cuanto se refiere a la parte inicial de la curva corriente termoeléctrica —tensión, ésta se debe a la nube electrónica de que hablamos antes. La tensión que absorbe los electrones, recoge las partículas del gas electrónico. El cátodo repone inmediatamente el número de electrones de la nube hasta el valor de equilibrio. Este valor de equilibrio se determina, en ausencia de tensión exterior, por la capacidad emisiva y por el contracampo de la nube. A medida que aumenta la tensión, la nube electrónica se va disipando y la emisión aumenta hasta que la tensión no agota por completo a la nube electrónica. Entonces se establece la corriente de saturación.

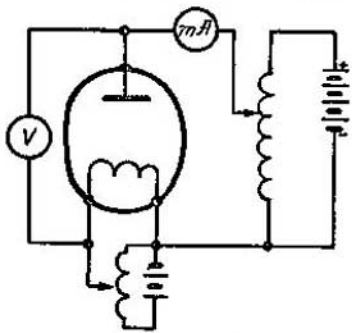


FIG. 304.

El estudio riguroso conduce a la siguiente dependencia de la densidad de la corriente termoiónica con respecto a la temperatura:

$$j = AT^2 e^{-e\varphi/kT}$$

(fórmula de Richardson).

Para el volframio  $A=75 \text{ A}/(\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{K}^2)$ , y  $e\varphi=4,5 \text{ eV}$ . Comparemos las densidades de la corriente de emisión termoiónica del volframio a las temperaturas de  $500^\circ\text{K}$  y  $2000^\circ\text{K}$ . A  $500^\circ\text{K}$

$$j = 75 \cdot 25 \cdot 10^4 \cdot e^{-\frac{4,5 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}}{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 500}} \sim 10^{-20} \text{ A}/\text{cm}^2,$$

es decir, para obtener corrientes mensurables se necesitarían cátodos de dimensiones inverosímiles, mayores que el área de toda la tierra firme de nuestro planeta.

A  $2000^\circ\text{K}$

$$j = 75 \cdot 4 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{5,21 \cdot 10^4}{2000}} \sim 1,6 \text{ mA}/\text{cm}^2.$$

Esta corriente se puede medir ya fácilmente, pero el área de la superficie emisora resultaría aún demasiado grande para muchas aplicaciones.

Si el volframio se recubre de cesio, el cuadro cambia: en este caso  $A=3,2 \text{ A}/(\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{K}^2)$ , pero  $e\varphi=1,36 \text{ eV}$ , y a la temperatura  $T=2000^\circ\text{K}$

$$j = 3,2 \cdot 4 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{1,57 \cdot 10^4}{2000}} \approx 4,8 \cdot 10^3 \text{ A}/\text{cm}^2.$$

Está claro que esta densidad de corriente destruiría el cátodo, por esto, los valores necesarios en la práctica, de  $j \leq 1 \text{ A}/\text{cm}^2$ , se pueden obtener ahora a una temperatura más baja ( $\sim 1300^\circ\text{K}$ ).

**EMISIÓN SECUNDARIA.** Se da este nombre a la emisión de electrones por la superficie de un metal provocada por la acción de otros electrones. Los electrones secundarios pueden salir en la dirección de los primarios. Esto demuestra que los electrones primarios interactúan con los electrones ligados, de lo contrario se infringiría la ley de conservación del impulso. La emisión secundaria comienza cuando la energía de los electrones primarios es del orden de 10 eV. La mayoría de los electrones secundarios tiene una energía de varios electrón-voltios, y su distribución por energía casi no depende de la energía de los electrones primarios.

Los electrones primarios provocan los secundarios y, además, se dispersan elásticamente. Un hecho muy importante y que se aprovecha mucho en la práctica (tubo de Kubetski) es, que un electrón primario puede crear varios secundarios.

### § 274. Efecto fotoeléctrico

**EFECTO FOTOELÉCTRICO EXTERNO.** Para el estudio de este fenómeno, la sustancia a analizar se utiliza como cátodo de un tubo de vacío. La luz se dirige sobre el cátodo y arranca de él electrones. Los electrones que llegan al ánodo crean una corriente fotoeléctrica, cuya magnitud se estudia en dependencia de las circunstancias externas.

Para una sustancia es característica, claro está, la corriente total que se obtiene del cátodo. Por esta razón, en este caso también se trabaja generalmente con el régimen de corriente de saturación. Si a la célula fotoeléctrica no se le aplica tensión, por el aparato pasará una corriente débil creada por la parte de los electrones que salen del cátodo en dirección al ánodo. Una tensión aceleradora débil tampoco recogerá a todos los electrones, pero cuando aquella alcance cierto valor, todos los electrones llegarán al ánodo, es decir, se establecerá la corriente de saturación.

La experiencia demuestra que la intensidad de la corriente fotoeléctrica es rigurosamente proporcional a la intensidad de la luz incidente. Esto es correcto para toda luz que produzca efecto fotoeléctrico, cualquiera que sea su frecuencia.

Es más, se afirma que el número de electrones liberados es igual exactamente al número de fotones. Un fotón puede arrancar un solo electrón. Por lo tanto, es inadmisibles el proceso en que un fotón, perdiendo energía poco a poco, arrancaría de la sustancia varios electrones. Este importante postulado es algo difícil de demostrar al estudiar el efecto fotoeléctrico externo, ya que éste puede ir acompañado del efecto fotoeléctrico interno (véase más adelante) y parte de los electrones puede no salir fuera de los límites de la sustancia.

Durante la interacción del fotón con el electrón deben cumplirse las leyes de conservación de la energía y el impulso. La ley de conservación de la energía (ecuación de Einstein) tiene la forma

$$h\nu = \frac{mv^2}{2} + e\varphi,$$

donde  $\varphi$  es el potencial de salida del electrón del metal (que es el mismo que en las experiencias de emisión termoiónica). La necesidad de que se cumpla la ley de conservación del impulso nos lleva a la conclusión de que en el proceso de interacción del fotón con el electrón debe participar la red cristalina del metal (de lo contrario los electrones sólo podrían moverse en la misma dirección que los fotones).

Todo fotón puede ocasionar el efecto fotoeléctrico, siempre que su energía sea igual por lo menos al trabajo de salida. De aquí se deduce que cada material tiene su umbral del efecto fotoeléctrico. La frecuencia umbral  $\nu_0 = (e/h)\varphi$ , y la longitud de onda umbral  $\lambda_0$ , en milimicras (umbral «rojo» del efecto fotoeléctrico), es igual a  $hc/(e\varphi) = 1236 \varphi$ , si  $\varphi$  se expresa en voltios. Si la sustancia se expone a una luz cuya longitud de onda sea mayor, el efecto fotoeléctrico no se produce. El umbral «rojo» del efecto fotoeléctrico para el litio será  $\lambda_0 = 560 \text{ nm}$  ( $5600 \text{ \AA}$ ), es decir, corresponde a la parte amarilla del espectro visible; para el Cu,  $\lambda_0 = 300 \text{ nm}$  ( $3000 \text{ \AA}$ ), que se encuentra en la ultravioleta, y para el Al,  $\lambda_0 = 410 \text{ nm}$  ( $4100 \text{ \AA}$ ), en la violeta.

Si la energía del fotón es mayor que el trabajo de salida, su exceso incrementa la energía cinética del electrón. Por lo tanto, la radiación dura es capaz de crear fotoelectrones muy rápidos.

Para medir con exactitud el umbral de frecuencia y el trabajo de salida se utiliza el método del potencial retardador. Para esto se le aplica a la célula fotoeléctrica una tensión retardadora débil (con el polo positivo al fotocátodo) y se va aumentando hasta que se interrumpe la corriente. Este instante llega cuando  $eV_r = mv^2/2$ . De este modo puede construirse la curva experimental de  $V_r$  en función de la frecuencia de la luz,

$$V_r = \frac{h\nu}{e} - \varphi.$$

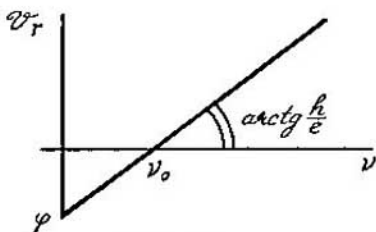


FIG. 305.

Deberá obtenerse una línea recta cuya inclinación angular permite calcular la constante universal  $h/e$ . Las dos características de la sustancia —el umbral de frecuencia  $\nu_0$  y el potencial de salida  $\varphi$ — se obtienen como segmentos que esta recta corta en los ejes (fig. 305).

*Ejemplo.* Si sobre una lámina de cobre ( $\phi=4,1$  V) inciden rayos X blandos,  $\lambda=100$  Å, la tensión retardadora interrumpirá la corriente fotoeléctrica cuando sea

$$eV_r = h\nu - e\phi = 6.6 \cdot 10^{-27} \cdot \frac{3 \cdot 10^{16}}{10^{-6}} \cdot \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-12}} - 4,1 \text{ eV} = 120 \text{ eV}.$$

Por consiguiente, el potencial retardador será igual a 120 V.

Otra característica importante del material del fotocátodo es la dependencia espectral del fotón. Aquí no existe ninguna regularidad simple. La curva comienza en la frecuencia umbral y, en muchos casos, crece bastante monótonamente; puede decirse que con la energía de los fotones se eleva su factor de utilización. Pero en otros casos las curvas espectrales tienen máximos claramente expresados que se encuentran en una región espectral bastante estrecha.

Las células fotoeléctricas que utilizan el efecto fotoeléctrico externo están muy difundidas. Se emplean en los fotorelés, en televisión y en el cine sonoro. De fotocátodos sirven la plata, el cesio y el potasio; también se usan mucho los cátodos de cesio sobre antimonio.

En diversos fotorelés suele no tener importancia la proporcionalidad de la corriente fotoeléctrica con respecto a la intensidad de la luz; lo importante es la sensibilidad de la célula fotoeléctrica. En estos casos, en vez de células de vacío, pueden utilizarse células llenas de gas. La sensibilidad aumenta entonces decenas de veces. EFECTO FOTOELÉCTRICO INTERNO. Si la acción del fotón se reduce a trasladar un electrón desde la zona ocupada hasta el nivel de las impurezas o hasta nivel de conducción, se dice que el efecto fotoeléctrico es interno. Como resultado de este fenómeno pueden originarse en el cuerpo, por la acción de la luz, electrones de conducción y huecos. Deberán formarse a pares. Hablando estrictamente, un par de cargas deberá corresponder a un fotón. El fenómeno se complica extraordinariamente porque dentro del cuerpo se desarrollan procesos secundarios, a consecuencia de la recombinación de los electrones y los huecos.

Como está claro por lo que acabamos de decir, el efecto fotoeléctrico interno es un fenómeno característico especialmente de los semiconductores, pero también se observa en los aisladores.

Los semiconductores que poseen este efecto se incluyen en los circuitos de corriente en calidad de fotorresistencias. Estos cuerpos tienen una conductibilidad muy pequeña (de oscuridad) en la oscuridad. Cuando se exponen a la luz, la conductibilidad aumenta. Para las transiciones internas del electrón suelen ser suficientes las energías de décimas de electrón-voltio. Por esta razón el umbral del efecto fotoeléctrico interno puede encontrarse en la región infrarroja remota.



Las fotorresistencias se utilizan mucho para señalización y automatización en todos aquellos sitios en que hay que transformar en acción o registrar las variaciones más pequeñas de la intensidad de la luz.

### § 275. Capa de barrera

La frontera entre un metal y un semiconductor, lo mismo que la de dos semiconductores, puede en una serie de casos poseer acción rectificadora. Como la transición de un cuerpo a otro, que estén en íntimo contacto (soldados o fundidos), tiene cierto espesor finito, aunque sea muy pequeño, suele hablarse de *capa de barrera*. Esta capa puede crearse en el límite entre el cobre y el óxido cuproso, entre el selenio y el seleniuro de cadmio. Las investigaciones han demostrado que la capa de barrera entre dos semiconductores aparece si uno de ellos pertenece al tipo *p* y el otro al tipo *n*. Estas capas de barrera se llaman uniones *p-n*.

La fig. 306 representa la rectificación que dan las capas de barrera. En ella se reproduce la curva típica de la intensidad de la corriente en función de la tensión. La rama derecha de la curva se llama de corriente directa, la izquierda, de corriente inversa. La corriente directa crece rápidamente con la tensión, la inversa casi no varía, permanece durante todo el tiempo débil en extremo.

¿Qué dirección de la corriente es la directa? Las investigaciones han demostrado que, en la unión *p-n*, la corriente directa va del semiconductor por defecto al semiconductor por exceso, atravesando la barrera. Esto significa que los huecos tienden hacia los electrones y, al contrario, que los electrones se mueven hacia la parte en que es mayor la concentración de huecos. A la corriente inversa le corresponde una tensión en la cual los huecos y los electrones se apartan de la frontera.

En la frontera entre un metal y un semiconductor el problema se plantea de la forma siguiente. Si con el metal linda un semiconductor por defecto (cobre — óxido cuproso), la dirección de la corriente directa es la que va del óxido cuproso al cobre. Esto parece natural: en el semiconductor no hay electrones libres, en el metal los hay con exceso; los electrones pasan del metal al semiconductor.

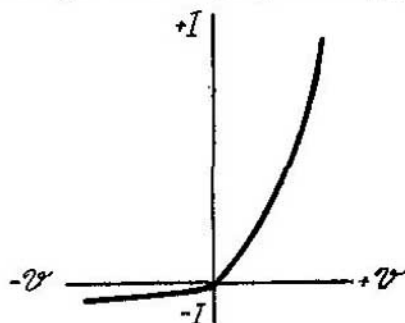


FIG. 306.



Las propiedades de las capas de barrera han encontrado un amplio campo de aplicación en la industria de los rectificadores. Ya hace mucho tiempo que se construyen rectificadores cuprox (de cobre — óxido de cobre) y rectificadores de selenio. Últimamente se están utilizando mucho rectificadores muy pequeños de germanio o silicio (diodos de cristal). Introduciendo impurezas en el germanio o en el silicio se pueden convertir en conductores del tipo  $p$  o del tipo  $n$ . Un diodo de cristal es un cristalito pequeño de germanio (silicio), una de cuyas partes contiene impurezas de tipo aceptor y la otra, impurezas de tipo donador.

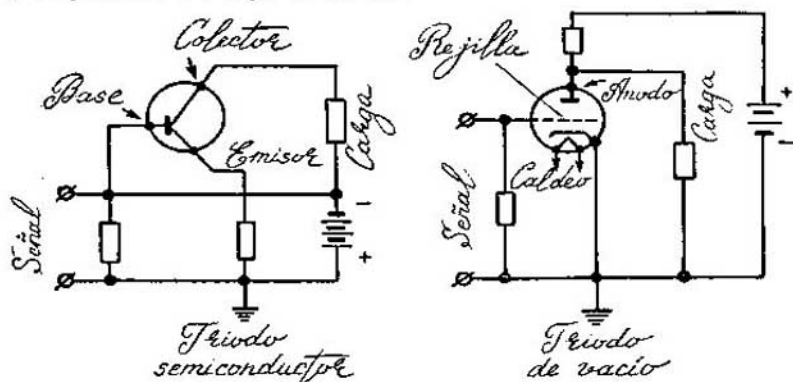


FIG. 307.

También son interesantes los triodos a cristal (transistores), que son un sistema semiconductor del tipo  $p-n-p$  o  $n-p-n$ . Si a las tres partes de este minúsculo triodo (las dimensiones de las «válvulas» de cristal son del orden de un centímetro) se sueldan tres alambres conductores, este sistema puede incluirse en un circuito con los mismos fines que una válvula de tres electrodos. A los dos terminales extremos se aplica una tensión —uno de los terminales hace de ánodo y el otro, de cátodo—. La tercera derivación desempeña el papel de rejilla. En este sistema de semiconductores hay dos capas de barrera conectadas la una al encuentro de la otra. Pero esto hace las veces de válvula de tres electrodos. El paralelismo entre el funcionamiento de un transistor y el de un triodo ordinario se ve claramente en la fig. 307.

Otra aplicación importante de las capas de barrera es la fabricación de células fotoeléctricas (fotovoltaicas), que funcionan sin fuente de tensión. Si sobre la superficie de un semiconductor se deposita una capa delgada de metal, se crea una barrera. La capa de metal puede ser tan delgada, que la luz pase libremente a través de ella. Por la acción de la luz que pasa a través del metal, en el semiconduc-

tor se produce el efecto fotoeléctrico interno. Como existe la capa de barrera, los electrones liberados se ven obligados a comenzar un movimiento dirigido. Cerrando el circuito obtenemos corriente eléctrica.

Basándose en este principio pueden fabricarse células fotoeléctricas de óxido de cobre y de selenio. En la URSS se utilizan células fotoeléctricas de sulfuro de talio, de fabricación propia, que dan una corriente de corto circuito del orden de 10 000 microamperios por lumen. Estas células fotoeléctricas poseen un rendimiento de transformación de la energía luminosa en eléctrica del orden de un 1%. Aquí también constituye un viraje importante la introducción de capas de barrera *p-n* de silicio y germanio. Estas capas permiten hacer células fotoeléctricas cuyo rendimiento es del orden de un 10%. El descubrimiento de esta nueva posibilidad hace que el aprovechamiento técnico de la energía solar sea una tarea realizable.

### § 276. Diferencia de potencial de contacto

Si dos cuerpos metálicos o semiconductores se ponen en contacto, entre ellos aparece una diferencia de potencial, que se llama de contacto. Para medir esta diferencia de potencial hay que crear un contacto íntimo entre los dos cuerpos a lo largo de una superficie cualquiera (soldándolos, esmirilándolos, eliminando las inclusiones extrañas, las capas de óxido, etc.), y formar con dichos cuerpos un circuito abierto en un punto. Cada uno de los cuerpos tendrá un potencial determinado, igual en todos sus puntos. Por esto, la diferencia de potencial de contacto puede medirse determinando el campo que hay en el intervalo. Por su orden de magnitud, la diferencia de potencial de contacto entre dos cuerpos es igual a unas décimas de voltio.

La necesidad de que exista la diferencia de potencial de contacto es completamente evidente; siempre que el trabajo de salida de los electrones sea distinto en los cuerpos en contacto, tendrá que producirse la diferencia de potencial. Recordaremos que el trabajo de salida  $A$  es la diferencia que existe, a la temperatura de cero absoluto, entre la energía del electrón en el nivel más alto dentro del metal  $W$  y la del electrón salido del metal con energía cinética nula.

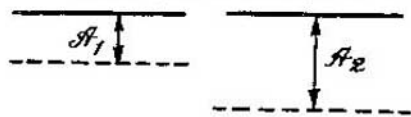


FIG 308.

La distribución de los electrones por energías en los dos cuerpos puestos en contacto puede representarse por un esquema (fig. 308). El nivel superior es igual para todos los cuerpos. Los electrones del cuerpo en que el trabajo de salida sea menor se encontrarán en un

nivel de energía más alto. De este modo se crean las condiciones para que los electrones del primer cuerpo pasen al segundo. Esta transición va acompañada de la creación de una carga positiva en el primer cuerpo y de otra negativa en el segundo. En el punto de contacto aparece un campo eléctrico que impedirá el paso de los electrones. Por fin, se establecerá el equilibrio; éste existirá a una diferencia de potencial rigurosamente determinada, característica del par de metales dado.

El cuadro que acabamos de esbozar dependerá de la temperatura en grado insignificante. Cuando la temperatura se eleva, la distribución de los electrones por energías no tiene ya un límite tan claro. Aparecen electrones en niveles más elevados, pero las condiciones de transición de los electrones siguen siendo las mismas en lo fundamental, debido a que, como ya indicamos antes, la energía de los electrones depende poco de la temperatura.

De la descripción que hemos hecho del fenómeno se deduce evidentemente que todos los cuerpos sólidos pueden distribuirse en una serie determinada de tal forma, que cada miembro de la serie se cargue positivamente con respecto al siguiente. Esta serie fue formada por Volta, descubridor de la diferencia de potencial de contacto. De la explicación que hemos dado del fenómeno resulta evidente que la serie de Volta debe ser la serie ascendente de los trabajos de salida: los electrones pasan de los cuerpos de menor trabajo de salida a los cuerpos cuyo trabajo de salida es mayor.

Como la diferencia de potencial de contacto  $\varphi_{12}$  de dos cuerpos se expresa en forma de diferencia entre sus trabajos de salida

$$\varphi_{12} = \frac{1}{e} (A_1 - A_2),$$

es evidente que la diferencia de potencial de dos cuerpos puede representarse en forma de las diferenciales de potencial de dichos cuerpos con respecto a un tercer cuerpo cualquiera:

$$\varphi_{12} = \frac{1}{e} (A_1 - A_2), \quad \varphi_{13} = \frac{1}{e} (A_1 - A_3);$$

$$\varphi_{23} = \frac{1}{e} (A_1 - A_3) - \varphi_{21} - \varphi_{31}.$$

También es evidente que en un circuito cerrado, formado por un número cualquiera de cuerpos, la diferencia de potencial de contacto total será igual a cero:  $\varphi_{12} + \varphi_{23} + \varphi_{31} = 0$ . Por este circuito no pasará corriente eléctrica.

Serie de tensiones  
(potencial normal en la solución de electrolito, en voltios)

Li	Ca	Na	Al	Zn	Fe	Ni	Pb
-3,01	-2,84	-2,71	-1,66	-0,76	-0,44	-0,23	-0,12
		Cu	Hg	Ag	Pt		
		+0,34	+0,70	+0,80	+1,2		

### § 276a. Electroluminiscencia de los semiconductores

Los electrones y los huecos pueden combinarse con emisión de un fotón. Podemos imaginarnos cuatro variantes de procesos de este tipo: paso de un electrón de la banda de conducción a un hueco de la banda de valencia o a un hueco del nivel colector (aceptor), y paso de un electrón del nivel donador a un hueco de la banda de valencia o a un hueco del nivel colector.

Para que un semiconductor sea emisor de luz es necesario que su estructura favorezca la recombinación rápida de los electrones y los huecos y permita inyectar electrones en estado excitado. Estos estados se obtendrán si se consigue inyectar electrones en un semiconductor en que haya más huecos, es decir, en un cristal *p*. El mismo efecto se consigue inyectando huecos en un semiconductor tipo *n*. Finalmente, también se puede recurrir a inyectar huecos y electrones en un aislador.

Si al hacer pasar la corriente por un semiconductor logramos realizar uno de estos procesos, se produce la transformación directa de la energía de la corriente en luz, es decir, la electroluminiscencia.

Los más convenientes para la realización práctica de la electroluminiscencia resultaron ser los diodos *p-n* fabricados con semiconductores binarios del tipo del fosforo o el arseniuro de galio. La fig. 308a representa el esquema de los niveles energéticos del diodo. Entre las regiones *p* y *n* del diodo se establece, como acabamos de explicar, una diferencia de potencial de contacto que equilibra la difusión de los electrones (circulitos negros) en la región *p* y la de los huecos (circulitos blancos) en la región *n* (fig. 308a, *a*).

Cuando se aplica el campo (fig. 308a, *b*) la barrera decrece, los electrones comienzan su movimiento hacia la derecha en nuestra figura, y los huecos, hacia la izquierda. En la capa fronteriza se crean condiciones favorables para los cuatro tipos de recombinación. La energía de los fotones que se generan es igual, aproximadamente, al espacio entre las bandas.

Está claro que el proceso de recombinación no va acompañado necesariamente de la radiación. La energía correspondiente puede transformarse también en calor. Si se consiguiera realizar el caso

ideal, el rendimiento de radiación sería mayor que la energía eléctrica suministrada y el aparato funcionaría como refrigerador, sacando calor del cristal y del medio circundante.

Toda la radiación se propaga en el plano de la capa fronteriza. Los dos extremos del diodo perpendiculares a la frontera se pueden

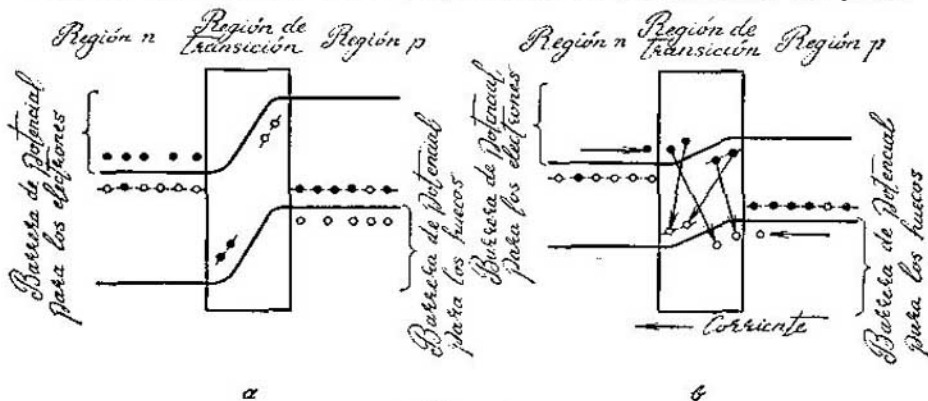


FIG. 308a.

de tal modo, que se crea una cavidad resonante. Cuando las corrientes son grandes, la radiación se convierte en inducida con todas las consecuencias que de esto se deducen con respecto a la agudeza de la directividad de la polarización y la coherencia.

En la actualidad se ha conseguido ya crear un gran número de láseres semiconductores. Todos ellos son semiconductores binarios que combinan los elementos de las columnas II—VI y III—V de la tabla de Mendeléiev. De acuerdo con las anchuras de los intervalos, que oscilan dentro de los límites de varios electrón-voltios, se han creado láseres semiconductores que abarcan una gama de longitudes de onda que va desde el ultravioleta hasta la luz infrarroja lejana.

### § 277. Distribución de las cargas en un cuerpo calentado irregularmente

Consideremos una barra a lo largo de la cual descienda la temperatura. Las diferentes partes de esta barra se encontrarán en condiciones distintas y esto influirá en el comportamiento de las cargas eléctricas libres. Allí donde la temperatura sea mayor, las cargas poseerán más energía; además, el número de cargas libres puede aumentar si existe la posibilidad de que los electrones pasen de la zona ocupada a la zona de conducción. Estas dos causas hacen que comience la difusión de las cargas libres, que continuará hasta que

se cree el contracampo que equilibra la tendencia a la distribución uniforme. A lo largo de la barra se produce una caída de potencial; en un extremo de ella se origina una carga negativa y en el otro, una positiva. La caída del potencial eléctrico con la temperatura será característica para cada cuerpo. La rapidez de la caída del potencial puede definirse por la derivada del potencial con respecto a la temperatura  $a = d\psi/dT$ .

Si en los extremos de la barra se mantiene invariable la diferencia de temperatura, esto significa que a través de ella se transmite continuamente calor. El calor es transmitido por las cargas libres, pero en un conductor abierto no puede existir corriente. El transporte continuo de energía, sin que haya transporte de carga, es posible en virtud de la distinta velocidad con que se mueven las cargas que van del extremo caliente al frío, siendo el mismo el número de las que pasan en ambos sentidos por una sección en la unidad de tiempo. Si los portadores de la corriente son los electrones, su concentración excesiva tiene lugar en el extremo frío de la barra. Si los portadores de la corriente son partículas positivas o huecos, en el extremo frío se reunirá la carga positiva. El signo de la diferencia de potencial que aparece dependerá, por lo tanto, del signo que tengan los portadores de la corriente.

Si se trata de un semiconductor en el cual la corriente es transportada tanto por huecos como por electrones, ¿se producirá este efecto? La difusión bilateral puede, efectivamente, anular la diferencia de potencial del cuerpo calentado irregularmente. No obstante, las diferencias de potencial originadas por los portadores de carga de ambos signos pueden no compensarse. Esto puede ocurrir debido a la diferencia de movilidad de los electrones y de los huecos, así como a la diferencia de sus concentraciones.

La observación de la diferencia de potencial en un conductor calentado irregularmente ofrece ciertas dificultades. El orden de magnitud de la caída de potencial que se produce es de  $10^{-4}$  V por grado. Está claro que el efecto no se puede observar si se prepara un conductor cerrado con la esperanza de poder medir la corriente eléctrica. En efecto, este conductor cerrado puede dividirse mentalmente en dos mitades: en la primera se producirá la caída de potencial, y en la segunda, su elevación. En un conductor homogéneo estas magnitudes serán rigurosamente iguales y, por lo tanto, será imposible descubrir la f.e.m. resultante.

### § 278. Fuerza termoelectromotriz

En un conductor anular formado por dos (o más) cuerpos distintos puede observarse corriente eléctrica, siempre que los puntos de unión (juntas soldadas) se hallen a temperaturas diferentes. Este es

el conocido fenómeno de la termoelectricidad, que tiene un gran campo de aplicación en la práctica.

Las causas de que se produzca la corriente termoeléctrica pueden ser dos. En primer lugar, es evidente que la caída de potencial a lo largo de ambos conductores, debida a la diferencia de temperatura, puede ser distinta en estos dos cuerpos (que llamaremos 1 y 2) si sus constantes  $a = d\varphi/dT$  son diferentes.

En efecto, sólo casualmente puede ocurrir que las diferencias de potencial

$$\int_{T_1}^{T_2} a_1 dT \quad \text{y} \quad \int_{T_2}^{T_1} a_{11} dT$$

sean iguales. Esto sería ya suficiente para que en el conductor anular se produjera una f.e.m. igual a la diferencia entre estas dos tensiones.

La segunda causa de la corriente termoeléctrica consiste en la completamente probable dependencia de la diferencia de potencial de contacto con respecto a la temperatura. Como resultado de que las dos juntas se encuentren en distintas condiciones de temperatura, sus diferencias de potencial de contacto podrán resultar ser diferentes. Una vez más, esta sola condición bastaría para que se produjese una diferencia de potencial resultante en el circuito cerrado y, por consiguiente, para que se produjera corriente.

Teniendo en cuenta estos fenómenos podemos escribir la expresión de la fuerza termoelectromotriz en forma de suma de la caída de tensión en el primer conductor, del salto de potencial del primer cuerpo al segundo, de la caída de potencial en el segundo cuerpo y del salto de potencial del segundo cuerpo al punto de partida del recorrido del contorno:

$$\mathcal{E} = \int_{T_1}^{T_2} a_1 dT + [\varphi_{11}(T_2) - \varphi_1(T_2)] + \int_{T_2}^{T_1} a_{11} dT + [\varphi_1(T_1) - \varphi_{11}(T_1)].$$

Para simplificar la expresión obtenida escribiremos la diferencia  $\varphi_{11}(T_2) - \varphi_{11}(T_1)$  de la forma

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{d\varphi_{11}}{dT} dT$$

y del mismo modo transformaremos la segunda diferencia análoga. En este caso la fórmula de la f.e.m. toma la forma

$$\mathcal{E} = \int_{T_1}^{T_2} \left( a_1 - \frac{d\varphi_{11}}{dT} \right) dT - \int_{T_2}^{T_1} \left( a_{11} - \frac{d\varphi_{11}}{dT} \right) dT.$$



De este modo hemos conseguido expresar  $\mathcal{E}$  en forma de diferencia de dos magnitudes, cada una de las cuales es característica de un cuerpo dado. Con bastante frecuencia el término «fuerza termoelectromotriz» se utiliza no para designar estas integrales, sino la magnitud de la f.e.m. referida a un grado:

$$\alpha = a - \frac{dq_{\text{cont}}}{dT}.$$

Esta magnitud es la característica fundamental de las propiedades termoelectricas del cuerpo. No es una constante invariable, sino que puede depender de las condiciones termodinámicas, y, entre ellas, de la temperatura. Sin embargo, para muchos cuerpos esta dependencia no está expresada claramente.

Midiendo la fuerza termoelectromotriz puede determinarse no  $\alpha$ , sino la diferencia de estas magnitudes. Pero combinando diversos pares de conductores y semiconductores tenemos la posibilidad de determinar el valor de  $\alpha$  con respecto a un cuerpo tomado como «punto de referencia». De este modo pueden disponerse los cuerpos en serie según sus fuerzas termoelectromotrices. Por causas perfectamente comprensibles después de lo que hemos dicho, la serie según las fuerzas termoelectromotrices no coincide con la serie según las diferencias de potencial de contacto.

A continuación se dan las fuerzas termoelectromotrices de ciertos metales con respecto al platino. Si el metal dado está soldado al platino y una de las juntas soldadas está a 0°C y la otra a 100°C, en el contorno cerrado aparece la f. e. m. (en millivoltios):

Antimonio	+4,0
Hierro	+1,9
Cobre	+0,75
Níquel	-1,5
Constantán	-3,4

El signo positivo indica que en la junta de soldadura que se halla a 0°C la corriente va del metal dado al platino.

Tomando de la tabla los valores de las constantes  $\alpha$  podemos calcular inmediatamente la fuerza termoelectromotriz que se produce a una diferencia de temperatura dada:  $\mathcal{E} = (\alpha_1 - \alpha_2) \times (T_1 - T_2)$ . Esta será la forma que tendrá la fórmula en el caso de un elemento termoelectrico (termopar) constituido por dos metales o dos semiconductores que tengan portadores de corriente de igual signo. En este caso las diferencias de potencial que aparecen en los dos brazos del circuito están dirigidas la una en contra de la otra y la f.e.m. resultante es la diferencia de las acciones de los dos conductores que forman el circuito. Pero las cosas cambian si formamos el circuito con dos semiconductores de los cuales uno posee conductibilidad por

huecos y el otro, por electrones. En el conductor por huecos se dirigen hacia la junta soldada fría los huecos, mientras que los electrones van hacia la junta caliente. En el conductor por electrones, éstos van hacia la junta fría. Ambos efectos se refuerzan entre sí y la fórmula tiene la forma

$$\mathcal{E} = (\alpha_1 + \alpha_2)(T_1 - T_2).$$

Esta circunstancia tiene mucha importancia práctica.

### § 279. Desprendimiento de calor en los circuitos eléctricos

En un conductor por el que pasa corriente se desprende calor de Joule. Además, el desplazamiento de las cargas a lo largo del cuerpo va acompañado de dos fenómenos térmicos.

El primero de estos fenómenos, llamado efecto Peltier, consiste en lo siguiente. Si por la junta de soldadura de dos cuerpos pasa una corriente eléctrica, en aquélla se desprende o absorbe una cantidad de calor que es proporcional a la intensidad de la corriente que pasa:

$$Q = \Pi I,$$

donde  $\Pi$  es un coeficiente de proporcionalidad. Una peculiaridad notable de este efecto es, que el signo de la cantidad de calor cambia

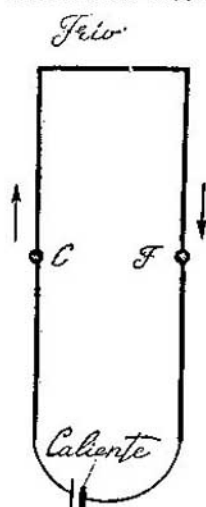


FIG. 309.

cuando varía la dirección de la corriente eléctrica: en dependencia de dicha dirección, la misma junta desprenderá o absorberá calor. El experimento de Lenz demostró esto hace más de cien años. Emil Lenz colocó una gota de agua en un hueco practicado en la junta de una barra de antimonio con otra de bismuto. Haciendo pasar la corriente en una dirección, podía verse cómo la gota se helaba. Cambiando la dirección de la corriente, esta misma gota se fundía.

El segundo fenómeno se produce en todo conductor homogéneo si se calienta irregularmente. Supongamos, que la corriente pasa a lo largo de una barra que tiene uno de sus extremos a una temperatura y el otro, a otra. Entonces en este conductor se producirá un desprendimiento de calor adicional que será proporcional a la primera potencia de la intensidad de la corriente (y no al cuadrado, como en el efecto de Joule). Está claro que para notar este fenómeno hay que reducir al mínimo el calor de Joule.

Este efecto (predicho, basándose en razonamientos termodinámicos, por el físico inglés William Thomson), puede demostrarse.

El circuito de corriente lo constituyen dos barras situadas paralelamente entre sí (fig. 309). Los extremos de estas barras, formando parejas, se mantienen a temperaturas distintas. La simetría de esta disposición debería conducir, al parecer, a que en dos puntos simétricos de ambas barras fuera igual la temperatura. Pero en una de las barras va la corriente del extremo caliente al frío, y en la otra, al contrario. El efecto de Thomson hace que los puntos correspondientes de las barras no se encuentren a igual temperatura. Estará más caliente el punto situado en la barra en que la corriente va del extremo caliente al frío.

La cantidad de calor que se desprende en 1 s, de un trozo de longitud  $dx$ , puede escribirse de la forma

$$dQ = \tau I \frac{\partial T}{\partial x} dx;$$

siendo  $\tau$  un coeficiente de proporcionalidad. La cantidad de calor será tanto mayor cuanto mayor sea el gradiente de temperatura. En un circuito termoeléctrico existen simultáneamente tres efectos: la aparición de la fuerza termoelectromotriz, el efecto Peltier y el de Thomson. Puede decirse que estos tres efectos están relacionados entre sí por los principios de la termodinámica. Para las corrientes débiles esto no requiere demostración. Como los efectos termoeléctricos son proporcionales a la primera potencia de la corriente, y el calor de Joule, a la segunda, está claro que el último puede desprejarse.

*Ejemplo.* Los extremos de una barra de sodio ( $\tau = -8,5 \cdot 10^{-6} \text{ V}^2/\text{K}$ ,  $\rho = 5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ) de 10 cm de longitud y de  $5 \text{ mm}^2$  de sección transversal se mantienen respectivamente a las temperaturas de  $300^\circ\text{K}$  y de  $310^\circ\text{K}$ .

Cuando por la barra se hace pasar una corriente de  $I = 0,5 \text{ mA}$  del extremo caliente al frío de dicho conductor, debido al efecto Thomson, se desprende en la unidad de tiempo el calor

$$Q_T = \tau I \frac{\partial T}{\partial x} = -8,5 \cdot 10^{-6} \cdot (-5 \cdot 10^{-4}) \cdot 1 \cdot 10 = 4,24 \cdot 10^8 \text{ J/s.}$$

La corriente se ha tomado con signo menos porque tiene la dirección contraria a la del gradiente de temperatura. En virtud del efecto de Joule, del conductor se desprende en la unidad de tiempo el calor

$$Q_D = I^2 R = (5 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 5 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{10}{5 \cdot 10^{-6}} = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ J/s,}$$

es decir, aproximadamente, 200 veces menor que el calor de Thomson.

Del estudio termodinámico resulta que entre los coeficientes  $\alpha$ ,  $\Pi$  y  $\tau$  existe relación, a saber:  $\tau = \frac{\partial \Pi}{\partial T} - \alpha$  y  $\alpha = \frac{\Pi}{T}$ . Sustituyendo la segunda relación en la primera, se obtiene también que  $\tau = T \frac{\partial \alpha}{\partial T}$ . Valiéndose de estas igualdades se determina el valor absoluto de  $\alpha$ .

Los efectos Peltier y Thomson tienen el mismo fundamento físico que la aparición de la fuerza termoelectromotriz. Esta última se debe en fin de cuentas a que el flujo calorífico transporta las cargas eléctricas. En nuestro caso tenemos unos efectos en los cuales el flujo de cargas eléctricas transporta calor.

### § 280. Aplicación del efecto termoeléctrico

En la actualidad existen serias perspectivas de utilización de los termopares como generadores de energía eléctrica. Los termopares metálicos tienen un rendimiento del orden del 0,5%, pero el rendimiento de un par semiconductor constituido por una rama de conducción por huecos y otra de conducción por electrones, ya hoy puede alcanzar hasta un 7—8%.

El bajo rendimiento se explica por ser inevitables las pérdidas en calor de Joule. Si  $R_0$  es la resistencia de la parte interna del circuito y  $R$  es la resistencia externa, la potencia que se desprende en la resistencia exterior (potencia útil) será igual a  $\frac{\mathcal{E}^2 R}{(R+R_0)^2}$  para cualquier circuito eléctrico;  $\mathcal{E}$  es aquí la f.e.m. Sustituyendo  $\mathcal{E}$  por su valor, obtenemos para la potencia del termopar la expresión

$$\alpha^2 (T_1 - T_2)^2 \frac{R}{(R+R_0)^2}.$$

La fuerza electromotriz de un termopar es una magnitud del orden de décimas de voltio. Si se desea obtener, por ejemplo, una tensión de 120 V, los termopares se conectan en serie (batería). Si se necesitan corrientes intensas, los termopares se conectan en paralelo.

La segunda aplicación interesante del efecto termoeléctrico, que también se ha hecho posible gracias al desarrollo de la técnica de los semiconductores, es su utilización como refrigerador.

El empleo del efecto termoeléctrico para medir temperaturas es bien conocido y no vamos a detenernos en él.

Un campo muy importante, y conocido desde hace mucho tiempo, de aplicación del efecto termoeléctrico es su utilización para descubrir grados insignificantes de calentamiento. Esta posibilidad se ha incrementado en la actualidad en virtud de que los semiconductores dan fuerzas electromotrices mayores. Con este fin se utilizan pares termocelétricos conectados en serie que reciben el nombre de pilas termoeléctricas. Las juntas pares de estas pilas se enfrían, y las impares, se someten al calentamiento. Las pilas termoeléctricas miden potencias de hasta magnitudes tan pequeñas como varios ergios por segundo. Pero existen posibilidades de que este límite descienda hasta décimas de ergio por segundo. Esto se consigue por medio de los termopares de vacío, en los que las pérdidas de calor se reducen al mínimo.

APÉNDICE

APÉNDICE

Tabla de fórmulas de electrodinámica

	Sistema CGS	SI
Intensidad del campo eléctrico	$E = \frac{F}{q}$ $\frac{\text{din}}{\sqrt{\text{din/cm}}}$	$E = \frac{F}{q}$ $\frac{\text{N}}{\text{V/m} \cdot \text{C}}$
Densidad superficial de carga eléctrica	$\sigma = \frac{dq}{dS}$ $\frac{\sqrt{\text{din/cm}}}{\text{cm}^2}$	$\sigma = \frac{dq}{dS}$ $\frac{\text{C}}{\text{C/m}^2 \cdot \text{m}^2}$
Desplazamiento eléctrico		$D = \sigma = \epsilon \epsilon_0 E$ $\text{C/m}^2 \text{ C/m}^2 \text{ C/(V} \cdot \text{m)} \text{ V/m}$
Inducción eléctrica	$D = 4\pi \frac{\sigma}{\sqrt{\text{din/cm}}} = \epsilon \times \frac{\sigma}{\sqrt{\text{din/cm}}} \times E$	
Flujo eléctrico	$N = \int \frac{D}{\sqrt{\text{din/cm}}} \cos \alpha dS$ $\frac{\text{N}}{\sqrt{\text{din/cm}} \cdot \text{cm}^2}$	$\Phi = \int_C D \cos \alpha dS$ $\frac{\text{C}}{\text{C/m}^2} \text{ m}^2$
Teorema de Gauss — Ostrogradski	$\oint_C D \cos \alpha dS = \sum_{\text{dentro de la superficie}} 4\pi q_i$	$\oint_C D \cos \alpha dS = \sum_{\text{dentro de la superficie}} q_i$ $\frac{\text{C}}{\text{C/m}^2} \text{ m}^2$

	Sistema CGS	SI
Potencial eléctrico	$\varphi = \frac{\text{erg}}{\sqrt{\text{din}} \cdot \frac{q}{\sqrt{\text{din} \cdot \text{cm}}}}$	$\varphi = \frac{\text{J}}{\text{V} \cdot \frac{q}{\text{C}}}$
Intensidad del campo eléctrico de una carga puntual	$E = \frac{\sqrt{\text{din}} \cdot \text{cm}}{\sqrt{\text{din}} \cdot \text{cm}} = \frac{q}{e \cdot r^2} \text{ cm}^2$	$E = \frac{\text{C}}{4\pi\epsilon \frac{q}{\epsilon_0} r^2} = \frac{\text{C}}{\text{V} \cdot \text{m}} \text{ m}^2$
Potencial del campo eléctrico de una carga puntual	$\varphi = \frac{\sqrt{\text{din}} \cdot \text{cm}}{\sqrt{\text{din}} \cdot \frac{q}{\epsilon \cdot r}} = \frac{q}{\text{cm}}$	$\varphi = \frac{\text{C}}{4\pi\epsilon \frac{q}{\epsilon_0} r} = \frac{\text{C}}{\text{V} \cdot \text{m}} \text{ m}$
Capacidad eléctrica	$C = \frac{\sqrt{\text{din}} \cdot \text{cm}}{\text{cm}} = \frac{q}{\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\sqrt{\text{din}}}}$	$C = \frac{\text{C}}{\text{F}} = \frac{q}{\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\text{V}}}$
Energía del campo eléctrico de un condensador	$W_{el} = \frac{\text{din} \cdot \text{cm}^2}{\text{erg}} = \frac{q^2}{2C} \text{ cm}$	$W_{el} = \frac{\text{C}^2}{\text{J}} = \frac{q^2}{2C} \text{ F}$
Densidad de la energía de un campo eléctrico	$w_{el} = \frac{\text{din} \cdot \text{cm}^2}{\text{erg} \cdot \text{cm}^3} = \frac{\epsilon E^2}{8\pi}$	$w_{el} = \frac{1}{2} \epsilon \frac{e_0}{\text{C}} \frac{E^2}{(\text{V} \cdot \text{m}) \text{ V}^2/\text{m}^2}$
Fuerza de interacción entre dos planos cargados	$F = \frac{\text{din}/\text{cm}^2}{\text{din}} = \frac{2\pi}{\epsilon} \frac{\sigma^2}{\text{cm}^2} S$	
Momento eléctrico dipolar	$p = \frac{\sqrt{\text{din}} \cdot \text{cm}^2}{\sqrt{\text{din}} \cdot \text{cm}} = \frac{q \cdot l}{\text{cm}}$	

	Sistema CGS	SI
Vector polarización	$P = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \frac{E}{\sqrt{\text{din}\cdot\text{cm}}}$	
Momento magnético de una corriente cerrada	$M = \frac{1}{c} \frac{I}{\text{cm}\cdot\text{s}} \frac{S}{\sqrt{\text{din}\cdot\text{cm}\cdot\text{s}}} \text{ cm}^2$	$M = I S n$ $\text{A}\cdot\text{m}^2 \quad \text{A m}^2$
Momento de rotación que actúa sobre una espira con corriente en un campo magnético	$N = \frac{M \cdot B}{\sqrt{\text{din}\cdot\text{cm}^2 \text{Gs}}}$	$N = \frac{M \cdot B}{\text{N}\cdot\text{m} \quad \text{A}\cdot\text{m}^2 \quad \text{V}\cdot\text{s}/\text{m}^2}$
Energía potencial del momento magnético en un campo magnético	$U = - \frac{B \cdot M}{\text{erg} \quad \text{Gs} \sqrt{\text{din}\cdot\text{cm}^2}}$	$U = - \frac{B \cdot M}{\text{J} \quad \text{V}\cdot\text{s}/\text{m}^2 \quad \text{A}\cdot\text{m}^2}$
Ley de Ampere	$dF = \frac{I}{c} \frac{[dl, B]}{\text{din} \quad \text{cm}\cdot\text{s} \quad \text{cm} \quad \text{Gs}}$	$dF = I [dl, B]$ $\text{H} \quad \text{A m} \quad \text{V}\cdot\text{s}/\text{m}^2$
Flujo magnético	$\Phi_{Mx} = \int_{\text{Gs}} B \cos \alpha \, dS \quad \text{cm}^2$	$\Phi = \int_{\text{V}\cdot\text{s}/\text{m}^2} B \cos \alpha \, dS \quad \text{m}^2$
Masa magnética	$m_{Mx} = \frac{1}{4\pi} \frac{\Phi}{\text{Mx}}$	$m = \frac{\Phi}{\text{V}\cdot\text{s} \quad \text{V}\cdot\text{s}}$



	Sistema CGS	SI
Intensidad del campo magnético creado por un elemento de corriente	$dH = \frac{I}{c} \frac{dl}{r^2} \left[ dt, \frac{r}{r} \right]$	$dH = \frac{I}{4\pi r^2} \left[ dt, \frac{r}{r} \right]$
Relación entre $B$ y $H$	$B = \mu H$	$B = \mu \mu_0 H$
Fuerza de interacción de dos masas magnéticas (ley de Coulomb)	$F = \frac{m_1 m_2}{\mu r^2}$	$F = \frac{m_1 m_2}{4\pi \mu \mu_0 r^2}$
Fuerza de interacción de dos corrientes paralelas	$dF = \frac{\mu I_1 I_2}{c^2} \frac{dl_1 dl_2}{r^2}$	$dF = \mu_0 \mu \frac{I_1 I_2}{4\pi r^2} \frac{dl_1 dl_2}{r^2}$
Ley de la intensidad magnética (ley de la corriente total)	$\oint H dl = \frac{4\pi}{c} \sum I$	$\oint H dl = \sum I$
Intensidad del campo magnético de un solenoide	$H = \frac{4\pi n}{c} I$	$H = \frac{n}{L} I$

APÉNDICE

Continuación

	Sistema CGS	SI
F. e. m. de inducción electromagnética	$\mathcal{E}^{\text{ind}} = - \frac{1}{c} \frac{d\Phi}{dt}$ cm/s s	$\mathcal{E}^{\text{ind}} = - \frac{V \cdot s}{dt}$ s
Susceptibilidad magnética	$\kappa' = \frac{\mu - 1}{4\pi}$	$\kappa = \mu - 1$
Vector magnetización	$\mathbf{J} = \kappa' \mathbf{H}$ V/din/cm	$\mathbf{J} = \mu_0 \kappa \mathbf{H}$ V·s/m <sup>2</sup> H/m A/m
Ecuaciones de Maxwell	$\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = - \frac{1}{c} \frac{d\Phi}{dt}$ V/din/cm cm $\oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = \frac{4\pi}{c} \left( I + \frac{dN}{dt} \right)$ cm/s V/din·cm/s	$\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = - \frac{d\Phi}{dt}$ V/m m s $\oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = I + \frac{dN}{dt}$ A/m m A s
Densidad de la corriente	$\mathbf{j} = \frac{I}{S}$ V/din/s·cm cm <sup>2</sup>	$\mathbf{j} = \frac{A}{S}$ A/m <sup>2</sup> m <sup>2</sup>
Ley de Ohm	$\mathbf{j} = \frac{U}{R}$ A V/din·cm/s s/cm $\mathbf{j} = \lambda \frac{E}{V}$ V/din/s·cm s <sup>-1</sup> V/din/cm	$\mathbf{j} = \frac{V}{R}$ A Ω $\mathbf{j} = \lambda \frac{E}{V/m}$ A/m <sup>2</sup> Ω <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> V/m

APÉNDICE

Continuación

	Sistema CGS	SI
Densidad de la energía de un campo magnético	$\omega = \frac{\text{din./cm}^2}{8\pi}$ $\text{erg/cm}^3 = \frac{\mu H^2}{8\pi}$	$\omega = \frac{\text{H/m A}^2 \cdot \text{m}^2}{2}$ $J/\text{m}^3 = \frac{\mu_0 \mu H^2}{2}$
Vector de Poynting	$\frac{\text{erg/cm}^2 \cdot \text{s}}{\text{cm} \cdot \text{s}} = \frac{c}{4\pi} \times$ $\times \left[ \begin{array}{cc} E & H \\ \text{V/din/cm} & \text{V/din/cm} \end{array} \right]$	$K = \frac{J}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} = \frac{E}{\text{V/m}} \frac{H}{\text{A/m}}$

## INDICE ALFABÉTICO DE MATERIAS

- Aceleración 23, 24  
   — de Coriolis 41  
 Aceleradores de partículas 493  
 Acritud 722  
 Actividad de una sustancia radiactiva 615  
   — óptica 434  
 Adsorción 727  
 Agentes tensoactivos 727  
 Ampere, ley de, 279  
 Análisis por difracción de rayos X 410, 415  
 Angulo de valencia 557  
 Aniquilación 637  
 Antena 340, 404  
 Antiferromagnéticos 752  
 Antipartículas 639  
 Armónicas 111  
 Asimetría de las partículas elementales 641  
 Autodifusión 234  
 Autoestabilización en fase 495  
 Autoinducción 324  
 Autooscilaciones 104  
 Avogadro, ley de, 167, 179  
 —, número de, 202, 211  
  
 Bariones 631  
 Betatrón 497  
 Blindaje magnético 308  
 Bohr, magnetón de, 279, 539  
 Boltzmann, constante de, 203  
 —, distribución de, 208  
  
 Caja de potencial 62, 522  
 Calor de transformación 698  
   — reducido 186  
 Cámara de burbujas 590  
 Cámara de ionización 591  
   — de niebla 589  
   — «streamer» 590  
 Campo autoconsistente 536  
   — de fuerzas 26  
   — de potencial 243  
   — rotacional 292  
 Cañón electrónico 477  
 Capacidad calorífica a presión constante 176  
   — a volumen constante 175  
 Característica del sonido 148  
 Carga ligada (de polarización) 269  
 Carnot, ciclo de, 193  
 Cavitación 157  
  
 Celda unidad de un cristal 409, 411  
 Celdilla de un cristal 650, 654  
 Centro de inercia 38, 65  
 Cero absoluto 159  
 Ciclos 174, 193  
 Ciclotrón 493  
 Clapeyron-Clausius, ecuación de, 705  
 Clausius-Mosotti, fórmula de, 732  
 Clausius, postulado de, 196  
 Coeficiente de absorción 126, 153  
   — — autoinducción 324  
   — — conductibilidad térmica 225  
   — — desimananación 309  
   — — difusión 224, 234  
   — — dilatación cúbica 165, 166  
   — — — lineal 678  
   — — inducción mutua 328  
   — — reflexión 135  
   — — refracción 133, 135  
   — — resistencia 97  
   — — traspaso de calor 231  
   — — viscosidad 227  
   — térmico de presión 165, 167  
 Coherencia 367  
 Color del cielo 398  
 Composición de oscilaciones 107, 113, 127  
 Compresibilidad 116, 166  
 Conducción mantenida de un gas 500  
 Conductibilidad 764, 770  
   — calorífica del helio 702  
   — térmica 223, 225, 234  
 Constante de los gases 167  
 Contadores de centelleo 593  
 Coordenadas normales 570  
 Coriolis, aceleración de, 41  
 Cristales con enlace homopolar 660  
   — — iónico 659  
   — de las proteínas 695  
   — líquidos 690  
   — moleculares 661  
   — ópticamente negativos 423  
   — — positivos 423  
   — racémicos 436  
 Cristalización 712  
 Cuadrípulo 265  
 Cuanto 163, 347  
 Cuerpo absolutamente rígido 77  
   — negro 462  
 Cuerpos amorfos 686  
 Curie, punto de, 742, 752  
   —, unidad, 615  
 Curva de potencial 60, 61, 92  
 Coulomb, ley de, 265

INDICE ALFABÉTICO DE MATERIAS

- Cherenkov, contadores de, 593  
 Chladni, figuras de, 143  
 Choque 66  
 — elástico 68  
 — inelástico 67, 71, 87
- De Broglie, hipótesis de, 541  
 Debye, unidad, 737  
 Decremento logarítmico 98, 99  
 Defecto de masa 450  
 Defectos de un cristal 679  
 Deformación elástica 116  
 Densidad de población inversa de los niveles 582  
 — electrónica 408, 413  
 Descarga automantenida 503  
 — en arco 503  
 — luminiscente 504  
 — por chispas 503  
 — silenciosa 503  
 Desintegración alfa 614, 616  
 — beta 610, 614  
 Deslizamiento 722  
 — eléctrico 239  
 — químico 578  
 Deterioro radiactivo 728  
 Diagrama de estado 695  
 Diamagnéticos 301, 744  
 Diámetro eficaz de la molécula 200  
 Diferencia de potencial de contacto 783  
 Difracción 386  
 — de los electrones 512  
 — de los rayos X 408  
 Difusión 223, 224, 228  
 — en los sólidos 718  
 Difusividad térmica 229, 234  
 Dilatación 677  
 Dilatómetros 678  
 Dipolo eléctrico 264, 265, 338  
 — magnético 291, 302, 339  
 Dirac, teoría del electrón, 637  
 Dislocación 681, 716, 723  
 Dispersión 348  
 — anómala 350  
 — de combinación 572  
 — molecular 398  
 Distribución de las moléculas por velocidades 212  
 — estadística 206  
 Doble refracción 425  
 Dominio 749, 753  
 Doppler, efecto, 135, 136, 384
- Ecuación de continuidad 134  
 — — estado 165  
 — — — de los gases reales 169  
 — — onda 119, 358  
 Efecto fotoeléctrico 456, 778, 780  
 — piezoeléctrico 147, 272  
 — — inverso 147.  
 — túnel 527  
 Ejes de rotación libres 88  
 Eléctricos de Seignette 271  
 Electroluminiscencia de los semiconductores 785  
 Electrones libres 756  
 Electrón-voltio 52, 474  
 Electrostricción 147, 272  
 Emisión de electrones 775  
 — estimulada 372, 469  
 — secundaria 778  
 — termoiónica 776  
 Emisividad 462  
 Emulsiones fotográficas gruesas 506  
 Energía 48, 51  
 — cinética 51  
 — — de rotación 77, 78  
 — — de activación 612  
 — — elasticidad 52, 53, 92  
 — — enlace 450  
 — — interacción de dos corrientes 328  
 — — — — las cargas 258  
 — — ionización 531, 545  
 — — del núcleo atómico 599  
 — — de los sistemas microscópicos 163  
 — — oscilación 97  
 — — un campo 257  
 — eléctrica 256, 257  
 — electromagnética 332  
 — interna 160, 204, 703  
 — — de un gas 204  
 — intrínseca de la carga 258  
 — libre 704  
 — magnética 325, 326  
 Energía mecánica total 58  
 — potencial de gravitación 55  
 Enlace homopolar 552, 554, 556, 659  
 — iónico 552, 555, 659  
 Entalpía 184  
 Entropía 185, 220, 698, 703  
 —, principio de existencia de la, 185  
 —, — del aumento de la, 188  
 Espectro bariónico 643  
 — de las oscilaciones 110.—112  
 — electromagnético 344  
 — electrónico 575  
 Espectrógrafo de masas 490  
 Espectros atómicos 546

INDICE ALFABETICO DE MATERIAS

- Espectros de las moléculas 562, 563, 566  
 — — los núcleos atómicos 607  
 Espín del electrón 540  
 — — núcleo 602  
 Estabilidad de fase 495  
 Estados degenerados 527  
 — metaestables 706  
 Estructura de bloques 679  
 Estructuras cristalinas 668  
 Evaporación 708  
 Extrañeza 643, 644, 645
- Fabry y Perrot, interferómetro de, 382  
 Factor de reflexión de las ondas magnéticas 352  
 Familias radiactivas 615  
 Fasotrópico 496  
 F. e. m. de inducción 298  
 Fermat, principio de, 155, 356  
 Fermi-Dirac, función de, 763  
 Fermi, esfera de, 761  
 Ferritas 751  
 Ferrromagnéticos 145, 301, 309, 749  
 Figuras de dilatación 678  
 — — Lissajous 115  
 Fluctuaciones 198, 221  
 — del flujo luminoso 458  
 Flujo de calor 231  
 — — desplazamiento 317  
 — — energía 123  
 — eléctrico 240  
 — magnético 283  
 Fórmula barométrica 211  
 Fotón 453  
 Fotorresistencia 780  
 Fourier, teorema de, 110  
 Franjas de igual espesor 375  
 — — inclinación 377  
 Frente de onda 124  
 Fuerza centrífuga 35  
 — centrípeta 34  
 — coercitiva 310  
 — termoelectromotriz 787  
 Fuerzas de dispersión 662  
 — — inercia 29, 451  
 — eléctricas 261  
 — gravitatorias 24  
 — intermoleculares 661  
 — magnéticas 301  
 — nucleares 19, 604, 633  
 — potenciales 58  
 Función de onda 358  
 — propia 524  
 Fusión 712
- Gas electrónico 760, 776  
 — perfecto 168, 197  
 — ultraenfriado 235  
 Gauss y Ostrogradski, teorema de, 243  
 Geiger, contador de, 591  
 Gibbs, fórmula de, 218  
 Giroscopio 90  
 Grados de libertad 46, 205
- Hall, efecto, 771  
 Helio 699  
 Histéresis 271  
 — magnética 309  
 Holografía 406  
 Hooke, ley de, 53  
 Huygens-Fresnel, principio de, 130
- Imagen eléctrica 254  
 Imanación 302  
 Impulso 63  
 — de la fuerza 67  
 — — un campo electromagnético 336  
 Índice de refracción 348  
 Índices de una fibra 652  
 — — un nudo 651  
 — — — plano 652  
 Inducción eléctrica 241  
 — electromagnética 297, 312  
 — magnética 278  
 Inductancia 324  
 Intensidad del campo eléctrico 238  
 — — — magnético 286  
 — — — sonido 150  
 — de una onda 123, 125  
 Intercambio de calor 158, 236  
 Interferencia 127, 365, 372  
 Ioffe y Dobronrávov, experimento de, 457  
 Isoespín 608  
 Isómeros ópticos 437  
 Isótopos 599
- Joule-Thomson, efecto, 183
- Kerr, constante de, 433  
 —, efecto, 432  
 Kirchhoff, ley de, 461
- Láser 372, 384, 471  
 Láseres de gas 581—588

INDICE ALFABÉTICO DE MATERIAS

- Lébedev, experimento de, 337  
 Lente eléctrica 479  
 — magnética 480  
 Lenz, ley de, 315, 316  
 Ley de conservación de la energía 57,  
 162, 598  
 — — — del impulso de rotación 85  
 — — — la absorción de la luz 576  
 — — — desintegración radiactiva 615  
 — — — gravitación 25  
 — — — inducción generalizada 314  
 — — — estadística 208  
 Licuefacción de los gases 185, 710  
 Limite de elasticidad 724  
 — de rotura 724  
 Líneas de fuerza 240  
 Linnik, microinterferómetro de, 381  
 Longitud de onda 121  
 Lorentz, fuerza de, 282  
 Loschmidt, número de, 204  
 Luminiscencia 471
- Macromoléculas biológicas 190  
 Magnetización remanente 310  
 Magnetón nuclear 279, 603  
 Máquina frigorífica 192  
 — térmica 191  
 Masa en reposo 447  
 — reducida 73  
 Materiales magnéticos 743  
 Maxwell, ecuaciones de, 320  
 —, ley (distribución), 212  
 Mesón 633, 634  
 Mezcla racémica 436  
 Microinterferómetro de Linnik 381  
 Microscopio electrónico 481  
 Michelson, experimento de, 442  
 —, interferómetro de, 380  
 Moléculas biológicas 694  
 — polares 661  
 Momento de dipolo 264  
 — — impulsión 85  
 — — inercia 79, 81  
 — — una fuerza 83  
 — dipolar de una molécula 559  
 — magnético 277, 302  
 — — del núcleo 602  
 — — de los átomos 542  
 — — — un imán permanente 284  
 Moseley, ley de, 551  
 Movimiento circular 34  
 — de reacción 73  
 — — rotación 77, 84  
 — rectilíneo acelerado 30
- Neutrino 610  
 Neutrón 598  
 Newton, leyes de, 27  
 Nicol 427  
 Nivel de intensidad del sonido 150,  
 152  
 Niveles de energía 163  
 — — — del átomo de hidrógeno 529,  
 530  
 — — — energéticos de las moléculas 560  
 — — — en el sólido 757  
 Nudo de una onda estacionaria 138  
 Núcleo de dislocación 681  
 Número de onda 563  
 — másico 599  
 Números cuánticos 532, 586  
 Nutación 91
- Ohm, ley de, 322  
 Ondas estacionarias 137  
 — térmicas 674  
 — viajeras 115, 119  
 Orden del espectro 400  
 Ordenación de largo alcance 685, 688  
 — próxima 684, 688  
 Oscilaciones 91  
 — amortiguadas 96  
 — coherentes 368  
 — eléctricas 329  
 — forzadas 100, 145  
 — ópticas 675  
 — térmicas 672, 676
- Paramagnéticos 301, 747  
 Parámetros de estado 44  
 Paridad de las partículas 608  
 Pauli, principio de, 536, 542, 603, 607  
 Peltier, efecto, 790  
 Péndulo balístico 71, 190  
 — físico (compuesto) 96  
 — matemático (simple) 95  
 Período de identidad de una red 650  
 — — oscilación 93, 98  
 — — semidesintegración 615  
 — propio (característico) 93  
 Permeabilidad magnética 287, 301, 305  
 Permitividad 241  
 Perrin, experimento de, 211, 212  
 Piezoeléctricos 739  
 Pilas termoeléctricas 792  
 Piroeléctricos 739  
 Planck, constante de, 164, 347  
 —, fórmula de, 468  
 Plasma 499, 504, 630



INDICE ALFABETICO DE MATERIAS

- Plasma en un campo magnetico 507  
 Pleocroismo 428  
 Poder absorbente 461  
 — resolutivo 481  
 — separador de una red 401  
 Poise (unidad) 227  
 Poisson, coeficiente de, 183  
 Polarizabilidad 270, 418  
 — de la molécula 560, 731  
 Polarización de la luz 354, 424  
 — — un dieléctrico 267  
 — molecular 732, 734  
 Polaroides 428  
 Polimeros 692  
 Posición 638  
 Potencial 243  
 — de ionización 531, 545  
 — — salida 775, 779  
 — termodinámico 704  
 Precesión 91  
 Presión del gas 202  
 — de un campo electromagnético 336  
 — sonora 121, 151  
 Principio de conservación del impulso 63, 64, 597  
 — — incertidumbre 517  
 — — la constancia de la velocidad de la luz 439, 441  
 — — — relatividad del movimiento 29  
 — — — termodinámica (primero) 162  
 — — — — (segundo) 189, 195, 222  
 Probabilidad de un estado 216  
 — termodinámica de un estado 218, 220  
 Procesos estacionarios 230  
 Protón 598  
 Pulsaciones 109  
 Punto crítico 710  
 — triple 698
- Q-metros 732  
 Quarks 674
- Radiación secundaria 385  
 Radicalidad 614  
 Radio de acción de las fuerzas nucleares 604  
 — del electrón 260  
 — — núcleo 606  
 — iónico 555  
 Radiolocalización 362
- Radios atómicos 556  
 Raman, efecto, 572  
 Rayleigh-Jeans, fórmula de, 467  
 Reacción 106  
 — en cadena 622  
 Reacciones endotérmicas 613, 619  
 — exotérmicas 613, 619  
 — nucleares 617, 618  
 — termonucleares 628  
 Reactor nuclear 623, 624, 626  
 Recorrido libre 199  
 Rechazo 73, 87  
 Red de refracción 398  
 Redes cristalinas 650  
 Refracción molecular 733, 737  
 Refractómetros 738  
 Rendimiento absoluto máximo de un láser 585  
 Resistencia inercial 31  
 — ondulatoria (acústica) 122  
 Resonancia 90, 101  
 — cuádrupolar 579  
 Resonancia nuclear 577  
 Reynolds, número de, 232  
 Richardson, fórmula de, 777  
 Rutherford (unidad) 615  
 Rydberg, constante de, 531
- Satélite artificial 76  
 Schrödinger, ecuación de, 516, 523  
 Sección eficaz de reacción 628  
 Semiconductores 770  
 Semiperíodo 615  
 Series radiactivas 615  
 Simetría de un cristal 656  
 Sincrociclotrón 496  
 Sincrofasotrón 496  
 Sincrotrón 497  
 Sistema cerrado 58  
 — de unidades 46, 242  
 — inercial 28  
 Stefan-Boltzmann, ley de, 464  
 Stokes, fórmula de, 233  
 Sublimación 711  
 Superconductividad 767  
 Superfluidez 700  
 Susceptibilidad diamagnética 745  
 — magnética 303, 305
- Temperatura absoluta 159, 202  
 — de inversión 185  
 — de transición 698  
 Tensión eléctrica 244  
 — magnética 293

INDICE ALFABETICO DE MATERIAS

- Textura 417, 726  
 Thomson, balanza de, 262  
 — , efecto, 790  
 — , postulado de, 195  
 Tiempo de relajación 172, 736  
 — — reverberación 152  
 — propio 446  
 Trabajo 49, 173  
 — de desprendimiento de un electrón 456, 775  
 — — rotación 83  
 Transformación adiabática 160, 173, 178  
 — isobárica 173, 176  
 — isócara 173, 175  
 — isotérmica 173, 177  
 — reversible 171  
 Transformaciones irreversibles 219  
 Transiciones de fase 695, 697, 704, 706  
 Traslaciones 650  
 Trayectoria óptica de una onda 374  
 Trompo 91  
 Tsiolkovski, fórmula de, 75  
 Tubo de rayos catódicos 488  
  
 Ultrasonido 148, 157  
 Umbral de audición 152  
 — rojo del efecto fotoeléctrico 779  
 Umov y Poynting, vector de, 333, 334  
 Unidad atómica de masa 599  
  
 Vapor saturado 708  
 Vavilov, experimento de, 459  
 Velocidad angular 78  
 — cuadrática 203, 214  
 — del centro de inercia 65, 73  
 — de propagación de una deformación 116, 117  
 — lineal 78  
 — más probable 214  
 — media 18  
 — verdadera 19  
 Vibraciones de una molécula poliatómica 569  
 Vientre de una onda estacionaria 138  
 Viscosidad cinemática 127, 229, 232, 233  
 — (rozamiento interno) 223, 225, 687  
 Volta, serie de, 784  
  
 Wiedemann y Franz, fórmula de 767  
 Wien, fórmula de, 467  
 — , ley de, 463  
 Wilson, cámara de, 589  
  
 Yukawa, teoría de las fuerzas nucleares, 633  
  
 Zona cristalográfica 649

### A NUESTROS LECTORES:

"Mir" edita libros soviéticos traducidos al español, inglés, francés, árabe y otros idiomas extranjeros. Entre ellos figuran las mejores obras de las distintas ramas de la ciencia y la técnica: manuales para centros de enseñanza superior y escuelas tecnológicas; literatura sobre ciencias naturales y médicas. También se incluyen monografías, libros de divulgación científica y ciencia ficción. Dícijan sus opiniones a la Editorial "Mir", Rizhskí per., 2, 129820, Moscú, I-110, GSP, URSS.

*En 1975 MIR publica:*

MANUAL DE FÍSICA ELEMENTAL  
de Kosbkin N., Shirkévich M.

Los autores de este libro son el doctor en ciencias físico-matemáticas, profesor Nikolai Kosbkin, y el candidato a doctor en ciencias físico-matemáticas, docente Mijaíl Shirkévich.

El manual contiene información referente a los principales apartados de la Física: mecánica, calor a física molecular, oscilaciones y ondas, electricidad, óptica, estructura del átomo y partículas elementales. En la introducción se dan conceptos tales como los del vector y sistemas de unidades de medición; las tablas de unidades de medición se dan en el apéndice.

Cada capítulo consta de dos partes: en la primera van expuestos brevemente principales conceptos y leyes; en la segunda se dan tablas de referencia y gráficos. De numerosos datos de referencia se han seleccionado tales informaciones que un amplio círculo de especialistas en industria y agricultura emplea frecuentemente en la práctica.

Particular atención se dedica a elegir las informaciones referentes a modernísimas ramas de la Física (semiconductores, segnoeléctrica, física del núcleo y partículas elementales, etc.).

Este manual se destina para especialistas en industria y agricultura. Es de gran utilidad para los alumnos de escuelas técnicas, así como estudiantes de centros de enseñanza superior.

MÁQUINAS ELÉCTRICAS. TOMO I  
de Kostenko M., Piotrovski L.

Los autores de esta obra, científicos inventores, son dos eminentes especialistas de electrotecnia de la Unión Soviética en el dominio de las máquinas eléctricas.

El académico Mijaíl Kostenko, doctor en ciencias técnicas, por sus obras científicas fue galardonado con los Premios Lenin y Estatal y también con Ordenes y Medallas. Ludvík Piotrovski, doctor en ciencias técnicas, es catedrático del Instituto Politécnico de Leningrado. Su tratado «Máquinas eléctricas» fue distinguido con la Medalla de plata de la Exposición de los Adelantos de la Economía de la URSS.

En el primer tomo de esta obra se estudian las máquinas de corriente continua, los transformadores, los fundamentos de la teoría de las máquinas eléctricas de corriente continua y los principios de su construcción, se expone el análisis de los regímenes de su trabajo.

Este curso se recomienda para los centros de enseñanza superior especializados en energética y electrotecnia. Puede ser de gran utilidad para los ingenieros electricistas que trabajan en las ramas de la construcción y explotación de dichas máquinas.

Este libro ha sido editado tres veces en ruso y dos veces en inglés.

PROBLEMAS DE CRISTALOFISICA  
de Perelómová N., Taguieva M.

Las autoras de este libro, candidatas a doctora en ciencias físico-matemáticas, dan docencia en el Instituto de Acero y Aleaciones de Moscú. Natalia Perelómová es autora de 15 trabajos científicos y manuales sobre la cristalografía física.

Esta obra es el primer compendio de problemas sobre la cristalofísica destinado a los estudiantes. En total contiene 240 problemas originales referentes a los principales apartados de la cristalografía física.

Los problemas ayudan a aclarar la esencia física de diferentes coeficientes que caracterizan las propiedades de los cristales, determinar su magnitud y anisotropía, así como elegir los valores óptimos de coeficientes según las condiciones concretas de aplicación práctica de cristales.

Al principio de cada capítulo se exponen breves introducciones teóricas lo que permite considerar esta colección de problemas como manual de cristalofísica.

Esta obra se recomienda como manual para los estudiantes que se especializan en la física de los cristales, cristalografía, aparatos y materiales semiconductores.