

tiennent aux tétraèdres isolés (zircon), aux anneaux (Si_6O_{18}) et aux chaînes (rangées doubles et rangées simples). Par contre les tétraèdres doubles (Si_2O_7), les anneaux (Si_3O_9) et (SiO_2), n'offrent que des valeurs deux fois moindres.

Cette étude préliminaire indique que l'état

énergétique des électrons K du silicium ainsi que la probabilité de leur passage dans des groupes $(\text{SiO}_4)^{-4}$ dépendent du *mode d'enchaînement* de ces groupes et des *forces électrostatiques* qui y règnent.

CONSTANTIN KURYLENKO

2 Mai 1950.

Laboratoire de Minéralogie da la Sorbonne.

Las imperfecciones en los Cristales

Al saber que la *Gazeta de Física* se proponía dedicar uno de sus números a la memoria de mi padre, me he apresurado a aportar mi contribución, sobre todo con el propósito de expresar mi más sincero agradecimiento al grupo de físicos portugueses, creadores de esta revista tan interesante, por su iniciativa que permite realizar un homenaje que no se le ha hecho en su propio país.

Los acontecimientos no me permitieron de colaborar con mi padre en el campo de su actividad fundamental: el Magnetismo; deo pues a otros, que lo conocieron mejor el hacer un resumen de su actividad científica. Podría decir mucho sobre su carácter, su bondad y su entusiasmo por las grandes ideas; pero prefiero no tocar tampoco este tema que me sería difícil tratar con suficiente objetividad. Mi propósito es resumir en este artículo algunos resultados recientes de la teoría del sólido cristalino, que han permitido comprender una serie de fenómenos inexplicados, debidos al papel fundamental desempeñado por las imperfecciones existentes en todo cristal. Los resultados que voy a resumir son, en gran parte, debidos al Departamento de Física de la Universidad de Bristol, Inglaterra, dirigido por el Profesor N. F. Mott, a cuya acogida durante dos años debo el haber aportado mi contribución a estos trabajos.

La teoría del estado sólido se basó inicialmente en el modelo de un cristal *perfecto*, en el cual los átomos o moléculas forman una

red geoméricamente perfecta que se extiende a todo el volumen del sólido. Basándose en las propiedades de cada átomo y en las leyes de interacción entre ellos, se han podido explicar multitud de fenómenos que no dependen más que de la estructura del cristal en el alrededor inmediato de cada átomo. Incluso algunas veces, el estudio de las propiedades del sólido, por ejemplo sus propiedades magnéticas, permitieron esclarecer la estructura de los átomos o moléculas que lo componen.

Sin embargo, una proporción importante de las propiedades del estado sólido no han podido explicarse sobre la base de un cristal perfecto; como ya he dicho, mi propósito en este corto artículo es resumir brevemente los casos más importantes.

El primer ejemplo es el fenómeno de la *fusión*. La fusión es todavía uno de los problemas más difíciles de la Física. Sabido es que la estructura de un líquido se puede interpretar como un cristal completamente dislocado, en el sentido que alrededor de cada átomo la regularidad del edificio cristalino disminuye rápidamente a medida que nos alejamos de él. Por otro lado, se cree hoy que el sólido cristalino no puede guardar una perfección absoluta hasta la temperatura de fusión, por el contrario el cristal debe perder gradualmente su regularidad mucho antes de que ocurra la fusión verdadera, mediante la aparición en su seno de *imperfecciones*. El desarrollo de esta teoría de la fusión necesita previamente un conocimiento más profundo

de la naturaleza de estas imperfecciones, conocimiento al cual se llega mediante el estudio de otras propiedades.

El primer tipo de imperfección, previsto teóricamente por Frenkel y Schottky, es la presencia en la red cristalina de «posiciones vacantes», no ocupadas por los átomos correspondientes. La concentración de estas posiciones vacantes es del mismo orden de magnitud que la concentración de las moléculas del vapor en equilibrio con el sólido; a la temperatura de fusión la proporción de «posiciones vacantes» es, a lo más, del orden de 1 %. El papel desempeñado por estas imperfecciones en las propiedades de los sólidos iónicos es fundamental; un estudio muy completo de estos problemas se encuentra en el libro de N. F. Mott y R. W. Gurney: *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford, 2nd, edition. En lo que respecta a los metales, y aún cuando las pruebas de la existencia de las posiciones vacantes no son tan numerosas como en el caso de los cristales iónicos, parecen también desempeñar un papel muy importante en muchos fenómenos; en particular permiten dar una explicación muy satisfactoria de la auto-difusión en los metales, gracias a su movilidad tanto mayor cuanto más elevada es la temperatura.

Otro tipo de imperfección cristalina, introducido más recientemente, por G. I. Taylor, E. Orowan y J. M. Burgers, son las *dislocaciones*. Una dislocación representa una discontinuidad lineal en el seno del cristal; existen dos tipos fundamentales de dislocaciones, dislocaciones de arista y dislocaciones en hélice. El primer tipo desempeña un papel fundamental en las propiedades mecánicas de los sólidos, el segundo en la explicación del crecimiento de los cristales. Pero antes de describir con más detalle estos nuevos tipos de imperfecciones cristalinas, indiquemos como un cristal perfecto no podría tener ni las propiedades mecánicas ni las leyes de crecimiento que se observan en los cristales reales.

Supongamos un cristal perfecto al cual se aplica un esfuerzo tagencial, paralelo a uno de sus planos reticulares. Bajo la acción de

este esfuerzo los planos reticulares atómicos tenderán a resbalar uno sobre otro. Mientras el desplazamiento obtenido entre dos planos superpuestos sea inferior a la mitad de la distancia entreatómica a , los dos planos tenderán a ocupar las posiciones iniciales cuando se suprime la fuerza exterior; en estas condiciones el sólido se comporta como un cuerpo elástico. Por el contrario, si el esfuerzo aplicado es tal que el desplazamiento es superior a $a/2$, entonces los dos planos tenderán a ocupar una nueva posición de equilibrio, desplazada con respecto a la posición inicial de la distancia a . Es decir cuando el esfuerzo es superior a un cierto valor límite, un cristal perfecto deja de ser elástico, se transforma en un cuerpo plástico. Se puede pues explicar así la existencia del límite de elasticidad de un cuerpo sólido; sin embargo, si se comparan el valor teórico de este límite elástico con los valores experimentales, se observa que el valor teórico es por lo menos cien veces mayor que el valor experimental; es decir, un cristal perfecto sería mucho más duro que los cristales existentes.

Otro aspecto de la Física del sólido, que ha sido objeto de mucha discusión recientemente, es la teoría del crecimiento de los cristales. Consideremos en primer lugar como se comportaría un cristal perfecto. Después de un crecimiento preliminar, el cristal quedaría limitado por superficies con una densidad molecular máxima, que son las superficies que crecen con una velocidad mínima. Las nuevas moléculas que se depositan sobre la superficie — perfectamente plana — del cristal, serán adsorbidas sobre ella con una energía muy pequeña y tenderán por tanto a escapar otra vez de la superficie. Para que una nueva capa molecular comience a formarse, es necesario que un núcleo inicial crítico de dimensiones bien definidas haya sido creado sobre la superficie del cristal. Todo núcleo de dimensiones inferiores a las críticas tenderá a desaparecer. La teoría de la nucleación, desarrollada esencialmente por Volmer, permite de calcular las dimensiones del núcleo crítico, en función del grado de sobresatura-

ción existente encima de la superficie del cristal y también la probabilidad por unidad de tiempo, para que se forme un núcleo crítico.

El resultado es que esta probabilidad es prácticamente despreciable si la sobresaturación es pequeña y aumenta muy rápidamente cuando la sobresaturación es superior a un valor crítico. Este valor crítico es del orden de 100%, es decir en el caso de un crecimiento a partir de la fase vapor, la presión del vapor debería ser el doble de la presión saturante para que un cristal perfecto pueda crecer. Por otro lado un sinnúmero de experiencias de crecimiento de cristales a partir del vapor o de una solución, prueban que los cristales más perfectos que se pueden realizar crecen sin dificultad bajo sobresaturaciones del orden de 1%, es decir 100 veces menores que el valor teórico. En realidad la situación es mucho peor que lo que indica este factor 100, pues bajo una sobresaturación de 1% la probabilidad por segundo para la iniciación de una nueva capa molecular sería, según la teoría, del orden de (10 elevado a -1000 10^{-1000})

Una vez resumidas las dificultades que encuentra una teoría basada en el modelo de un cristal perfecto, volvamos a la descripción de las dislocaciones y al estudio de las propiedades que su presencia confiere al estado sólido. En la figura 1 representamos la distri-

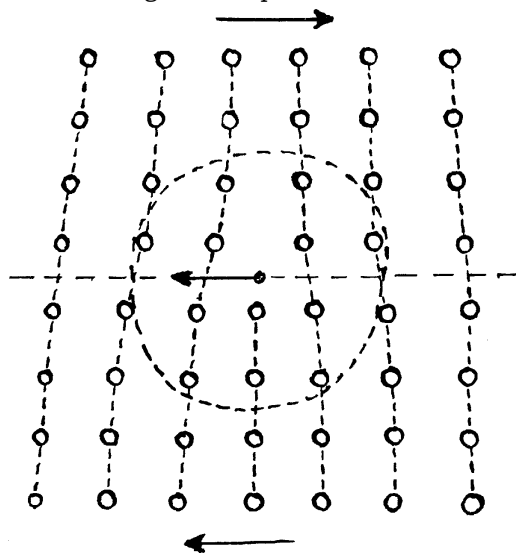


Fig. 1

bución de los átomos alrededor de una dislocación en arista; la dislocación es normal al plano de la figura. Los desplazamientos de los átomos con respecto a una red ideal se pueden calcular por medio de la teoría clásica de la Elasticidad, la deformación de la red cristalina se extiende solo a una distancia del orden de unas cuantas distancias entreatómicas. Consideremos ahora el papel desempeñado por estas dislocaciones de arista cuando sometemos el cristal a un esfuerzo tangencial, indicado sobre la fig. 1. Es evidente que la dislocación tenderá a moverse en el sentido representado en la fig., hasta que encuentre la superficie del cristal donde la dislocación desaparece dejando un cristal deformado plásticamente, los dos planos atómicos superior y inferior al plano de movimiento de la dislocación se han desplazado uno con respecto al otro, de una distancia entreatómica. El cálculo teórico permite prever que el esfuerzo necesario para que la dislocación empiece a moverse es muy pequeño. En definitiva, un cristal conteniendo una sola dislocación sería un cuerpo plástico. Naturalmente la existencia de una sola dislocación es tan improbable como la ausencia total; en realidad existe siempre un gran número de dislocaciones que ejercen entre sí interacciones que, en la ausencia de esfuerzo exterior, se equilibran. En estas condiciones, para que las dislocaciones puedan moverse es necesario un cierto esfuerzo exterior, que coincide con los valores del límite elástico experimental cuando se admite una concentración de dislocaciones del orden de 10^8 por cm^2 . Por otro lado, si las dislocaciones desaparecen cuando encuentran la superficie del cristal es necesario que se formen nuevas, de modo que la deformación pueda continuar bajo un esfuerzo constante. La solución de este problema quizás esté en el hecho de que las dislocaciones, con tal de que hayan adquirido una velocidad suficiente, no desaparecen en la superficie del cristal sino son reflejadas, esta idea ha sido desarrollada por F. C. Frank. Todos los problemas que se presentan en el estudio de las propiedades mecánicas de los

sólidos están lejos de haber sido resueltas, pero no cabe duda que su solución necesitará la utilización de la noción de dislocación.

El otro tipo fundamental de dislocación es la dislocación en hélice. En la figura 2 hemos representado el efecto producido por una dis-

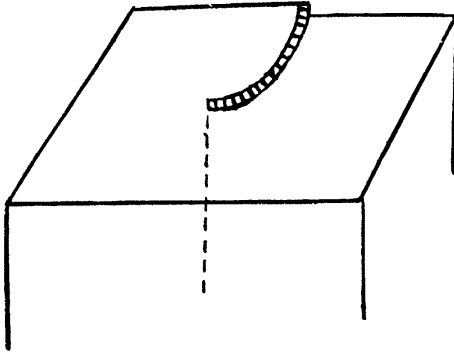


Fig. 2

locación en la superficie del cristal. La dislocación se extiende normalmente a esta superficie; todos los átomos del cristal forman parte del mismo plano reticular que se enrolla alrededor de la dislocación en forma de hélice. El resultado es que una superficie en la cual termina una de estas dislocaciones contiene un escalón monoatómico, representado en la fig. 2. Si en estas condiciones producimos una sobresaturación encima del cristal, los átomos o moléculas se depositan facil-

mente en el escalón sin necesitar la formación de un núcleo crítico independiente; además, es evidente que durante el crecimiento el escalón no desaparece, sino que continúa indefinidamente; sobre la superficie del cristal el escalón forma una espiral que durante el crecimiento, gira como un todo alrededor de la dislocación. En definitiva vemos que la presencia de dislocaciones en hélice permite el crecimiento sin dificultad de los cristales, que es lo que actualmente se observa. Es más, el aspecto que adoptan los escalones sobre la superficie de un cristal que ha crecido, ha sido observado recientemente por Griffin, mediante un microscopio óptico; la concordancia con las previsiones de la teoría es remarcable. Por otro lado, estas observaciones han permitido demostrar por la primera vez la existencia de las dislocaciones. El desarrollo de esta parte de la teoría es debido a F. C. Frank, W. K. Burton y al autor. Naturalmente muchos problemas del crecimiento de los cristales quedan todavía sin resolver, pero también es evidente que la consideración de las imperfecciones internas de los cristales formarán la base de todo desarrollo futuro.

N. CABRERA
Docteur ès Sciences
Bureau International des poids et mesures
Sèvres - France

Nuevo método para determinar con precisión masas atómicas, aplicable a sustancias puras cristalizadas

El descubrimiento por M. von Laue ⁽¹⁾, en 1912, que los rayos X dan lugar a fenómenos interferenciales con los sólidos cristalinos ha revelado ser de una transcendencia y fecundidad admirables. Y es que constituyendo la prueba crucial de las ideas sobre estructura

⁽¹⁾ En las célebres experiencias, ideadas y dirigidas por Von Laue, colaboraron asimismo, Friedrich y Knipinng, justo es recordarlo.

cristalina, imaginadas mucho antes — con visión profunda y certera — por Haüy (1781), Bravais (1850) y continuadores, nada de extraño tiene que el gran descubrimiento diese origen a innumerables investigaciones y que éstas, magistralmente iniciadas en Inglaterra por W. H. Bragg y W. L. Bragg (1913), hayan conducido a resultados de capital importancia. Mas no será este maravilloso capítulo de la Física contemporánea la finalidad del presente