

PUBLICACIONES  
DEL  
INSTITUTO DE FISIOGRAFIA Y GEOLOGIA  
DE LA

Facultad de Ciencias Matemáticas, Físico-Químicas y Naturales aplicadas  
a la Industria de la Universidad Nacional del Litoral

Director: DR. ALFREDO CASTELLANOS

XV

EL ESTUDIO

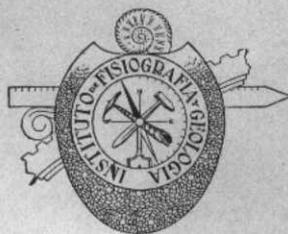
de los

Cristales en el Espectro Infra-rojo

POR EL

Dr. ANDRES LEVIALDI

(Jefe de la Sección Petrografía y Óptica Mineral del Instituto)



ROSARIO  
REPUBLICA ARGENTINA  
1943

## Préface

*Les études de ces dernières années ont permis de caractériser un état structural de la matière: l'état cristallin qui représente une phase que toute substance peut présenter quand elle se trouve en conditions physico-chimiques déterminées. Les propriétés que possèdent les cristaux parfaits répondent uniquement aux différentes structures de cet état spécial.*

*C'est à cause de ces considérations, qui proviennent d'expériences soigneusement faites, que l'étude de l'état cristallin présente un intérêt singulier. On a constaté qu'il possède la propriété particulière de modifier (phénomènes d'absorption, réflexion, diffraction, etc.) les ondes électro-magnétiques qui traversent les structures réticulaires. On peut ainsi utiliser cette méthode pour son étude et apprécier en même temps la valeur de ces modifications, ce qui permettra acquérir une meilleure connaissance des différents édifices atomico-moléculaires que présente l'état cristallin.*

*Des connaissances fondamentales obtenues par l'expérience, on déduit que ce qui est nommé "état amorphe", ne représente qu'une expression équivoque de la connaissance ancienne du cristal que l'on définissait en ayant pour base uniquement une conception morphologique, et en méconnaissant, par conséquent, la structure.*

*C'est de l'application de la conception structurale pour la définition du cristal, que surgissent les modernes appréciations sur ce sujet et que la connaissance de l'existence des substances qui se présentent comme cristaux liquides et liquides cristallins, se multiplie.*

*Actuellement, la définition de cristal repose sur deux principes fondamentaux: l'homogénéité physique et l'anisotropie, du moins pour une propriété physique. La connaissance de la disposition atomico-moléculaire de cet état de la matière, avec ses différents types de mailles réticulaires, suivant la façon dont les radiations*

infra-rouges, rayons X, etc., sont modifiées, est née de nombreuses expériences réalisées par des investigateurs à partir de 1912 jusqu'à nos jours.

Désirant que l'Institut que je dirige contribue à éclaircir dans la mesure du possible ces problèmes, j'ai demandé au Dr. A. Leviardi, chef de la Section Optique Minérale de bien vouloir les étudier, puisqu'il travailla déjà, à ce sujet.

De notre côté et en époques antérieures, nous avions fixé notre attention sur l'étude des liquides cristallins. Nous faisons ces travaux en collaboration avec le Dr. Ardoino Martini, récemment décédé; après un certain temps nous avons dû les interrompre, car le Dr. Martini se spécialisa en microchimie et pour ma part la géologie et la paléontologie m'absorbèrent totalement.

Le travail du Dr. Leviardi, que je présente, doit être considéré comme une introduction aux études expérimentales qu'il réalise. Ces études paraîtront à mesure que leurs résultats le permettront.

Pour initier ces travaux, le Dr. Leviardi a choisi de la vaste gamme des radiations électro-magnétiques, les radiations infra-rouges, pour des raisons pratiques et d'intérêt scientifique.

Pour le moment, à cause des circonstances actuelles qui empêchent l'acquisition des instruments nécessaires, l'emploi des rayons X a été laissé de côté, jusqu'à ce que les perspectives soient meilleures.

En employant les radiations infra-rouges, le Dr. Leviardi a considéré que dans ce champ les éléments fondamentaux sont la source et le récepteur.

L'étude d'un schéma approprié d'utilisation de ces éléments est fondamentale pour mettre en évidence les phénomènes que l'on désire observer.

Une série de considérations parmi lesquelles la plus importante est due aux circonstances actuelles, lui ont sujeré l'étude, et la construction d'un radiomètre type Boys. En ce moment, il tâche de modifier quelques caractéristiques de l'instrument tel que l'a conçu son inventeur, afin de le maintenir indépendant de certaines causes perturbatrices, telles que la variation de température, etc., qui d'après le Dr. Leviardi, rendirent difficiles les expériences antérieures dans ce même champ.

Plus tard, le Dr. Leviardi se propose se servir de ce dispositif pour contrôler certaines mesures d'absorption en fonction de l'épais-

seur et de la température, qui semblent requérir encore des observations expérimentales.

Dans la construction des dispositifs le Dr. Levioldi a pour collaborateurs l'Ingénieur Civil Mario Bâncora et Monsieur Rodolfo Danovaro.

Le Dr. Levioldi obtint son diplôme de Docteur ès Sciences Physiques et Mathématiques en juin 1937, à la Royale Université de Rome, ayant présenté la thèse suivante "La photo-élasticité et ses applications". En juillet de la même année, il obtint une bourse du Conseil National des Recherches de Rome pour suivre un cours de spécialisation en Optique, au Royal Institut d'Optique de Arcetri (Florence). En octobre 1938 on lui accorda le diplôme d'Ingénieur Opticien et il fut nommé Assistant au susdit Institut. En novembre 1938 il entra au Laboratoire de "Physique Expérimentale" du Collège de France, à Paris, sous la direction de Mr. Paul Langevin, recevant un subside accordé par le "Comité pour l'Aide aux Savants Etrangers" et il entreprit des recherches sur les corps mésomorphes (cristaux liquides).

En septembre 1939 (au commencement de la guerre actuelle), il devint assistant du Professeur Bauer, sous-directeur du Laboratoire du Collège de France, collaborant avec lui dans le spectre infra-rouge.

L'Aide à la recherche Scientifique, lui accorda une bourse pour l'année 1939-40.

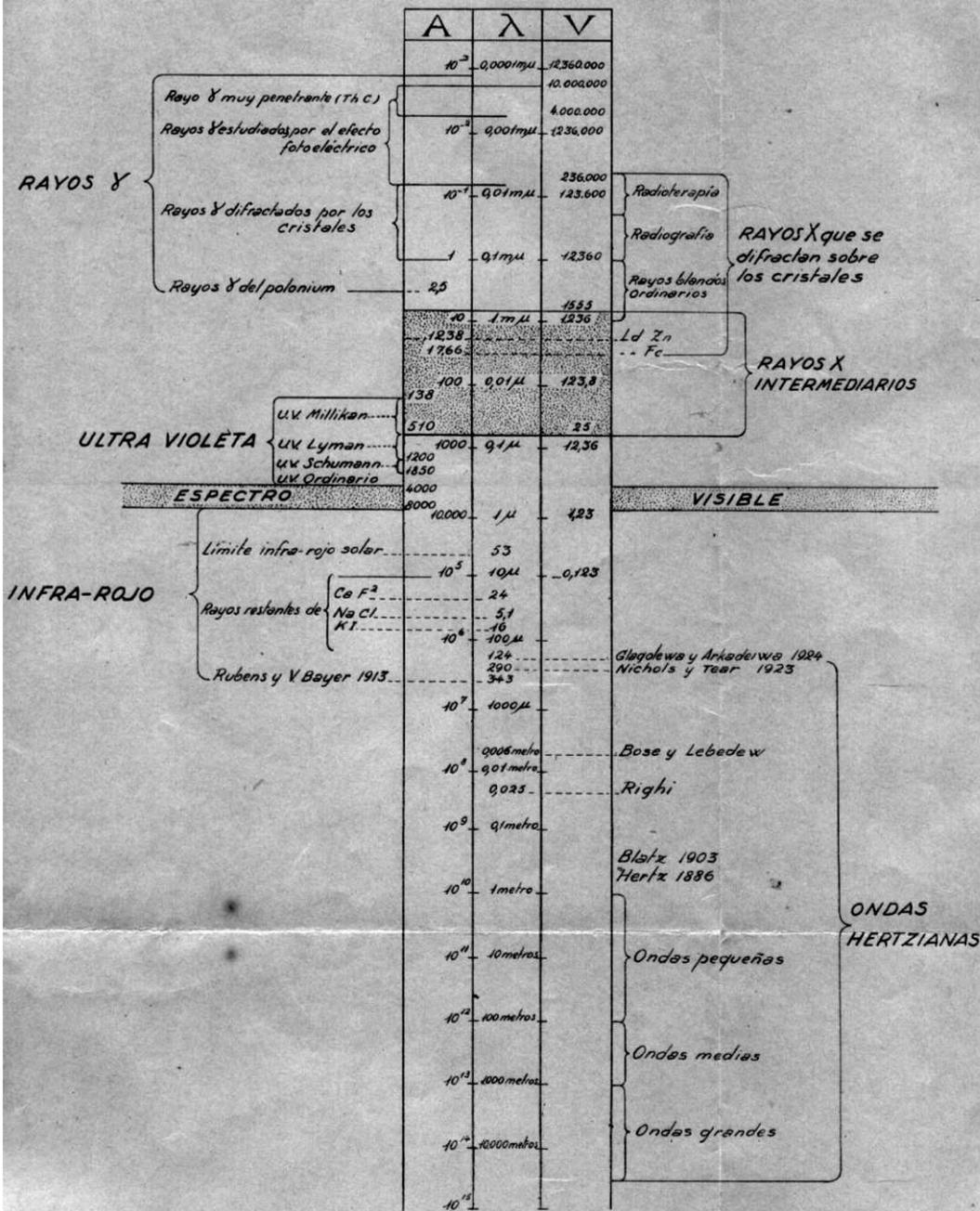
En juin 1939, il fut chargé par le Laboratoire des Poudres, du Ministère de Guerre de France, a fin de réaliser une recherche sur les catalyseurs au moyen des rayons X, sous la direction du Prof. Marcel Mathieu, dans le laboratoire de rayons X de la Sorbonne.

Il est arrivé en Argentine en octobre 1941; en janvier 1942 il alla travailler à l'Observatoire Astronomique National de Cordoba, jouissant d'une subvention Rockefeller. Actuellement il est chef de la Section Pétrographie et Physique Minérale de l'Institut de Physiographie et Géologie de la Faculté des Sciences Mathématiques de l'Université du Litoral.

ALFREDO CASTELLANOS  
Director

CUADRO GENERAL DE LAS RADIACIONES ELECTROMAGNÉTICAS  
(De F. Holweck, "De la lumière aux rayons X")

A: Longitudes de onda en Å = 10<sup>-8</sup> cm.  
 λ: Longitudes de onda en mμ, μ, metro  
 V: Volts minimum necesarios para la producción de la radiación.



## El estudio de los cristales en el espectro infra - rojo

Se llama cristal un cuerpo homogéneo y anisótropo limitado por caras planas naturales. Las caras son a veces tan pequeñas que se necesita el microscopio y hasta los rayos X para revelarlas. En contraposición a esta clase se suele hablar de los sólidos amorfos, aunque se los llame sólidos tan solo impropiaemente. En realidad se trata de líquidos con un muy elevado coeficiente de viscosidad. Ejemplo bien conocido es el vidrio.

Hoy se admite pues, generalmente, que todo cuerpo puro al estado sólido es un cristal.

La hipótesis de que los elementos constitutivos de un cristal (átomos o iones) estén ordenados según un retículo tridimensional fué introducida por Haüy a fin del siglo 1700. Bravais retomó a mitad de 1800 este punto de vista y por fin Laue, en 1912, pudo comprobar su validez ejecutando sus clásicas experiencias mediante los rayos X.

No se puede, sin embargo, considerar el elemento constitutivo del edificio como inmóvil en su lugar. En efecto, de acuerdo con la teoría cinética, los cristales tampoco tienen los átomos fijos, sino dotados de un movimiento de agitación térmica que los hace vibrar alrededor de una posición de equilibrio. Por lo tanto cuando se habla de una traslación elemental  $T$  (del orden de  $10^{-8}$  cm.) que trae cada elemento a superponerse al sucesivo (expresando así la organización ordenada en las tres dimensiones) se entiende que el vector  $T$  expresa la traslación del baricentro de un átomo en su posición de equilibrio para que llegue a coincidir con el baricentro de un átomo contiguo en su posición de equilibrio.

Cada átomo, según las ideas actuales, se compone de un núcleo positivo y de una atmósfera electrónica. La distribución de los átomos en un retículo cristalino está vinculada a la interacción de las atmósferas electrónicas.

El hecho de que la compresibilidad de los sólidos sea pequeña significa que existen fuerzas elevadas que se oponen al acercamiento de los átomos.

Por otra parte, existe una fuerza llamada cohesión que se opone a la separación de los átomos. Es posible, sin embargo, traer el sólido al estado de gas proporcionándole una energía bien determinada capaz de alejar los átomos. Por lo tanto el cristal se presenta en una condición de equilibrio. Los cristales pueden ser formados por átomos aislados o por grupos de átomos, ionizados o no. Las fuerzas que vinculan entre sí los elementos constitutivos de un cristal, que son esencialmente de naturaleza eléctrica pueden variar de un caso a otro. Es siguiendo ese criterio que V. M. Goldschmidt en 1932 distinguió, por lo que se refiere a los cristales no iónicos, los cuatro grupos siguientes:

1) *Fuerzas de van der Waals.* A ese grupo pertenecen los cristales cuyos átomos están ligados entre sí por fuerzas no orientadas del tipo de las que se ejercen entre moléculas de un gas comprimido. La naturaleza de estas fuerzas fué demostrada ser electrostática por Debye. Se trata de elementos, cada uno de los cuales es neutro en su conjunto, pero que carece de simetría esférica. El *Li, Na, Mg, Ca, Ag*, etc., pertenecen a este grupo.

2) *Fuerzas de valencia.* Las que actúan entre los varios átomos son las mismas que se ejercen en las combinaciones químicas. Pertenecen a este grupo aquellos cristales en cuya estructura el número de elementos vecinos y vinculados a un átomo es igual a su valencia. El prototipo es el diamante en el cual los vecinos son cuatro, número igual a la valencia del carbono.

3) *Fuerzas de valencia y de van der Waals en retículos moleculares poliatómicos.* Los vértices del retículo son ocupados por moléculas (por ejem.  $N_2, O_2, I_2$ , etc., pertenecientes a este grupo). Las moléculas están ligadas entre sí por fuerzas de van der Waals. Los átomos en estas moléculas están ligadas por fuerza de valencia.

4) *Fuerzas de valencia en retículos monoatómicos.* En estos cristales las moléculas son monoatómicas. Los cristales de los gases raros (*Ne, Ar, Kr, Xe*,) pertenecen a este grupo. A estos cuatro grupos hay que agregar un quinto que comprende los cristales iónicos en los cuales los elementos constitutivos son iones. Las fuerzas que actúan son, entonces, electrostáticas. Se trata de cristales de sales, como por ejemplo, la fluorina  $Ca F_2$ , en que los iones  $Ca^{+2}$  forman un cubo con caras centradas. Dentro de ese cubo existe otro cubo más pequeño con las caras paralelas a las del exterior, tiene en sus vértices iones  $F^-$ .

Esa clasificación no es de ninguna manera absoluta y no faltan los casos intermedios como lo ofrecido por el grafito. En este se encuentran una serie de planos paralelos en que se hallan los átomos de carbono en una disposición tal que forman exágonos.

La distancia entre los átomos de un mismo plano es de 1,45 Angstrom.

La distancia entre dos planos es de 3,41 Angstrom.

Entre átomos de planos distintos se ejercen fuerzas de van der Waals; entre átomos de un mismo plano se ejercen fuerzas de valencia.

Más recientemente Seitz (1940) considerando los cuerpos sólidos bajo el punto de vista de sus características químicas y físicas, los clasifica así:

- a) Metales
- b) Cristales iónicos
- c) Cristales de valencia
- d) Semiconductores
- e) Cristales moleculares.

De cualquier manera que se quiera hacer una clasificación, ésta resulta, por el momento, empírica y tiene tan solo el objeto de facilitar y sistematizar el estudio; por otra parte la dificultad de clasificar revela la complejidad y vastedad del problema.

Al conocimiento de la materia cristalizada concurren el estudio geométrico exterior que lleva a la clasificación en clases cristalográficas y el estudio de las propiedades físicas y químicas que lleva a un conocimiento más íntimo de la estructura del edificio cristalino.

En lo que se refiere a los métodos físicos de análisis, el estudio mediante las radiaciones electromagnéticas es de la mayor importancia.

El espectro de las radiaciones electromagnéticas se divide en las siguientes partes cuyo cuadro ha sido tomado de la obra de Holwek. (Cfr. Cuadro General).

En esta vasta gama de radiaciones fueron utilizadas como primeras (por razones evidentes) las visibles; utilizando éstas fué observada una serie de fenómenos que en su conjunto son conocidos bajo el nombre de óptica cristalina. Después de las experiencias de Laue se desarrolló la utilización sistemática de otra porción del espectro: la de los rayos Roentgen originando la Roentgenografía cristalina. Contemporáneamente, pero más lentamente, fué iniciado

el estudio en la región del espectro infrarrojo. Después empezó la utilización de las hertzianas.

Por lo que se refiere al espectro infrarrojo la posibilidad de trabajar en esta región empezó tan solo cuando se pudieron construir dispositivos aptos para registrar variaciones de temperatura extremadamente pequeña, una vez puesta en evidencia la naturaleza calorífica de estas radiaciones.

En el año 1800 Herschel, ennegreciendo el bulbo de un termómetro, puso en evidencia que más allá del visible el espectro solar contiene radiaciones térmicas.

En aquel entonces no se sabía, sin embargo, qué clase de radiaciones eran. Después de las experiencias de Wunsch, Ruhland, Seebeck, Melloni, Ampère en el año 1835 tuvo la intuición que las radiaciones caloríficas eran de la misma naturaleza de las radiaciones luminosas. Desde ese momento todos los trabajos en ese campo tuvieron por objeto probar que estas radiaciones poseen la reflexión, la refracción, la polarización etc.

No fué solamente el hecho de ser invisibles y la dificultad de revelarlas que atrasó el conocimiento y la utilización de estas radiaciones, sino también la dificultad de encontrar sustancias transparentes a ellas. Mas tarde, precisamente debido a la gran absorción de casi toda sustancia a estas radiaciones, esa región del espectro se convirtió en un método poderoso de análisis.

Fué precisamente cuando Abney, aprovechando el método fotográfico y fosforográfico de E. y H. Becquerel (limitado al infrarrojo muy próximo) pudo mostrar la estrecha relación que existe entre el espectro de absorción y la constitución química del medio atravesado que abrió un campo vastísimo.

La utilización de un prisma de *Na Cl* permitió estudiar la dispersión de este hasta  $7 \mu$  (P. Curie). Los trabajos sistemáticos empezaron alrededor de la última década del siglo pasado y desde esa época se sucedieron los resultados más interesantes.

En 1923 Nichols y Tear pudieron explorar la última región entre el infrarrojo (entre  $300 \mu$  y  $2 \text{ mm.}$ ) y las ondas eléctricas. El resultado fué uno de los más notables porque permitió comprobar la teoría electromagnética de Maxwell. Nichols y Tear llegaron a revelar la emisión de ondas infrarrojas emitidas por un pequeño oscilador eléctrico. Desde ese momento no se pudo más dudar de la naturaleza electromagnética de las radiaciones infrarrojas.

Antes de estas experiencias otro resultado de gran alcance había sido conseguido: eso fué cuando en 1901 se pudo verificar la nueva fórmula de Planck acerca de la emisión en un dominio espectral más amplio. Estos resultados permitieron eliminar en el caso de grandes intervalos de temperatura y de longitud de onda, fórmulas teóricas propuestas.

Este paréntesis abierto únicamente para subrayar la importancia teórica y práctica que tiene la región infrarroja, podría abarcar un campo mucho más amplio que nos alejaría del estudio de la estructura cristalina.

Como último ejemplo de su importancia práctica citaré el caso del estudio de la emisión en esa región. En el caso, por ejemplo, de ser vinculada al problema de iluminación tiene que ser disminuída, en lo posible, representando un gasto de energía.

Muchas substancias poseen en el infrarrojo la reflexión selectiva, es decir, reflejan muy intensamente las radiaciones de cierta longitud de onda <sup>(1)</sup>. Las radiaciones reflejadas con mayor intensidad en el caso de incidencia, son también las mayormente absorbidas cuando la radiación es transmitida. Hay, sin embargo, que observar que lo inverso no es cierto. A una región de absorción intensa no corresponde necesariamente una región de reflexión selectiva.

Este fenómeno fué observado por vez primera por Magnus, mientras investigaba acerca del poder emisor en el infrarrojo, del cristal *Na Cl*. Rayleigh, en 1872, retomó estos trabajos y luego Rubens y Nichols en 1897, empezaron a utilizar esta propiedad como método para conseguir una radiación monocromática al mismo tiempo que iban estudiando los cuerpos que poseían dicho carácter.

Es así, por ejemplo, que el *Na Cl* después de 2 o 3 reflexiones sucesivas refleja las radiaciones incidentes comprendidas en el espectro visible e infrarrojo en cantidad despreciable mientras que para  $\lambda = 52 \mu$  la intensidad de la radiación sigue siendo muy intensa (80 % después de la primera reflexión, 64 % después de la segunda, 51 % después de la tercera).

Ahora bien, ese método se presenta entre los más útiles debido a que, como decimos a menudo, la absorción ya es muy intensa en espesores muy pequeños de materia.

---

<sup>(1)</sup> Esas radiaciones se llaman, comúnmente radiaciones restantes debido a que son las que quedan después de cierto número de reflexiones sobre la misma substancia.

A esa dificultad de examen, a menudo se agrega la dificultad de obtener muestras de pequeño espesor sin defectos (burbujas de aire, inclusiones etc.).

Por otra parte, en la región del infrarrojo alejado (después de 100  $\mu$ ) casi toda substancia es opaca mientras sigue siendo posible siendo posible examinar el espectro de reflexión.

La imagen que los físicos se hacen hoy de un cristal iónico tiene su base en los trabajos de Madelung y Born.

Según aquellas teorías los elementos constitutivos son iones. Los movimientos mecánicos de estos iones en un cristal que contiene  $N$  átomos es tratado como si el cristal fuera un conjunto de  $3N$  osciladores de varias frecuencias. Como las fuerzas interatómicas de un cristal iónico son comparables a las fuerzas electrónicas en un átomo, el espectro de vibración es parecido a este, y, teniendo en cuenta que el orden de magnitud de la masa de átomo es  $10^4$  veces más grande que la masa electrónica, ese espectro tiene que encontrarse en una región del espectro cuyas longitudes de onda sean proporcionalmente más grandes, es decir en el infrarrojo.

Sobre el examen de dicho espectro se basa la determinación de la frecuencia propia del sólido. Esa medida directa se presenta como un método de fundamental importancia para controlar las teorías que tratan de dar cuenta de las propiedades mecánicas y térmicas.

Así, por ejemplo, Lindeman, suponiendo que en un sólido a la temperatura de fusión  $T_f$  la amplitud de la vibración del átomo o de la molécula sea aproximadamente igual a la distancia media de los átomos o de las moléculas, llega a establecer el valor de la longitud de onda propia del cuerpo mediante la fórmula.

$$\lambda = C_1 \sqrt{\frac{M v^{2/3}}{T_f}}$$

donde  $T_f$  = temperatura de fusión

$$v = \text{volumen molecular} = \frac{M}{D} \quad (D \text{ densidad, } M \text{ masa molecular})$$

$$C_1 = \text{constante} = \frac{3}{2,8} \cdot 10^2 \quad (\text{si } \lambda \text{ es expresado en } \mu)$$

Cuando se trate de un cuerpo diatómico  $M$  tiene que ser reemplazado por  $\frac{2 M_1 M_2}{M_1 + M_2}$  donde  $M_1$  y  $M_2$  representan las masas atómicas.

Es, midiendo experimentalmente los valores de  $\lambda$ , que trató de evidenciar la coincidencia entre valores calculados y observados substituyendo a  $T_f$  el cociente dado por  $\frac{\text{coeficiente de dilatación}}{\text{calor específico}}$ . En el caso de retículos iónicos la fórmula de Madelung, basada sobre el hecho de que el autor considera las frecuencias propias infrarrojas como vibraciones elásticas estacionarias, es la siguiente:

$$\lambda = C_1 \sqrt{\frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^{4/3}}} x \sqrt[3]{D}$$

donde  $M_1$  y  $M_2$  son los pesos atómicos,  $x$  la compresibilidad,  $D$  la densidad y  $C_1$  una constante que tiene que ser determinada experimentalmente.

Einstein también llegó a establecer una relación aproximada entre la longitud de onda propia, la masa atómica, la compresibilidad y la densidad.

Born pudo comprobar que las frecuencias propias en el infrarrojo pueden ser calculadas en un cristal diatómico mediante la teoría de los retículos iónicos. El considera que la carga de un ion monovalente tiene un valor parecido al dado para los electrolitos. Además, considera los iones como puntos pesados no dotados de tres grados de libertad, como por simplicidad Dehlinger había hecho antes de él, sino como núcleos circundados de cierto número de electrones. Aumentan de esta manera los grados de libertad pudiendo los átomos, bajo la influencia del campo eléctrico, no solo oscilar sino tener movimientos de rotación y deformarse.

Born consiguió calcular los parámetros de un cristal iónico tomando como punto de partida las fuerzas que se ejercen entre iones y prever una frecuencia propia que ha sido controlada, con buena aproximación, con el método de los rayos restantes.

Este vistazo rápido y por otra parte muy superficial, no tiene otro objeto sino de dar una idea de cómo la utilización de las radiaciones pertenecientes al espectro infrarrojo es extraordinaria para conseguir más datos y ulteriores apreciaciones en un conjunto de fenómenos muy variados donde todavía no existe una teoría general.

*Instituto de Fisiografía y Geología, julio 12 de 1943.*

ANDRÉS LEVIALDI