RESUMS

A) ESTRUCTURA ATÒMICA DE CRISTALLS: MÈTODES I APLICACIONS.

Conferències

M. HOSPITAL. *«Resultats recents en el Laboratori de Cristal·lografia de Burdeus».*

Hom presenta l'activitat del Laboratori de Cristal·lografia de la Universitat de Bordeus Î amb exemples escollits entre els resultats que hom hi ha obtingut en els dos anys darrers. La varietat dels temes de recerca abraça des de la biofísica molecular fins a la física dels cristalls, amb els estudis d'estructura com a fonament general.

H.G.H BURZLAFF i W. ROTHAMMEL. *«Relacions quantitatives entre estructures cristal·lines».*

Hom proposa un procediment per a l'avaluació quantitativa de les relacions estructurals entre estructures cristal·lines basat en el concepte de «mappings» representats per parells de matrius (A, S). Hom distingeix les relacions de xarxa cristal·lina, les relacions de simetria, les desviacions atòmiques locals i els errors en el «mapping»; per a cada tipus de relació es defineix un paràmetre de qualitat.

Els diferents paràmetres es combinen per a obtenir un paràmetre de «desajust» (misfit) que es pot utilitzar per a la caracterització de les relacions estructurals. Hom discuteix alguns exemples amb detall.

I.S. ZHELUDEV. *«Les interaccions fonamentals i les quatre regles de la simetria».*

Hom mostra que les quatre interaccions fonamentals (forta, feble, gravitacional i electromagnètica) corresponen a les quatre regles de la simetria macroscòpica (regla de l'escala, regla del tirabuixó, regla giroscòpica i regla de la mà dreta (esquerra)). Hom discuteix un model de la creació de l'Univers segons el qual la Gran Explosió implica la producció de dues subrealitats: espacial (centro-simètrica) i temporal (anticentrosimètrica). A partir de consideracions de la simetria hom mostra que la interacció de les particules elementals d'ambdues subrealitats no dóna com a resultat la seva anihilació total sinó que una part d'elles, que té una simetria concordant amb la de la nostra subrealitat (espacial), produeix matèria. Aquest model explica d'una manera coherent el mecanisme de la Gran Explosió, la producció de matèria i les quatre interaccions fonamentals.

Treballs de recerca.

M. FONT-BARDIA i M. FONT-ALTABA. *«Morfologia i difracció de raigs X de pols de complexos metàl·lics del Mn-etilendiamino-tetraacetat. I. Amb ions metàl·lics hexacoordinats (R = Ni, Co, Cu, Zn)».*

Hom estudia la morfologia cristal·lina i les dades de la difracció de raigs X de pols de quatre complexos Mn-etilendiaminotetraacetats amb ions metal·lics hexacoordinats (Co, Ni, Cu, Zn). Tots ells són de la clase hemimòrfica ròmbica, mm2, i amb cristal·lització similar, excepte el complex Mn-Cu que presenta les cares de la forma {201} enlloc de les de la forma {021} que tenen els altres tres. Hom dóna els angles ϕ i ρ de les cares i la relació axial junt amb la projecció estereogràfica.

Solans i al. (1983) han determinat les estructures cristal·lines. Hom ha utilitzat diagrames de pols calculats per a la indexació dels experimentals; els paràmetres de la cel·la unitat foren refinats pel mètode de mínims quadrats

utilitzant el programa Affmail, i donaren valors similars als obtinguts en la difracció de cristall únic. Els autors de les estructures cristal·lines van donar com a grup espacial $Pn2_1a$, enlloc de l'estàndard equivalent $Pna2_1$; per tal d'evitar diferències, s'ha usat el grup espacial $Pn2_1a$. Els quatre complexos són isostructurals, però no són isomòrfics.

Els compostos s'obtingueren per saturació de l'àcid etilendiaminotetraacetic amb els carbonats metàl·lics respectius, tenint cura especialment del pH i de la velocitat de saturació per tal d'evitar possibles carbonatacions. Les mostres s'analitzaren per mineralització i per espectroscòpia d'absorció atòmica.

Hom dóna els paràmetres de la cel·la unitat obtinguts a partir del cristall únic i a partir de la difracció de pols, juntament amb les diferències, les quals són pràcticament iguals s les desviacions estàndard, excepte en el cas del Mn-Ni en què són més grans.

S'inclouen els diagrames de difracció de pols per raigs X, amb els valors experimentals de 2 θ i de d, I/I_0, i les diferències entre els valors experimentals i els calcultas, al final de cada compost, juntament amb els paràmetres de qualitat, els paràmetres de la cel·la unitat i la simetria.

K. HÜMMER i E. WECKERT. *«Consideracions teòriques sobre la resolució del problema de fases de raigs X utilitzant difracció de feix múltiple».*

Hom sap que en el cas de difracció per feixos múltiples es produeix una interferència de dos camps d'ones: l'ona primària difractada directament al pla d'**h** de la xarxa, i l'ona *Umweg* Renninger difractada successivament als plans de la xarxa de **g** i d'**h-g**, ambdues propagades en la mateixa direcció. La diferència total de fases entre elles ve donada per una relació de fases de triplet, amb la raó de factors d'estructura de F(**g**)F(**h-g**)/F(**h**) i un desplaçament addicional de fase de ressonància de 180° en el cas d'un escombratge atzimutal al voltant dels sectors de dispersió primaris h(ψ-scan), degut a una posició del feix triple de 0/h/g. Aquesta diferència de fase total ens duu a perfils significatius d'escombratge de ψ per a cada fase del triplet. En general, cada perfil d'escombratge ψ és la superposició d'un perfil d'interferència dependent de la fase i d'un perfil d'*Umweganregung* o *Aufhellung* independent de la fase i que depèn dels mòduls dels factors d'estructura. Per comparació dels perfils d'escombratge ψ dels dos casos del feix triple que són centrosimètrics, O/h/g i O/–h/–g, hom pot avaluar aquestes darreres parts, i així esdevé possible la determinació experimental de la fase del triplet, amb una exactitud d'uns 45°. A més, en el cas no centrosimètric, hom pot determinar el signe de la fase del triplet. Així, hom pot fixar l'estructura absoluta.

X. SOLANS, E. CARCELLER, M. L. GARCIA i F. SERRATOSA. «Estructura cristal·lina i molecular de la exo-9-metansulfoniloxi-triciclo [3.3.2.0^{4,8}] deca-2,7-diona».

$C_{11}H_{14}O_5S$, M = 258.29, monoclínic, a = 16.780(3), b = 9.534(2), c = 14.298(3) Å, β = 91.06(2)°, V = 2287.0(8) Å^3, $P2_1/n$, D_x = 1.500 g cm^{-3}, Z = 8, F(000) = 1088, λ (MoKα) = 0.71069 Å, μ (MoKα) = 290 m^{-1}. 288 K.

L'estructura s'ha resolt per mètodes directes i afinat per mínims quadrats emprant la matriu completa fins a un R = 0.051 per 848 reflexos observats. La molècula consisteix en un anell de sis membres amb una conformació en forma de cadira i dos anells de cinc membres amb configuracions de sobre i sobre torçat, respectivament. L'esquema d'enllaç és el que produeix les distorsions dels anells i fa minvar l'angle C-C-C d'un anell de cinc fins a 100°.

J. KANSIKAS, I. MUTIKAINEN, YINGCAI LONG, M. NELSON i ÅKE KVICK. *«Estructura per raigs X sincrotrònics de l'anàleg ZSM-39 d'una zeolita».*

L'estructura de la zeolita ZSM-39 determinada originalment per difracció de pols consisteix en uns clatrats de silice de 12- i 16-hedres formats per anells de silici de 5- i 6- membres. La utilització d'un ió quaternari 1-metil-1,3,5,7-tetraazaadamantan-1-i $[(CH_2)_6N_4CH_3)^+$ com a patró ha fet possible obtenir cristalls suficientment grossos (fins a 0.07 mm) per a aconseguir recollir dades de cristall únic utilitzant la radiació del sincrotró. El grup espacial determinat en el diagrama previ de pols i en les dades de cristall únic fou el cubic Fd3m (num. 227).

Es van seleccionar cristalls de mides 0.07x0.07x0.07 mm i es van mesurar 2057 reflexos observats amb radiació (senθ)/λ < 1.0 Å^{-1} (λ=0.945 Å). La inclusió del derivat adamantani en el patró es va fer per a disminuir la simetria al grup tetragonal $I4_1/a$ (num. 88) amb a = b = 13.719(1) i c = 19.341(1) Å. Després de l'afinament dels àtoms encaixats el valor de R fou de 5.7%, i el Fourier de diferències va mostrar alguns màxims en les cavitats. El màxim més gran, de magnitud 4.5 eÅ^{-1}, es va trobar al centre del 16-hedre (simetria puntual 4-bar) envoltat per alguns màxims petits causats pel desordre del patró.

L'afinament aplicant factors d'ocupació de 0.5 per a les molècules d'aigua del 12-hedre i de 0.125 per a les del patró van fer convergir el valor de R a 4.9%.

I.P. MAKAROVA. *«Macles i estructura atòmica dels cristalls de $RbLiCrO_4$».*

L'estructura cristal·lina de les fases G_3 (grup espacial P31c) i G_2 (grup espacial $P6_3$) dels cristalls de $RbLiCrO_4$ ha estat determinada per difracció de raigs X a T = 293, 428, 493, 523 K (per a la fase G_3) i a T = 553, 583 K (per a la fase G_2). Els cristals de $RbLiCrO_4$ presenten macles meroèdriques segons diferents lleis de macla: a la fase G_3, 2| | [001], m⊥[001], $\bar{1}$ i a la fase G_2; m| |[001], 2⊥[001], $\bar{1}$. L'anàlisi de les intensitats de reflexió, tenint en compte la dispersió anòmala, permet determinar sense ambigüitat les lleis de macla així com les configuracions absolutes dels dominis de macla a les tres mostres estudiades. Les estructures es van afinar previ descompte de l'aproximació inharmònica del moviment tèrmic dels àtoms.

M. FONT-BARDIA, X. SOLANS i M. FONT-ALTABA. *«Estructures cristal·lines dels derivats de sodi i calci de l'àcid etilendiaminotetraacètic»*

S'ha fet un estudi estructural de les sals de calci i de sodi de l'àcid etilendiaminotetraacètic per difracció de raigs X de cristall únic. Hom ha estudiat totes les sals de calci i totes les sals de sodi d'aquest àcid, que s'obtenen per cristallització a partir de solucions de diferents pH. D'aquesta manera s'ha aconseguit obtenir tres tipus de cristalls diferents de la solució que contenia calci, dues formes protonades que contenen un àtom de calci per cada molècula d'EDTA, i una no protonada anb dos àtoms de calci per molècula d'EDTA; i dos tipus de sals de la solució de sodi: una protonada i una altre no protonada, la primera amb dos àtoms de sodi i la segona amb quatre per molècula d'EDTA.

E. WECKERT i K. HÜMMER. *«Aplicació pràctica d'experiments amb difracció de feix triple».*

Hom discuteix el muntatge experimental per a mesurar fases triplet mitjançant experiments d'interferències amb feix triple. Es posa especial atenció a la influència de la qualitat del cristall, de la mida de la cel·la unitat, de les diferents fonts de radiació i del diseny del difractòmetre. Posteriorment, hom discuteix l'aplicació del mètode de feix triple a la determinació de l'estructura absoluta de cristalls orgànics d'atoms lleugers no-centrosimètrics. Hom presenta

també uns primers experiments per a l'explotació de la informació experimental sobre fases en el procés de resolució d'una estructura.

M.K. BLOMBERG. *«Estudi del $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ per difracció de raigs X a baixa temperatura».*

Les dimensions de la cel·la unitat del superconductor $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ va mesurar-se pel mètode de difracció de raigs X de cristall únic entre el camp de temperatures 20 K - 298 K, en un esforç per a observar les possibles transicions de fases estructurals. No es va trobar clara evidencia de cap transició. A temperatura ambient el valor dels paràmetres de xarxa és a_{298} = 3.8561(2) Å i c_{298} = 29.366(3) Å, i la variació dels paràmetres de xarxa amb la temperatura es pot definir per l'equació $a = a_{298}[1+k_{a1}\Delta T+k_{a2}(\Delta T)^2+k_{a3}(\Delta T)^3+k_{a4}(\Delta T)^4]$, on k_{a1} = $1.39(3)*10^{-5}K^{-1}$, k_{a2} = $6.8(4)*10^{-8}K^{-2}$, k_{a3} = $2.6(2)*10^{-10}K^{-3}$, k_{a4} = $4.3(4)*10^{-13}K^{-4}$, i ΔT = T - 298 K; i una equació similar per a *c*, amb k_{c1} = $1.72(4)*10^{-5}K^{-1}$, k_{c2} = $3.9(5)*10^{-8}K^{-2}$, k_{c3} = $1.7(2)*10^{-10}K^{-3}$, i k_{c4} = $3.9(4)*10^{-13}K^{-4}$. El paràmetre *a* disminueix un 0.16% i el paràmetre *c* un 0.36% quan es refreda el cristall des de 298 K fins a 20 K. La dependència del paràmetre *c* amb la temperatura presenta una petita anomalia al veïnatge de la temperatura d'aparició de la superconductivitat.

Yu.A. MALINOVSKY i R.A. TAMAZYAN. *«Micromacles de $Na_5(Na_{0.5+x}Ca_{0.5-x})_2(Nd_xCa_{1-x})_2[Si_6O_{18}]$ i cristal·loquímica dels silicats de la familia de la lovozerita».*

S'han estudiat cristalls de $Na_5(Na_{0.5+x}Ca_{0.5-x})_2(Nd_xCa_{1-x})_2[Si_6O_{18}]$ per tècniques de difracció de raigs X. Aquests cristalls estan maclats segons TLQS, l'index de macla és n = 2 (d'acord amb la classificació de Friedel; això vol dir maclat per pseudomeroedria reticular). La cel·la unitat dels components monocristal·lins de la macla tenen els següents paràmetres a = 7.501(5), b = 14.926(5), c = 7.446(5), γ = 91.79(3)°, grup espacial $P2_1/b$. Els elements de simetria de la macla són el pla (120) i l'eix (210), la simetria de la macla éssent m'm'm.

L'estructura dels compostos en estudi pertany a la familia d'estructures similars a la de la lovozerita. La lovozerita ha esdevingut l'antecessor d'un ampli grup (que compren més de 15 membres) de compostos naturals i sintètics amb trets estructurals comuns. En totes aquestes estructures podem distingir blocs

pseudocúbics amb el periode a = 7.5 Å. Cada bloc conté un anell de lovozerita de sis membres $[Si_6O_{18}]$. S'analitza una correlació entre l'ocupació catiònica dels setis possibles en un bloc pseudocubic i l'ordre estructural format.

M. FONT-BARDIA, X. SOLANS i M. FONT-ALTABA. *«Estudi cristal·loquímic de les estructures dels complexos metàl·lics amb el lligand EDTA».*

S'ha realitzat un estudi cristal-loquímic de complexos metàl·lics de l'àcid etilendiaminotetraacètic. Les dades estructurals s'han obtingut de tres fonts diferents: el banc de dades de Cambridge (Cambridge Data Base), el Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits minerals de la Universitat de Barcelona, i l'article publicat per M.A. Porai-Koshits (Sov. Soc. Rev. B. Chem. 10 (1987) 91). S'han comparat totes les estructures de què hem disposat de dades correctes tant des del punt de vista del tipus de catió com el del lligand. Els resultats obtinguts indiquen que l'energia de solvatació, el radi iònic i el caràcter àcid del metall determinen el seu número de coordinació i la conformació que adopta el lligand.

E. MOLINS i C. MIRAVITLLES. *«Estructura cristal·lina de l'hexadecacloro-9,9'-bifluorenilidè: El doble enllaç torsionat del carboni».*

Hom ha determinat l'estructura cristal·lina de l'hexadecacloro-9,9'-bifluorenilidè. Els cristalls són monoclínics $P2_1/c$, a = 11,606(2), b = 21,144(5), c = 13,944(3), Å, ß = 104,92(3)°, Z = 4, D_x = 1,77 cm^{-3}, λ (MoKα) = 0,71069 Å. L'estructura fou resolta per mètodes directes i refinada amb 1336 reflexions fins a un valor final de R de 0,078. La torsió de l'enllaç doble C1-C1' (1,36(1)Å) és de 66(1)°.

B) PROPIETATS FÍSIQUES DE CRISTALLS I SUPERCONDUCTORS.

Conferència.

V.I. SIMONOV. *«Estructura cristalina de superconductors d'alta temperatura».*

Hom s'efectua una revisió dels desenvolupaments de les investigacions sobre superconductivitat des del descobriment fet per Kamerling-Onnes fins a la descoberta de la superconductivitat d'alta temperatura feta per Bednortz i Muller. Hom estudia els aspectes estructurals de la transició de fase de superconducció en les fases de $(La,Sr)_2CuO_4$, $YBa_2Ca_3Cu_3O_{7-\delta}$, i en la familia de superconductors de Tl de fòrmula general $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ i $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$. Hom discuteix aspectes específics de la composició química i de l'estructura cristal·lina de totes les fases esmentades que presenten superconductivitat a alta temperatura.

Treballs de recerca.

N.B. CHANH, M. COUZI, R.DUPLESSIX, C. LARTIGUE-BOURDEAU i M. KHECHOUBI. *«Comportament dels composites moleculars bidimen-sionals de tipus Perovskita a temperatura i pressió».*

Els complexes bidimensionals inorgànic-orgànics de les sèries $(R\text{-}NH_3)_2MX_4$ o/ i $R\text{-}(CH_2)_n\text{-}R'MX_4$ (on R, R' = parts orgàniques saturades o no saturades; MX_4 = part inorgànica amb M = Cu, Mn, Cd, Fe, Pb, ... i X = Cl, Br) han guanyat molt interés en els últims anys. Diversos equips tant experimentals com teòrics (tècniques de difracció, anàlisi calorimètrica, mesures òptiques i dielèctriques, espectroscòpia IR, Raman, teoria de grups, ...) han estat emprats per a investigar el comportament d'aquests derivats enfront de variacions de temperatura i pressió (determinació de les estructures cristal·lines, transicions de fase, diagrames de fase, ...). Els canvis de fase són governats generalment per desordres dinàmics i conformacionals de les cadenes orgàniques. D'altra part, els desordres de les capes de perovskita es poden evidenciar mitjançant experiments de difusió difusa. El cas de les parts orgàniques no saturades es particularment interessant: Per irradiació (X, UV, γ, ...), és possible iniciar la fotoreactivitat en aquesta part que condueix a la formació de polímers estereoregulars (ordenació bidimensional).

P.P. FEDOROV, L.V. MEDVEDEVA, O.S. BONDAREVA i B.P. SOBOLEV. *«Estabilitat tèrmica dels compostos $LiNaR_2F_8$ (R = Ho-Lu, Y)».*

Els processos de formació i descomposició dels compostos $LiNaR_2F_8$ (R = Ho-Lu, Y) han estat estudiats usant tècniques tèrmiques i de raigs X d'anàlisi de fases. L'estabilitat tèrmica d'aquest tipus estructural passa pel màxim en la familia dels elements de les terres rares, és a dir, l'erbi i el tuli. Tots els compostos es fonen amb descomposició i desapareixen de l'estat sòlid a temperatures per dessota dels 500°C. La regió d'estabilitat d'aquests compostos dins de l'espai de coordenades «temperatura - radi iònic de l'ió R^{3+}» té una forma el·líptica. Els canvis estructurals polimòrfics i morfotròpics són analitzats com a fenòmens similars, considerats en coordinades diferents.

P. ALEMANY, S. ALVAREZ, V.G. ZUBKOV, V.P. ZHUKOV, V.A. PERELIAEV, I. KONTSEVAYA i A. TYUTYUNNIK. *«Estudi teòric de l'enllaç i de les propietats elèctriques del $Ca_{0.95}Nb_3O_6$".*

Hom ha sintetitzat el compost $Ca_{0,95}Nb_3O_6$ i la seva estructura cristal·lina ha estat refinada a partir de dades de difracció de pols. L'estructura és ròmbica, grup espacial *Immm*, amb les constants de cel·la: $a = 7,1156(9)$, $b = 10,2863(18)$, $c = 6,5756(9)$ Å, i Z = 4. A l'estructura hi ha presents dos tipus d'atoms de Nb: àtoms de Nb1 en clusters de Nb_2O_8, amb una distància Nb-Nb de 2,552 Å, la més curta coneguda, i àtoms Nb2 que formen capes d'octàedres connectats. L'estructura electrònica obtinguda per càlculs de Hückel estesos, suggereix la coexistència d'ions Nb(1+) en els clusters de Nb_2O_8, amb enllaços Nb-Nb formalment quàdruples, i d'ions Nb(4,5+) a les capes d'octàedres. Hom analitza les desviacions d'aquest model simplificat. El comportament elèctric, mesurat dins de l'àmbit de temperatura $4,2<T<300$ K, és interpretat com a semi-metàl·lic, a la llum de l'estructura electrònica de bandes calculada.

P.P. FEDOROV, T.M. TURKINA i B.P. SOBOLEV. *«Estabilitat morfològica dels monocristalls de les solucions sòlides de $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (M = metall alcalino-terri, R = element de les terres rares)».*

Hom discuteix les condicions d'estabilitat d'un front pla de cristal·lització de fases de fluorita fortament no-estequiomètriques $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (M = metall alcalino-terri, R = element de les terres rares) a partir de masses foses de dos components. Hom ha trobat que la formació de subestructures cel·lulars en els

cristalls depèn de les condicions de creixement i dels coeficients de difussió del dopant. Les regions prop dels extrems (màxima) de les corbes de liquidus de les fases de fluorita són més favorables per a la preparació de cristalls senzills homogenis, que les regions amb contingut baix del segon component.

Els coeficients de difusió del dopant en la massa fosa s'han avaluat a partir del criteri de l'estabilitat del front pla, així com també a partir d'experiments de creixement de cristalls en diverses condicions i a partir de dades de diagrames de fusió dels sistemes MF_2-RF_3. Els coeficients de difusió de la serie CaF_2 de solucions solides supera els de la serie BaF_2 en un ordre de magnitud. La dependència anòmala dels coeficients de difusió de R^{3+} dels seus radis iònics dins la serie SrF_2 s'explica per les diferències de mida dels clusters que contenen R^{3+} al començament i al final de la familia de les terres rares.

X. BOHIGAS, J. LLUMÀ, J. TEJADA, L·L. VISTIN, N.I. SOROKIN I B.P. SOBOLEV. *«Mesures de susceptibilitat magnètica de fluorurs no-estequiomètrics de terres rares».*

Hom estudia per primera vegada les propietats magnètiques de monocristalls de fluorurs no-estequiomètrics de terres rares amb estructura tipus fluorita $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (M = Ca, Sr, Ba; i R = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) i $Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ (R = Dy, Ho, Er, Tm); de fluorurs no cúbics $Na_{1.5}Dy_{1.5}F_6$ amb estructura tipus gagarinita; i de fluorurs $Na_7Tm_{13}F_{46}$ amb estructura derivada (ordenada) del tipus fluorita. La susceptibilitat magnètica (χ) ha estat mesurada amb una balança de Faraday dins d'un àmbit de temperatura entre 20 i 300 K. Hom ha observat que aquests cristalls són paramagnètics ja que segueixen la llei de Curie-Weiss. Algunes mostres presenten canvis en el comportament de la corba χ (T) per dessota de 80 K. Hom ha fet un estudi especial de compostos amb ions Sm^{3+}, degut a la dependència dels seus moments magnètics amb la temperatura. La mesura de la susceptibilitat magnètica permet la determinació ràpida i exacta de la concentració dels ions de les terres rares en aquests fluorurs no-estequiomètrics.

L.L. VISTIN, O.S. BONDAREVA, P.P. FEDOROV, I.I. BUCHINSKAYA i B.P. SOBOLEV. *«Fases similars a la fluorita en els sistemes NaF-RF_3 per a terres rares del Tb al Lu».*

Hom ha obtingut fases de fluorita de composició variable $Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ (R = Tb-Lu, Y) per cristallització unidirecta. En els sistemes NaF-RF_3 les

composicions amb fusió congruent tenen continguts diferents de RF_3, que van des del 66% molar per al TbF_3 al 58% molar per al LuF_3. S'han deduïat equacions empíriques que relacionen la temperatura i la composició de les fases fluorita de fusió congruent amb el radi iónic R^{3+}. Estudiada l'estabilitat tèrmica de $Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ hom ha pogut mostrar la possibilitat de conservar-lo en estat metastable durant llarg temps. Hom dóna els limits de la variació d'algunes característiques de les fases fluorita de composició variable en els sistemes MF_2-$NaRF_4$-RF_3 amb M = Ca, Sr, Ba, Cd i Pb. Hom ha arribat a la conclusió que les fases de $Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ degut a les seves propietats poden ésser emprades com a materials per a construccions òptiques, elements actius de generadors quàntics òptics, luminofors i escintilladors antistock, i com a conductors iònics de fluorur.

T. GRANIER, B. GALLOIS, F. SUEZ-PANAMA, J. GAULTIER, J.M. REAL i J. ZAREMBOWITCH. *«Comparació dels efectes de la temperatura baixa i la pressió alta sobre el comportament estructural de dos complexes de transició de spin de Fe(II): $Fe(Phen)_2(NCS)_2$ i $Fe(Btz)_2(NCS)_2$».*

És sabut que el $Fe(Phen)_2(NCS)_2$ sofreix una transició brusca de spin alt a spin baix a una temperatura T_c 176 K, mentre que el $Fe(Btz)_2(NCS)_2$ presenta la mateixa conversió de spin dins d'un àmbit ample de temperatures, centrat al voltant de $T_c \cong 215$ K. Les estructures de raigs X determinades a la temperatura i a la pressió ambients, i a temperatura baixa ($\cong$ 130 K) o pressió alta ($\cong$ 1,0 GPa) i l'evolució dels paràmetres de xarxa permeten discutir alguns paràmetres estructurals, com el canvi de grup espacial de simetria, les modificacions intramoleculars, la variació de volum a la transició, l'anisotropia de la xarxa, dels quals fou suggerit anteriorment que tenen un paper rellevant en la diferència de comportament magnètic d'aquests dos compostos. Finalment, les dades obtingudes a alta pressió permeten definir la pressió de transició $P_c \cong 0{,}6$ GPa per al $Fe(Phen)_2(NCS)_2$, d'acord amb alguns resultats anteriors, i demostren que en el cas del $Fe(Btz)_2(NCS)_2$ la conversió de spin té lloc gradualment entre la pressió ambient i 0,4 GPa.

V.N. MOLCHANOV, R.A. TAMAZYAN i V.I. SIMONOV. *«L'estructura de monocristalls superconductors de Tl».*

Hom ha estudiat per tècniques de difracció de raigs X quatre monocristalls de fases superconductores 1212, 2201 i 2212 que contenen Tl. Hom ha trobat

que els setis del Tl són parcialment ocupats per àtoms de coure. A més, a les fases que contenen Ca, aquest és substituït parcialment per Tl. No han estat detectades ni deficiències en l'ocupació dels setis d'oxigen ni setis extra d'oxigen. Tots els cristalls mostren desordenació dels àtoms de Tl i dels àtoms d'oxigen a les capes Tl-O. Hom pot interpretar els desplaçaments atòmics fora dels setis simètrics de les capes de Tl-O com a una possibilitat de crear uns voltants més apropiats per als ions Tl^{3+} i O^{2-}. Hom proposa, en funció de l'estat d'oxidació del Cu, una correlació entre els trets estructurals i les propietats semiconductores.

L. KIRPICHNIKOVA, G. KIOSSE, A. URUSOVSKAYA, T. DZIGRASHVILI, V. DOLBININA, i L. SHUVALOV. *«Propietats físiques i estructura de cristalls ferroelèctrics i ferroelàstics de DMAAS».*

Hom examina les propietats ferroelèctriques i ferroelàstiques de nous cristalls de DMAAS. Hom troba canvis estructurals per lliscament i per formació de macles, així com també les causes de la facilitat dels processos de maclatge i les dificultats dels de lliscament.

C) MACROMOLÈCULES.

Conferència.

J.M. RIBÓ, C. ACERO, M.C. ANGLADA, A.DICKO, J.M. TURA, N. FERRER-ANGLADA i A. ALBAREDA. *«Sobre l'estructura i les propietats de transport dels polipirroles».*

Els mecanismes de la conducció electrònica del polipirrole dopat es corresponen amb els d'una estructura desordenada. Una qüestió que resta oberta és la de quines serien les característiques físiques d'un polipirrole ideal estructuralment ordenat. Hom presenta, des d'un punt de vista químic, quins són els factors determinants del desordre estructural dels polipirroles obtinguts fins ara a la pràctica. Hom posa especial èmfasi en la necessitat de considerar l'estructura conjunta entre les cadenes de polipirrole i els anions dopants.

G.N. TISHCHENKO, V.P. ANDRIANOV i B.K. VAINSHTEIN. *«Els canals de l'estructura cristallina del complex de gramicidina S amb urea: nou mecanisme del transport iònic transmembrana».*

L'estructura cristallina del complex de gramicidina S (antibiòtic ciclopeptídic membrana-actiu) amb urea ha estat determinada per anàlisi estructural de raigs X. La molècula de gramicidina S posseeix una ß-estructura antiparal·lela, el seu cicle de 30 membres lleugerament torsionat té una forma aproximadament rectangular d'una mida d'uns 4,8 x 13,6 Å; la mida màxima de la molècula és de 22,9 Å. Les cadenes laterals exteses dels residus Orn són situades a un costat del cicle molecular, en forma de «potes-tentacles» peculiars. Una d'aquestes «potes» és reforçada per un enllaç d'H intramolecular a l'àtom d'O del residu Phe-4 més proper, l'altra «pota» resta lliure. A l'estructura hi ha una molècula d'urea i vint molècules d'aigua per cada molècula d'antibiòtic. Les posicions de tres molècules d'aigua són totalment ocupades, les altres són ocupades amb una probabilitat de 0,56-0,20. Dos terços d'una de les posicions de l'«aigua» són ocupades per aigua, el terç restant ho és per alcohol. A l'estructura hi ha un sistema complicat d'enllaços d'H: intra- i inter-molecular, amb i sense participació de molècules d'aigua, d'alcohol o d'urea. Les molècules de gramicidina S, reunides al voltant d'un eix 3_1 d'acord amb la llei de la doble espiral levògira, formen canals, els quals canals tenen la superfície exterior hidròfoba formada pels àtoms de la cadena principal, és a dir, àtoms d'O i de N, i de «cues» d'ornitina amb àtoms de NE sense càrrega als extrems. Degut a un canvi de la conformació d'aquestes «cues», el diàmetre interior del canal ple de molècules d'aigua pot passar de 3,4 a 6,3 Å; el diàmetre interior (sense «cues» d'ornitina) és d'uns 12,7 Å. Així, doncs, poden passar pel canal ions i partícules de mides força grans. Aquests canals de gramicidina són descrits aquí per primera vegada. A l'estructura cristal·lina aquests canals són empaquetats densament, d'acord amb la llei hexagonal. Els ions Cl^-, que són presents en gran quantitat a la solució mare, no es troben presents en els cristalls. Això està d'acord amb l'absència de càrrega iònica als àtoms NE terminals dels residus d'Orn. Aquest fenòmen insòlit és explicat en el present article.

A.I. GREBENKO i V.V. BARYNIN. *«Cristal-lització de catalases per a la investigació estructural».*

Hom ha cristal·litzat catalases per a la seva investigació estructural per raigs X, a partir de tres microorganismes, el fonc *Penicillium vitale* i dues bactèries *Thermus thermophilus* i *Micrococcus lysodeikticus*. Els cristalls adequats es van fer

crèixer per la tècnica de la ultracentrífuga i per la tècnica de difusió de vapor i de gota penjant, utilitzant 2-metil-2,4-pentandiol i sulfat amònic com a precipitants.

J. TORMO, D. BLAAS, D. STUART i I. FITA. *«Estructura cristal·lina del complex format per un anticòs neutralitzant enfront HRV2 i un péptid VP2. Encaix bivalent de l'anticòs en el virus intacte».*

Aquest treball és un report preliminar de l'estructura cristal·lina amb 2.5 Å de resolució del complex format per un pèptid sintètic i un fragment Fab d'un anticòs monoclonal (8F5) que neutralitza l'HRV2. Aquesta estructura és comparada amb la del cristall de l'anticòs 8F5 sense complexar, que havia estat prèviament determinada amb 2.8 Å de resolució al nostre laboratori. El pèptid mostra una alta homologia estructural (r.m.s. 0.9 Å) amb el pèptid corresponent en l'estructura HRT1A[1]. Aquesta homologia ha estat utilitzada per a analitzar l'acoblament de l'anticós a la càpsida del virus. La disposició més favorable sembla ésser la que fa coincidir els eixos binaris moleculars dels virus i de l'anticòs.

E.V. BLAGOVA, E.Yu. MORGUNOVA, G.E. BANNIKOVA, A.A. DEMENTIEV, A.A. MIKCHAILOV, S.V. SHLYAPNIKOV, V.P. VARLAMOV i R.K. VAINSHTIEN. *«Cristal·lització i investigació preliminar per raigs X de la nucleasa de la* Serratia Marcescens*».*

Dues isoformes d'una endonucleasa extracel·lular, les nucleases $S.m_1$ i $S.m_2$, foren purificades a partir del brou de cultiu de la varietat B10 M1 de la *Serratia marcescens* per cromatografia de bescanvi de lligand a través d'agarosa que contenia iminodiacetat de Cu^{2+} seguida de cromatografia de bescanvi iònic a través de fosfocel·lulosa i DEAE-Toyopearl 650S. Els valors de pI trobats per a les nucleases $S.m_1$ i $S.m_2$ foren 7,1 i 6,7, respectivament. L'anàlisi dels aminoàcids i la seqüenciació d'aminoàcids a les proteïnes per la tècnica del N terminal mostraren un grau elevat d'homologia entre ambdós enzims. A partir d'una solució en sulfat d'amoni i per la tècnica de difusió de vapor hom obtingué tres formes diferents dels cristalls de la nucleasa $S.m_1$. Els cristalls emprats per a l'anàlisi de raigs X pertanyen al grup espacial $P2_12_12_1$, tenen les constants de cel·la unitat a = 69,0, b = 106,7, c = 74,8 Å, contenen dues molècules en una unitat asimètrica, tenen una densitat d'empaquetament V_m = 2,3 $Å^3$/Da, i difracten fins a una resolució d'almenys 1,6 Å. Hom obtingué els derivats de

Pt i d'UO_2 de la proteïna. Hom ha realitzat una investigació preliminar per raigs X dels cristalls de la nucleasa $S.m_1$.

R.L. KAYUSHINA, T.B. DUBROVSKY i V.V. EROKHIN. *«Pel·lícules de Langmuir-Blodget d'immunoglobulina com a elements sensors en immunoassaigs microgravimètrics».*

Pel·lícules d'anticòs monomoleculars de Langmuir-Blodget (LB) foren preparades mitjançant una naquera de Langmuir (de la casa Joyce-Loebl, Anglaterra), sota una pressió de superfície de 20 mN/m, a temperatura ambient. Es van dipositar pel·lícules de LB amb glutaraldehid com a copulant sobre un cristall piezoelèctric modificat amb una capa fina de siloxà polímer que conté grups amino molt reactius, per a produir la unió química d'una monocapa d'anticòs i la protecció de la superfície del cristall front a la penetració del solvent. Hom estudià pel mètode microgravimètric la producció d'una unió anticòs-antigen, utilitzant un ressonador de quars sensible a la massa per a detectar i mesurar la quantitat d'antigen en una solució problema. Hom discuteix el límit de detecció dels mètodes desenvolupats i el camp d'aplicació dels ressonadors piezoelèctrics com a elements sensors en els immunoassaigs.

T.N. SAFONOVA, A.V. TEPLYAKOV, G.V. OBMOLOVA, A.N. POPOV, I.P. KURANOVA I E.H. HARUTYUNYAN. *«Estructura de les formes ferroses de la leghemoglobina groga del tramús».*

Hom ha estudiat les estructures cristal·lines de la desoxi-leghemoglobina i de tres complexos ferrosos de la leghemoglobina (Lb) amb CO, NO i O_2, per anàlisi de raigs X amb una resolució de 2,0, 1,8, 1,8 i 1,7 Å per a la desoxi-Lb i per als complexos LbCO, LbNO i LbO_2, respectivament. Totes les sèries de dades experimentals foren obtingudes en un difractòmetre CARD amb detector multifilm. Les dades experimentals corresponents al LbO_2 foren obtingudes a –20°C; les sèries de dades corresponents als altres complexos ho foren a temperatura ambient. Tots els complexos es van refinar pel mètode de Hendrickson-Konnert, i la desoxi-Lb fou refinada pel procediment de Jack-Levitt. Els valors finals de R són 0,20, 0, 18, 0,18 i 0,15 per a la desoxi-Lb i per als complexos LbCO, LbNO i LbO_2, respectivament. Els angles Fe-L_1-L_2 són 151, 154 i 81° en els complexos amb CO, NO i O_2. La unió dels lligands en els complexos amb CO i NO dóna lloc a un desplaçament dels àtoms de Fe cap el lligand de dins del pla de l'heme. Per contra, la transició de la Lb des

de la forma desoxi a la forma oxi dóna lloc al desplaçament del Fe en la direcció del residu His més pròxim. La distància entre el Fe i el pla de l'heme en el LbO_2 és de 0,30 A. L'oxigenació provoca una rotació de 70° de l'anell d'imidazole de l'His F11. Els paràmetres geomètrics de l'heme mostren que el grau d'arrugament de l'heme depèn únicament de l'estat de València i del de spin de l'àtom de Fe, però no de la mida del lligand. L'oxigenació fa canviar el grau però no el caràcter de la distorsió de l'heme. La peculiaritat més important de la unió amb l'oxigen és el marcat desordre de la molècula d'O_2 (les ocupacions dels àtoms lligands són 0,4 i 0,5). Això pot ésser degut al fet que la geometria de l'enllaç sigui diferent en molècules diferents de la Lb, o bé que el moviment tèrmic de la molècula d'oxigen sigui significatiu. És possible que aquesta facilitat de la Lb d'unir-se amb O_2 en orientacions arbitràries sigui la causa de la gran afinitat de la Lb per l'oxigen.

Yu.V. NEKRASOV. *«Recollida de dades per a la investigació d'estructures de proteïnes amb el difractòmetre syntex».*

Hom examina breument el software emprat per l'autor i les recomanacions pràctiques d'aquest per a les investigacions amb un difractòmetre de cristall únic. Hom proposa un algorisme per a optimitzar la recol·lecció de dades. L'algorisme garanteix la qualitat prevista de les dades sense cap pèrdua innecesària de la productivitat del difractòmetre. Hom discuteix també el control de l'experiment i la informació sobre la qualitat de les mesures.