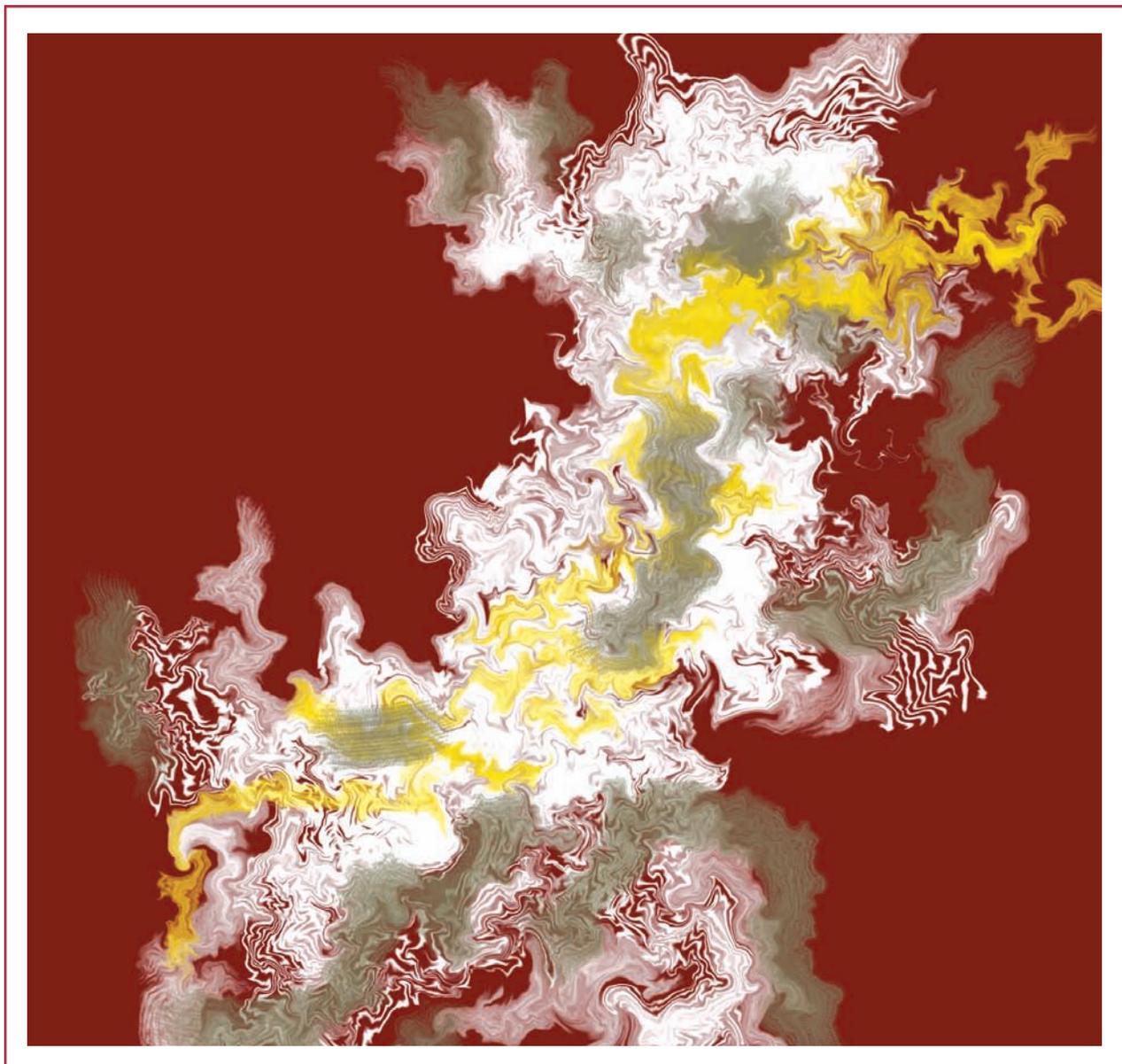


MATERIALES avanzados

Instituto de Investigaciones en Materiales ■ UNAM

Año 5 ■ Núm. 9 ■ Agosto 2007

ISSN 1665-7071



Fibras ópticas láser: cómo cocinar vidrio para generar luz ■ Aureofilicidad: compuestos de oro luminiscentes ■ Aplicaciones de los azopolímeros en óptica y fotónica ■ Cerámicos de tipo varistor, ¿materiales aislantes o conductores? ■ Materiales momificados y la ciencia en México ■ Daño colateral: efectos inesperados de los insecticidas ■ Premio a la mejor tesis doctoral en el área de Ciencia e Ingeniería de Materiales

REOLOGÍA Y MECÁNICA DE FLUIDOS, SUPERCONDUCTORES Y MAGNETISMO,
CERÁMICOS Y RECUBRIMIENTOS, SIMULACIÓN MOLECULAR, PLASTICIDAD,
MATERIALES POLIMÉRICOS AVANZADOS, CELDAS DE COMBUSTIBLE, METALURGIA,
PROCESAMIENTO, BIOMATERIALES, MATERIALES POROSOS Y NANOMATERIALES

OCTUBRE 7 AL 12, 2007

Morelia, Michoacán, México

MATERIA 2007

DISEÑO GRÁFICO: CECILIA QUINTERO

www.iim.unam.mx/materia2007

NOTIMAT



UNAM
POSGRADO

COEYCT MICHOCAN

CIDEM



Informes en el Departamento de Apoyo Académico del Instituto de Investigaciones en Materiales
con la D. G. Cecilia Quintero, cubículo C 004, Tel. + + 56 22 45 71, e mail: materia2007@iim.unam.mx

PONA, S.A. DE C.V.

Equipo para Laboratorio
Soporte Técnico
Asesoría en Aplicación



MATRIZ

TREVIÑO 1233 PTE. CENTRO
C.P. 64000 MONTERREY, N.L.
TEL: (81) 83-74-18-50 FAX: (81) 83-75-62-66
E-MAIL pona@infosel.net.mx

SUCURSAL MÉXICO

INSURGENTES CENTRO 132-303
C.P. 06470 MÉXICO, D.F.
TEL: (55) 55-66-48-50 FAX: (55) 55-66-44-66
E-MAIL ponamex@infosel.net.mx

SUCURSAL GUADALAJARA

VIOLETA 226 INT. 8 COL. SAN CARLOS
C.P. 44421 GUADALAJARA, JAL.
TEL/FAX: (33) 36-50-04-50
E-MAIL ponagd@prodigy.net.mx

SPECTRAMEX, S.A. DE C.V.

CTO. CIRCUNVALACIÓN PONIENTE NO. 1-302,
CD. SATÉLITE, EDO. DE MÉXICO, CP. 53100, MÉXICO.

E-MAIL 1: gpicco@compuserve.com

TEL: +52 (55) 55629289

E-MAIL 2: spectramex@aol.com

FAX: +52 (55) 53930318



VENTA Y SERVICIO DE EQUIPOS ANALÍTICOS DE RAYOS X

JEOL, GBC, OXFORD DIFFRACTION, ANTON PAAR, HERZOG, CLAISSE, EDMUND BÜHLER, KATANAX



DIFRACTÓMETROS DE RAYOS X PARA SÓLIDOS, POLVOS, LÍQUIDOS, TERMODIFRACCIÓN

DIFRACTÓMETROS DE RAYOS X MULTIPROPÓSITOS

DIFRACTÓMETROS DE RAYOS X PARA MONOCRISTALES OXFORD DIFFRACTION

DIFRACTÓMETROS DE RAYOS X PARA BAJOS Y GRANDES ÁNGULOS

DETECTORES SENSIBLES A LA POSICIÓN

ESPECTRÓMETROS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X, MARCA JEOL

EQUIPOS DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS (PRENSAS, MOLINOS Y EQUIPOS DE FUSIÓN)

Programa de
Maestría y Doctorado en
**Ciencias
Químicas**

Entidades participantes:

- Facultad de Estudios Superiores-Cuautitlán
- Facultad de Química
- Instituto de Ciencias Nucleares
- Instituto de Investigaciones en Materiales
- Instituto de Química

Más de 130 tutores que realizan investigación en todas las áreas de la Química.
Becas de CONACYT para alumnos con promedio mínimo de 8.
Doctorado evaluado por el CONACYT como competente a Nivel Internacional.

Registro al examen de admisión
en septiembre y mayo

Información detallada en:

<http://cienciasquimicas.posgrado.unam.mx>



Universidad Nacional Autónoma de México
Convoca a los aspirantes a ingresar al Programa de Estudios
de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales,
Doctorado y Maestría
Semestre Escolar 2008-2
(del 11 de febrero al 06 de junio, 2008)
El Posgrado cuenta con áreas de conocimiento en materiales:
cerámicos, complejos, electrónicos, metálicos y poliméricos

Sedes:

- Ciudad Universitaria, ubicada en la Ciudad de México, Distrito Federal pceim@www.posgrado.unam.mx
- Centro de Ciencias de la Materia Condensada, ubicado en la Ciudad de Ensenada, Estado de Baja California heiras@ccmc.unam.mx
- Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, ubicado en Campus UNAM de Juriquilla, Qro. castano@fata.unam.mx
- Centro de Investigación en Energía, ubicado en la Ciudad de Temixco, Estado de Morelos. wrgf@cie.unam.mx

CALENDARIO

Publicación de la convocatoria: agosto, 2007

Página web: www.posgrado.unam.mx/pceim

Inscripción a Cursos Propedéuticos*: septiembre, 2007

Inicio del semestre: 11 de febrero, 2008

Fin de curso: 6 de junio, 2008

*Propedéuticos: Introducción a Ciencia de Materiales, Física Moderna, Química, Termodinámica, Materiales.

REGISTRO DE ASPIRANTES:

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM,
Ciudad Universitaria, Apdo. Postal 70-360, Coyoacán, 04510,
México, D. F.
Tel: 56224731, Fax: 56224730

Presentación

MATERIALES avanZados es una revista de divulgación cuya finalidad es difundir, entre investigadores y estudiantes de posgrado, las últimas noticias del mundo de los materiales. Los artículos se presentan en un lenguaje accesible e inteligible para aquellos que estamos acostumbrados a hablar y leer sobre la ciencia.

Hemos llegado al noveno número de nuestra revista: en esta ocasión se presentan diversos artículos que, como siempre, tocan temas de sumo interés. Comenzamos con láseres peculiares y continuamos con compuestos que muestran que no todo lo que brilla es oro o que el oro tiene propiedades que van más allá de solamente brillar. Mencionemos, además, las aplicaciones de los azopolímeros en óptica y fotónica, conceptos claramente explicados en el texto. El artículo de los materiales de tipo varistor invita a entender sus propiedades conductoras, mientras que el análisis de las momias ofrece una enorme cantidad de información sobre los muertos. Para terminar presentamos los materiales asesinos. Así, hay temas relacionados con el análisis de materiales (las momias), su síntesis, caracterización y medición de sus propiedades (los azopolímeros, los láseres y los varistores); su estudio teórico (los compuestos de oro) y el análisis de los efectos de ciertos materiales (los asesinos, que todos conocemos como insecticidas). Todos son artículos de divulgación avanzada, que exponen los resultados de nuestras investigaciones en un lenguaje especializado pero accesible. Todos menos uno, porque en este número se inaugura una nueva sección titulada “Nuestros proyectos”, cuya intención es presentar los proyectos de investigación que llevamos a cabo en el instituto en estos momentos; en dichos artículos no podemos presentar conclusiones, pero sí algunos resultados preliminares; en esta ocasión se trata de “Daño colateral”, que explica un proyecto de investigación que realizamos en colaboración con el Instituto de Ecología de la UNAM; con éste le damos la bienvenida a esta sección, que esperamos disfruten tanto como el resto de la revista.

Instrucciones para los autores

MATERIALES avanZados es una revista de divulgación científica, cuyo propósito es mostrar y discutir los descubrimientos en el área de la investigación en materiales. Los artículos y las secciones recurrirán al lenguaje científico especializado, necesario para mantener el rigor del tema. El principal objetivo de la revista es el de difundir información sobre materiales entre lectores habituados a los temas de investigación.

La revista se publica en español, cada seis meses.

Elaboración de los textos

Se consideran dos tipos de secciones:

a) Artículos cortos, de un máximo de 8,000 caracteres (contando espacios), que ocuparán cuatro páginas de la revista.

b) Artículos largos, con un máximo de 20,000 caracteres (contando espacios) que aparecerán en 10 páginas de la revista.

Siendo ésta una revista de divulgación científica, se recomienda que las fórmulas matemáticas o nomenclatura demasiado especializada se reduzcan al mínimo.

El texto del manuscrito en cuestión tendrá un título y el nombre de los autores con su filiación y dirección electrónica. Podrá contener, además, un resumen, una introducción, los subtítulos necesarios de acuerdo con el tema, las conclusiones y el número necesario de referencias bibliográficas.

Entrega del texto

El texto se entregará en un archivo electrónico vía e-mail, en formato word sin sangrías ni tabuladores.

En el texto se especificará el lugar donde deberán incluirse las figuras.

La lista de los pies de figura se hará al final del texto.

Las figuras se incluirán en un archivo separado en formato word para PC.

Los textos se mandarán a la siguiente dirección electrónica:

laz@servidor.unam.mx

El autor responsable de recibir la correspondencia se indicará con un asterisco. Las referencias se incluirán siguiendo el siguiente formato:

Para revistas

- Inicial del nombre y apellido de los autores, "Título del artículo", *Nombre de la revista*, **VOLUMEN** (año), página inicial y final.

Para libros

- Inicial del nombre y apellido de los autores, *Título del libro*, editorial, país o ciudad, año.

Ilustraciones

Las fotografías e ilustraciones deberán incluirse en uno de los dos formatos siguientes:

- a) Originales en papel fotográfico.
- b) Digitales, con resolución de 300 dpi y en archivos eps o tiff.

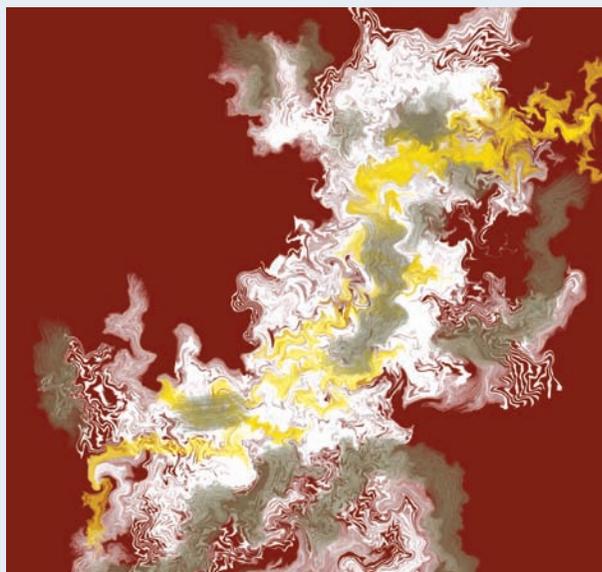
Información adicional:

Ana Martínez Vázquez
Editora responsable de
MATERIALES avanZados
Instituto de Investigaciones en Mate-
riales, Ciudad Universitaria,
UNAM.

04510, México, D.F. México.

Tel. +52 (55) 5622 4596

martina@iim.unam.mx



Nuestra portada: Berta Kolteniuk, 2006. *Dragón 11*, gráfica digital (detalle).



Universidad Nacional Autónoma de México

Juan Ramón de la Fuente
RECTOR

Enrique del Val Blanco
SECRETARIO GENERAL

René Drucker Colín
COORDINADOR DE LA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA



Instituto de Investigaciones en Materiales

Luis Enrique Sansores Cuevas
Director del Instituto de Investigaciones en Materiales

Ana Martínez Vázquez
Editora Responsable

Comité Editorial
Larissa Alexandrova
Pedro Bosch Giral
Roberto Escudero Derat
Doroteo Mendoza López

Producción
Distribuciones Litoral, S.A. de C.V.
Edición: Pilar Tapia
Diseño: Jeanette Vázquez

Materiales Avanzados es una publicación semestral de 1,500 ejemplares editada por el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México. Circula de manera controlada y gratuita, mediante suscripciones autorizadas por el Comité Editorial, entre la comunidad científica nacional e internacional.

Los editores autorizan la reproducción de los artículos que se publican en *Materiales Avanzados* siempre y cuando se cite la fuente.

ISSN 1665-7071
Certificado de reserva de derechos al uso exclusivo del título Núm. 04-2003-041612533600-102. Certificado de Licitud de Título 12619 y Certificado de Licitud de Contenido 10191. Impresa en Editorial Color, S.A. de C.V. Naranjo 96-bis, Santa María la Ribera, 06400 México, D.F.
Agradecemos a la Galería de Arte Mexicano y a los artistas plásticos cuyas obras se reproducen en estas páginas su valiosa colaboración. Damos las gracias también a Berta Kolteniuk por permitir la reproducción de su obra, así como a la galería Arte de Oaxaca.

Impreso en México

MATERIALES avanzados

Contenido

Presentación	1
Instrucciones para los autores	2
Dos novelas excelentes, dos Pedro Bosch Giral	4
Fibras ópticas láser: cómo cocinar vidrio para generar luz Sandra Pascual Vázquez y Juan Hernández Cordero	5
Aureoflicidad: compuestos de oro luminiscentes Jesús Muñoz y Enrique Sansores	15
Aplicaciones de los azopolímeros en óptica y fotónica Jorge Dircio, Tonatiuh García y Ernesto Rivera	25
Cerámicos de tipo varistor, ¿materiales aislantes o conductores? Francisco Méndez Martínez y Heriberto Pfeiffer Perea	33
Materiales momificados y la ciencia en México Ilán Santiago Leboreiro Reyna y Josefina Mansilla Lory	37
Daño colateral: efectos inesperados de los insecticidas Constantino Macías García y Ana Martínez Vázquez	43
Premio a la mejor tesis doctoral en el área de Ciencia e Ingeniería de Materiales	47

Dos novelas excelentes, dos

Pedro Bosch Giral, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

He aquí dos novelas indirectamente relacionadas con temas científicos. La primera, *El viento de Luna*, se centra en un adolescente y en su percepción del viaje a la Luna en una época terrible de España. Viene a ser la respuesta de un medio ignorante y rural a la hazaña de la nave espacial *Apolo XI*. La otra, *El inquilino*, retrata la atmósfera académica de una universidad americana de poca monta. Describe cómo la vida de un profesor común y corriente se ve amenazada por la aparición de un colega más competente. La mezquindad del medio universitario surge como una pústula. En un caso se trata de la ciencia frente a lo rural, en el otro, de la ciencia frente a la academia. Los dos ambientes son cerrados y ahogados ya que la necesidad de conocimiento y de justicia, en un caso y en otro, no pasa de ser una promesa lejana. La ciencia y los principios morales parecen estar destinados a otros mundos a otras personas.

El viento de la Luna

El viento de la Luna es una novela que tiene como hilo conductor la llegada del hombre al Mar de la Tranquilidad. Sucede, por lo tanto, en julio de 1969 cuando el *Apolo XI* se posó en la Luna. Se nos describe una familia de labradores andaluces que vive en un atraso milenarismo mantenido por la Iglesia y por el franquismo. La marginación de España era total y contrasta con la aparición de la televisión y ese viaje que a nadie de la familia que figura en la novela le importa. El libro está anclado en Mágina, como dos libros anteriores de Antonio Muñoz Molina (*Úbeda*, Jaén, 1956), *Beatus Ille* (Seix Barral, 1986; 1999, Premio Ícaro) y *El jinete polaco* (Seix Barral, 1991; 2002, Premio Planeta y Premio Nacional de Literatura).

El relato es la historia del adolescente de la familia, un adolescente español, apasionado por el suceso. En un ambiente tan sofocante, el muchacho encuentra, como único escape, la lectura y esa aventura, esa exploración que terminó con el alunizaje. A escondidas de su propia familia el joven sigue la hazaña. La narración se adereza con los chismes de los vecinos en los que, desde luego, la referencia constante es la guerra civil española (1936-1939) y la posguerra, las persecuciones franquistas, aunque hayan pasado ya treinta años. Además del adolescente cuya inquietud y desazón están espléndidamente descritas, aparecen personajes entrañables como el padre del protagonista. Contra la familia, contra la Iglesia, contra el pueblo y su ambiente provinciano y retrógrado, contra su propia infancia, el muchacho se rebela sin éxito.

En la novela se encuentran, por lo tanto, tres planos temporales, por un lado el pasado que se relaciona con la guerra, por otro el presente, todo inmovilidad y fatalidad, y por otro el futuro, representado por el viaje a la Luna. Los tres corren

en paralelo. Es, entonces, tanto una novela histórica como, en cierto sentido, una novela de ciencia-ficción. Se contraponen los lastres del atraso y de los prejuicios con las promesas de la tecnología y del conocimiento.

Para quienes fuimos adolescentes como el joven de la novela, el primer viaje a la Luna es motivo de nostalgia, nostalgia de un mundo en el que las proezas científicas y tecnológicas eran ocasión de emisiones mundiales, de alegatos en los pueblos y de discusiones en el seno familiar. *El viento de la Luna* es una novela que trasciende España y el franquismo. En más de un sentido sus planteamientos cuestionan el mundo actual, en particular el nuestro, el mexicano.

Antonio Muñoz Molina, *El viento de la Luna*, Barcelona, Seix Barral (Biblioteca Breve), 2006.

El inquilino

La novela *El inquilino* se lee de prisa, no porque no alcance las 150 páginas sino porque la trama es apasionante, uno se engancha. Trata de un investigador en fonología cuya vida es convencional y previsible. Por la mañana corre, da sus clases, hace un poco de investigación intrascendente, tiene una alumna que es su amante, vive solo, pero... no es "productivo", es decir que no publica. Javier Cercas cuestiona la vida académica americana mediante la aparición de un extraño. El día que el protagonista se tuerce un tobillo se entera de que ha llegado un nuevo vecino que además de vecino resulta ser un compañero de trabajo. Poco a poco el "nuevo" desplaza al protagonista. Empieza por conseguir que le den su oficina, se adueña de las clases y cuando por fin el protagonista reclama, el jefe de departamento de la universidad se justifica con un "produce más, publica más". ¿En dónde hemos oído eso? El final de la historia es previsible y a muchos los decepcionará.

En resumidas cuentas la novela es una descripción socarrona de las angustias de una vida académica regida por valores un tanto "abarroteriles". ¿Cómo no seguir las peripecias y simpatizar con la desesperación de Mario Rota, el personaje principal, al verse previsible e irremediamente desplazado por Daniel Berkowicz, el inquilino, hasta en el amor de su novia?

Javier Cercas (Ibahernando, Cáceres, 1962), también autor de la muy vendida y premiada *Los soldados de Salamina*, conoce bien el medio ya que, antes de ser profesor de literatura española en la Universidad de Gerona, lo fue, dos años, en la de Illinois. Ha ganado el premio Salambó 2001 y el Grinzane Cavour (2003). Francisco Rico, el reconocido catedrático español de Literaturas Hispánicas Medievales de la Universidad Autónoma de Barcelona, incluyó *El inquilino* entre las mejores novelas de los últimos quince años y Roberto Bolaño, el escritor chileno, la ha calificado de "novela fabulosa, de un autor de talento fuera de lo común". Es, pues, una novela que vale la pena leer.

Javier Cercas, *El inquilino*, Barcelona, El Acantilado, 2002.

Fibras ópticas láser: cómo cocinar vidrio para generar luz

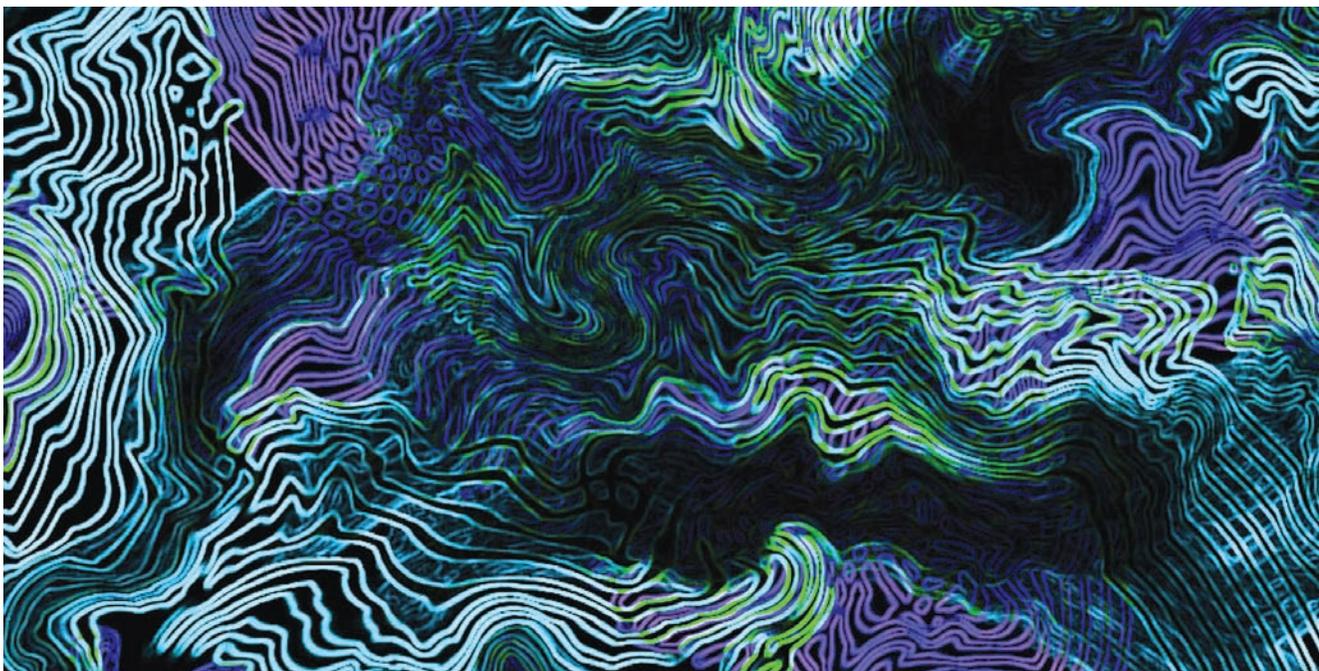
Sandra Pascual Vázquez y Juan Hernández Cordero,*
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Introducción

El desarrollo de sistemas ópticos de comunicaciones ha sido un impulsor importante de avances en diversas áreas de la ciencia y la tecnología. La capacidad de estos sistemas para transmitir grandes cantidades de información a altas velocidades es lo suficientemente atractiva como para motivar el desarrollo de fuentes de luz, detectores y otros dispositivos electro-ópticos que marcan también un rápido desarrollo en otras áreas. Un ejemplo claro de esto son las fibras ópticas: ideadas originalmente como un medio para transmitir señales ópticas en sistemas de comunicaciones, han resultado asimismo de gran utilidad para el desarrollo de sensores, sistemas de iluminación y para la adquisición de imágenes. En la actualidad, las fibras ópticas se fabrican con procesos tan sofisticados

que permiten obtener materiales de alta transparencia para utilizarse en el núcleo de las fibras. La pureza de los materiales obtenidos en estos procesos de fabricación es tal, que se dice que si el agua de mar tuviese la misma transparencia, probablemente podríamos ver el fondo marino. Para situaciones de carácter práctico, esto significa que las señales ópticas enviadas por la fibra pueden viajar enormes distancias sufriendo atenuaciones pequeñas.

Hasta la fecha, no en todas partes se cuenta con las ventajas ofrecidas por el uso de fibras ópticas para transmitir información e incluso aún no existen sistemas de comunicación comerciales que exploten al máximo las capacidades ofrecidas por estas guías de onda. Sin embargo, el concepto de enviar información a través de estos pequeños conductos de luz ha



Berta Kolteniuk, 2006. *Dragón 15*, gráfica digital.

sido sumamente exitoso: actualmente existen millones de kilómetros tendidos bajo la tierra y bajo el agua para enlazar continentes. Es evidente que las señales ópticas que viajan a través de estos enlaces necesitan amplificación, lo cual hasta finales de la década de 1980 se lograba mediante repetidores electrónicos, aunque esto cambió radicalmente con el desarrollo de los amplificadores de fibra óptica. Mediante la incorporación de elementos de tierras raras en el núcleo de la fibra, se puede lograr la emisión estimulada de fotones y de esta manera amplificar una señal óptica. Este tipo de guías de onda, conocidas como fibras ópticas láser, ha encontrado muchas aplicaciones que van desde la detección y monitoreo de especies biológicas hasta el desarrollo de sistemas láser de alta potencia para procesar materiales. La versatilidad de esta tecnología se debe, entre otros atributos, al tamaño reducido y la flexibilidad de las fibras ópticas. Como veremos a continuación, la fabricación de fibras ópticas láser se basa en seleccionar y ajustar las proporciones de los materiales utilizados durante su elaboración, es decir determinar las cantidades usadas en las recetas para “cocinar” el vidrio.



Figura 1. Representación esquemática de un sistema de fibra láser. El arreglo más simple está constituido por un par de espejos paralelos entre los que se coloca la fibra láser. La energía de excitación (bombeo) proviene de una fuente de luz láser externa.

Algunos antecedentes históricos

El desarrollo de sistemas láser se basa en el empleo de materiales que emiten luz a través de procesos luminiscentes. Para generar y amplificar luz mediante estos procesos se requiere, además del material, un resonador óptico y una fuente de energía externa. Este último elemento puede ser un campo eléctrico, una corriente eléctrica o incluso otra fuente de luz. Por su parte, el resonador se construye en su forma más simple al colocar dos espejos paralelos entre sí. En los sistemas láser de fibra, el material láser utilizado se encuentra dentro del núcleo de la fibra, y como se muestra esquemáticamente en la figura 1, la fuente de energía externa es otra

fente de luz (casi siempre un diodo láser). Las características espectrales de la luz láser dependen del tipo de tierra rara empleado en el núcleo de la fibra, mientras que el resonador permite el ajuste fino de las frecuencias de operación del sistema láser.

La historia de las fibras dopadas con tierras raras comienza en 1964, cuando se demuestra la emisión de luz láser con una fibra activa al incorporar iones de neodimio (Nd^{3+}) en el núcleo.¹ Casi simultáneamente comienza a tomar fuerza la investigación en el área de fabricación de fibras ópticas para ser empleadas como medio de transmisión de luz. Después de que el proceso de fabricación de estas guías de onda quedó bien establecido, varios investigadores en la Universidad de Southampton comenzaron a sentar las bases para fabricar fibras dopadas con tierras raras.^{2,3} Los primeros experimentos realizados con fibras láser estaban orientados a determinar la utilidad de éstas para desarrollar fuentes de luz y sólo en 1985 se reconoció que las fibras láser dopadas con erbio podían generar la ganancia suficiente de luz para emplearse como amplificadores en sistemas de comunicaciones basados en fibras ópticas. A partir de entonces, el interés en las fibras ópticas dopadas con tierras raras se ha incrementado y los campos de aplicación para estas fuentes de luz láser continúan en aumento.

Los lantánidos o tierras raras son quince elementos que ocupan la sexta serie de la tabla periódica, entre el lantano y el hafnio. Se encuentran prácticamente en todas partes, son más abundantes que el mercurio o el yodo, y sus aplicaciones van desde la joyería hasta la



Berta Kolteniuk, 1998. *Vestigio*, collage y yeso sobre madera (detalle).



Berta Kolteniuk, 1998. *Antártica*, collage y yeso sobre madera (detalle).

industria nuclear y, por supuesto, también se emplean de forma importante en fotónica. Estos elementos presentan luminiscencia en una banda angosta entre el espectro visible y el infrarrojo y, en cuanto a su valencia, se pueden encontrar de tres tipos: divalentes, trivalentes o tetravalentes. Para aplicaciones ópticas, los iones relevantes son los lantánidos trivalentes, cuya distribución electrónica es $[Xe]4f^N 5s^2 5p^6$. A excepción del lantano, las tierras raras tienen la capa $4f$ parcialmente llena y esta característica es la que les da propiedades ópticas interesantes. Los niveles de energía de esta capa se componen de diferentes estados energéticos, que a su vez se dividen en más niveles cuando los iones se incorporan a matrices cristalinas o amorfas. Este efecto, conocido como separación de Starks, aumenta el número de transiciones electrónicas disponibles y, por lo tanto, determina las propiedades espectrales de las tierras raras.⁴ El erbio (Er) es quizás el elemento más importante para aplicaciones de fotónica, ya que presenta una banda luminiscente muy fuerte, centrada en 1550 nm, que es la región espectral de pérdidas más bajas en las fibras ópticas de dióxido de silicio.

Emisión de luz en fibras ópticas láser

Los procesos mediante los cuales se produce la emisión de luz en las fibras láser son los mismos que se presentan en otros sistemas láser: absorción, emisión espontánea y emisión estimulada. En general, los átomos, moléculas e iones sólo se encuentran en estados energéticos bien definidos y pueden interactuar con un campo electromagnético emitiendo o absorbiendo radiación. Si la energía de la radiación electromagnética coincide con los estados energéticos del ensamble atómico, la interacción podrá ocasionar un cambio en la configuración electrónica de los átomos y se generará entonces la emisión de radiación. Los materiales que llegan a emitir luz al interactuar con radiación electromagnética mediante los procesos anteriores se conocen como materiales láser.

estado superior de energía. Después, los átomos podrán regresar a su estado original a través de dos procesos de emisión radiante conocidos como emisión espontánea y emisión estimulada. Este decaimiento de energía puede manifestarse también a través de un proceso de emisión no radiante: la vibración cuantizada del medio. Estas vibraciones, llamadas fonones, son, en mecánica cuántica, la versión de un tipo especial de movimiento vibratorio conocido en la mecánica clásica como modo normal de vibración, en el que cada parte de la red de la estructura del material oscila con la misma frecuencia.

La absorción de energía genera en el material una condición conocida como inversión de población, término que indica que la población de electrones en el material se encuentra fuera del estado de equilibrio. Para obtener la inversión de

Las tierras raras son quince elementos que ocupan la sexta serie de la tabla periódica y se encuentran en casi todas partes

El proceso de absorción se presenta cuando los electrones de valencia del material se encuentran en equilibrio térmico. Al interactuar con la radiación electromagnética, si la energía de ésta es la adecuada, se producirá el fenómeno de absorción, en el que un número determinado de átomos pasará a un

población es necesario llevar a los electrones a un nivel más elevado de energía, razón por la cual el proceso de excitar el material láser se conoce como bombeo. El bombeo de electrones se logra mediante el suministro de energía externa al material y el tipo de energía requerido para esto depende de las características



Berta Kolteniuk, 2006. *Guerra*, gráfica digital (detalle).

del material mismo. La gran mayoría de los sistemas láser de estado sólido, incluyendo las fibras láser, utilizan bombeo óptico; es decir, requieren otra fuente de luz para generar la inversión de población y estar en posibilidad de emitir luz mediante los procesos de emisión radiante. La emisión espontánea de radiación se genera con el decaimiento espontáneo de un electrón a su nivel energético original y puede producirse por fluctuaciones térmicas o vibraciones en la estructura del material. Estos fotones emitidos espontáneamente viajan a través del material y estimulan a su vez el decaimiento de más electrones que generan la emisión de más fotones. La

ca, se genera la inversión de población y puede entonces presentarse la emisión espontánea y estimulada de radiación.

La luz producida por los iones de tierras raras incorporados en el núcleo de la fibra queda confinada en la guía de onda y puede propagarse a lo largo del eje óptico de la fibra para estimular la emisión de más fotones. Los niveles energéticos relevantes para las transiciones electrónicas involucradas en la absorción y la emisión de luz dependen del tipo de ión incorporado en el núcleo de la fibra óptica.⁴ En el neodimio (ión Nd^{3+}), por ejemplo, las transiciones más útiles se realizan entre cuatro niveles de energía, mientras que en el erbio (ión

Efectos del material anfitrión en las propiedades espectrales de las tierras raras

A pesar de que se utilizan distintos materiales para fabricar fibras ópticas láser, la matriz dominante es el vidrio de sílice (SiO_2).⁵ En términos generales, los iones trivalentes de tierras raras no se incorporan de manera simple en la red de silicio y oxígeno de la matriz y esto permite que los iones se aglomeren. Dado que los iones de tierras raras vecinos se transfieren energía entre sí de manera muy eficiente, estas aglomeraciones afectan los procesos de emisión de fotones. Efectos como la autosupresión de fluorescencia —que genera una disminución en la duración de los procesos luminiscentes en la fibra al aumentar la concentración de iones— se deben a la aglomeración de éstos en la matriz de SiO_2 . La solubilidad de las tierras raras en este tipo de matrices es por lo tanto limitada, aunque se han demostrado varias formas de incrementarla.^{5,6} Las concentraciones de tierras raras que se usan en las fibras de sílice van de aproximadamente 100 ppm hasta 10,000 ppm.

La fabricación de las fibras láser utiliza por lo general otros elementos que permiten aumentar la solubilidad de los iones de tierras raras en la matriz de vidrio. Estos elementos, conocidos como codopantes, tienen como objetivo disminuir la aglomeración de iones, modificar sus propiedades espectrales y además proporcionar el incremento necesario en el índice de refracción del material del núcleo de la fibra para formar así la estructura de guía de onda.^{5,6} El aluminio es el codopante más utilizado, sobre todo porque se disuelve muy bien en el vidrio de sílice y los óxidos de tierras raras a su vez se disuelven bien en el aluminio. Otro efecto similar se logra con la incorporación de fósforo en el núcleo, que también se utiliza para modificar las propiedades espectrales de las tierras raras y mejorar sus características como formadoras de vidrio.

En aplicaciones de fotónica, los cambios en la matriz de sílice al utilizar codopantes tienen como objetivo principal ajustar las propiedades espectrales

La característica de los fotones obtenidos por emisión estimulada es que tienen la misma fase y frecuencia que el original

característica de los fotones obtenidos por emisión estimulada es que tienen la misma fase y frecuencia que el fotón original, por lo que se crea un haz de luz coherente.

Existen varios métodos para bombear fibras láser, aunque el más utilizado consiste en enfocar el haz de la fuente de bombeo directamente sobre el núcleo de la fibra. A medida que la luz de bombeo se propaga a través de la fibra ópti-

ca (Er^{3+}), éstas se llevan a cabo entre tres niveles. Recordemos que debido al efecto de separación de Stark los niveles se subdividen y el número de transiciones disponibles aumenta; esto genera espectros de absorción y emisión que sufren los efectos de la estructura de la matriz del material utilizado como anfitrión de las tierras raras, pero sobre todo por otros tipos de iones que se utilizan en la fabricación del núcleo de la fibra.

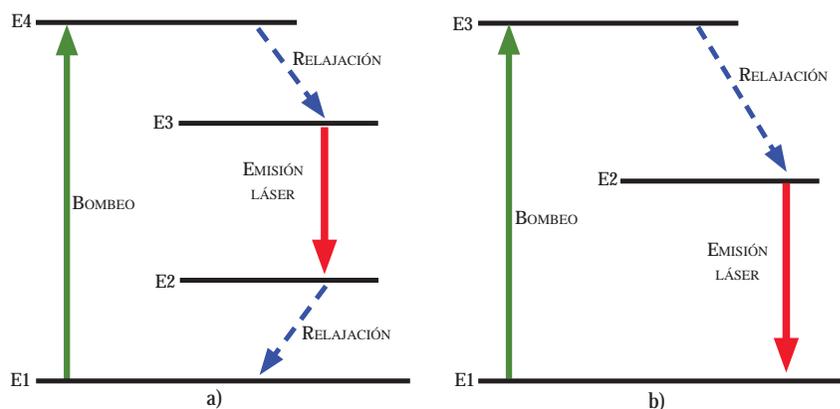


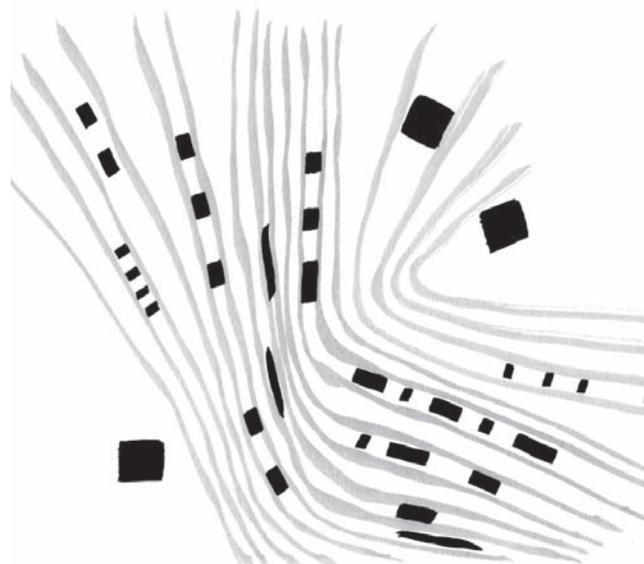
Figura 2. Diagramas de niveles de energía simplificados para iones de: a) Nd^{3+} y b) Er^{3+} . Las transiciones de relajación no emiten radiación óptica.

de la absorción y la emisión de los iones de tierras raras; sin embargo, los ajustes que de manera práctica pueden realizarse son pequeños, sobre todo porque las composiciones que se usan para formar vidrios son limitadas. El uso de codopantes, incluso en pequeñas cantidades, puede generar efectos no deseados, como el incremento en la atenuación óptica de la fibra o, en algunos casos, la reducción en el ancho espectral de la emisión de las tierras raras. Los cambios más radicales se logran con materiales anfitriones distintos del SiO_2 , aunque esto no es una práctica común, sobre todo porque la mayoría de los dispositivos relacionados con la tecnología de fibras ópticas se desarrollaron únicamente para vidrios de sílice.

Los ingredientes más populares: neodimio, iterbio y erbio

Además de haber sido el primer elemento incorporado a una fibra óptica para demostrar la emisión de luz láser, el neodimio se utiliza en muchas aplicaciones de sensores de fibra óptica, medicina y espectroscopia. Casi siempre se emplean las transiciones de cuatro niveles, lo que permite el uso de diodos láser semiconductores como fuentes de bombeo.⁵ Las fibras dopadas con Nd^{3+} tienen emisiones fluorescentes y láser en 0.95, 1.08 y 1.36 μm , aunque los siste-

Berta Kolteniuk, 2007
Laberinto 7, tinta china
sobre papel.



fibra. La característica más importante del ión de erbio es que al incorporarse a la matriz de SiO_2 , las transiciones radiantes se localizan en la región espectral de los 1550 nm, que es la que presenta menos pérdidas de transmisión en las fibras ópticas utilizadas para sistemas de comunicaciones y, como veremos más adelante, la posibilidad de que una fibra láser emita luz a estas longitudes de onda ha abierto muchas oportunidades para desarrollos tecnológicos en diversas áreas.^{5,6} Las transiciones más utilizadas en estas fibras son de tres niveles, lo cual

en fibras ópticas de sílice puede emitir en el rango espectral de 1035 a 1084 nm. El uso de esta tierra rara como dopante para fibras ópticas fue motivado sobre todo porque al combinarse con el erbio es posible que exista transferencia de energía entre ambos iones.⁶ En este caso en particular, la transferencia de energía incrementa la eficiencia de la fibra láser, ya que el ión Yb^{3+} absorbe la energía de bombeo con gran eficacia. Las fibras que combinan dos o más iones de tierras raras se conocen como fibras codopadas y, en este caso, la combinación $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ permite ampliar el rango de longitudes de onda disponibles para bombear los iones de Er^{3+} . El mecanismo de transferencia de energía se basa en excitar los iones de Yb^{3+} (a una longitud de onda de 975 nm) para que éstos cedan su energía al Er^{3+} , lo cual se logra gracias a la coincidencia de niveles de energía de excitación para ambos iones. A diferencia de las fibras dopadas únicamente con Er^{3+} , las fibras codopadas requieren mayor concentración de iones de tierras raras, pues la transferencia de energía eficiente se logra gracias a la proximidad entre iones. Existen otras combinaciones de tierras raras en fibras con las que se han logrado extender los rangos espectrales de emisión. El uso de iones de Er^{3+} con tulio (Tm^{3+}), por

Las fibras dopadas con erbio son las que acaparan la atención y a ellas se debe el impulso a los láser de fibra

mas láser de neodimio siguen basándose de preferencia en matrices de cristales YAG, ya que estos arreglos permiten obtener potencias altas de salida y, en general, la tecnología asociada a estos sistemas está ya muy bien establecida.

Las fibras dopadas con erbio (Er^{3+}) son quizá las que más han acaparado la atención en las últimas dos décadas y son las impulsoras principales de los láser de

implica que es necesario determinar una longitud óptima de fibra para obtener la ganancia adecuada sin que la luz generada se reabsorba. A pesar de esto, los procesos de fabricación de este tipo de guías de onda se han perfeccionado lo suficiente como para producir fibras con alta ganancia y pérdidas de transmisión extremadamente bajas.

El ión de iterbio (Yb^{3+}) incorporado

ejemplo, genera emisión en un rango espectral que va desde el cercano hasta el mediano infrarrojo.⁷

Resonadores de fibra óptica

Los sistemas láser de fibra se han beneficiado con el desarrollo de dispositivos de fibra óptica que, aunque pensados para otro tipo de aplicaciones, han demostrado ser lo suficientemente versátiles como para ser considerados elementos de propósito general. De esta manera es posible diseñar ahora sistemas láser utilizando sólo dispositivos de fibra óptica, lo cual es importante para disminuir el tamaño e incrementar la eficiencia de estos sistemas. Los dispositivos más utilizados son las rejillas de Bragg y los acopladores de fibra óptica.

Las rejillas de Bragg son elementos difractivos fabricados de manera no invasiva en el núcleo de una fibra óptica. Esto se consigue cuando se cambia el índice de refracción en el núcleo de la fibra con el uso de luz ultravioleta (UV), gracias a las propiedades fotosensibles de los materiales utilizados como dopantes durante el proceso de fabricación.⁸ Si se emplea un patrón de interferencia generado con luz UV, puede “modularse” espacialmente el índice de refracción en una región localizada en el núcleo de la fibra óptica. Las variaciones periódicas en el índice de refracción en esta sección

de la fibra generan efectos de difracción que cambian la dirección de propagación de la luz. Estos efectos dependen de la longitud de onda y, de manera similar a lo que se observa en la difracción de rayos X con cristales, las condiciones para cambiar la dirección de propagación están determinadas por la periodicidad de la estructura y el índice de refracción. Si la periodicidad es adecuada, la luz puede reflejarse y quedar todavía confinada en el núcleo de la fibra para propagarse en la dirección contraria, cumpliendo

así la misma función que un espejo. La respuesta espectral de estos dispositivos es muy angosta; casi siempre el rango de longitudes de onda que se refleja es del orden de centésimas de nanómetro. Esta característica, junto con los altos coeficientes de reflectividad que pueden obtenerse (mayores de 99.99%), hacen de estos “espejos” de fibra óptica dispositivos ideales para la fabricación de sistemas láser de fibra.

Los acopladores de fibra óptica permiten incorporar en una sola fibra señales que, al viajar con la misma longitud de onda, se propagan en fibras diferentes. Asimismo, pueden utilizarse para separar en dos fibras ópticas la señal proveniente de una sola. Los acopladores más utilizados se fabrican con procesos diseñados para fusionar dos fibras ópticas mediante calentamiento y jalado controlado por computadora. La idea básica de este método es fusionar las fibras de tal manera que los núcleos de ambas queden unidos en una pequeña zona. Las características geométricas de esta sección, conocida como región de acoplamiento, determinan la cantidad de luz que se acopla de una fibra a otra y pueden ajustarse durante el proceso de fabricación del dispositivo. Los acopladores más utilizados son los de 3 dB, en los cuales la potencia del haz luz que



Berta Kolteniuk, 2005. *Escena en blancos*, acrílico y gouache sobre papel..

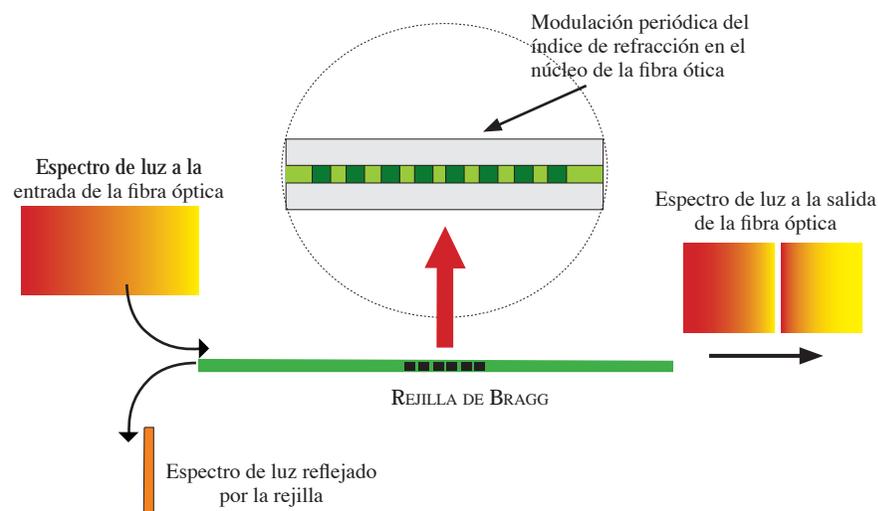


Figura 3. Representación esquemática de una rejilla de Bragg. La luz se refleja a longitudes de onda determinadas por el periodo de modulación del índice de refracción y el índice de refracción efectivo del núcleo de la fibra.

entra al dispositivo por una de las fibras se divide a la mitad entre las fibras de salida. En los sistemas láser de fibra los acopladores de 3 dB pueden utilizarse para fabricar espejos con coeficientes de reflectividad cercanos a cien por ciento; conocidos como espejos en anillo de fibra óptica, tienen propiedades espectrales determinadas por el acoplador y, en contraste con las rejillas de Bragg, la respuesta espectral puede estar dentro de un extenso rango de longitudes de onda.

Tanto las rejillas de Bragg como los acopladores de fibra óptica han permitido el desarrollo de resonadores perfectamente compatibles con las fibras dopadas con tierras raras. En algunos casos es posible incluso fabricar los dispositivos directamente en las fibras láser para obtener sistemas láser de fibra de unos cuantos centímetros de longitud.

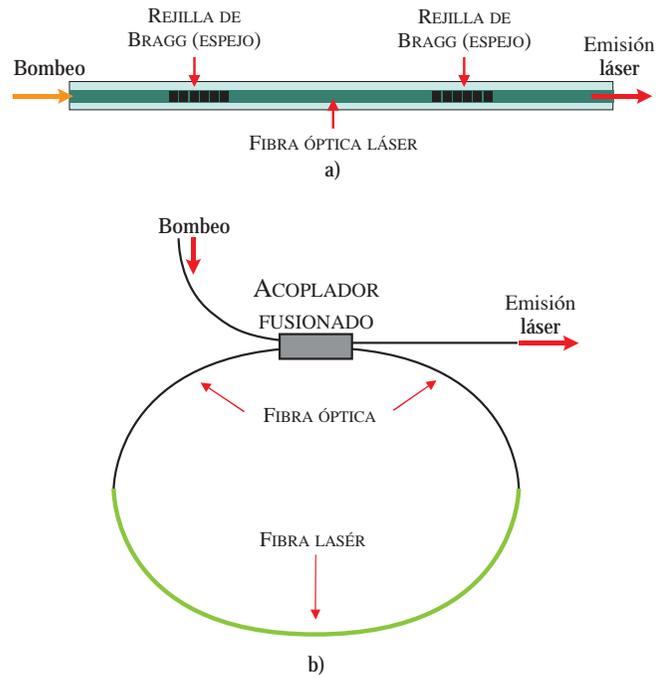


Figura 5. Los resonadores ópticos más utilizados en sistemas láser de fibra: a) Fabry-Perot con rejillas de Bragg y b) configuración de anillo que emplea acopladores de fibra óptica.

Las rejillas de Bragg y los acopladores de fibra óptica se usan con resonadores

Los resonadores más utilizados son el de Fabry-Perot y el de configuración de anillo.⁴ El primero consta de dos espejos planos y perfectamente paralelos entre sí y es quizás el más utilizado en sistemas láser.

Los resonadores de anillo, por su parte, se emplean en el desarrollo de sistemas láser basados en fibra, sobre todo debido a la gran disponibilidad de dispositivos como los acopladores de fibra óptica.

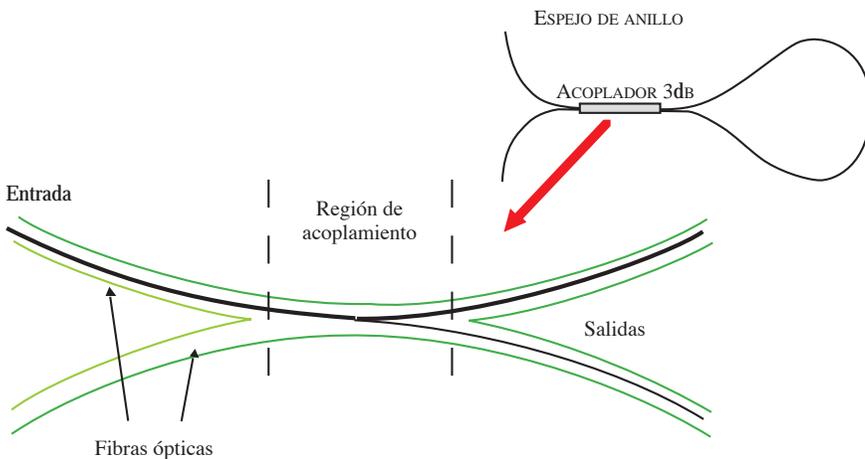


Figura 4. Acopladores de fibra óptica: en aplicaciones de sistemas láser de fibra estos dispositivos pueden utilizarse como espejos. El acoplador más utilizado es el 3 dB.

Ejemplos de aplicaciones Amplificadores ópticos

El amplificador óptico es un dispositivo cuya función principal es compensar la atenuación que una señal experimenta al propagarse a lo largo de la fibra óptica o al ser procesada por algún otro dispositivo. Uno de los principales usos de las fibras dopadas con tierras raras es la fabricación de amplificadores ópticos, sobre todo para aplicaciones de comunicaciones ópticas a longitudes de onda entre 1.3 y 1.5 μm . En un amplificador óptico se utiliza una fibra dopada con erbio fusionada con fibras convencionales. Un acoplador de fibra selectivo en frecuencia combina la señal de 1.5 μm con la de un diodo de bombeo semiconductor (en general de 980 a 1480 nm) y con la fibra óptica dopada con erbio. Para evitar la degradación de la señal y las reflexiones indeseables, se utilizan dos aislantes ópticos a la entrada y a la salida de la señal amplificada. Una de las ventajas de usar estos amplificadores en sistemas de comunicaciones se observa en los repetidores de los enlaces transoceánicos. Al principio, las señales se regeneraban mediante amplificación electrónica, lo cual implicaba la con-

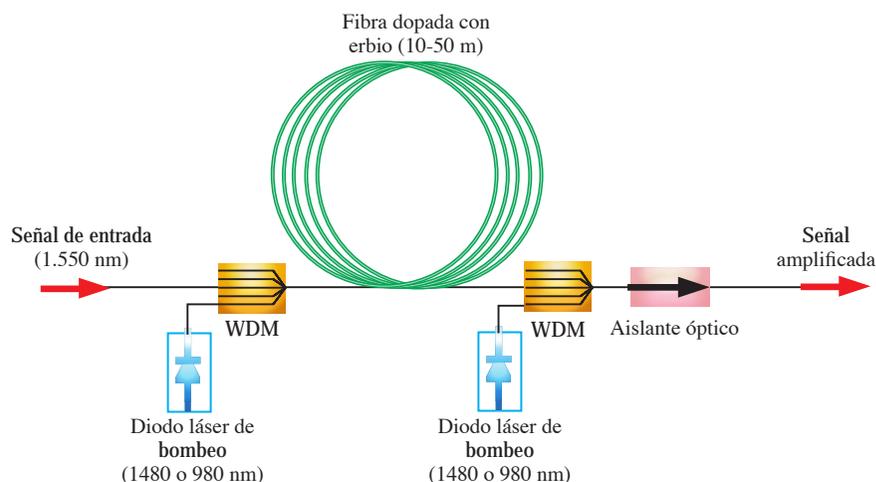


Figura 6. Representación esquemática de un amplificador de fibra óptica dopada con erbio (EDFA). La luz proporcionada por la fibra de erbio permite amplificar una señal óptica sin necesidad de convertirla en una señal eléctrica.

versión de la señal óptica en eléctrica. La posibilidad de amplificar la señal óptica al pasar por una sección de fibra dopada con una tierra rara simplifica el proceso.

Los amplificadores ópticos dopados con erbio Er^{3+} (EDFA, por sus siglas en inglés), permitieron un avance significativo en los sistemas de telecomunicaciones de tercera generación a partir de su aparición en el mercado en 1989. La capacidad para amplificar simultáneamente múltiples señales ópticas transmitidas a través de una sola fibra, compensando hasta cierto punto la atenuación producida por ésta, permite entre otras cosas la construcción de enlaces punto a punto basados en la tecnología WDM (del inglés *wavelength division multiplexing*, multicanalización en el dominio de la longitud de onda) y DWDM (del inglés *dense wavelength division multiplexing*). Mediante el uso de EDFA no es necesario demultiplexar los canales para amplificarlos, pues estos dispositivos permiten la amplificación simultánea de todos los canales. La importancia de esto puede apreciarse si consideramos, por ejemplo, que cada uno de estos canales representa una conversación telefónica, una señal de televisión o un enlace de Internet a alta velocidad. Por supuesto, para hacerlo más atractivo aún hay que mencionar que todo ocurre de manera

simultánea y a través de una sola fibra óptica.

Sistemas láser de alta potencia

Las fibras dopadas con tierras raras utilizan sistemas láser semiconductores como fuentes de energía de bombeo. Aunque las dimensiones de los diodos láser son compatibles con la geometría de las fibras ópticas, el acoplamiento de la luz al núcleo de la fibra siempre pre-

de bombeo se propaga con pérdidas mínimas y sólo es absorbido por los iones de tierras raras contenidos en el núcleo.⁶ La sección transversal de estas fibras está hecha para coincidir geométricamente con las estructuras de diodos láser semiconductores, lo que evita el uso de lentes u otros dispositivos ópticos para acoplar la luz a la fibra.

Además de las geometrías de doble revestimiento se utilizan otros métodos de bombeo con los que se incrementa la cantidad de energía disponible para generar la inversión de población. Es posible, por ejemplo, remover una parte del revestimiento a un lado de la fibra para acoplar la energía de bombeo a través de prismas. Aunque el acoplamiento de luz no resulte muy eficiente, es posible incorporar varias etapas de bombeo a lo largo de una sola fibra láser mediante el empleo de varios diodos láser para bombear los iones de tierras raras. Así, la tendencia es utilizar varias fuentes de bombeo de alta potencia y combinarlas dentro de una o varias fibras láser que emitan un solo haz coherente.

Los métodos para aumentar el acoplamiento de la luz de bombeo a la fibra láser han permitido desarrollar sistemas láser de alta potencia.⁶ La geometría de

Los amplificadores ópticos dopados con erbio han permitido un avance significativo en los sistemas de telecomunicaciones

senta pérdidas, lo que se traduce en baja eficiencia en la conversión de energía. Para minimizar este problema se desarrollaron estructuras de guía de onda que además de incrementar la eficiencia de acoplamiento de luz, dejan confinado el haz de bombeo y aumentan su interacción con los iones de tierras raras. Estas geometrías se conocen como fibras de doble revestimiento y se basan en el uso de una segunda estructura para guiar únicamente la energía de bombeo. Como el núcleo de la fibra está dentro de esta segunda estructura, el haz

doble revestimiento, por ejemplo, genera incrementos en la eficiencia de conversión de energía hasta valores superiores a 85%, muy por arriba de las eficiencias alcanzadas con cualquier otro sistema láser. La potencia óptica generada a la salida de estos sistemas puede alcanzar varias decenas de miles de Watts (kW), lo cual resulta sorprendente si consideramos que la sección transversal de la fibra óptica es de unos cuantos milímetros. El rango de energía disponible con estos sistemas es tan grande que permite procesar materiales a varias escalas:

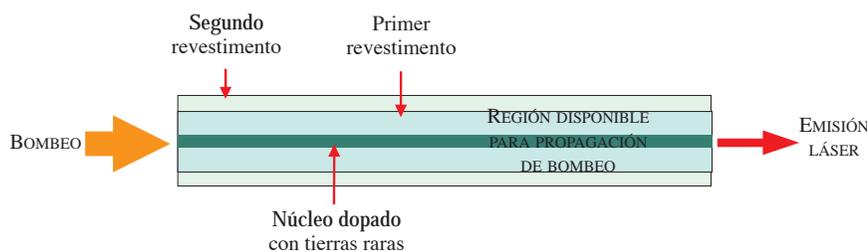


Figura 7. Fibras ópticas láser con doble revestimiento. El uso de un revestimiento adicional en la estructura de la guía de onda incrementa la eficiencia de acoplamiento de la energía de bombeo. Esto aumenta también la interacción del haz de bombeo con el núcleo dopado con tierras raras.

es posible cortar o soldar acero, o bien ajustar el índice de refracción en semiconductores mediante la exposición de éstos a la luz emitida por las fibras. Además, se fabrican amplificadores ópticos de alta potencia, dispositivos de gran interés para los enlaces de comunicaciones transoceánicos, que se encuentran ya en operación.

Sensores de fibra óptica

La tecnología de sensores de fibra óptica se ha convertido durante los últimos años en una opción viable para reemplazar otro tipo de sensores.⁹ Además de que se puede medir prácticamente cualquier parámetro, los sensores de fibra óptica no requieren señales eléctricas para realizar sus funciones, lo que permite su uso en ambientes extremos con gases explosivos o con alta influencia de interferencia electromagnética. Las fibras láser han contribuido también al desarrollo de este campo, pues la posibilidad de fabricar fuentes de luz compactas y compatibles con los sensores de fibra óptica permite diseñar sistemas de medición ópticos de tamaños adecuados para utilizarse *in situ*, fuera de ambientes controlados de laboratorio. Ahora es factible, por ejemplo, encontrar sistemas para análisis de espectroscopia de absorción basados en fibras ópticas y espectrómetros de estado sólido, para realizar diversas tareas de análisis químicos en plantas industriales o monitorear la cantidad de oxígeno en ecosistemas marinos.¹⁰

El uso de fibras ópticas láser como sensores se basa en la modificación de

alguna característica del haz de luz en función del parámetro físico a medir. Un ejemplo simple es la termometría de fluorescencia desarrollada a partir de fibras ópticas dopadas con Nd^{3+} .⁹

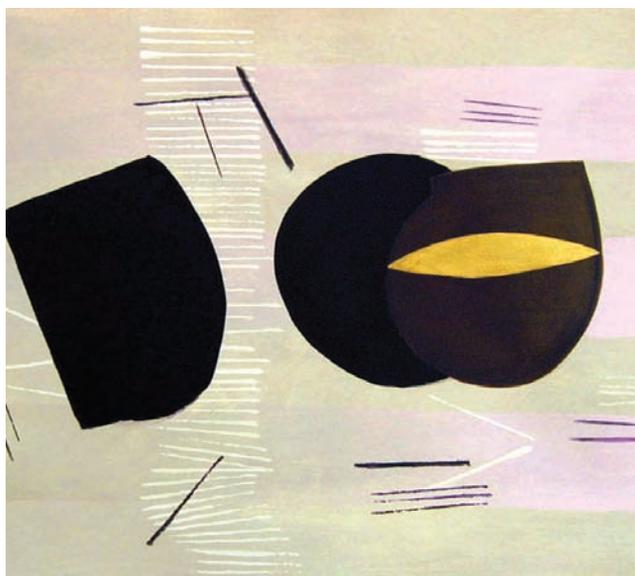
Los sensores de fibra óptica pueden utilizarse fuera del laboratorio

Esta técnica de medición se basa en los efectos térmicos que se presentan en la fibra láser: la cantidad de electrones contenidos en los niveles superiores de energía puede decrecer en función de la temperatura, lo cual a su vez provoca cambios en el espectro de emisión de la fibra láser. La termometría de fluo-

rescencia con fibras láser es uno de los campos con mayor desarrollo en el área de sensores de fibra óptica y ya existen dispositivos comerciales basados en esta tecnología.

Otro tipo de sensores basados en fibras láser son los polarimétricos, en los cuales los cambios del parámetro físico a medir afectan la polarización del haz de luz emitido por la fibra. Estos sensores se emplean para medir deformaciones, temperatura y corriente eléctrica. Las mediciones están basadas en los cambios en la birrefringencia de la fibra óptica en función del parámetro físico a medir; las deformaciones, por ejemplo, inducen birrefringencia en la fibra y esto a su vez cambia el estado de polarización del haz láser.

Un campo que merece interés especial es el de los sensores biológicos de fibra óptica, dispositivos analíticos que responden a un agente químico específico. A pesar de que existe gran variedad de tecnologías útiles para el desarrollo de sensores biológicos, los de fibra óptica ofrecen la posibilidad de crear dis-



Berta Kolteniuk, 2005. *Signs of Music*, acrílico y gouache sobre papel (detalle).

positivos lo suficientemente pequeños como para ser utilizados *in situ*.¹¹ Asimismo, es posible realizar monitoreo *in vivo* de algunas especies en sistemas biológicos complejos, como por ejemplo en el cuerpo humano a través de catéteres. Las fibras láser se utilizan en estos casos en sensores fluorescentes, en los que la especie a detectar atenúa la luz emitida por la fibra o cambia las características espectrales de ésta mediante la interacción con cromóforos contenidos en el sistema biológico.

relacionadas con sistemas de comunicaciones de alta velocidad y para el envío de grandes cantidades de información. A pesar de que esta fue la intención original que motivó el desarrollo de las fibras ópticas, los avances en los procesos de fabricación de estas guías de onda, así como en los campos tecnológicos asociados, propiciaron nuevas aplicaciones para los sistemas basados en fibras. En particular, los sistemas láser basados en fibras ópticas dopadas con tierras raras han demostrado ser útiles para tareas tan

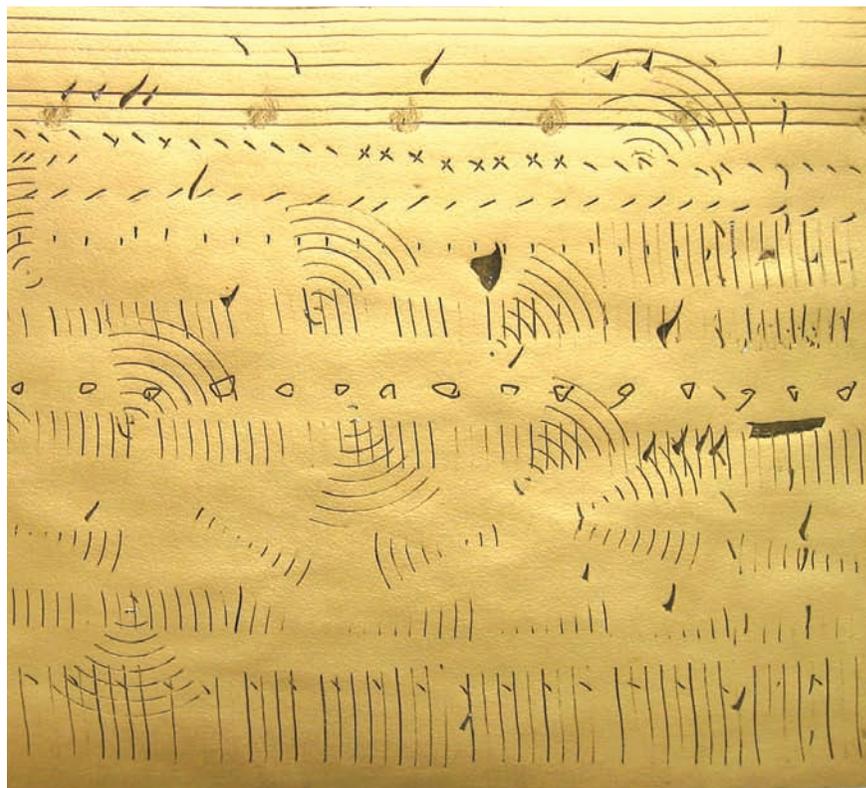
son su tamaño reducido y la gran densidad de potencia que puede confinarse en el núcleo de la fibra óptica. Como hemos visto, la ciencia de materiales ha jugado un papel de suma importancia en los avances alcanzados en este campo, pues fue necesario determinar la mejor manera de “cocinar” el vidrio para incorporar las tierras raras en el núcleo de las fibras. La variedad de fuentes de luz disponibles con esta tecnología irá sin duda en aumento, sobre todo a medida que se incorporen nuevos ingredientes en las recetas para fabricar fibras ópticas láser.

Los sensores biológicos merecen atención especial porque pueden servir para monitorear especies biológicas en el cuerpo

Conclusiones

La tecnología de fibras ópticas es más versátil de lo que imaginamos, aunque por lo común se asocia con aplicaciones

variadas que van desde cortar acero con gran precisión hasta detectar especies biológicas en el cuerpo humano. Las ventajas principales de las fibras láser



Berta Kolteniuk, 2005. Oro, acrílico sobre papel (detalle).

Bibliografía

¹C.J. Koester, E. Snitzer, “Amplification in a fiber laser”, *Applied Optics*, **3** (1964), 1182-1186.

²J. Stone, C.A. Burrus, “Neodymium-doped silica lasers in end pumped geometry”, *Applied Physics Letters*, **23** (1973), 388-389.

³S.B. Poole, D.N. Payne, M.E. Ferman, “Fabrication of low-loss optical fibres containing rare-earth ions”, *Electronics Letters*, **21** (1985), 737-738.

⁴P. Urquhart, “Review of rare earth-doped fiber lasers and amplifiers”, *IEEE Proceedings*, **135** (1988), 385-407.

⁵M.J.F. Digonnet, *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, 2 ed., Marcel Dekker, Nueva York, 2001.

⁶T.F. Morse, A. Méndez, *Specialty Optical Fiber Handbook*, Elsevier-Academic Press, Boston, 2007.

⁷H. Jeong, K. Oh, S.R. Han, T.F. Morse, “Characterization of broadband amplified spontaneous emission from an Er³⁺-Tm³⁺ co-doped silica fiber”, *Chemical Physics Letters*, **367** (2003), 507-511.

⁸R. Kayshap, *Fiber Bragg Gratings*, Elsevier-Academic Press, San Diego, 1999.

⁹K.T.V. Grattan, B.T. Meggitt, *Optical Fiber Sensor Technology*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2000.

¹⁰<http://www.oceanoptics.com/applications.asp>

¹¹P.N. Prasad, *Introduction to Biophotonics*, Wiley-Interscience, Hoboken, Nueva Jersey, 2003.

*jhcordero@iim.unam.mx

Aureofilicidad: compuestos de oro luminiscentes

Jesús Muñiz* y Enrique Sansores,** Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

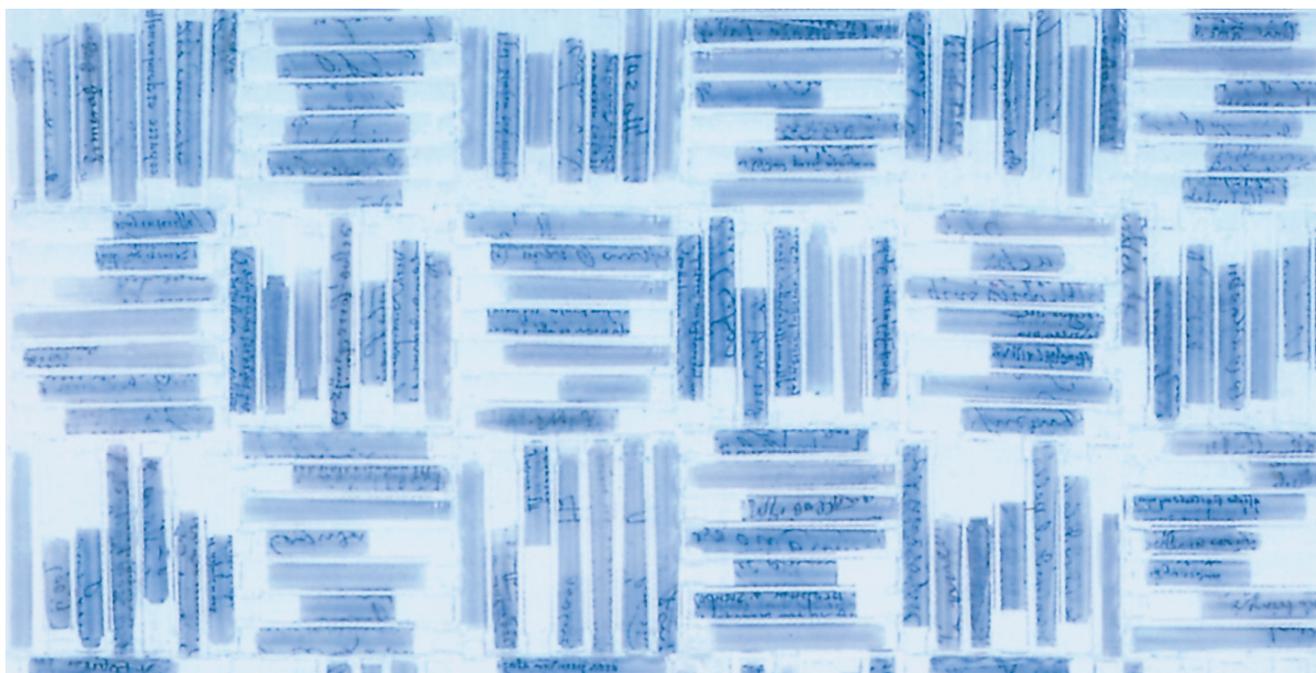
Resumen

En los sólidos y moléculas se presentan diferentes tipos de enlaces, que dependen de los átomos involucrados; los enlaces covalentes son comunes entre elementos de capa abierta, en los que se llenan más orbitales de enlace que de antienlace; en cambio, entre átomos de capa cerrada con cargas de signos contrarios aparecen enlaces iónicos. Los enlaces tipo Van der Waals se presentan entre moléculas que tienen momento bipolar, pues no son probables los enlaces entre especies de carga cero o con la misma carga nominal y, en todo caso, las fuerzas de atracción serían muy pequeñas. De hecho, es de esperarse que dos cationes metálicos se repelan entre sí; sin embargo, los átomos de oro en compuestos de coordinación presentan un enlace débil entre ellos, conocido como aureofilicidad. En

este artículo revisamos algunos ejemplos en los que la aureofilicidad desempeña un papel importante en la luminiscencia que presentan los complejos de oro. Se examinan ejemplos mono, bi y trinucleares y las estructuras que estos compuestos organometálicos pueden conformar.

Introducción

Recientemente se ha obtenido evidencia de que en compuestos orgánicos u organometálicos pueden existir interacciones atractivas entre dos cationes de las familias $d^8-d^{10}-s^2$. Estos enlaces son débiles pero más fuertes que los de Van der Waals, comparables con los enlaces de hidrógeno. El oro es uno de los elementos que presentan este tipo de enlaces y esta atracción entre átomos de oro se llama aureofilicidad.¹⁻⁴ Durante



Patricia Álvarez, 2005. *Epistolario*, transfer sobre bolsas de té en frascos (detalle).



Patricia Álvarez, 2005.
Cerro IV, transfer y
tinta sobre bolsas
de té tejidas a mano
(detalle).

los últimos cuarenta años se ha observado la existencia, a escala molecular, de cúmulos de oro o aleaciones de oro en compuestos orgánicos u organometálicos, lo que se describe como el mundo del *nano-oro*.⁵ Estos compuestos son importantes por sus aplicaciones en catálisis, medicina y fotografía,⁶⁻¹¹ lo que ha originado gran interés.

Por ejemplo, el medicamento de administración oral llamado auranofina, que se utiliza en el tratamiento de la artritis reumatoide, contiene un com-

sensores de compuestos orgánicos volátiles. Aun las viejas recetas para producir coloides de oro en vidrios y cerámicas se han reconsiderado con este nuevo punto de vista.⁵

A diferencia de otros metales de transición pesados, el oro metálico no forma hidruros, óxidos, nitruros, carburos o boruros binarios estables, mientras que es común encontrar estos elementos ligeros en posiciones intersticiales de los metales de transición ligeros. En la última década se detectaron casos en

Los efectos relativistas son vitales para entender la estructura electrónica del oro

plejo de tiolato con átomos de Au(I), y se ha establecido que el oro circula en el torrente sanguíneo enlazando la cisteína-34 en la proteína de albúmina, de esta forma se proponen reacciones de intercambio de tiolato para entender el transporte de oro desde el torrente sanguíneo a las articulaciones y órganos a través del cuerpo.^{36,37} Otra de las aplicaciones de este tipo de compuestos se centra en las cadenas lineales extendidas en las que la explicación de la formación de los enlaces aún es un reto, tales cadenas tienen gran potencial como posibles

los que se encuentran elementos ligeros en intersticios. Ahora se sabe que en compuestos mononucleares de oro la agregación se produce por medio de enlaces cortos (menores que dos radios de Van der Waals) del orden de 3.05 Å, con energías de enlace entre 5 y 15 kcal/mol.^{3,24} La aureofilicidad ha sido objeto de algunos estudios teóricos con métodos *ab initio* y de funcionales de la densidad que muestran que la correlación electrónica tiene un papel importante.¹²⁻¹⁹ La mayor parte de los ejemplos de aureofilicidad se presentan

en compuestos de oro(I) y más recientemente en compuestos de oro(III). Una mejor comprensión de las propiedades de estos compuestos es muy importante, ya que éstas están íntimamente relacionadas con su estructura electrónica en estado base y en estados excitados. A menudo la aureofilicidad está dominada por las energías asociadas con efectos de empaquetamiento dentro de una red cristalina y de esta forma es posible indicar si las interacciones aureofílicas estarán presentes o ausentes en un sólido cristalino.

Origen de los efectos aureofílicos

Se especuló mucho sobre el origen de los efectos aureofílicos. En los elementos postlantánidos los electrones internos se mueven en un campo creado por una carga nuclear tan alta que los lleva a velocidades que se aproximan a la de la luz, por lo que tienen que tratarse de acuerdo con la teoría de la relatividad especial. Esto tiene un marcado efecto en el electrón 1s de los elementos postlantánidos, cuya masa atómica se incrementa y cuyo radio orbital decrece. Tal es el caso del átomo de oro, en el que los efectos relativistas son determinantes para el entendimiento de su estructura electrónica. Debido a lo anterior se pensó durante algún tiempo que los efectos relativistas dominaban en su totalidad los efectos aureofílicos.

También hay que considerar que todos los orbitales atómicos del oro deben ser ortogonales entre sí, de esta forma ocurre una contracción orbital similar para los orbitales 2s, 3s, 4s, 5s y 6s. El radio del orbital 6s tiene un máximo de contracción para el oro, lo que significa que el oro ocupa una posición única entre los elementos. Además, los orbitales 5d se expanden ligeramente y se desestabilizan debido al alto apantallamiento del núcleo por los electrones s.

Estos efectos tienen tres consecuencias principales en la química del oro: la contracción de los orbitales 6s resulta en la estabilización de estos electrones, que son más difíciles de ionizar; en consecuencia, es más difícil obtener ca-

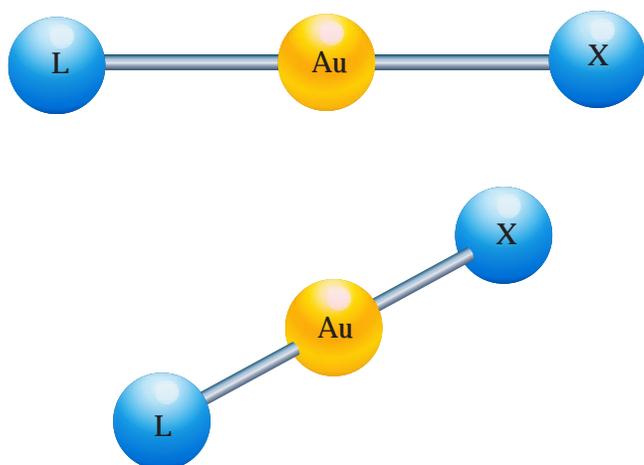


Figura 1. Dímero en el que la interacción Au-Au está presente. L es un ligante aniónico y X uno neutro.

tiones. Esto también puede explicar la alta afinidad electrónica y la posibilidad de aceptar electrones para dar aniones. Segunda, la energía de la brecha entre los orbitales $5d$, $6s$ y $6p$ disminuye, la configuración de capa cerrada $5d^{10}$ ya no es químicamente inerte y se puede explicar la interacción entre dos centros de oro(I) con cargas iguales. Eso también facilita la formación de complejos de oro(I) lineales doblemente coordinados. Tercera, la desestabilización de los orbitales $5d$, que explica la capacidad de formación del oro(III), que está casi ausente en el cobre y en la plata.

La manera en la que físicos y químicos teóricos trataron de explicar este fenómeno fue mediante estudios teóricos con el método de Hückel relativista extendido (REX) y propusieron que la atracción aureofílica la causaba una hibridación entre el orbital lleno $5d$ y el orbital vacío $6s$ de los átomos de oro.

En particular, Assefa *et al*³⁸ realizaron este estudio para el compuesto $Tl[Au(CN)_2]$, en el que los cálculos de estructura electrónica demuestran que existe un grado de covalencia en las interacciones $Tl-Au$ y $Au-Au$ y en donde los efectos relativistas juegan un papel importante en el enlace $Au-Au$. Más tarde, cálculos *ab initio* y funcionales de la densidad refutaron las explicaciones previas (porque no hay atracción al nivel de Hartree-Fock) y sugirieron un efecto de correlación electrónica; de nuevo encontraron que esta atracción se fortalece

muchísimo por el efecto relativista.¹⁹

Los últimos estudios sobre este fenómeno, llevados a cabo por el grupo de Pyykkö,³ concluyen que la “atracción metalofílica” (la generalización de la atracción aureofílica) es un efecto de correlación electrónica ocasionado tentativamente por la dispersión incluida en estos efectos. Lo anterior se puede explicar de la siguiente manera: la energía de dispersión entre dos átomos es:

$$V_{disp} = \frac{\alpha}{r^6}$$

donde α corresponde a la polarizabilidad y r a la distancia entre dos átomos dados (en nuestro caso entre dos átomos de Au). Entonces, la interacción

dispersiva entre dos átomos de oro en un compuesto determinado aumenta sustancialmente de acuerdo con la ecuación para V_{disp} , ya que la distancia Au-Au decrece debido a los efectos relativistas.³⁹ Además, en compuestos que contienen unidades de Au^+ , la polarizabilidad α aumenta, ya que el electrón de la capa $6s$ es removido y el potencial de ionización (IP) se reduce debido a que la polarizabilidad es inversamente proporcional al cuadrado del potencial de ionización, esto es $\alpha \approx IP^{-2}$. Tal aumento en la polarizabilidad incrementa las interacciones dispersivas $d^{10}-d^{10}$ entre las unidades de Au^+ de acuerdo con la ecuación para V_{disp} .

Cúmulos de oro con átomos intersticiales

En la mayoría de los compuestos, el oro(I) tiene una coordinación lineal y forma moléculas neutras L-Au-X donde L es un ligando aniónico y X uno neutral. Si X y L son suficientemente pequeños, estas moléculas pueden asociarse en cadenas a través de la interacción intermolecular de los átomos de oro como se muestra en la figura 1. Dos ejemplos de este tipo son el PTA-AuCl (figura 2)²⁰ y el cloro(trimetilfosfina)Au (figura 3) en cristales,²¹ el primero forma dímeros y el segundo, cadenas de átomos de oro(I) ligados por aureofilicidad. Estos compuestos son luminiscentes, lo que casi siempre está asociado con la presencia de aureofilicidad.

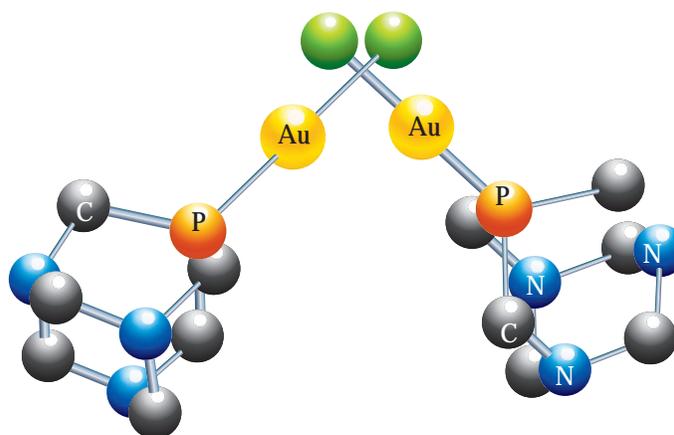


Figura 2. Compuesto de PTA-AuCl.

Si se reduce el tamaño de L y, por lo tanto, las limitaciones estéricas, entonces se pueden tener empaquetamientos en capas para el $\text{CH}_3\text{-NC-Au-CN}$ como se muestra en la figura 4.

Es posible formar cúmulos de oro centrados en átomos de nitrógeno, fósforo y arsénico. Ejemplos de ello son las 8-aminoquinolonas áureas en las que el nitrógeno está coordinado entre tres y cinco átomos de oro (en la figura 5 se muestran ejemplos para bicaciones tri y tetra coordinados).²² Para el fósforo, un ejemplo muy bonito es el tricatió $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{P-Au-P}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_4$ en donde un átomo de oro se enlaza con

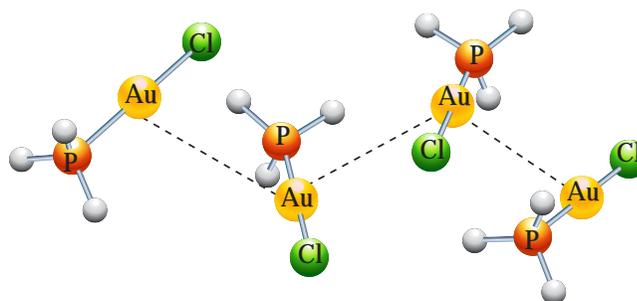


Figura 3. Compuesto de cloro(trimetilfosfina)Au.

tener carbono tri y tetra coordinado aoros para ligandos grandes, pero si éstos son pequeños, sólo coordinaciones penta o hexa son posibles.²⁴ Los primeros

no se ha demostrado una correlación. En muchos casos es posible modificar la frecuencia de emisión o absorción al cambiar la distancia $\text{Au}\cdots\text{Au}$. Por lo general, la fosforescencia se asocia con la transición $p_z \rightarrow d\sigma$ centrada en el metal y existe evidencia de que la aureofilicidad se debe a una transición virtual $d \rightarrow p$, lo cual parece indicar que existe una correlación entre ambos fenómenos.

Es posible formar cúmulos de oro centrados en átomos de nitrógeno, fósforo y arsénico

dos átomos de fósforo, los cuales están tetra coordinados con átomos de oro²³ (figura 6). En todos estos casos, las distancias entre átomos de oro son del orden de 3.1 \AA , lo que indica la existencia de aureofilicidad.

Para el caso del carbono, según el tamaño de los ligandos, se llega a ob-

compuestos de carbono con coordinación múltiple se encontraron en los años setenta del siglo pasado, aun cuando los compuestos organometálicos con oro ya se conocían.

Como mencionamos, muchos de los compuestos de oro luminiscentes tienen interacciones $\text{Au}\cdots\text{Au}$, sin embargo,

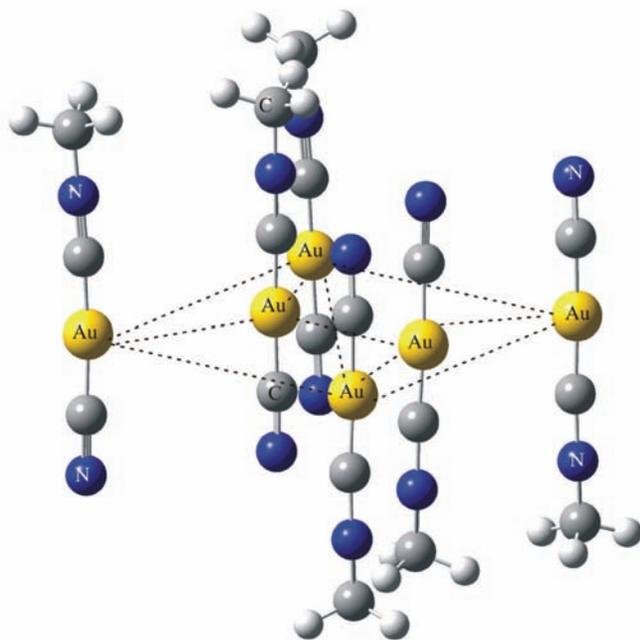


Figura 4. Compuesto de $\text{CH}_3\text{-NC-Au-CN}$.

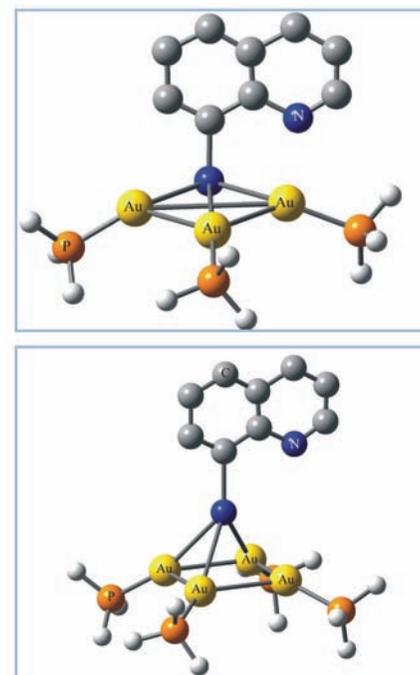


Figura 5. Bicaciones tri y tetra coordinados.

Compuestos luminiscentes multinucleares de oro

En la última década, los investigadores han dedicado un gran esfuerzo a estudiar los compuestos de oro binucleares²⁴⁻²⁸ y trinucleares²⁹⁻³⁵ en los cuales la interac-

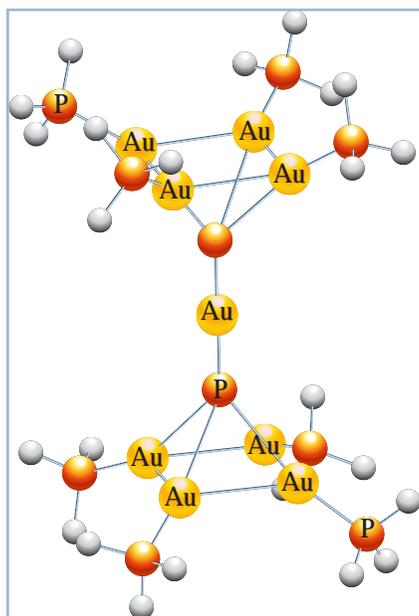


Figura 6. Tricación $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{P-Au-P}[\text{Au}(\text{PPh}_3)_4]$. Uno de los átomos de oro se enlaza con dos átomos de fósforo que están tetra coordinados con auros.

ción $\text{Au}\cdots\text{Au}$ se presenta tanto de forma intramolecular como intermolecular. Ejemplos de este tipo de compuestos se muestran en la figura 7; son luminiscentes tanto en solución como en estado sólido, la luminiscencia en solución puede asociarse a la interacción $\text{Au}\cdots\text{Au}$ intramolecular, mientras que en estado sólido se puede tener luminiscencia por interacciones intra e intermoleculares.

El compuesto 1, $[\text{Au}_3(\text{CH}_3\text{N}=\text{COCH}_3)_3]$ (véase figura 7), lo sin-

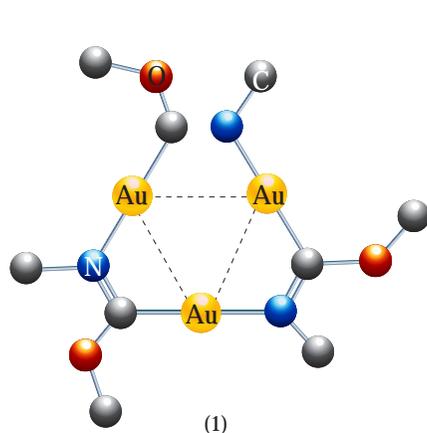


Figura 7. Compuestos luminiscentes que presentan interacción $\text{Au}\cdots\text{Au}$ intramolecular.

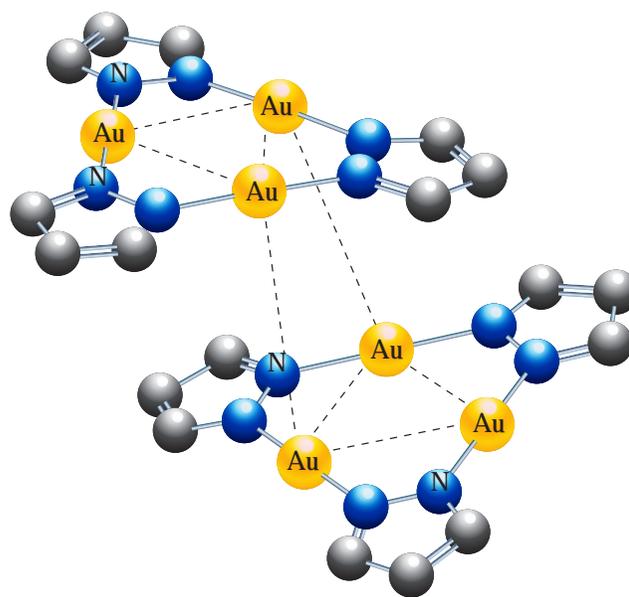


Figura 8. Compuesto que presenta interacción aureofílica. En fase mesogénica y cristalina se forman dímeros ligados entre sí por dos átomos de oro de cada molécula.

tetizaron y caracterizaron por primera vez Balch *et al.*²⁹ quienes encontraron un nuevo fenómeno luminiscente conocido como solvoluminiscencia.³⁰⁻³² Esto es, la luminiscencia por contacto con un disolvente después de haber sido excitado con luz ultravioleta. Las mediciones espectroscópicas muestran que la energía de absorción es un pico centrado en 4.96 eV y que la emisión ocurre a 2.94 eV, cuando el compuesto está en una solución de cloroformo. La muestra policristalina tiene dos picos de emisión, uno en 2.78 eV y otro a 2.25 eV. La emisión que ocurre cuando la muestra entra en contacto con el disolvente después de

ser excitada con luz ultravioleta es también a 2.25 eV; por lo tanto, en estado sólido este compuesto tiene una estructura columnar supramolecular, con una molécula de base.

Sansores *et al.*³³ han realizado estudios teóricos de este compuesto con funcionales híbridos para calcular la estructura atómica del compuesto en fase gaseosa y en solución, así como la configuración de interacciones para calcular los estados excitados. Sus resultados muestran que el compuesto es plano y tiene una simetría C_{3h} . Las distancias y ángulos obtenidos están de acuerdo con la caracterización por medio de rayos X realizada por Balch *et al.*²⁹ El análisis de los estados excitados llevó a los investigadores a proponer que la absorción corresponde a la transición del estado base a un estado de triplete de 4.06 eV, mientras que la emisión en solución corresponde a la transición de α -HOMO a β -LUMO con una energía de 2.36 eV. Para explicar la solvoluminiscencia se propone un modelo de excitón, cuya recombinación es inducida al disolverse el compuesto.

Los compuestos de prozolato, como el compuesto 2, también tienen propiedades especiales. Dependiendo del tamaño de los grupos laterales pueden presentar fases mesogénicas, tipo crista-

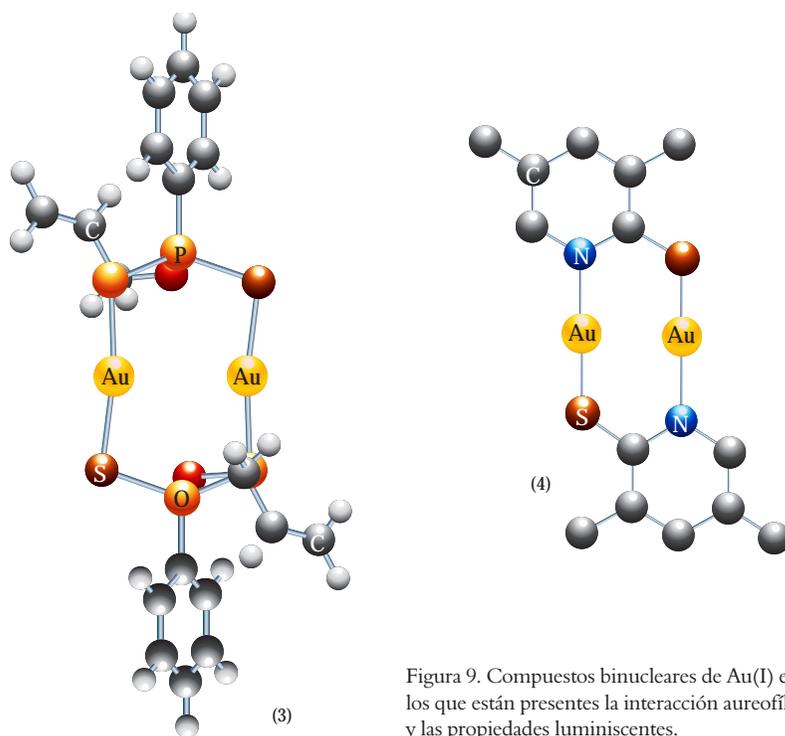


Figura 9. Compuestos binucleares de Au(I) en los que están presentes la interacción aureofilica y las propiedades luminiscentes.

les líquidos, con estructuras columnares hexagonales. Los estudios realizados por Kim *et al*³⁴ y Barberá *et al*³⁵ demuestran que tanto en la fase mesogénica como en la cristalina se forman dímeros ligados entre sí por dos átomos de oro de cada molécula (véase figura 8).

Van Zyl *et al*²⁴ han realizado un estudio extenso de compuestos binucleares de oro del tipo de los que se muestran en la figura 9, en particular estudiaron el $[\text{AuS}_2\text{PPh}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]_2$ (compuesto 3) y el $[\text{AuS}_2\text{P}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)(\text{OSiPh}_3)]_2$ (compuesto 4). El

En los compuestos de oro binucleares en los que el oro está coordinado linealmente con dos azufres existe aureofilicidad

Los compuestos de oro binucleares que se muestran en la figura 9 pueden a simple vista parecer muy semejantes, en el primero cada átomo de oro está coordinado linealmente con dos azufres, mientras que en el segundo losoros están enlazados con un azufre y un nitrógeno. Sólo el primero muestra aureofilicidad intermolecular, el segundo forma dímeros por interacciones $\pi\text{-}\pi$ que dominan las interacciones aureofílicas; ambos compuestos son luminiscentes.

primero tiene interacciones $\text{Au}\cdots\text{Au}$ intermoleculares y el segundo no las tiene. Su estudio consistió en la determinación de los espectros de absorción y emisión como función de la temperatura. Hicieron mediciones del espectro de emisión a temperatura ambiente y a 77 K, y observaron que aquellos compuestos en los que existe aureofilicidad intermolecular el espectro de emisión a 77 K tiene dos picos y uno a temperatura ambiente, mientras que los que no muestran este efecto sólo tienen un pico a ambas

temperaturas. Sus resultados también sugieren que la absorción está asociada con un orbital s del Au, mientras que en la emisión hay una transferencia del ligando al metal. Finalmente reportan un corrimiento de la emisión hacia el azul conforme se aumenta la temperatura, que está asociada con la modificación de la distancia $\text{Au}\cdots\text{Au}$.

En esta misma línea nuestro grupo ha realizado trabajos teóricos sobre el compuesto 3. Para estudiar la estructura electrónica involucrada en estas transiciones se llevó a cabo una optimización de la geometría molecular del complejo 3 usando el método de funcionales de la densidad a nivel del funcional híbrido B3LYP y usando las bases 6-31G++**, así como el pseudopotencial LANL2DZ para los átomos de Au. Dicho pseudopotencial incluye los efectos relativistas requeridos para la descripción de este tipo de complejos.

Para comprender la naturaleza de esta interacción, se realizó un cálculo de cargas atómicas en el estado base por medio del método NBO (*natural bond orbital*). De este cálculo se observa que la configuración de capa cerrada $5d^{10}6s^0$ del átomo de Au(I) se rompe y adopta una nueva configuración dada por $5d^{9.79}6s^{0.84}6p^{0.01}$. El rompimiento de la estructura de capa cerrada se puede interpretar como uno de los mecanismos que causan la atracción aureofílica en el complejo 3.

Ahora bien, las transiciones que producen los picos de emisión y absorción observados experimentalmente pueden estudiarse realizando cálculos de estados excitados. Lo anterior se efectúa con el método DFT dependiente del tiempo (TD-DFT), el cual se basa en la teoría de funcionales de la densidad y calcula las energías de excitación para sistemas moleculares. Dichos cálculos se efectuaron con el funcional B3LYP y las bases antes mencionadas. En los cálculos obtenidos se asigna a la banda de absorción el estado excitado con una fuerza del oscilador que sea distinta de cero. La fuerza del oscilador es un parámetro adimensional que determina la intensidad que se observa en una banda

de absorción. Lo anterior corresponde a una transición con 3.09 eV, que es consistente con la encontrada en el experimento (3.10 eV). La transición, que se puede interpretar como la fosforescencia observada experimentalmente con una energía de 2.53 eV, corresponde a la transición teórica triplete-singulete con una energía de 2.66 eV. La interpretación de las contribuciones de los orbitales moleculares involucrados en esta transición se considera para enten-

indicar que la interacción es π - π , mientras que las distancias intermoleculares Au...Au son demasiado grandes (3.54 Å) para que exista aureofilicidad. Este compuesto en solución en DMSO tiene emisiones en 416 nm y 532 nm y su intensidad depende de la concentración. El primer pico de emisión se considera que corresponde a una transferencia de carga Au-piridina, mientras que en el segundo se socia con la aureofilicidad intramolecular.

El estudio de los compuestos de oro binucleares requiere métodos de estructura electrónica que incluyan la dispersión

der el origen de este pico de emisión. De esta forma, dicha interacción puede interpretarse como una transición del tipo LMCT (transferencia de carga del ligante al metal), lo cual es consistente con los resultados encontrados por el grupo de Van Zyl.²⁴

En el compuesto 4 de compuestos binucleares de oro la interacción intermolecular se produce a través de las piridinas.²⁵ Las distancias interplanares entre las piridinas traslapadas de 3.4 Å

Existen otros complejos de Au(I) en los que la interacción intermolecular Au...Au se reproduce con baja precisión por medio del método DFT, ya que en estos sistemas la dispersión electrónica juega un papel predominante en la interacción aureofílica que se observa experimentalmente. Esto se debe a que los efectos de dispersión electrónica no están incluidos en la teoría de funcionales de la densidad. Tal es el caso del compuesto [Au₂(dmpm)(i-mnt)], que fue

synetizado por Tang *et al*²⁷ (véase figura 10) y presenta interacciones aureofílicas intra e intermoleculares. De hecho, la estructura de este complejo en estado sólido vista desde el eje *c* cristalográfico revela una configuración helicoidal formada por los enlaces intermoleculares Au-Au.

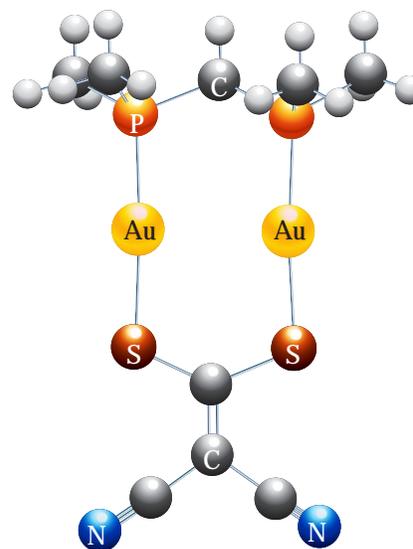


Figura 10. Estructura molecular del complejo [Au₂(dmpm)(i-mnt)].

El estudio de este tipo de compuestos requiere el uso de métodos de estructura electrónica que incluyan explícitamente los efectos de dispersión electrónica, por lo que se utilizan métodos como el de la teoría de perturbaciones Møller-Plesset a segundo orden, es decir, el método computacional MP2/6-31G+ +** y el uso del pseudopotencial LANL2DZ como base para los átomos de Au. El estudio de la interacción intermolecular con este método se realiza calculando las energías de interacción del dímero de este compuesto y variando las longitudes intermoleculares Au-Au en la configuración geométrica que se muestra en la figura 11.

La energía de interacción está dada por:

$$\Delta E_{int} = E_{dim} - E_{mon}^{(1)} - E_{mon}^{(2)}$$



Patricia Álvarez, 2005. *Texto suspendido*, objetos encontrados con texto (detalle).

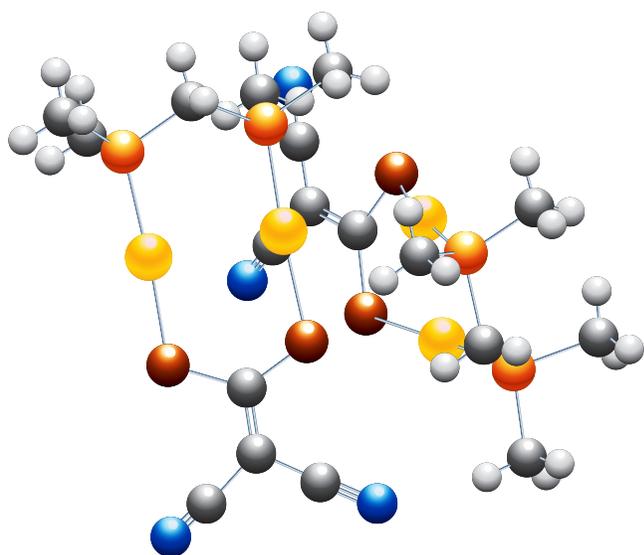


Figura 11. Estructura molecular de dos de las unidades del complejo 5.

En donde E_{mon} representa las energías totales de cada una de las unidades del complejo, cuya configuración geométrica se muestra en la figura 10 y E_{dim} es la energía total del dímero.

papel dominante en el comportamiento de este tipo de compuestos.

Existen complejos de Au(I) en los que la interacción aureofílica parece estar correlacionada con la luminis-

Tanto la dispersión electrónica como los efectos relativistas son importantes en el comportamiento de estos compuestos

En los resultados obtenidos se encontró que existe un mínimo en la longitud de enlace, es decir hay una interacción atractiva y corresponde a 2.9 Å (véase figura 12). Dicha longitud es la que se observa en estado sólido y la energía de interacción para esta configuración es de 5 kcal/mol, lo cual es comparable con las energías de enlace de los puentes de hidrógeno.

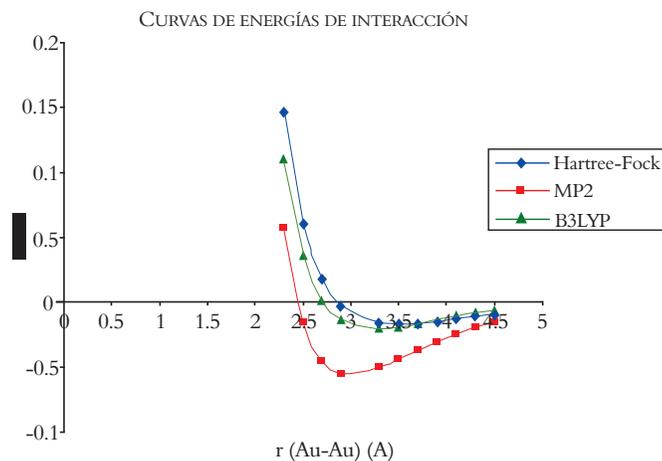
Si este cálculo se repite con el método de Hartree-Fock, que no contiene los efectos de dispersión electrónica, se observa que la curva obtenida es completamente repulsiva, como se muestra en la figura 12. El mismo efecto se encuentra con el método DFT al nivel del funcional híbrido B3LYP. Este comportamiento revela que la dispersión electrónica y los efectos relativistas desempeñan un

papel dominante en el comportamiento de este tipo de compuestos. Este es el caso del complejo $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)]_2$ 6 (véase figura 13), que fue sintetizado por el grupo de Mansour⁹ y tiene interacciones in-

tra e intermoleculares. Este compuesto presenta una propiedad llamada vapocromismo, que se refiere a la emisión de luz luego de que el compuesto en estado sólido se somete a la presencia de compuestos orgánicos volátiles en estado gaseoso tales como la acetona, CH_3CN , CH_2Cl_2 y CHCl_3 . Mansour concluye que el compuesto no es luminescente cuando las longitudes de enlace Au-Au intermoleculares son muy largas. Nuestro grupo estudió este tipo de interacciones con los métodos computacionales descritos arriba. Las propiedades luminiscentes se modelaron con el método TD-DFT, se optimizó el complejo 6 por los métodos descritos antes y se encontró una longitud de enlace Au-Au intramolecular de 2.90 Å, lo que revela la existencia de una atracción aureofílica intramolecular. Posteriormente fue sometido a los efectos del disolvente CH_2Cl_2 para simular la presencia del compuesto orgánico volátil.

Para explorar las propiedades luminiscentes de este complejo se hicieron cálculos de estados excitados con el método descrito y se acoplaron dos unidades del complejo 6 como se muestra en el arreglo geométrico de la figura 14. Las bandas de emisión encontradas teóricamente están centradas a 619 nm y 540 nm, mientras que las bandas encontradas experimentalmente están localizadas a 630 nm y 540 nm, lo que indica compatibilidad entre la teoría y el experimento. La comparación de las energías de excitación obtenidas

Figura 12. Gráficas de energía de interacción en función de la longitud de enlace intermolecular Au-Au mediante los métodos MP2, DFT/B3LYP y Hartree-Fock.



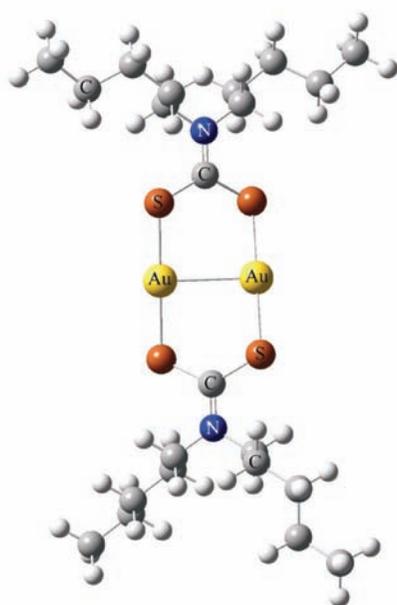


Figura 13. Estructura molecular del complejo $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_2]$.

para una de las unidades del complejo y para dos de estas unidades indica que los espectros ópticos se modelaron de manera satisfactoria usando el dímero del complejo.

Luego del análisis de orbitales moleculares se encontró que la banda de emisión es producida por una transición llamada transferencia de carga centrada en los metales (MMCCCT por sus siglas en inglés). La transferencia de carga intermolecular producida en los átomos de Au en el estado excitado es la responsable del comportamiento luminiscente observado experimentalmente. Lo anterior revela que en complejos de esta naturaleza los espectros ópticos están íntimamente correlacionados con la interacción aureoflica intermolecular.

Conclusiones

El oro siempre ha atraído la atención del ser humano por su valor comercial y su apariencia agradable. Desde hace más de cuarenta años se conoce el fenómeno de la aureoflicidad y todavía hoy existen muchas preguntas. La interacción Au...Au es un fenómeno complicado motivo de estudio actualmente. Este fenómeno de atracción entre dos átomos

neutros no sólo se presenta en el oro, también se ha observado en compuestos con plata y en otros sistema con interacciones Pt(0)...Pt(0), Pd(0)...Pd(0), Cu(I)...Cu(I), entre otros, lo cual hace más interesante este campo.

⁴D.M.P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **561** (1996).

⁵G. Schmid (ed.), *Clusters and Colloids*, VCH, Weinheim, 1994.

⁶J.C. Deaton, U.S. Patent 5,049,485 (Eastman Kodak Company), Photo-

La transferencia de carga intermolecular que se produce en los átomos de oro en estado excitado causa la luminiscencia

Agradecimientos

Queremos agradecer a los doctores Roberto Salcedo y Ana Martínez su disposición para las discusiones sostenidas, así como al Conacyt proyecto 34282-U y PAPIIT proyecto IN107807-3 el financiamiento que nos ha permitido llevar a cabo estas investigaciones.

Bibliografía

¹H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, **23** (1990), 11-21; *Interdisc. Sci. Rev.*, **17** (1992), 213.

²H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.*, **391** (1995).

³P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **97** (1997), 597-636.

graphic Silver Halide Material Comprising Gold Compound, 1991.

⁷R. Lok, W.W. White, U.S. Patent 5,700,631 (Eastman Kodak Company), Photographic Element Containing New Gold(I) Compounds, 1997.

⁸K.J. Lushington, H.J. Gysling, U.S. Patent 5,759,761 (Eastman Kodak Company), Gold Chemical Sensitizers for Silver Halides, 1998.

⁹M.A. Mansour, W.B. Connick, R.J. Lachicotte, H.J. Gysling, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995), 1329.

¹⁰J.C. Vickery, M.M. Olmstead, E.Y. Fung, A.L. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36** (1997), 1179.

¹¹W.H. Chan, T.C.W. Mak, C.M. Che,

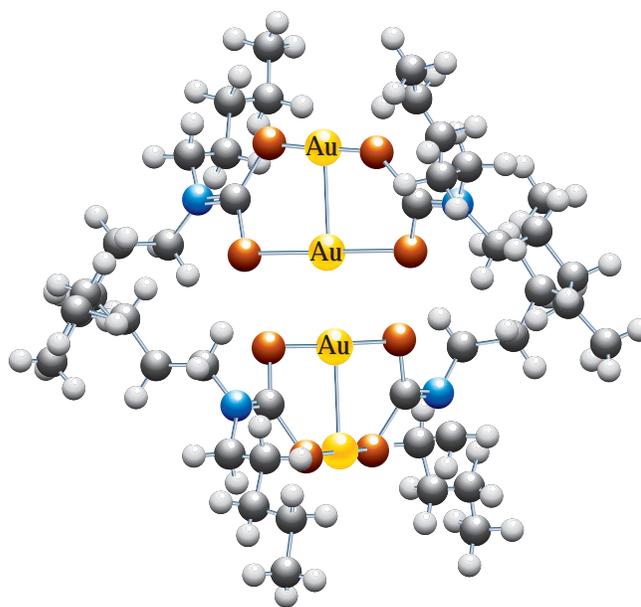


Figura 14. Perspectiva de dos de las unidades del complejo 6.



Patricia Álvarez, 2005. *Texto suspendido*, objetos encontrados con texto (detalle).

J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1998), 2275.

¹²P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **30** (1991), 604.

¹³P. Pyykkö, J. Li, N. Runeberg, *Chem. Phys. Lett.*, **218** (1994), 133.

¹⁴A. Görling, N. Rösch, D.E. Ellis, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, **30** (1991), 3986-3994.

¹⁵O.D. Häberlen, H. Schmidbaur, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994), 8241-8248.

¹⁶J.K. Burdett, O. Eisenstein, W.B. Schweizer, *Inorg. Chem.*, **33** (1994), 3261-3268.

¹⁷P. Pyykkö, J.P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, **12** (1979), 276-281.

¹⁸K.S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.*, **12** (1979), 271-276.

¹⁹P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **88** (1988), 563-594.

²⁰Z. Assefa, B.G. McBurdett, R.J. Staples, J.P. Fackler, Jr., B. Assmann, K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, **34** (1995), 75-83.

²¹K. Angermaier, E. Zeller, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.*, **472** (1994), 371.

²²A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature*, **345**, (1990), 140.

²³H. Schmidbaur, H. Beruda, E. Zeller, Phosphorus, *Sulfur and Silicon*, **87** (1994), 245.

²⁴W.E. van Zyl, J.M. López-de-Luzuriaga, J.P. Facler, Jr., *J. Mol. Struct.*, **516** (2000), 99.

²⁵L. Hao, R.J. Lachicotte, H.J. Gysling, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **38** (1999), 4616-4617.

²⁶B.C. Tzeng, C.M. Che, S.M. Peng, *Chem. Commun.*, (1997), 1772.

²⁷S.S. Tang, C.P. Chang, I.J.B. Lin, L.S. Liou, J.C. Wang, *Inorg. Chem.*, **36** (1997), 2294-2300.

²⁸P. Bishop, P. Marsh, A.K. Brisdon, B.J. Brisdon, M.F. Mahon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1998), 675.

²⁹A.L. Balch, D.J. Doonan, *J. Organomet. Chem.*, **131** (1997), 137; J.E. Parks, A.L. Balch, *J. Organomet. Chem.*, **71** (1974), 453.

³⁰J.C. Vickery, M.M. Olmstead, E.Y. Fung, A.L. Balch, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **36** (1997), 1179.

³¹E.Y. Fung, M.M. Olmstead, J.C. Vickery, A.L. Balch (coord.), *Chem. Rev.*, **171** (1998).

³²A.L. Balch, M.M. Olmstead, J.C. Vickery, *Inorg. Chem.*, **38** (1999), 3494-3499.

³³L.E. Sansores, R. Salcedo, H. Flores, A. Martínez, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **530** (2000), 125.

³⁴S.J. Kim, S.H. Kang, K.M. Park, H. Kim, W.C. Zin, M.G. Choi, K. Kim, *Chem. Mater.*, **10** (1998), 1889.

³⁵J. Barberá, A. Elduque, R. Giménez, L.A. Oro, J.L. Serrano, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **35** (1996), 2832.

³⁶C. F. Shaw, III M. T. Coffey, J. Klingbeil, C. K. Mirabelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1998), 729-734.

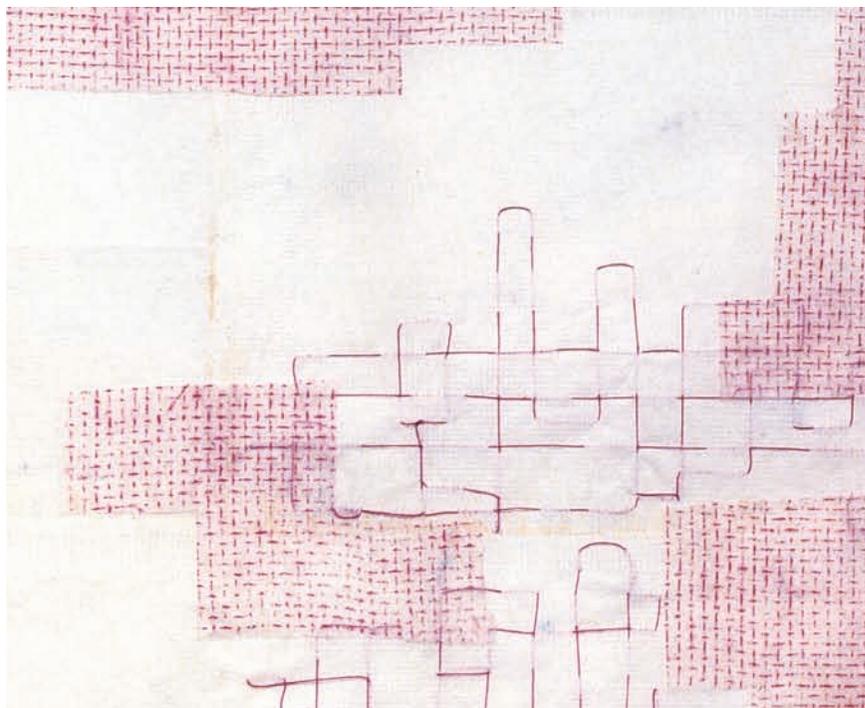
³⁷R. Narayanaswamy, M.A. Young, E. Parkhurst, M. Ouellette, M.E. Kerr, D. M. Ho, R.C. Elder, A.E. Bruce, M. R.M. Bruce, *Inorg. Chem.*, **32** (1993), 2506.

³⁸Z. Assefa, F. DeStefano, M.A. Garepaphi, J.H. LaCasce Jr., S. Ouellette, M. R. Corson, J.K. Nagle, H.H. Patterson, *Inorg. Chem.*, **30** (1991), 2868.

³⁹Schwerdtfeger, P., *Heter. Chem.*, **13** (2002), 578.

* jesus@iim.unam.mx

** sansores@servidor.unam.mx



Patricia Álvarez, 2005. *Jardín africano*, frotage e hilo sobre filtros de té (detalle).

Aplicaciones de los azopolímeros en óptica y fotónica

Jorge Dircio, Tonatiuh García y Ernesto Rivera,*
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Introducción

La fotoisomerización *trans-cis-trans* de los grupos azobenceno es bien conocida y da origen a tres movimientos diferentes en los materiales poliméricos a los cuales están incorporados.¹⁻² En el presente artículo se explican brevemente dichos movimientos fotoinducidos y se discuten en detalle sus repercusiones en la morfología de los azopolímeros, así como sus aplicaciones en óptica y fotónica. Además, se abordan otros fenómenos interesantes que se producen en dichos materiales, tales como la fotorrefractividad, el termocromismo y el fotocromismo.

Clasificación de los azobencenos

Rau clasificó los azobencenos en tres categorías con base en su

comportamiento fotoquímico.³ Los azobencenos no sustituidos o de bajo momento dipolar pertenecen al primer grupo, llamado simplemente azobencenos. Los azocompuestos que pertenecen a este grupo se consideran como moléculas fotocromáticas, ya que presentan dos isómeros *trans* y *cis* (figura 1a), cada uno de los cuales tiene dos bandas bien diferenciadas en su espectro de absorción debidas a las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ respectivamente. La banda $\pi-\pi^*$ es más intensa para el isómero *trans* mientras que la banda $n-\pi^*$ es más intensa para el isómero *cis*. La superposición de ambas bandas para este tipo de azobencenos tiende a ser muy pobre (figura 1b). El tiempo de vida media del isómero *cis* es muy largo (de minutos a horas). La segunda categoría se denomina aminoazobencenos y los azocompuestos que pertenecen a esta clase muestran una



Fernando Aguilar Alonso, *El manantial de los murmullos* (detalle).

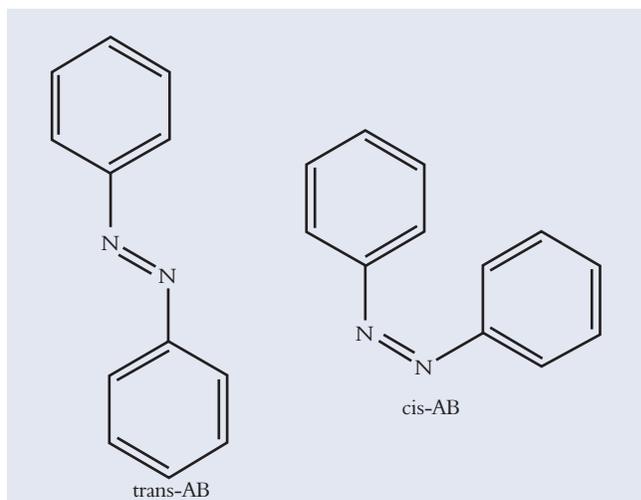


Figura 1. a) Isómeros del azobenceno.

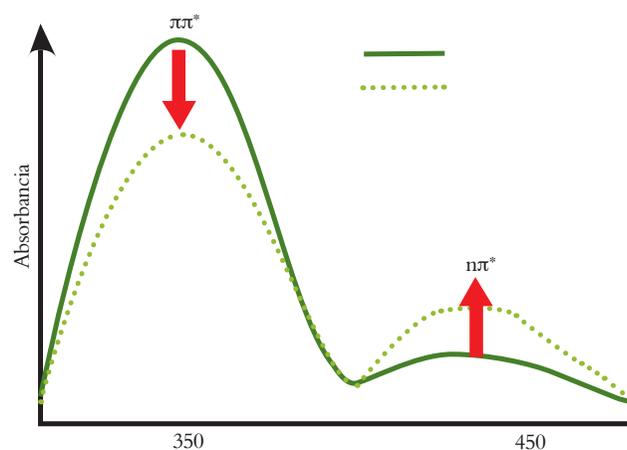


Figura 1. b) Espectro UV-vis de un azobenceno

superposición apreciable de las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$. El tiempo de vida media del isómero *cis* para los aminoazobencenos es mucho más corto, del orden de minutos. Finalmente, la tercera categoría se conoce con el nombre de pseudoestilbenos y pertenecen a ella azobencenos que contienen grupos electrodonadores y electroattractores. Para los pseudoestilbenos, las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ están invertidas en la escala de energía y están totalmente superpuestas, a tal grado que sólo se aprecia una banda en el espectro de absorción (figura 1c). Además, el tiempo de vida media del isómero *cis* es cortísimo, de segundos a picosegundos. La velocidad de fotoisomerización de los azobencenos de este tipo es muy rápida y se interconvierten del isómero *trans* al *cis* de manera reversible y continua por tanto tiempo como sean iluminados con luz lineal polarizada en el rango del UV-visible.³

Síntesis de azopolímeros

Varios azopolímeros se han reportado en la literatura, en algunos de ellos la unidad azobenceno forma parte de la cadena principal y en otros la tienen como grupo pendiente.¹ Algunos de éstos poseen unidades de azobenceno unidas a una cadena principal flexible, vía un espaciador flexible; estos últimos han demostrado ser la mejor opción para aplicaciones fotónicas, debido a que su

flexibilidad facilita los movimientos fotoinducidos. La cadena principal flexible más utilizada es un poliacrilato o polimetacrilato. Existen varias unidades de azobenceno que poseen grupos donador-aceptor. El azobenceno más utilizado es el amino-nitro sustituido, ya que presenta un alto momento dipolar ($\mu = 9D$, calculado por el método PM3). Así, se desarrolló la serie de polímeros pnMAN,⁴ cuya estructura general aparece en la figura 2. Donde p significa polímero, n indica el número de metileno presentes en el espaciador flexible, M es metacrilato y AN se refiere a una unidad de azobenceno amino-nitro sustituido.

Aplicaciones de los movimientos fotoinducidos

Los azopolímeros con unidades de azobenceno sustituidas con grupos donador-aceptor de alto momento dipolar dan origen a tres movimientos fotoinducidos al ser irradiados con luz lineal polarizada.¹⁻² El primero es la fotoisomerización *trans-cis-trans* continua de los grupos azobenceno que se produce en el nivel molecular (figura 3a); el segundo movimiento fotoinducido es el fotoalineamiento de los cromóforos azobenceno de forma perpendicular al eje de polarización de la luz láser con que se irradian, que se observa a nivel de microdominios (figura 3b), y finalmen-

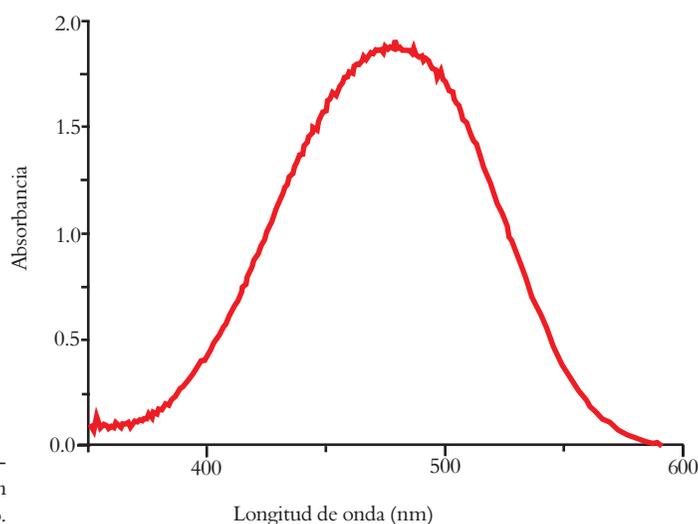


Figura 1. c) Espectro UV-vis de un pseudoestilbeno.

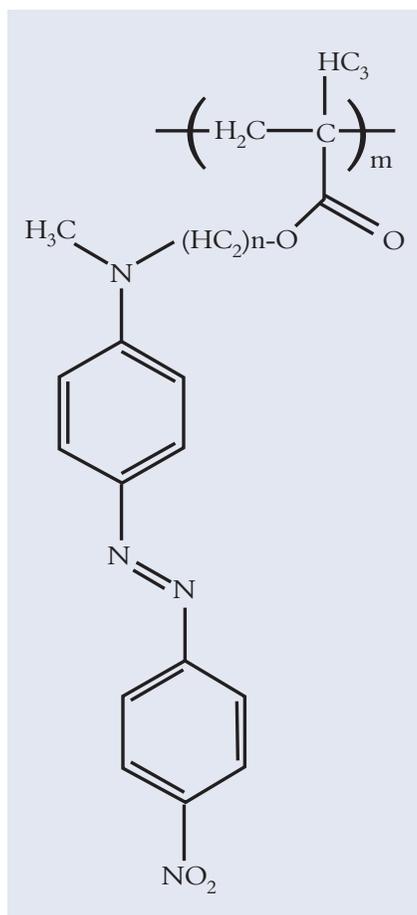


Figura 2. Estructura general de los polímeros de la serie pnMAN.

te, el tercero consiste en el movimiento de cantidades masivas de material polimérico al irradiar una película de azopolímero con luz modulada a diferentes intensidades (figura 3c).

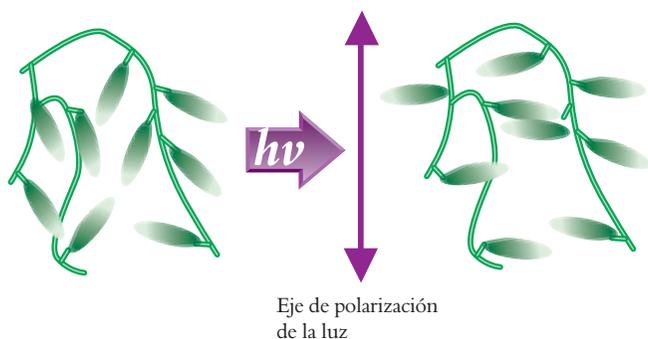


Figura 3. b) Fotoalineamiento de los grupos azobenceno de alto momento dipolar en un fragmento de azopolímero antes y después de ser irradiado con luz lineal polarizada.

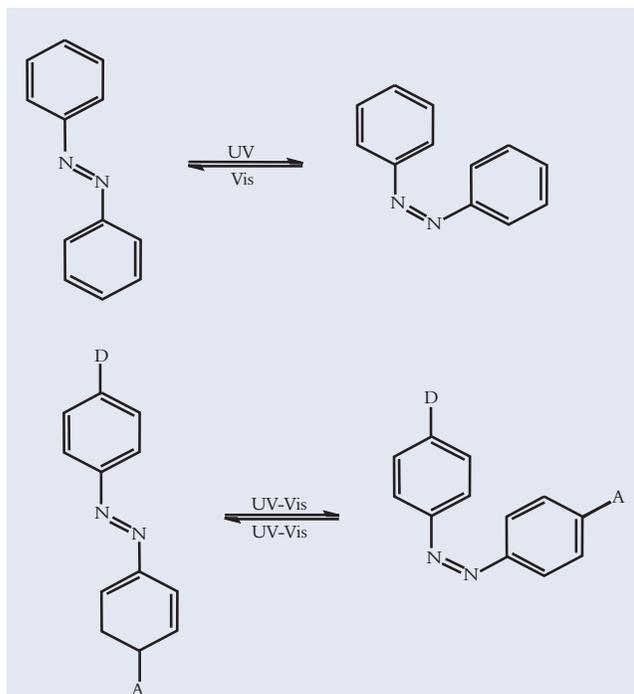


Figura 3. a) Fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno.

Aplicaciones del fotoalineamiento

El fotoalineamiento ofrece varias aplicaciones en óptica y fotónica entre las que destacan la posibilidad de trazar guías de onda o circuitos fotónicos en una película amorfa de azopolímero con unidades de azobenceno sustituidas con grupos donador-aceptor y temperatura de transición vítrea (T_g) alta, los grupos azobenceno tienden a estar distribuidos al azar. Al iluminar dicha película con luz lineal polarizada se activa la fotoisomerización *trans-cis* de los grupos azoben-

ceno de manera reversible y continua, los cuales se moverán ligeramente en un proceso que cambia paulatinamente su posición y, si al final del ciclo de fotoisomerización caen perpendiculares al eje de polarización de la luz, se volverán inertes a ésta y dejarán de moverse. La concentración de grupos azobenceno perpendiculares al eje de polarización de la luz crecerá poco a poco hasta alcanzar un valor estacionario en el que casi todos los grupos azobenceno estarán perpendicularmente fotoalineados (figura 3b).

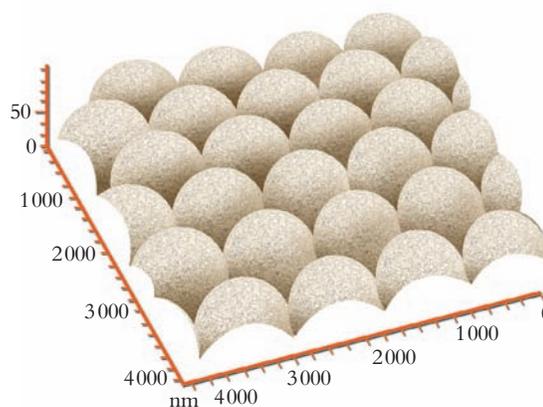


Figura 3. c) Relieve grabado de superficie.

Este alineamiento de los grupos azobenceno produce dicroísmo y birrefringencia, fenómenos que son medibles. Así pues, cuando una muestra con una orientación no preferida de grupos azobenceno se ilumina con luz lineal polarizada se obtiene una muestra fotoalineada birrefringente, que se aprecia mediante microscopia de luz polarizada, ya que los dominios esmécticos formados presentan una apariencia similar a una estrella.⁴ El aspecto más interesante de este fenómeno es que al iluminar la película fotoalineada con luz circular polarizada los cromóforos azobenceno se vuelven a fotoisomerizar continuamente *trans-cis* y el cambio continuo de eje de polarización de la luz circular polarizada desordena o restaura la orientación inicial al azar de los grupos azobenceno, borrando la birrefringencia.⁵ Este proceso se puede monitorear si se mide el ciclo de birrefringencia a medida que el fotoalineamiento se lleva a cabo, lo cual se ilustra en la figura 4.

Al comenzar se tiene una película con los grupos azobenceno distribuidos al azar que no presenta birrefringencia alguna (A). Al encender la fuente de luz lineal polarizada los grupos azobencenos comienzan a moverse y a fotoalinearse hasta alcanzar un valor estacionario: prácticamente todos los cromóforos azobenceno están fotoalineados y la muestra presenta un valor máximo de birrefringencia (B). Al apagar la fuente de luz lineal polarizada, algunos grupos azobenceno se relajan y se desalinean

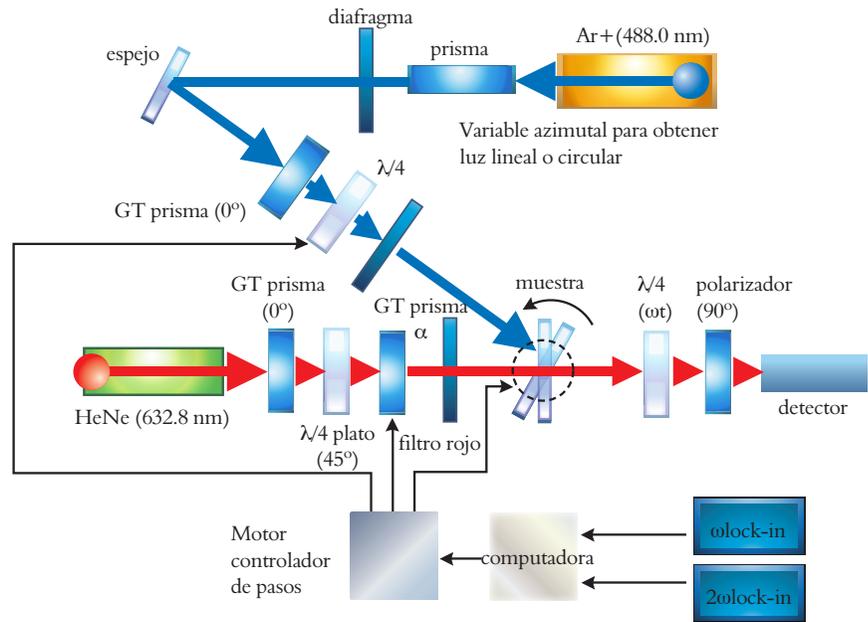


Figura 5. Equipo para medir la birrefringencia.

perdiéndose entre 15 y 20% de la birrefringencia (C). Finalmente, se enciende una fuente de luz circular polarizada y los azobencenos comienzan a moverse, lo que borra el fotoalineamiento y disminuye la birrefringencia hasta extinguirla (D). Este ciclo se puede repetir numerosas veces. El equipo empleado para medir la birrefringencia se muestra en la figura 5. El dispositivo usa como fuente de excitación un láser de Ar⁺ ionizado que opera a 488 nm y como detector un láser de HeNe que opera a 632

nm. El fotoalineamiento también puede borrarse térmicamente si se calienta la película de azopolímero por encima de la temperatura de transición vítrea T_g.

Con la ayuda de un láser se pueden irradiar ciertas zonas de una película de azopolímero con luz lineal polarizada para inducir el fotoalineamiento, dejando otras intactas. Las zonas fotoalineadas presentarán un índice de refracción mayor que las zonas donde los azobencenos están orientados al azar (figura 6). Según este principio pueden elaborarse guías de onda en una película al trazar caminos continuos, porque se crean así circuitos fotónicos en los que la luz viajará de preferencia en la trayectoria trazada.

Movimientos cooperativos

Se investigaron los niveles de birrefringencia, las velocidades para fotoinducirla y las velocidades de relajación, pero sobre todo la relación entre la estructura del polímero y la birrefringencia fotoinducida. Así, se analizaron varios grupos azobenceno, como los cromóforos, y se incorporaron a estructuras poliméricas de diferentes maneras: ya

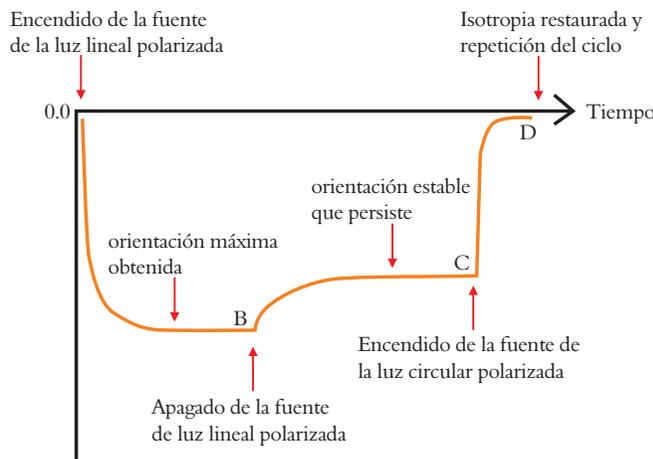


Figura 4. Medida de la birrefringencia en el azopolímero p4MAN.

sea como grupos laterales con diferentes tipos de espaciadores de longitudes variables (serie pnMAN) o en el interior de la cadena principal. También se varió la concentración de grupos azobenceno en la película de polímero y se sintetizaron copolímeros con varios comonómeros. El resultado más significativo y sorprendente en birrefringencia fotoinducida fue la existencia de movimientos

das cilíndricas de polaridad comparable, una de ellas es un azobenceno, la otra un éster. Se prepararon copolímeros con composiciones que varían entre cero y 100% de unidades estructurales de azobenceno y sus movimientos fotoinducidos se analizaron por medios ópticos y espectroscópicos. Ambos métodos indican claramente que el grupo azobenceno no sólo cambia su propia

La existencia de movimientos cooperativos en el polímero por debajo de la T_g es sorprendente en birrefringencia fotoinducida

cooperativos por debajo de la T_g del polímero. Los movimientos cooperativos son bien conocidos y entendidos en sistemas ordenados. Cuando los grupos azobenceno en un sistema están sujetos a un movimiento fotoinducido, la termodinámica conduce a formar fases ordenadas que obligan a cualquier otro grupo a moverse de manera concertada. La figura 7 ilustra tres comonómeros estudiados en movimientos cooperativos. Para el par M1-M2 (figura 7), ambos comonómeros tienen estructuras rígi-

orientación cuando se irradia con luz polarizada, sino que también el grupo éster se mueve de manera concertada y coordinada. El movimiento cooperativo del grupo éster es muy poderoso, se puede estimar que del total de la birrefringencia fotoinducida casi 45% se debe a este grupo. Tanto el grupo éster como el grupo azobenceno son polares, y su orientación relativa con la película de copolímero asegura la neutralidad eléctrica de ésta, ya que éstos se agregan de forma antiparalela (figura 8). Si

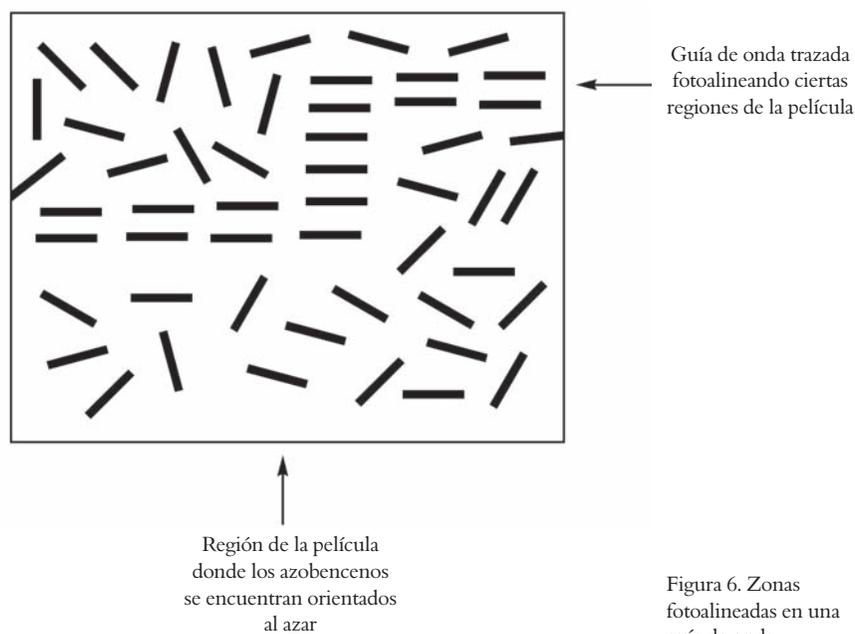
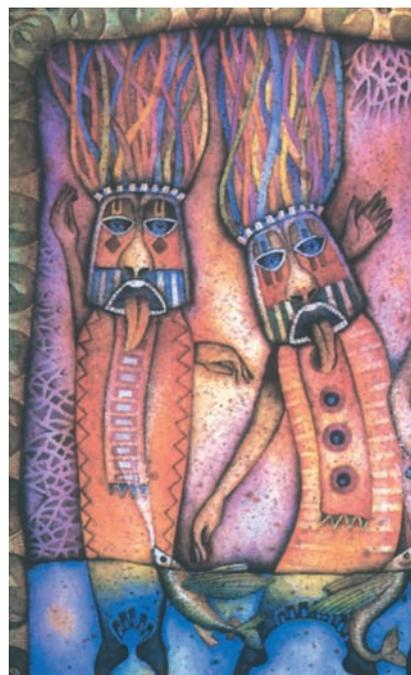


Figura 6. Zonas fotoalineadas en una guía de onda.



Fernando Aguilar Alonso, *Escupidores* (detalle).

algunos grupos se mueven (a los grupos azobenceno los mueve la luz polarizada) el equilibrio de la distribución dipolar se altera y el grupo éster puede moverse para restaurar dicho equilibrio. Para verificar esta suposición, se reemplazó el comonómero M2 por el comonómero M3 en la figura 7 y se preparó una serie de copolímeros que cubren una amplia gama de composiciones. Las películas de este nuevo copolímero también se sujetaron al proceso de birrefringencia fotoinducida, los resultados fueron verdaderamente diferentes. Aun cuando todavía había movimiento cooperativo de los grupos éster de bajo momento dipolar, este movimiento cooperativo era mínimo, por lo tanto se concluyó que la polaridad es la principal fuerza motriz del movimiento cooperativo en azocopolímeros amorfos.

Fotorrefractividad

Si pensamos en términos de dispositivos fotónicos, la birrefringencia fotoinducida puede producir guías de onda reversibles, por lo tanto, en una simple película de polímero se puede inscribir un circuito fotónico impreso utilizan-

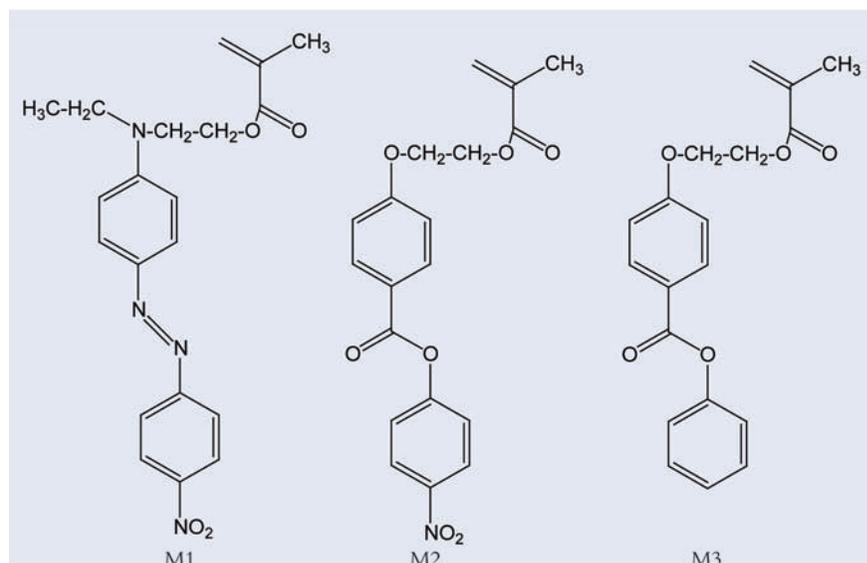


Figura 7. Comonómeros utilizados en movimientos cooperativos.

do sólo luz; otra función necesaria es el *switching*. Si estos polímeros fueran fotorrefractivos el *switching* podría producirse electrónicamente. Los requisitos para tener fotorreactividad en un polímero son: primero, la posibilidad de modular el índice de refracción con un campo eléctrico; segundo, la fotoconducción y, finalmente, la presencia de atrapadores de carga. Los azopolímeros con grupos donador-aceptor cumplen con la primera condición, ya que los azopolímeros usados poseen propiedades ópticas no lineales (ONL) basadas en su estructura electrónica deslocalizada.

Dichos azopolímeros se encontraban entre los primeros prospectos para ser usados en materiales (ONL), sobre todo para segunda generación armónica. La presencia de atrapadores de carga se da por hecho en cualquier material polimérico, por lo tanto la única condición necesaria para que estos polímeros exhiban propiedades fotorreactivas es la fotoconducción. Esto es relativamente fácil de llevar a cabo si se reemplaza el grupo amino terminal del cromóforo azobenceno por un grupo carbazol o tetrametildiaminofenil (TPD), que son grupos fotoconductores por exce-

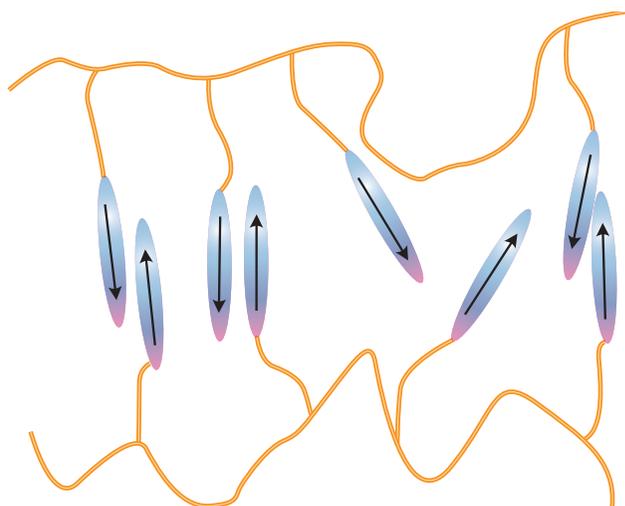


Figura 8. Agregación antiparalela en películas de azopolímeros.

lencia. La figura 9 muestra la estructura de algunos polímeros sintetizados que cumplen con todas las propiedades requeridas para la fotorrefractividad. Estos polímeros pueden ser metacrilatos de cadena lateral, análogos de la serie pn-MAN, poliimidias con grupos carbazol (muy estables en la cadena principal) o poliésteres a base de TPD. Ninguno de estos polímeros posee propiedades fotorrefractivas óptimas, no obstante, contienen todos los atributos estructurales requeridos para la fotorrefractividad en el interior de una unidad estructural y muestran la posibilidad de combinar tres funciones fotónicas (guías de onda, acoplamiento y *switching*).

Termo y fotocromismo en azopolímeros

La orientación fotoinducida en polímeros cristales líquidos se reportó por primera vez en 1987. Dado que estos materiales tienen una tendencia intrínseca a ordenarse, los niveles de birrefringencia fotoinducida llegan a ser mucho más altos que en polímeros amorfos. Por supuesto, la desventaja obvia de tales materiales es que borrar la birrefringencia fotoinducida no es simple, por la misma razón que es tan fácil obtener altos grados de orden.

Los polímeros de la serie pnMAN poseen un estado vítreo seguido por una región esméctica. Las temperaturas de transición (vítreo-esméctica y esméctica-isotrópica) dependen de la longitud del espaciador. Estos polímeros muestran un comportamiento termocrómico y fotocromico y ambos dependen de la longitud del espaciador, con dos tipos principales de polímeros. El primero posee un espaciador con hasta nueve grupos metileno (figura 2, $n < 9$), forma películas rojizas amorfas por *spin-coating*; los cambios de color a naranja son irreversibles después de calentar las películas por encima de la T_g . El segundo tipo posee espaciadores más largos, de nueve grupos metileno (figura 2, $n > 9$), forman películas naranjas con *spin-coating* y sus colores cambian reversiblemente a rojo con calentamiento. En ambos casos, el color naranja es más estable,

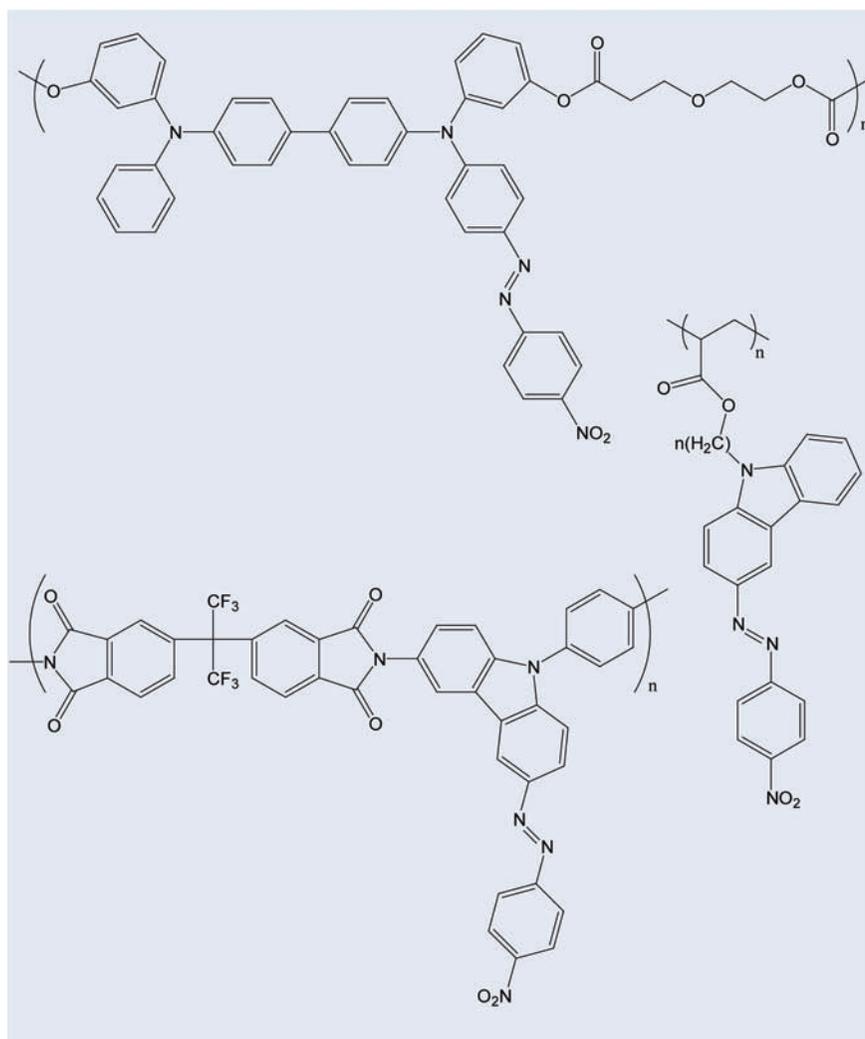


Figura 9. Algunos azopolímeros fotorrefractivos.

lo cual se atribuye a un apareamiento antiparalelo (agregación tipo H) de los azocromóforos sustituidos con grupos donador-aceptor (figura 10).

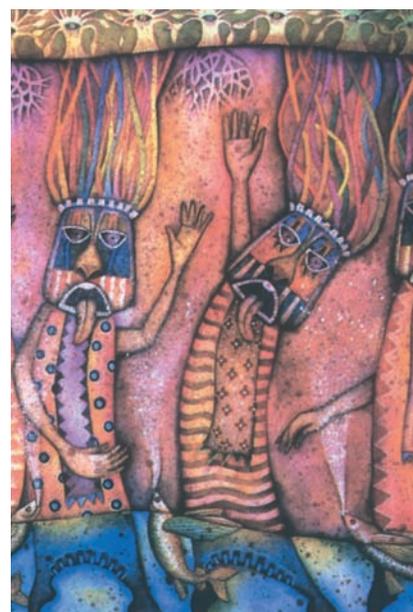
Cuando una película naranja de un polímero de espaciador más corto se irradia con luz lineal polarizada, el color cambia de nuevo a rojo. Este cambio es irreversible si la muestra se conserva en la oscuridad. La explicación para este efecto fotocromico es la siguiente: en una película naranja, los cromóforos están en su mayoría apareados en una forma antiparalela (agregación tipo H). La luz lineal polarizada induce la isomerización y reorientación del grupo azobenceno y rompe los pares. Los cromóforos aislados, que son el resultado de la

iluminación, absorben de preferencia a longitudes de onda más altas, así el color de la película cambia de naranja a rojo (figura 10). El cambio es muy específico y el contraste es lo suficientemente bueno como para permitir el uso de un láser para escribir sobre estas películas de polímero.

Quiralidad fotoinducida y switching

Otra sorpresa mayor por parte de la serie pnMAN es su comportamiento cuando se ilumina con luz circular polarizada. Una película de azopolímero consiste en una multitud de dominios esmécticos de varios tamaños y arreglos. Dado que las películas se obtienen por *spin-*

coating, es razonable asumir que la mayor parte de los grupos azobenceno están en el plano de la película. Así, las capas esmécticas deberían ser perpendiculares a la superficie de la película y cada dominio debería tener una orientación ligeramente diferente de estas capas. La luz circular polarizada incidente se verá afectada por la primera capa esméctica en la superficie de la película, la cual cambiará su polarización a ligeramente elíptica. La luz ahora ligeramente elíptica que penetra a través de esa capa a un segundo dominio esméctico cambiará la orientación total de este dominio para orientarlo perpendicularmente al eje largo de la elipse. Esto a su vez hará la luz más elíptica y el próximo dominio será afectado incluso más que el segundo y así sucesivamente. Así, la luz circular polarizada que ilumina la película esméctica se moverá a dominios sucesivos en el eje vertical más y más en la dirección de la rotación óptica del mismo signo que el de la luz. En otras palabras, la luz circular polarizada derecha (D) producirá y fotoinducirá una organización helicoidal derecha (D) de los dominios esmécticos, conforme la luz penetra en la película. A partir de un polímero sin centros quirales en su estructura se pueden obtener arreglos

Fernando Aguilar Alonso, *Escupidores* (detalle).

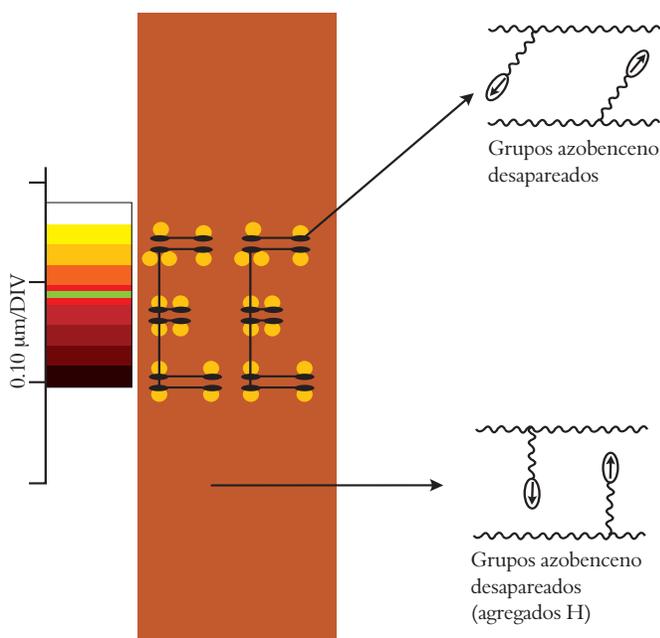


Figura 10. Fotolitografía en una película de azopolímero.

helicoidales supramoleculares sólo por iluminación (figura 11). Esto se ve claramente en el espectro de dicroísmo circular del material después de ser iluminado, ya que antes de ser iluminado, el material no muestra dicroísmo circular (figura 12).

La quiralidad se puede inducir en azopolímeros esmécticos aquirales y recientemente se esclareció la relación entre el signo de la rotación óptica de la luz circular polarizada y el signo de

rotación de la hélice supramolecular fotoinducida.

El aspecto más interesante de este fenómeno es el hecho de que la luz circular polarizada de signo opuesto puede desenrollar la hélice supramolecular fotoinducida para producir de nuevo el material aquiral.¹ Esto significa que irradiar estos materiales con luz circular polarizada del signo opuesto opera como un *switch* óptico, como se ilustra en la figura 12.

Conclusiones

Existe gran variedad de aplicaciones fotónicas posibles de los fenómenos aquí reportados. El fotoalineamiento produce guías de onda y circuitos fotónicos trazados en una película de azopolímero. El fotocromismo permite el almacenamiento óptico reversible y la fotorrefractividad posibilita el *switching* de las señales de luz entre dos diferentes caminos ópticamente trazados en la película de azopolímero.

Bibliografía

- ¹A Natansohn, P. Rochon, "Photo-induced Motions in Azo-Containing Polymers", *Chem. Rev.*, **102** (2002), 4139.
- ²E. Rivera, "Los azopolímeros: Polímeros que se mueven bajo la influencia de luz", *Materiales Avanzados*, **2** (2004), 23.
- ³H. Rau, "Photochemistry of Azobenzenes", en *Photochemistry and Photophysics*, Vol. II, J.K. Rabek (ed.), Florida, 1990.
- ⁴S. Freiberg, F. Lagugné-Labarthe, P. Rochon, A. Natansohn, "Synthesis and Characterization of a Series of Azobenzene-Containing Side Chain Liquid Crystalline Polymers", *Macromolecules*, **36** (2003), 2680.

*riverage@iim.unam.mx

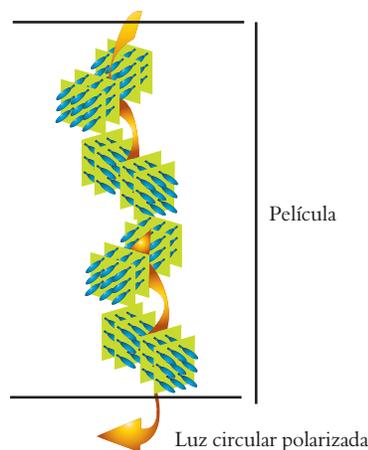


Figura 11. Arreglos helicoidales supramoleculares en azopolímeros al ser irradiados con luz circular polarizada.

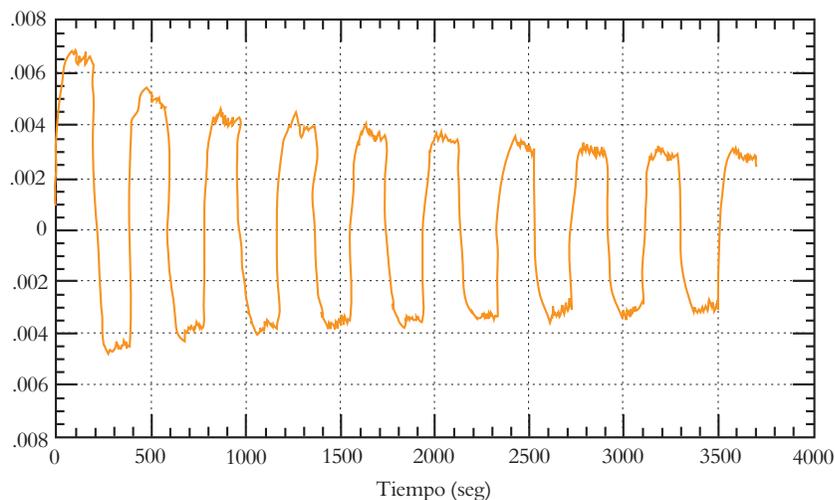


Figura 12. Estudio de la quiralidad en un azopolímero por dicroísmo circular.

Cerámicos de tipo varistor, ¿materiales aislantes o conductores?

Francisco Méndez Martínez y Heriberto Pfeiffer Perea,*
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

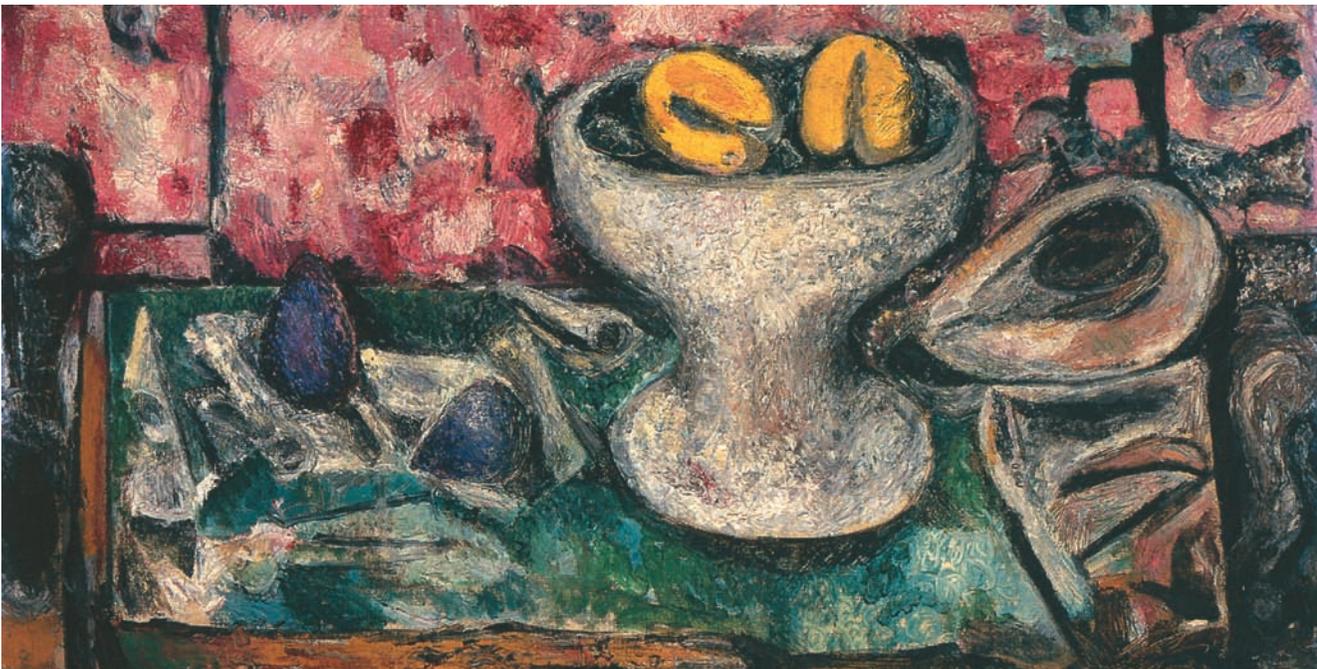
Introducción

Los materiales cerámicos presentan, en general, diversas propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas. Entre las aplicaciones eléctricas, los llamados electrocerámicos pueden emplearse como aislantes eléctricos, semiconductores, superconductores, capacitores, resistencias, piezoeléctricos, condensadores, imanes y varistores, entre otros usos. En este caso, se tratará de explicar de manera general qué es un material cerámico de tipo varistor, su funcionamiento y composición química.

Los materiales electrocerámicos de tipo varistor, a pesar de ser poco conocidos, son muy importantes en la industria eléctrica. Un varistor es esencialmente una resistencia que se caracteriza por presentar un comportamiento eléctrico no lineal dentro de ciertos límites de voltaje. Inicialmente, a

voltajes bajos, el varistor se comporta como un material resistente o no conductor (en la llamada región de precambio); sin embargo, cuando se incrementa el voltaje, el comportamiento eléctrico de estos materiales cambia, de no conductor a altamente conductor (en la llamada región de cambio). Finalmente, cuando el voltaje se incrementa aún más y excede los límites de la región de cambio, el comportamiento vuelve a ser no conductor (figura 1).¹⁻⁴

El uso más general de los varistores es eliminar los picos de sobretensión en un circuito electrónico, para proteger sus componentes más sensibles. Por ejemplo, en un sistema que trabaja con un voltaje determinado se puede añadir un componente extra en paralelo, un varistor (figura 2), que a su vez estará conectado a una tierra física. En este caso, el varis-



Alfonso Michel, 1955. *Frutero blanco*, óleo sobre tela (detalle).

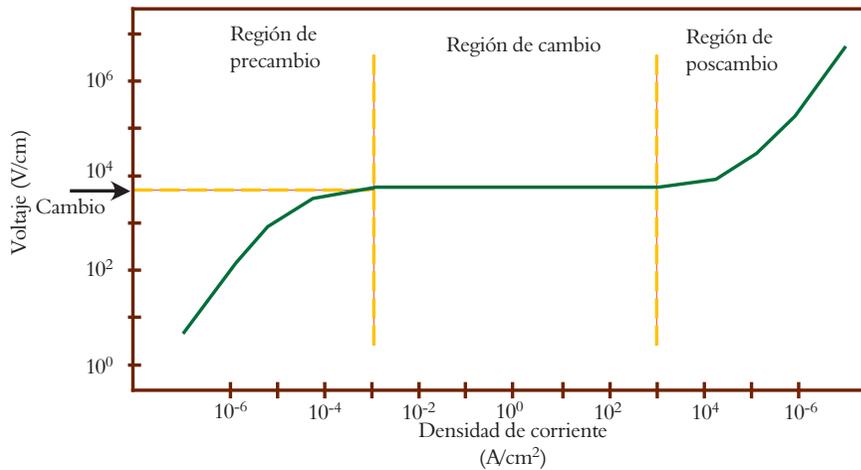


Figura 1. Comportamiento eléctrico de un material cerámico de tipo varistor.

tor añadido deberá estar en su zona de precambio a los voltajes de trabajo, para funcionar como aislante y no interferir en el funcionamiento del circuito. No obstante, si se presenta una sobrecarga de corriente (por ejemplo, un rayo), el varistor pasa de ser aislante a altamente conductor, por lo que toda la corriente eléctrica pasa a través de él y se descarga por la tierra física, lo que brinda una protección segura y económica contra cambios bruscos de voltaje al resto del circuito eléctrico.

A bajo voltaje el varistor se comporta como aislante, pero cuando se incrementa el voltaje el varistor se vuelve muy conductor

Este cambio en el estado conductor de los varistores es reversible y generalmente no presenta histéresis. En la zona no conductora, los varistores tienen un comportamiento óhmico y la fuga de corriente depende de la temperatura; por el contrario, en la zona altamente conductora, la fuga de corriente es independiente de la temperatura.⁵

Hoy existen varistores comerciales que pueden proteger circuitos eléctricos en una gran variedad de voltajes, desde unos cuantos voltios hasta decenas de kilovoltios. De igual forma, estos ma-

teriales también pueden usarse en un intervalo de valores de energía muy amplio, desde joules hasta megajoules y, sorprendentemente, en todos estos casos el comportamiento no lineal de los varistores sigue siendo reversible.⁶

En un régimen no lineal, la relación corriente vs voltaje generalmente se expresa como:

$$I \propto V^\alpha \quad (1)$$

donde, α es el coeficiente no lineal del varistor. En el caso de que α sea igual a uno, el material presentará un comportamiento óhmico, pero si α tiende a infinito, tendremos un material varistor ideal. Ahora bien, en una situación ideal para un material de tipo varistor el ancho de la región de precambio debería reducirse a cero, de tal manera que hasta no alcanzar un determinado voltaje, el varistor se comportase como un perfecto aislante. La región de cambio o no lineal debería correr paralela al eje de las abscisas y, de acuerdo entonces con

la expresión 1, el exponente α sería un número infinito. En la práctica, el valor del coeficiente α es un número finito y lo que se pretende es alcanzar un valor lo más elevado posible. En el caso particular de los varistores basados en óxido de zinc (ZnO) la magnitud de este coeficiente varía mucho y actualmente presenta valores de entre 30 y 80 para α . Así, la corriente puede variar en varios órdenes de magnitud con sólo pequeños cambios en el voltaje. Las características principales que por lo tanto se buscan en el diseño de un varistor son las no lineales o no óhmicas en el modo conductor, para lograr la baja corriente de fuga en el modo resistivo bajo el voltaje nominal de funcionamiento del equipo que se quiere proteger.

Históricamente, los primeros materiales empleados como varistores se desarrollaron en la década de 1930. Estos sistemas se diseñaron para sustituir correctores de sonido de selenio dentro de los teléfonos; desde entonces, algunas empresas se han dedicado al estudio de estos materiales. En 1969 Matsuoka y sus colaboradores publicaron la elaboración de materiales de tipo varistor con ZnO dopado con pequeñas cantidades de diversos óxidos metálicos.¹⁻² Algunos años después, como alternativa al ZnO, se propuso el empleo de óxido de estaño (SnO₂).⁷

Al agregar pequeñas cantidades de

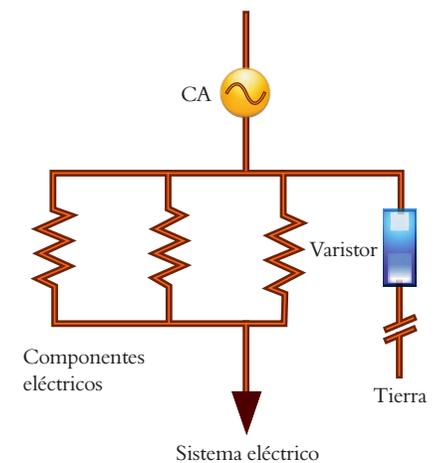


Figura 2. Esquema representativo de un varistor dentro de un circuito eléctrico.

otros óxidos metálicos, tanto al ZnO como al SnO₂, se observan cambios en las propiedades eléctricas, lo que genera materiales eléctricos de tipo varistor. Se ha observado que en el ZnO —en presencia de elementos pesados, de radio iónico grande, como el bismuto o el praseodimio— se generan fases intergranulares en las fronteras del grano del ZnO, que son las que causan el comportamiento de tipo varistor.³ Además, la adición de otros elementos como el manganeso y el cobalto incrementan de una manera significativa el comportamiento no lineal de estos materiales.

Casi todos los materiales de tipo varistor que existen actualmente en el mercado están compuestos de ZnO dopado con diferentes óxidos metálicos (hasta diez óxidos metálicos diferentes), entre los cuales se encuentran el bismuto y/o el praseodimio.³ Sin embargo, estudios recientes han mostrado que el ZnO o el SnO₂ dopados con vanadio y/o manganeso, elementos comparativamente más ligeros, también pueden usarse para la generación de materiales eléctricos de tipo varistor.⁸⁻⁹ Estos sistemas son de gran interés industrial, ya que se pueden sintetizar a temperaturas más bajas ($T \leq 900^\circ\text{C}$), en comparación con los varistores dopados con elementos pesados como el bismuto ($T \geq 1200^\circ\text{C}$).

Las funciones que tienen los diferentes dopantes dentro de un material de tipo varistor son básicamente tres: dos de tipo eléctrico y una más de naturaleza estructural. Por un lado, en la parte eléctrica, algunos dopantes deben

ser solubles al interior de las partículas del ZnO, lo que afecta la resistividad de las partículas y genera cambios internos dentro del ZnO; esto modifica el comportamiento eléctrico del ZnO mediante la generación de vacancias de oxígeno y la presencia de átomos intersticiales. El segundo tipo de dopantes deberá ser insoluble dentro de las partículas de ZnO, para permanecer en la superficie de las mismas y formar fases intergranulares. La función de esas fases intergranulares es facilitar la conducción eléctrica entre las partículas de ZnO y se forman durante la síntesis de los varistores por la fusión, a baja temperatura, de algunos óxidos. Esto produce un recubrimiento de las partículas de ZnO durante el enfriado de los materiales. En la figura 3

Los dopantes influyen sobre la resistividad, facilitan la conducción eléctrica y afectan el crecimiento de las partículas

se presenta una imagen de microscopía electrónica de barrido en la que se ha eliminado químicamente el ZnO y sólo ha permanecido el óxido de bismuto. Como se puede apreciar, este material se encuentra totalmente interconectado, formando una red entre las partículas de ZnO, lo cual favorece la conducción eléctrica.

Por último, el tercer tipo de dopante afecta directamente el crecimiento de las

partículas. Controlar el tamaño de las partículas llega a mejorar las propiedades eléctricas de los varistores, debido a que el voltaje se incrementa con el número de partículas (por unidad de área) entre los electrodos. Idealmente, los dopantes usados para controlar el crecimiento de las partículas deberían ser diferentes de los dopantes que se emplean para modificar las propiedades eléctricas. Hasta hoy no se ha encontrado un solo dopante que sea inerte a las propiedades eléctricas y sólo actúe como controlador del crecimiento; por el contrario, algunos de los dopantes más empleados, como el vanadio, además de actuar sobre las propiedades eléctricas, ayudan a controlar el crecimiento de las partículas.

Un ejemplo de esto se puede ob-

servar en las figuras 4 y 5. En la primera se pueden apreciar imágenes de microscopía electrónica de barrido del ZnO. Estas imágenes corresponden a la superficie de una pastilla de ZnO puro calentada a 900°C durante cuatro horas. Como se aprecia, el tamaño promedio de las partículas es pequeño, de tan sólo 1-2 μm , y su morfología es poliédrica. Sin embargo, cuando se adiciona 2 % en mol de pentóxido de vanadio (V_2O_5) al ZnO y esta nueva mezcla se calienta igualmente a 900°C durante cuatro horas, el tamaño de las partículas cambia significativamente (figura 5). En este caso se observa un crecimiento de casi cien por ciento; es decir, las partículas de ZnO crecen hasta tener un tamaño igual a 10-15 μm . Vale la pena mencionar que se ha demostrado que al adicionar pequeñas cantidades de vanadio (≤ 3 % mol), éste se integra homogéneamente en todo el material.

Sin embargo, una distribución homogénea de los dopantes no siempre es lo que sucede. El compuesto principal

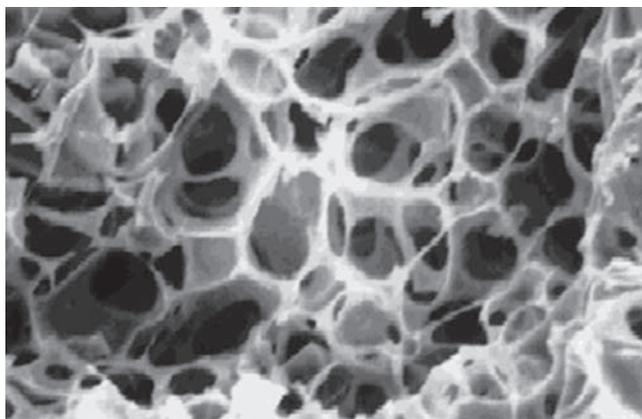


Figura 3. Imagen de microscopía electrónica en la que el ZnO ha sido removido químicamente y se aprecia cómo el óxido de bismuto está totalmente interconectado en todo el varistor.³

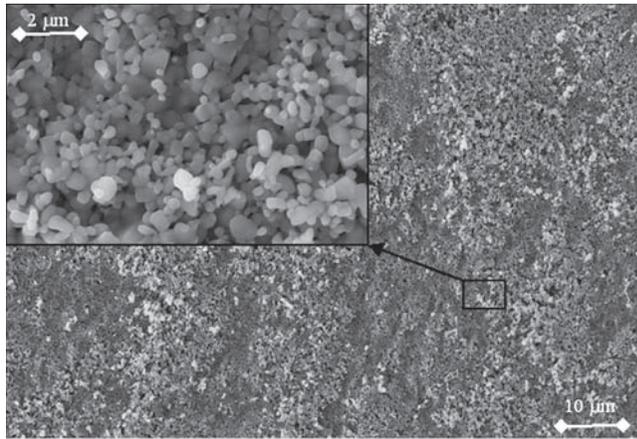


Figura 4. Imagen de microscopía electrónica de la superficie de una pastilla de ZnO.

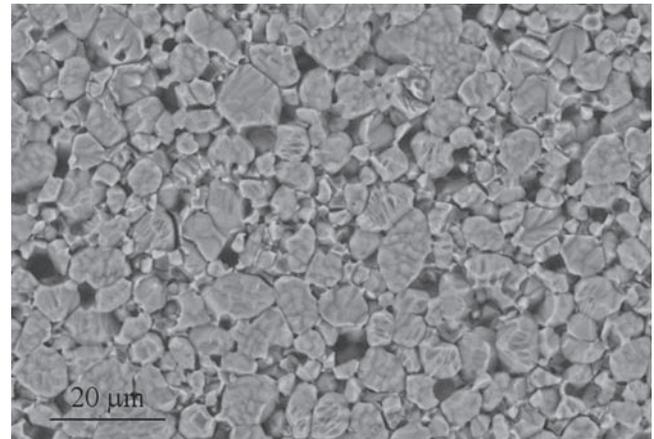


Figura 5. Imagen de microscopía electrónica de la superficie de una pastilla de ZnO dopada con 2 % en mol de V_2O_5 .

en todos estos materiales es el ZnO, no obstante, en muchos casos se detectan pequeñas cantidades de otros compuestos, llamadas fases secundarias. Por lo general, las fases secundarias se localizan entre las partículas de ZnO en los puntos triples (espacios vacíos generados por tres o más partículas de ZnO), o segregadas entre las partículas de ZnO. Las fases secundarias son óxidos mixtos de zinc y/o algún o algunos de los metales dopantes. Algunas de estas fases son: $Zn_7Sb_2O_{12}$, $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$, $ZnMn_2O_4$ y $CuMn_2O_4$, entre muchas otras. En la figura 6 se observa la formación de filamentos de un vanadato de zinc ($Zn_3(VO_4)_2$), los cuales se producen en la superficie de las pastillas de ZnO dopadas con 5 % en mol de V_2O_5 .¹⁰

Así, se puede concluir que la composición química y la microestructura

de las fronteras de grano del ZnO dopado con uno o más óxidos metálicos son factores críticos en la determinación de las propiedades para su empleo como materiales de tipo varistor. Por lo tanto, es importante estudiar y comprender los efectos eléctricos y estructurales causados por cada uno de los diferentes dopantes empleados en la fabricación de varistores de ZnO; por eso existe un campo de investigación dentro de esta área del conocimiento, para determinar si la presencia de estas fases es un factor que puede incrementar, disminuir o simplemente no alterar las propiedades eléctricas de un varistor. Al mismo tiempo, se realizan numerosas investigaciones alrededor del mundo para encontrar nuevos compuestos que presenten características eléctricas de tipo varistor.

Agradecimientos

Agradecemos al Conacyt por la ayuda otorgada para realizar investigación dentro de esta área del conocimiento, mediante el proyecto Conacyt-SEP-C01-46522Q.

Bibliografía

- ¹M. Matsuoka, T. Masuyama, Y. Iida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8** (1969) 1275.
- ²M. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10** (1971) 736.
- ³R.D. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (1999) 485.
- ⁴J. Han, P.Q. Mantas, A.M.R. Senos, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **21** (2001) 1883.
- ⁵R.C. Buchanan, *Ceramic Materials for Electronics, Processing, Properties and Applications*, 2 edición, Marcel Dekker Inc., Nueva York, 1991.
- ⁶H.H. Hng, K.M. Knowles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (2000) 2455.
- ⁷P.A. Santos, S. Maruchin, G.F. Mene-goto, A.J. Zara, S.A. Pianaro, *Mater. Lett.*, **60** (2006) 1554.
- ⁸H. Pfeiffer, K.M. Knowles, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **24** (2004) 1199.
- ⁹J. Han, P.Q. Mantas, A.M.R. Senos, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** (2001) 1883.
- ¹⁰F. Méndez-Martínez, M.J. Venegas, H. Pfeiffer, *Inter. J. Appl. Ceram. Tech.*, artículo aceptado.

*pfeiffer@iim.unam.mx

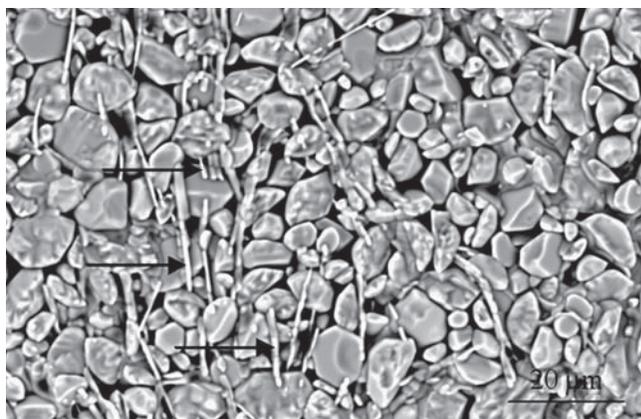


Figura 6. Imagen de microscopía electrónica de la superficie de una pastilla de ZnO dopada con 5 % en mol de V_2O_5 . Los filamentos presentes en la superficie (algunos de ellos indicados con flechas) corresponden a la formación de una fase secundaria: $Zn_3(VO_4)_2$.

Materiales momificados y la ciencia en México

Ilán Santiago Leboreiro Reyna* y Josefina Mansilla Lory,
Dirección de Antropología Física del INAH.

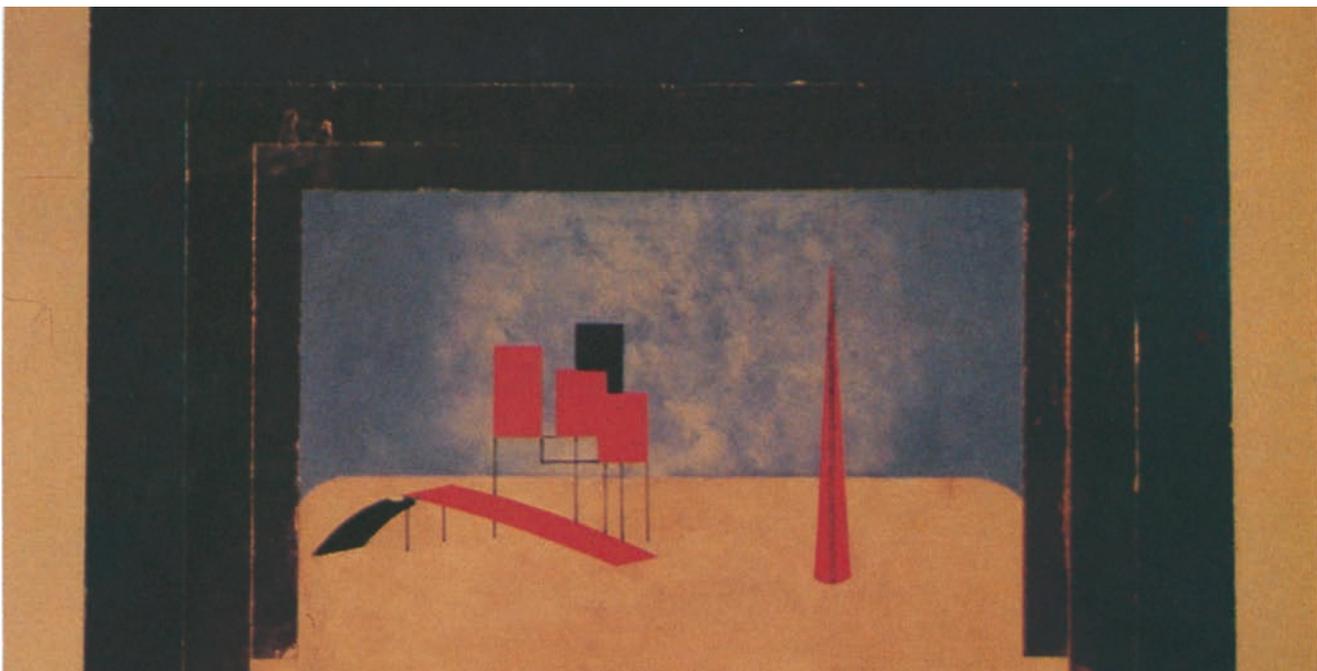
Introducción

Al escuchar la palabra momia, la primera imagen que aparece en nuestra mente es muy probable que sea la de un cadáver envuelto con vendas, como el caso de las egipcias. Esto se debe a la gran difusión de este tipo de momias en nuestra cultura, a través de películas, programas de televisión y a una extensa literatura al respecto. Sin embargo, las egipcias no son las únicas, existen momias tanto humanas como de animales en los cinco continentes y cada una es un libro abierto que nos brinda la oportunidad de conocer la historia de nuestro planeta.

En general existen tres tipos de momificación: la natural, también conocida como espontánea (debida a factores del medio ambiente físico, como la desecación, los efectos químicos,

la anaerobiasis, la quelación, la congelación, etcétera), la artificial o antropogénica, con intervención humana (practicada con técnicas como la evisceración, el embalsamamiento, la plastinación y la desecación inducida, entre otras) y la tercera llamada intencional, que es un tipo intermedio entre las dos anteriores: cuando determinado grupo adquiere el conocimiento, a través de la experiencia, de lugares o situaciones propicias para la momificación natural y los aplica a sus muertos con la intención de conservar sus cuerpos (figura 1).

Las momias más antiguas hasta ahora descubiertas datan de hace 20,000 años; se trata de algunos mamutes congelados en los hielos perpetuos de Siberia. En el caso de momias humanas, las más antiguas por el momento datan del año 7000 a.C. y pertenecen a la cultura precerámica chinchorro. Este



Carlos Mérida, *Visiones fugitivas* (detalle).



Figura 1. Momia de adulto femenino procedente de Cueva de La Ventana, Chihuahua. Colección de momias de la Dirección de Antropología Física del INAH.

grupo se desarrolló en las playas de la costa del Pacífico del norte de Chile, en el desierto de Arica. Cabe mencionar que estas momias son de tipo antropogénico, se denominan momias artesanales y son dos mil años más antiguas que las egipcias. Otros ejemplos de cuerpos momificados, pero del siglo XX, son las de personajes como Vladimir Ilich Lenin y Eva Perón, entre otros.

El proceso de momificación, ya sea natural o intencional, se remonta a épocas muy lejanas

Así, vemos cómo el proceso de momificación es un fenómeno presente desde épocas muy remotas, que se produce tanto por condiciones naturales como con intención en muy diversas culturas hasta nuestros días. Es además un tema que despierta gran interés para responder varias preguntas: ¿quiénes eran esas

personas?, ¿por qué las momificaron?, ¿cuál era su calidad de vida?, ¿cómo murieron?, ¿cuáles eran sus creencias y qué tipo de ritual se les practicó antes y después de ser momificados?, ¿cómo era la sociedad en la que se desarrollaron en vida?, y muchas más.

Momias y momificación en México

El fenómeno de la momificación involucra una amplia serie de factores bioquímicos, geofísicos y climatológicos que interactúan al interior y al exterior del cadáver. Estas variables darán como resultado que el cuerpo escape a los procesos naturales de descomposición y sufra, en cambio, un proceso de conservación (natural o artificial) gracias al cual se pueden preservar varios de sus componentes orgánicos (piel, cabello, uñas, órganos internos, etcétera).

Una definición simple de momia es: un cadáver (animal o humano) o tejido físicamente preservado, que refleja la morfología que tenía en vida y que ha resistido a la descomposición post mórtem natural durante un periodo prolongado.

La descomposición cadavérica involucra diversas reacciones químicas a través de las cuales se rompen los enlaces moleculares de las proteínas, así como de las grasas y los carbohidratos, que junto con las primeras forman las diferentes estructuras del cuerpo. Para que ocurran dichas reacciones es necesaria la

algunas células, principalmente el hígado y los riñones. Dichas enzimas se encargan de romper las grandes moléculas proteicas, grasas e hidratos de carbono presentes en los alimentos con el fin de que el cuerpo las asimile nutricionalmente. Al cesar los procesos vitales, las enzimas empiezan de inmediato a autodigerir las células que las contienen, rompiéndolas y convirtiéndose en adelante en enzimas extracelulares que conservan su actividad.

Para que dichas enzimas funcionen necesitan un medio acuoso, alta acidez del ambiente una temperatura favorable, entre otros factores. Cualquier variación en éstos puede favorecer la conservación de un cadáver. Por lo tanto, la momificación se define además como la continuidad en los tejidos blandos del proceso enzimático de putrefacción post mórtem. Podemos añadir que la momificación (natural o artificial) es en esencia una competencia entre la descomposición y la preservación por deshidratación.

En México, el tipo de momificación natural es el más común, seguido por el intencional y en mucho menor grado el de tipo artificial o antropogénico. Contamos con numerosos ejemplares en nuestro país, sobre todo en los estados



Carlos Mérida, 1975. *La sombra negra*, técnica mixta sobre amate (detalle).

participación de sustancias catalíticas o enzimas, cuya acción específica es promover el cambio químico.

Inmediatamente después de la muerte de un organismo comienza una “autodestrucción” celular o autólisis, este proceso se inicia con la acción de enzimas presentes en los lisosomas de

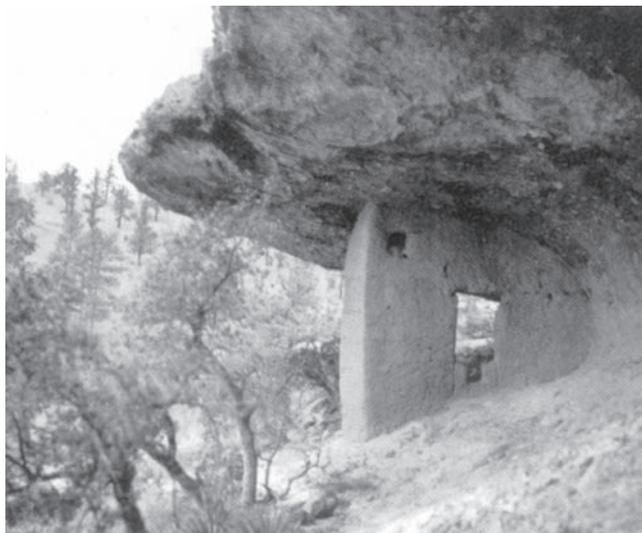


Figura 2. Fotografía tomada por Carl Lumholtz en el Valle de las Cuevas, Chihuahua, febrero de 1891 (Tomado de Ramírez, M.C.).

del norte: Sonora, Chihuahua, Coahuila, Durango y Tamaulipas. Lo anterior se debe por una parte a que en esta región el ecosistema es en gran medida semidesértico, con extensiones áridas y poca precipitación pluvial al año; por la otra, al hecho de que los grupos prehispánicos que habitaron el norte del país, en general, acostumbraban inhumar a sus muertos en el interior de cuevas y abrigos rocosos, lo que permitió que los cadáveres quedaran protegidos de los elementos y se favoreciera la momificación natural de los cuerpos (figura 2).

Para la región mesoamericana, el número de momias prehispánicas disminuye debido principalmente a que el clima varía del semiseco al tropical con precipitaciones pluviales mayores que en el norte del país y a que las culturas mesoamericanas no utilizaron, salvo algunas excepciones, las cuevas para realizar sus entierros. Hasta el momento se han hallado sólo tres momias de tipo natural en esta zona, que fueron también inhumadas en cuevas (figura 3).

Ya en plena época virreinal y hasta bien entrado el siglo XIX, los sistemas de enterramiento cambiaron radicalmente. La Iglesia tenía a su cargo la disposición de los difuntos y fue así como se crearon cementerios dentro y fuera de los templos católicos. En general, para las clases privilegiadas se reservaban los sitios de inhumación en el interior

de las iglesias, de donde se han extraído numerosas momias en nuestros días,

En México se han encontrado muchas momias, sobre todo en el norte, cuyo ecosistema favorece la conservación



Figura 3. Momia infantil de sexo femenino procedente de la Cueva de La Garrafa, Chiapas.

debido a una arquitectura particular y a que los cadáveres no estuvieron en contacto directo con los elementos, como por ejemplo en nichos altos dentro de las criptas de algunos templos, como las momias halladas en 1861 en el templo de Santo Domingo, entre las que se encontraba el cadáver momificado de fray Servando Teresa de Mier.

En resumen, existe gran número de momias en el país, las del ex convento del Carmen en la ciudad de México, las de Santa Elena en Yucatán, las famosas momias de Guanajuato, por mencionar sólo algunas en exhibición, que nos permiten asomarnos al pasado de México y aportan información invaluable respecto a las condiciones de salud, enfermedad y muerte dentro de nuestra sociedad. El tema de la momificación en nuestro país cobró importancia desde hace

poco tiempo; en el pasado, las momias se consideraban como objetos muebles y se exponían más para satisfacer la morbosidad que para educar mediante el aporte de información relevante. Un ejemplo es el antiguo Museo Nacional, que fue depositario de numerosos ejemplares desde su creación en 1826 y en donde estuvieron expuestas en sus vitrinas durante muchos años. Al trasladarse a sus nuevas instalaciones en el bosque de Chapultepec (hoy Museo Nacional de Antropología) en 1964, la colección de momias ascendía a cuarenta individuos, entre momias prehispánicas de Chihuahua, Durango, Tamaulipas, Sonora, Zacatecas, un comandante de caballería y un fraile dominico del siglo XIX, uno que otro mono e incluso perros prehispánicos, que se almacenaron en las bodegas y el público las dejó de ver desde entonces.

Lamentablemente, debido a que se trata de una colección de formación an-

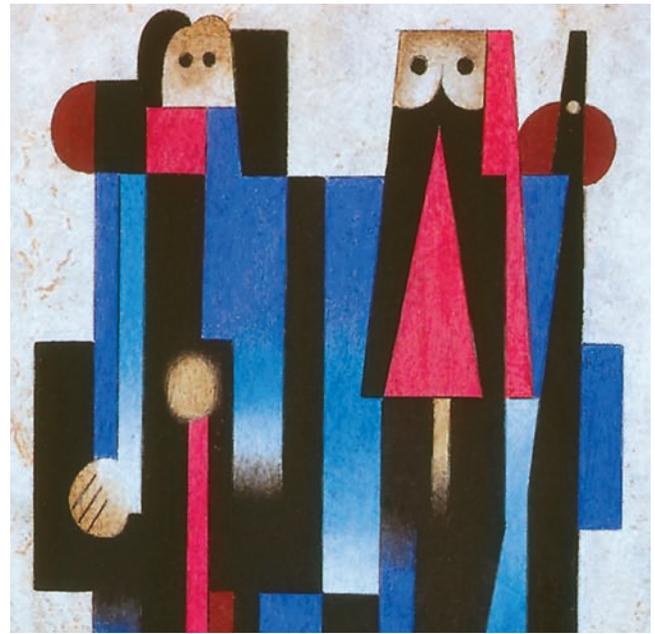
tigua, la información sobre dichas momias se perdió o traspapeló. En 1998 se creó el proyecto de investigación “Las momias de México”, encabezado por la doctora Josefina Mansilla Lory, investigadora titular de la Dirección de Antropología Física del Instituto Nacional de Antropología e Historia. El proyecto surgió con el propósito de llevar a cabo un estudio sistemático del fenómeno de momificación en nuestro país. Uno de sus objetivos es rescatar del olvido la colección arriba mencionada. Hasta el momento se ha logrado identificar la procedencia, temporalidad y, en algunos casos, recuperar los datos arqueológicos de la mayoría de las momias. Además se han estudiado hallazgos recientes y de momias de diferentes procedencias en varias entidades de la república. Al ser éste un tema de estudio sin precedentes en México y ante la exigencia de análisis científicos acordes con nuestro tiempo, el proyecto reúne un equipo multi e interdisciplinario con antropólogos físicos, historiadores, arqueólogos, médicos, físicos, químicos y biólogos, entre otros. Es así como se han sumado esfuerzos para estudiar, analizar y explicar el fenómeno de la momificación desde diferentes perspectivas para conocer al hombre del pasado en México y difundir al público en general y especializado nuestros resultados.

¿Cómo se estudian las momias?: procedimientos antropológicos e imagenología

Exploración

Cada momia es especial y por lo tanto la metodología puede variar. Lo ideal al descubrir un cuerpo momificado —decimos ideal ya que sólo en contadas ocasiones las han descubierto profesionales— es aplicar las técnicas de exploración y excavación desarrolladas por la ciencia antropológica, que logran un registro minucioso del sitio y del contexto del hallazgo. Se investiga el marco etnohistórico y se encuadra con los datos del ecosistema, que incluyen clima, datos geográficos, topográficos y físicos en general. Se registra (dibujo y fotografía) la

Carlos Mérida, 1976.
El hombre Buhú, técnica mixta sobre amate (detalle).



localización, la profundidad, la posición del cuerpo y su orientación, el material asociado (ofrendas y otros elementos), etcétera. Es necesario tener mucho cuidado al obtener la información que permitirá ubicar al sujeto dentro de la vida de su comunidad, lo que incluye cribar la tierra asociada al sitio y empacar correctamente los materiales recuperados para su traslado seguro al laboratorio. Se debe tomar en cuenta que no habrá una segunda oportunidad, una vez levantado el cuerpo y su ajuar funerario.

Laboratorio: perfil biológico básico (edad, sexo, estatura, filiación étnica)

Al ingresar un cuerpo momificado en el laboratorio se procede a un examen macroscópico, que consiste en la observación y registro de las características del cadáver y se hacen las tomas fotográficas necesarias. Para la determinación del sexo, cuando la conservación del cadáver es buena, se puede identificar el sexo de los individuos al observar los órganos genitales, de otra manera la asignación se hace con base en las características morfológicas generales y las observadas en las radiografías. Se pueden realizar mediciones de los huesos largos con el fin de determinar la estatura aproximada

que tuvo en vida el sujeto en edad adulta y para determinar la edad de los individuos en periodo fetal. Con la ayuda de una lupa se pueden distinguir con mayor detalle ciertas características que de otra manera escaparían de la observación por no ser evidentes: cicatrices, tatuajes, pintura corporal o deterioro causado por la fauna.

Se observa si existen microorganismos (hongos, algas, bacterias y protozoos), así como mesofauna (larvas de insectos, gusanos, artrópodos y moluscos) nociva, para considerar las medidas apropiadas de conservación. El lugar y forma en que se resguarde una momia es muy importante para su correcta preservación.

Técnicas de la clínica actual

También se emplean otras técnicas en el análisis del cuerpo; la endoscopia, que consiste en la introducción de un instrumento óptico flexible a través de alguna abertura del organismo. Este procedimiento permite “mirar” dentro del cuerpo para apreciar las características de los órganos y tejidos internos cuando están presentes. Cabe mencionar que gracias a este tipo de estudios se ha logrado detectar en una momia adulta masculina prehispánica, proce-

dente de la sierra tarahumara del estado de Chihuahua, la bacteria *Helicobacter pylori*, causante de graves afecciones en el sistema gastrointestinal, como el cáncer duodenal. El aporte de la paleopatología (estudio de las enfermedades de épocas antiguas) dentro de la medicina moderna es de suma importancia para evaluar la influencia que las enfermedades han tenido a lo largo de la historia humana en diferentes ecosistemas y determinar la evolución de ciertos microorganismos dañinos para el ser humano, con objeto de actuar en consecuencia tanto en su prevención como en el desarrollo de medicamentos para combatirlos.

Otra técnica empleada en el estudio morfooscópico de momias es la aplicación

características presentes en el cuerpo que de otra manera sería imposible para el ojo humano observar con luz natural, como tatuajes, cicatrices, pintura corporal, actividad de microorganismos: bacterias y hongos.

Existen, además de las técnicas mencionadas, algunas más como la espectroscopia infrarroja, la cromatografía de gases y la difracción de rayos X, que complementan el estudio de cuerpos momificados.

Imagenología

Sin duda la imagenología ha tenido, en los últimos años, aplicaciones muy útiles para la ciencia antropológica, pues aporta datos de incuestionable importancia

Las momias aportan información valiosa sobre la vida del grupo al que pertenecieron

de radiación a ciertas frecuencias del espectro electromagnético, por ejemplo el infrarrojo y el ultravioleta. Con dicha técnica es posible hacer visibles ciertas



Figura 4. Radiografía de la momia infantil de sexo femenino procedente de la Cueva de La Garrafá, Chiapas.

para el diagnóstico paleoantropológico con un alto grado de certeza.

La radiología, con sus diversas variantes, es en nuestros días el método más empleado tanto para el estudio de restos óseos como para restos momificados. La técnica radiográfica es no invasiva, permite observar la estructura interna del cuerpo y los cambios o lesiones que pueden atribuirse a patologías o traumatismos, además posibilita la identificación de los órganos internos cuando los hay y proporciona la información necesaria para determinar el sexo y la edad esquelética de los individuos (figura 4); también pone en evidencia la existencia de material cultural (ornamentos, ofrendas, etcétera) sin tener que abrir, por ejemplo, un fardo mortuorio con el que fue envuelto el cuerpo.

Una gran ventaja de la radiografía es su costo relativamente bajo, además la tecnología es simple y existe equipo radiográfico portátil, que puede ser trasladado al sitio mismo del hallazgo. La desventaja de la superposición de imágenes, debida a la bidimensionalidad



Figura 5.- Momia descrita por Leopoldo Batres en 1889.

de las radiografías, se puede superar con la tomografía. Si se considera indispensable no destruir las momias, como ocurre con la disección y descarnamiento, la radiografía permite tener acceso al interior del cadáver y al mismo tiempo preservar estos cuerpos únicos para futuras investigaciones (figura 5). La técnica radiológica necesita entrenamiento, pues aun cuando en principio sea simple, requiere experiencia para la toma de placas, saber el tiempo, ángulo, distancia e intensidad de la radiación que se debe aplicar para cada segmento corporal, así como dominar el revelado de las placas. Recientemente se implementó la radiografía digital, es decir, la imagen radiográfica se descarga de inmediato a una computadora, lo que hace posible corregir los tiempos e intensidad de radiación necesarios para obtener una buena imagen; en este caso, el revelado químico se torna innecesario.

Una de las modalidades de la radiología más utilizadas hoy en día es la tomografía axial computarizada (TAC), que logra superar los alcances de la radiografía convencional al mostrar en detalle la estructura interna del cuerpo. Facilita el diagnóstico paleopatológico y la

observación en planos o cortes, incluso hasta de un milímetro, de la estructura del cuerpo humano o bien de cualquier segmento que quiera analizarse respecto a un eje determinado. Dependiendo del examen que se desee llevar a cabo deberán orientarse dichos cortes o planos para que posteriormente se reconstruya una imagen tridimensional; por lo tanto, con dicha técnica se obtienen series de

Otro de los estudios de imagenología es la resonancia magnética, aunque las imágenes se muestran en placas semejantes a las producidas por la TAC, el principio de la resonancia magnética es totalmente distinto. Esta técnica no utiliza rayos X, sino la emisión de ondas hertzianas que provocan que los electrones de hidrógeno en un medio acuoso se alineen respecto a la incidencia de las

a quienes fueron protagonistas de otros tiempos, pues son parte de nuestra historia y no son ajenos a nuestra realidad. La inmortalidad que alcanzaron después de la muerte aquellas personas de tiempos pretéritos permite que viajen hasta el presente, se conviertan en nuestros contemporáneos y, al mirarnos de frente con sus propios ojos después de tantos años, despierten nuestra admiración y curiosidad por conocer sus vidas, les preguntemos y escuchemos con atención sus relatos.

Las radiografías permiten observar la estructura interna y las lesiones, así como identificar los órganos internos

radiografías en las cuales no ocurre la superposición de imágenes, se muestran las relaciones anatómicas precisas y se puede determinar la densidad de las estructuras para compararlas con los valores de patrones establecidos para identificación. El mayor problema de la TAC consiste en que su aplicación sistemática está limitada por su alto costo.

La reconstrucción facial o corporal tridimensional virtual o física gracias a la estereolitografía, producto de la técnica anterior, es espectacular y se emplea generalmente en aquellos casos en que el sujeto tiene valor patrimonial o histórico-forense importante. Esta técnica ofrece una imagen semejante a la que tenía en vida el individuo. También se utiliza de manera regular para estudios osteométricos precisos.

ondas. Al necesitar un medio acuoso, no es muy útil para el estudio de materiales óseos ni momificados, ya que éstos carecen de agua, y sería necesario utilizar complejos métodos de rehidratación que implican la destrucción de los ejemplares. Por otro lado, la resonancia magnética ha sido muy útil en el estudio de cuerpos congelados cuando éstos se están descongelando.

Hacemos hincapié en que gracias a las técnicas modernas elaboradas por otras disciplinas y aplicadas a las ciencias antropológicas se ha logrado un gran avance en el estudio de las momias.

El futuro de los estudios de momias en México

Ante la inercia acelerada del avance de la ciencia, el estudio de las momias encontrará un lugar de excelencia en el conocimiento del hombre del pasado en los próximos años. Las nuevas metodologías y el desarrollo tecnológico de diferentes disciplinas, con análisis cada vez más precisos, permitirán tener un conocimiento del hombre cada día más enriquecedor.

Por fortuna el tema de la momificación en México ha logrado actualmente interesar a un elevado número de investigadores de diversas disciplinas científicas, así como al público en general que demanda información, y es nuestro deber como científicos sacar del olvido

Bibliografía

Aufderheide, A., *The scientific study of mummies*, Cambridge, Cambridge University Press, 2003.

Bennet, W. y R. Zingg, *Los tarahumaras: una tribu india del norte de México*, México, Instituto Nacional Indigenista, 1978.

Brier, B., *The encyclopedia of mummies*, Nueva York, Checkmark Books, 1998.

Campillo, D., *Introducción a la paleopatología*, Barcelona, Bellaterra-Arqueología, 2001.

Henderson, J., "Factors determining the preservation of human remains", en: Boddington, A y R.C. Janaway (eds), *Death, decay and reconstruction: approaches to archaeology and forensic science*, Manchester, 1987, pp. 43-55.

Leboreiro, I., "Procedencia F10: una momia traspapelada", México, ENAH, *Cuicuilco*, 35 (2005).

Mansilla, L.J. y C. Pijoan, "La inmortalización del cuerpo humano después de la muerte: momificación", en *Memorias del XI Congreso FIEALC*, Osaka, 2004.

Marín, E.R., *La fauna y la flora de los cadáveres*, México, Costa-Amic, 1978.

Micozzi, M.S., *Postmortem change in human and animal remains: a systematic approach*, Springfield, Charles C. Thomas Publications, 1991.

Ramírez, M.C., *Carl Lumholtz: montañas, duendes, adivinos...*, México, Instituto Nacional Indigenista, 2000.

Reverte J.M., *Antropología forense*, Madrid, Ministerio de Justicia, 1999.

* ilanleboreiro@hotmail.com



Carlos Mérida, *Cielos lumínicos*, 1979 (detalle).

Daño colateral: efectos inesperados de los insecticidas

Constantino Macías García, Instituto de Ecología, UNAM,
y Ana Martínez Vázquez, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Resumen

El caballo fue el primero en morir. Caminaba contento por los alrededores cuando llegó la avioneta echando *toodo* el insecticida. Como sería de poderoso que el animal se murió al poco tiempo.

La historia ocurrió en un rancho algononero ubicado en la zona del silencio en el estado de Durango, por allá por los años sesenta del siglo pasado. El insecticida era el paratión, una sustancia que fue diseñada para eso, para matar insectos. En esa época y a pesar de lo que le sucedía a animales como el caballo, no se creía que los insecticidas causaran problemas de salud o graves daños ambientales. En ese entonces y en ese lugar la gente rociaba con DDT las casas para matar mosquitos, sin ninguna precaución y sin ningún miedo. Si eso hacían en su casa, ¡imagínense lo que harían en el campo, donde se pensaba que por estar “al aire libre” los insecticidas “desaparecían”! Era la época de las avionetas rociando sustancias a destajo en todos lados.

Las cosas han cambiado. Hoy sabemos que hay daños directos y reconocemos que sustancias como los insecticidas pueden hacer mucho mal. Incluso hay normas que nos llevan a regular su uso; sin embargo, hay efectos “secretos” que son difíciles de detectar o incluso de imaginar, que a la larga pueden ser peores que los directos e inmediatos. Para reconocer los misteriosos peligros que suponen los insecticidas se pueden hacer experimentos, pero primero tenemos que imaginarnos el tipo de problemas que causan...

En este artículo presentamos un proyecto de investigación que estamos llevando a cabo para analizar el efecto “secreto” de un insecticida derivado de aquel que mató al caballo, el metilparatión.

Introducción

Los insecticidas son materiales venenosos que diseñamos fundamentalmente para eliminar a los competidores que consumen nuestras cosechas. Sabemos que los principales comensales en los campos son los insectos, en algunos casos en tal número que destruyen cuanto cultivo hay en grandes

extensiones, como las langostas en las regiones semiáridas de África y América. Ante la necesidad de alimentar a una enorme y aún creciente población de seres humanos, hay que recurrir a estrategias eficientes para aumentar la productividad de las cosechas, lo que implica en parte matar a quienes se las comen.

Para eliminar insectos de forma natural se pueden utilizar animales insectívoros (como muchos pájaros) pero eso no garantiza que habrá cosecha porque es difícil determinar cuántos pájaros hacen falta, además de que normalmente no se logran controlar ni se les puede obligar a que hagan lo que uno quiere, donde y cuando uno lo desea. Por eso es necesario matar a los insectos herbívoros directamente con sustancias diseñadas para eso. Lo primero que hay que saber es cómo pueden ser esos materiales que matan. Con el fin de tener una idea se buscaron sustancias naturales que hubieran evolucionado para combatir a los insectos. La idea es buena pero, ¿dónde buscar? ¿En qué lugar se pueden encontrar sustancias que maten insectos? Para contestar estas preguntas hay que tener claro a quién le puede interesar matarlos y quiénes han sido los que han evolucionado para combatirlos. La respuesta es clara... si a las plantas se las comen los insectos, son ellas las más interesadas en deshacerse de ellos. En efecto, las plantas, que también son sus víctimas, tienen sustancias que los matan.

Igual que nosotros, que no queremos que los insectos se coman nuestras cosechas, las plantas los combaten para que no se las coman a ellas. Durante millones de años la selección natural ha favorecido a las plantas, que cuentan con guardianes superiores a los de sus competidores, defensas que con frecuencia son sustancias químicas que atacan directamente al consumidor. Hay compuestos de muchos tipos, incluyendo sustancias que dificultan la digestión, psicotrópicos, sustancias urticantes y muchos venenos vegetales. De hecho es más fácil encontrar un veneno buscando entre las plantas al azar, que sintetizar un veneno juntando elementos al azar. A pesar de las muchas defensas, es bien sabido que la evolución no procede en un solo sentido y está acotada por lo que hacen los otros miembros de la ecuación. Los herbívoros también

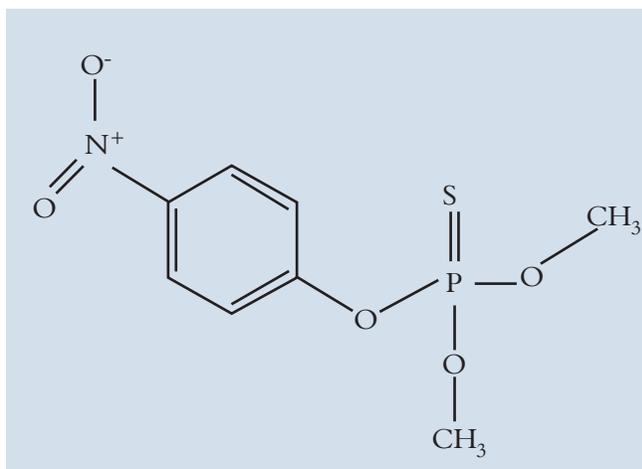


Figura 1. Fórmula química del metilparatión.

evolucionan y también se las ingenian para sobrevivir, por lo que responden a la selección desarrollando mecanismos que subvierten las defensas de las plantas. Hay incluso especies que han llegado a depender de los compuestos de defensa vegetales para subsistir o que se recubren con esos compuestos para defenderse, a su vez, de sus depredadores —como hace la mariposa monarca.

Así todo, si las plantas pueden sintetizar un compuesto dañino debe ser posible para un herbívoro, dadas las respectivas historias evolutivas, toparse con un remedio, sólo es cuestión de tiempo y mutaciones. Un problema mayúsculo con la evolución de “insecticidas” naturales y artificiales es por lo tanto la evolución de la resistencia. Las plantas se ven obligadas entonces a crear compuestos novedosos continuamente, lo cual no es fácil. Normalmente lo más sencillo ha sido echar mano de las rutas metabólicas que ya existen y producir variantes que resultan insecticidas eficaces: la evolución echa mano de las rutas metabólicas de los herbívoros para dismantelar las defensas vegetales. Esa es la lógica que explica porqué los herbívoros se topan con soluciones eficientes para resolver los acertijos químicos que les presentan las plantas y justifica la necesidad de hacer insecticidas sintéticos que nos ayuden a combatir las plagas.

El químico que diseña materiales que funcionen como insecticidas no tiene las restricciones que limitan a las verdolagas, ya que puede diseñar compuestos que nada tienen que ver con las rutas metabólicas fijadas en los genes y que sí afectan la fisiología de quien se le antoje... al menos en principio. La síntesis de los insecticidas en muchos casos se inspira en sustancias naturales, aunque no siempre tienen la especificidad que requerimos y matan más bichos de los que deseamos. Lo malo es que la fisiología de todos los insectos es parecida y no es muy diferente de la de los vertebrados como nosotros, por eso los insecticidas matan insectos herbívoros y no herbívoros y mamíferos como el caballo.

Los estudios que regulan el uso de insecticidas están basa-

dos en investigaciones que miden la toxicidad en el hombre y los efectos en diferentes especies de insectos. Por lo general, las normas que controlan el uso de sustancias agroquímicas se basan en la repercusión sobre las personas y a veces en las consecuencias directas en la vida silvestre; sin embargo, los efectos ocultos pocas veces se analizan porque a menudo son difíciles siquiera de imaginar, y toma mucho tiempo de experimentación descubrirlos y corroborarlos. En este sentido es improbable que se nos ocurra pensar que los insecticidas pueden, por ejemplo, alterar la forma cómo opera la selección sexual —la forma en que se elige pareja— en algunas aves, y es más difícil demostrarlo. De ahí que tengamos que hacer experimentos cuidadosos.

El metilparatión, un insecticida eficaz

El metilparatión es un insecticida organofosforado, como se observa en la figura 1, que debe su carácter pesticida y recalcitrante principalmente al enlace fósforo-éter. La toxicidad de todos estos insecticidas radica en la inhibición de la enzima colinesterasa, sin cuya actividad se afecta severamente la neurotransmisión. Se sospecha que estas sustancias no se concentran en la cadena alimentaria.

El metilparatión se usa para matar insectos en cosechas agrícolas, especialmente algodón. Hoy existen restricciones sobre la forma en que se usa y se aplica esta sustancia. Por ejemplo, ya no puede utilizarse en cosechas de alimentos consumidos por niños. Este compuesto se degrada rápidamente en otros productos químicos cuando interacciona con agua, con algunas bacterias y con la luz solar. La dosis permitida para el consumo humano es de 0.002 miligramos de metilparatión por litro de agua potable para exposición de adultos de por vida, y se permiten de 0.1 a 1 ppm de esta sustancia en algunos alimentos, según datos de 2001.

Una de las implicaciones ambientales que tiene el uso de estos pesticidas es causar aberraciones en el comportamiento de especies silvestres, anomalías que se pueden presentar cuando las especies están expuestas a concentraciones bajas del insecticida. Entre otros efectos se ha observado una disminución en la atención a los nidos de las aves por parte de los padres. Los estudios con metilparatión muestran cómo las crías de patos expuestas cambian su patrón de comportamiento manifestando rastreo en tierra mientras que las crías del grupo control primero se alimentan y luego nadan libremente, siguiendo el comportamiento típico de los patos. Otras especies estudiadas, entre las que se reportan aves y roedores, mostraron disminución en sus reflejos motrices (Brown, 1978; Hoffman *et al.*, 1995). Aunque a menudo estos efectos no específicos y subletales se observan en aves, hay otros organismos que están directamente expuestos a compuestos organofosforados. Al revés de lo que se pensaba, en los cuerpos de agua se acumula el metilparatión (De la Vega Salazar *et al.*, 1997), y se bioconcentra, al menos, en consumidores secundarios como los peces. En el pez amarillo de la cuenca

del Lerma, que es vivíparo, dosis subletales de metilparatión como las que se observan en el campo causan mortalidad y malformaciones en los embriones, y los que sobreviven tienen un pobre desempeño en la vida adulta, sobre todo los machos al tratar de conseguir pareja reproductiva (Arellano-Aguilar y Macías García, 2007).

Entre las investigaciones que pueden realizarse para saber más sobre los efectos de este insecticida está el análisis de cómo cambian los colores y la apariencia de ciertos animales debido a la presencia de esta sustancia, además de las secuelas que esto tiene para la reproducción y la conservación de las especies. Se trata de un tipo de efecto que sospechamos. Cuando los animales se intoxican, como veremos más adelante, tienen que recurrir a sustancias como los colorantes, que de otra manera lucirían a la hora de cortejar a sus hembras. Estudiar estos efectos es precisamente el objetivo de nuestra investigación.

El experimento

Con el fin de analizar cómo cambia el color y las consecuencias que esto puede tener en la reproducción, analizamos una especie de aves nativa de México, el gorrión mexicano (*Carpodacus mexicanus*). Como se observa en la figura 2, el macho de esta especie tiene plumas de color rojo brillante en la cabeza, el pecho y la rabadilla, mientras que la hembra es de color café jaspeado.

Esta especie ha sido estudiada ampliamente. El color rojo de los machos parece indicar la calidad y la salud del pájaro; cuanto más rojo, más sano. Cuando tienen parásitos o están mal alimentados, las zonas de color rojo se vuelven amarillas; también se vuelven amarillas cuando están en cautiverio debido al estrés y la falta de carotenos en la comida, porque el color rojo de las plumas lo incorporan a partir de lo que toman en la dieta. Los carotenos son sustancias que utilizan para deshacerse de los radicales libres que se producen al combatir infecciones e intoxicaciones y que a su vez son tóxicos para los organismos y promueven el envejecimiento celular.

Cuando los pájaros están enfermos, “quitan” (o dejan de poner) los carotenos de las plumas y los utilizan para curarse o para combatir el estrés oxidativo, con lo cual disminuye el color rojo. En pruebas de selección sexual se ha visto que las hembras prefieren aparearse con machos de color rojo y se especula que es porque “reconocen” a un macho enfermo o de mala calidad por el color de las plumas.

Nuestro experimento consiste en analizar el cambio de color de las plumas de los machos debido a la presencia del metilparatión, para después evaluar las preferencias de pareja de las hembras. Contamos con veinte machos en cautiverio y siete hembras. A diez de los machos les proporcionamos alimento con metilparatión en una dosis diez veces menor que la dosis letal; a los otros diez se les suministra alimento sin insecticida. Las hembras están separadas de los machos y no pueden verlos. Cada macho está en una jaula.

Antes de comenzar el experimento medimos el color de todas las aves, en la cabeza, el pecho y la rabadilla, utilizando un espectrofotómetro. En la figura 3 se muestran dos espectros, uno de la cabeza de un macho de color rojo y otro de la de un macho de color amarillo. Se pueden observar las diferencias: la corona del macho amarillo refleja sobre todo en la zona del espectro visible que llamamos “amarillo”, y la del macho rojo refleja hacia la parte más “cálida” del espectro, cerca del infrarrojo.

El tratamiento con metilparatión dura diez días. El insecticida se suministra un día sí y otro no. Al cabo de esos diez días se mide otra vez el color de las aves y se compara con el inicial. Así se determina la forma en que cambia el color de las plumas debido a la ingestión del insecticida.

Después del tratamiento tendremos individuos amarillos de dos tipos: los que adquirieron ese color simplemente por el estrés y la dieta del cautiverio y aquellos que se pusieron amarillos por ingerir metilparatión. También habrá individuos que permanezcan rojos, pero unos tendrán metilparatión y los otros no. Con pares de individuos parecidos en color (esto lo sabemos a través de las medidas con el espectrofotómetro) se



Figura 2. Gorrión mexicano: machos-rojo y amarillo (por diferencias alimenticias o estrés).
Fotos de Rodrigo Hernández Marco.

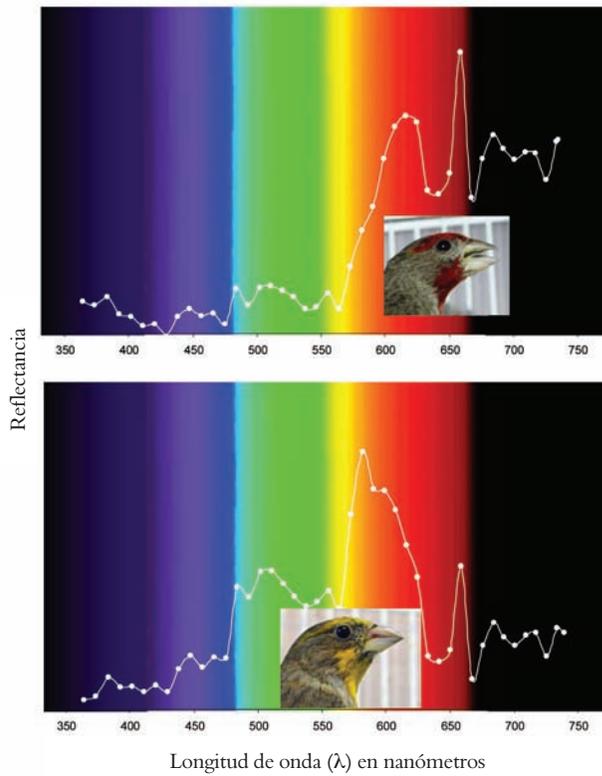


Figura 3. Espectro del color en un gorrión rojo y uno amarillo.

hacen pruebas de selección de pareja, para lo cual se utilizan jaulas como la que mostramos en la figura 4.

Si las hembras se deciden por los individuos no conta-

minados, sin importar el color que tengan en las plumas, es porque son capaces de detectar la calidad del macho a través de señales que no conocemos. Al cabo del experimento se podrá determinar cómo afecta la presencia de metilparatión el comportamiento de estas aves. Parecería que se trata de una investigación sobre un efecto más bien irrelevante de la historia natural, pero recordemos que si las hembras no encuentran atractivos a sus machos, no se aparean. Eso pasa en muchas especies y puede conducir a la extinción local de organismos causada por dosis subletales del insecticida, lo que es sin duda un efecto indeseable del que no nos daríamos cuenta si solamente nos fijáramos en la mortalidad que causa uno de los materiales que hemos diseñado para matar insectos y que en ocasiones también aniquila caballos.

Bibliografía

Arellano-Aguilar y C. Macías García, 2007 (datos no publicados).

A. Brown, *Ecology of Pesticides*, John Wiley & Sons, Nueva Jersey, 1978.

M. de la Vega Salazar, Y. L. Martínez, L. Tabche y C. Macías García, "Bioaccumulation of methyl parathion and its toxicology in several species of the freshwater community at Ignacio Ramirez dam in México", *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **38(1)** (1997) 53-62.

G.E. Hill, *A red bird in a brown bag: the function and evolution of colourful plumage in the house finch*, Oxford University Press, Oxford, 2002.

D. Hoffman, B. Rattner, G. Burton Jr. y J. Cairn Jr., *Handbook of Ecotoxicology*, Lewis Publishers, Florida, 1995 (54,58,243-265, 523).

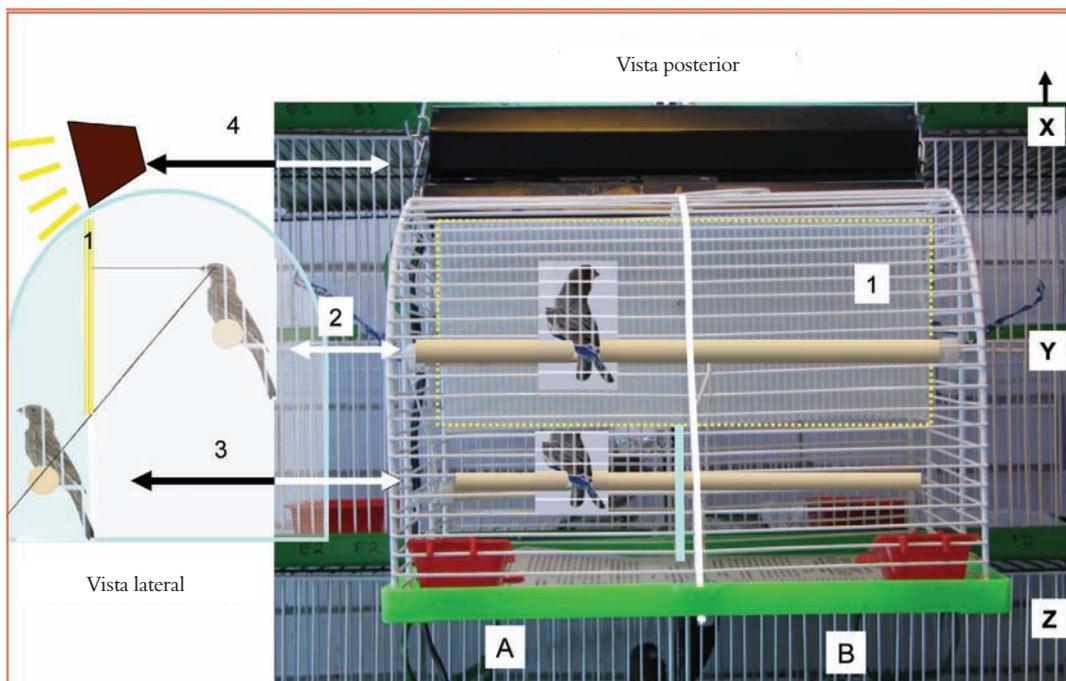


Figura 4. La pared (1) obstruye la visión de la hembra que se posa en la percha superior (2), pero si se para en la percha inferior (3) tendrá acceso visual a uno de los dos machos (A o B) del piso en que se encuentre (X, Y o Z). Ambos estarán igualmente iluminados por la lámpara (4).

Premio a la mejor tesis doctoral en el área de Ciencia e Ingeniería de Materiales

Certamen nacional 2006

El 19 de enero de 2007 se llevó a cabo, en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, la ceremonia de entrega del “Premio a la mejor tesis doctoral en el área de Ciencia e Ingeniería de Materiales 2006”, con la presencia del doctor René Drucker Colín, Coordinador de la Investigación Científica de la UNAM. El doctor Luis Enrique Sansores Cuevas, director del Instituto de Investigaciones en Materiales, anunció que el jurado del certamen declaró un empate para este premio y designó como ganadores a la doctora Xóchitl López Lozano —doctora en Ciencias Físicas por la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, con la tesis titulada: “Propiedades electrónicas y ópticas de la superficie InAs(110) y de los alambres atómicos de In sobre Si(111)”, quien obtuvo el grado el 21 de julio de 2005— y el doctor Jhon Jairo Olaya Flórez —doctor en Ingeniería por la Universidad Nacional Autónoma de México, con la tesis titulada: “Recubrimientos de nitruros metálicos depositados con la técnica de espurreo asistido con campos magnéticos variables”, quien se recibió el 15 de diciembre de 2005.

Durante la ceremonia, el doctor Sansores comentó que ésta es la undécima ocasión en que se realiza el certamen, el

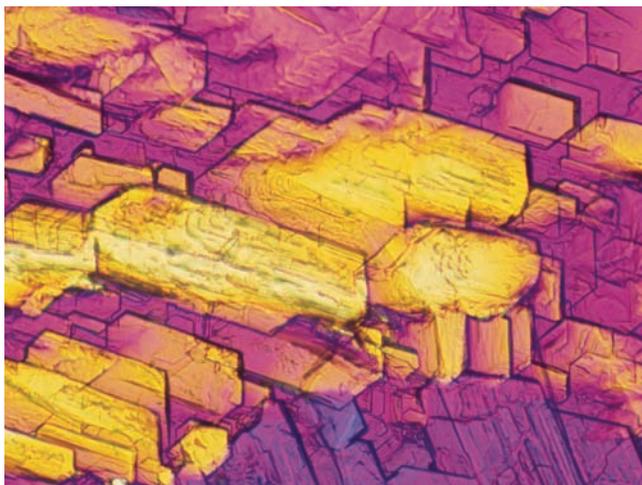
cual tiene carácter nacional y que los participantes pueden ser mexicanos o extranjeros; para los primeros, el doctorado pueden haberlo obtenido en cualquier universidad del mundo, mientras que para los segundos se requiere que lo hayan obtenido en una institución educativa mexicana; uno de los galardonados, el doctor Jhon Jairo Olaya Flórez, es de nacionalidad colombiana. Recordó que en este certamen también se estimula al director de la tesis premiada, siempre y cuando éste se encuentre adscrito a una institución educativa mexicana. Por tal motivo, en esta ocasión se entregaron premios a la doctora Ana Cecilia Noguez Garrido, del Instituto de Física de la UNAM, y a la doctora Lilia Meza Montes, del Instituto de Física “Luis Riviera Terrazas” de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, por la dirección de la tesis de la doctora Xóchitl López Lozano, y a la doctora Sandra Elizabeth Rodil Posada, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por la dirección de la tesis del doctor Jhon Jairo Olaya Flórez.

El jurado de este certamen estuvo integrado por los doctores: María del Pilar Carreón Castro, Instituto de Ciencias Nucleares-UNAM; Juan Genescá Llongueras, Facultad de Química-UNAM; Isaac Hernández Calderón, Departamento de Física-Cinvestav-Zacatenco-IPN; Rafael Herrera Nájera, Facultad de Química-UNAM; Yuri Rubo, Centro de Investigación en Energía-UNAM; Lena Ruiz Azuara, Facultad de Química-UNAM; Roberto Salcedo Pintos, Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM, y Elvira Santos Santos, Facultad de Química-UNAM.

A continuación se presentan los resúmenes de las tesis galardonadas.

Xóchitl López Lozano: Propiedades electrónicas y ópticas de la superficie InAs(110) y de los alambres atómicos de In sobre Si(111)

En este trabajo se estudian las propiedades electrónicas y ópticas de dos sistemas de gran interés científico y tecnológico en el área de materiales semiconductores, a saber, la superficie de InAs(110) y de los alambres atómicos de In sobre Si(111).



Las propiedades electrónicas de la superficie de InAs(110) se analizan con el método semiempírico de enlace fuerte con una base extendida tipo atómica. Se calcula la estructura de bandas y el espectro de reflectancia anisotrópica. El carácter electrónico de los estados de superficie y el espectro se describen y examinan en términos de la geometría atómica. Los resultados se comparan con otras aproximaciones teóricas y con medidas experimentales de espectroscopia de fotoemisión. El trabajo muestra que las posiciones atómicas provenientes de métodos de primeros principios en combinación con el método semiempírico de enlace fuerte reproducen datos experimentales de los estados de superficie y las características principales del espectro de reflectancia anisotrópica.

La geometría atómica y la estructura de bandas de los alambres atómicos de In sobre Si(111) se estudian empleando la teoría del funcional de la densidad en la aproximación de gradiente generalizado. Las estructuras de bandas de In/Si(4X1) y (4X2) indican que ambas superficies son metálicas. Los números de ocupación parcial de las bandas confirman el carácter metálico de ambas superficies e indican la formación de un gas altamente anisotrópico. Se discuten también las posibles consecuencias de este carácter metálico sobre la conductividad eléctrica, la anisotropía de la reflectancia óptica y la pérdida de energía electrónica, y se concluye que las transiciones de fase observadas en este sistema no pueden relacionarse con una transición de Peierls, así como que las imágenes experimentales de STM no permiten llegar a conclusiones directas respecto de la existencia de una onda de densidad de carga unidimensional en un sistema.

Jhon Jairo Olaya Flórez: Recubrimientos de nitruros metálicos depositados con la técnica de espurreo asistido con campos magnéticos variables

Durante el desarrollo histórico de la industria se ha observado que la durabilidad de un material sometido a diferentes tipos de esfuerzos depende principalmente de sus características superficiales. En el caso particular de los aceros, que el desgaste y la corrosión superficial dan origen a la rotura o falla de las herramientas y de los elementos estructurales. Una alternativa económica y competitiva para aumentar la durabilidad de los aceros es la aplicación de películas de nitruros de metales de transición, debido a sus bajos coeficientes de fricción, elevada dureza, buena adhesión y resistencia a la abrasión y la corrosión y, además, permiten dar tonalidades de colores brillantes y decorativos. A pesar del incremento comercial de los nitruros, existe aún un pobre entendimiento de la relación entre los parámetros de depósito de la película y la microestructura de las películas. Por otro lado, se investiga tanto a nivel básico como de desarrollo industrial gran diversidad de técnicas y equipos de PVD (deposición física en fase de vapor) asistidos por plasmas para mejorar la calidad de los recubrimientos y generar nuevas estequiometrías. Uno de los avances más importantes es la introducción del sistema

de espurreo con magnetron desbalanceado (UBM), con el cual se han logrado conocimientos importantes que han sido aplicados apropiadamente para obtener estructuras más densas en películas metálicas.

En esta investigación se estudia la influencia de la configuración del campo magnético, en un sistema UBM, sobre los parámetros del plasma y las propiedades de los recubrimientos TaN, TiN, NbN, ZrN y CrN. Las diferentes configuraciones del campo magnético se cuantifican a través del coeficiente de desbalance, K_G , que es proporcional a la posición del punto de campo cero del magnetron. Con la disminución del valor de K_G , el sistema es más desbalanceado y se logra aumentar el bombardeo iónico (aumentan la energía y el flujo de iones) que llegan al sustrato sin modificar otras condiciones del depósito. Al depositar los recubrimientos de nitruros sobre los aceros AISI M2 y 304, se observa una mejora en las propiedades mecánicas (dureza y módulo elástico) y en la resistencia al desgaste al incrementar el parámetro de energía, mientras que la resistencia a la corrosión se reduce. El efecto más importante de la configuración del campo magnético se observa en la microestructura de las películas, sobre todo en la orientación preferencial. Con la configuración menos desbalanceada, se observa la orientación preferencial [200] en todos los recubrimientos; sin embargo, en la configuración más desbalanceada la respuesta es distinta para cada material: las películas de ZrN y TiN conservan la orientación preferencial [200], la película de CrN presenta una orientación mixta [200] + [111] y en las películas de TaN y NbN la orientación preferencial cambia completamente a la dirección [111]. Otra consecuencia del aumento del bombardeo iónico es el aumento de los esfuerzos residuales de compresión. El mayor aumento se presenta en las películas de TaN, mientras que en las de CrN se obtiene la menor concentración de esfuerzos. Las durezas más altas se observan en las películas de TaN, NbN y ZrN, la mejor resistencia a la corrosión en las de ZrN y la mejor resistencia al desgaste en las de NbN.

