

MATERIALES avanzados

Instituto de Investigaciones en Materiales ■ UNAM

Año 1 ■ Núm. 2 ■ febrero 2004

ISSN 1665-7071



Superconductividad, ¿qué es y en dónde buscar? ■ Aromaticidad ■ Semiconductores y fotocatalisis ■ Los azopolímeros: polímeros que se mueven bajo influencia de luz ■ Los hidróxidos dobles laminares, materiales con memoria ■ Rocío pirolítico ■

Presentación

MATERIALES avanzados es una revista de divulgación científica en el área de materiales, donde se incluye tanto la creación de nuevas sustancias como el descubrimiento, en materiales convencionales, de novedosas aplicaciones.

Muchos trabajos alrededor de los materiales merecen nuestra atención y la simpatía de la Academia de Ciencias Sueca. El 10 de octubre del año 2000, la Academia concedió el Premio Nobel de Química a los investigadores A. Heeger, A. McDiarmid y H. Shirakawa, por su contribución al descubrimiento y desarrollo de plásticos conductores. Los plásticos son sustancias consideradas y utilizadas como aislantes. Revelarlos como conductores de la electricidad fue tan sorprendente como útil, ya que con ello se abrieron las puertas para el desarrollo de nuevos dispositivos. El 7 de octubre del año 2003, tres científicos, Alexei A. Abrikosov, Vitaly L. Ginzburg y Anthony J. Leggett, reciben el Premio Nobel de Física por sus trabajos pioneros en el dominio de la teoría de los superconductores y de los superfluidos. Los estudios de los tres laureados pertenecen al feudo de la física cuántica, pero emplean materiales que tienen aplicaciones en el dominio de la imagen magnética utilizada para la exploración médica. Para muestra basta un botón y estos dos ejemplos nos indican la importancia del tema.

En este segundo número de la revista aparecen aromaticidades, pinturas, materiales con memoria y polímeros que se mueven al ritmo de la luz. Así, **MATERIALES avanzados** es un puente entre los científicos y el público lector, entre el que esperamos contar con estudiantes y científicos de diversas ramas del conocimiento. Esta es una revista interdisciplinaria; por lo tanto, no nos queda más que reiterar nuestra invitación a la comunidad interesada, ingenieros, físicos, químicos, biólogos, y ¿por qué no? curiosos y diletantes a contribuir activamente en este foro.

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:

rmatiim@chanoc.iimatercu.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
Materiales, Ciudad Universitaria,
UNAM.
04510, México, D. F. México.
Tel. + 52 (55) 5622 4596
martina@chip.iimatercu.unam.mx



La consagración de la primavera. Carmen Cirici, 2000 (95 x 44 x 23 cm).



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
Diagrama Casa Editorial, S.C.
Edición: Pilar Tapia
Diseño: Jesús Arana

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 y Contenido en trámite. Impresa en Arte Paralelo Digital, Calle Arroz núm. 217, Col. Santa Isabel Industrial, Iztapalapa, 09820 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. De igual manera, agradecemos a Carmen Cirici las fotografías de sus obras.

Impreso en México

MATERIALES avanzados

Contenido

Presentación	1
Instrucciones para los autores	2
Noticias	4
Superconductividad, ¿qué es y en dónde buscar?	6
Roberto Escudero	6
Aromaticidad	9
Roberto Salcedo	9
Semiconductores y fotocatalisis	19
Andrew Mills y Miguel A. Valenzuela	19
Los azopolímeros: polímeros que se mueven bajo influencia de luz	23
Ernesto Rivera	23
Los hidróxidos dobles laminares, materiales con memoria	31
Enrique Lima	31
Rocío pirolítico	39
Armando Ortiz	39

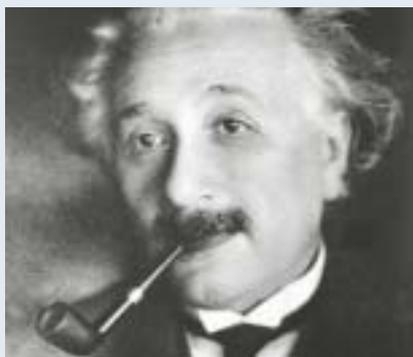


Nuestra portada:
Otro siglo. Carmen Cirici, 1999
(190 x 105 x 15 cm).

NOTICIAS

Einstein

Exposición de documentos de Einstein en la web. Para aquellos interesados en la vida de Albert Einstein, se acaba de abrir en el Museo Americano de Historia Natural una exhibición. En ella se pueden consultar documentos personales de todo tipo, como cartas a sus esposas y amantes. Y para los interesados únicamente en la ciencia, también se encuentran manuscritos que pueden dar idea de cómo Einstein concibió la teoría de la relatividad. La dirección es: www.amnh.org/exhibitions/einstein.



Polvos compuestos de hierro y polímeros

Actualmente se reconsideran las restricciones típicas de la topología en las laminaciones de acero. En efecto, hoy es posible cubrir uniformemente partículas de hierro con un polímero dieléctrico con una ranura de aire distribuida tridimensionalmente con una ruta de flujo isotrópica. La flexibilidad en la manufactura hace posible incorporar diferentes distribuciones de tamaño de partículas de hierro, aumentar la resistencia del producto o la densidad estructural. Este descubrimiento está revolucionando el mundo de los inductores de núcleo en polvo, los escudos magnéticos, los inversores de dispositivos eléctricos, los

rotadores y los interruptores de relés entre otros. *Revista de Químicos Especializados READE, Información técnica de punta sobre materiales avanzados y químicos especializados*. 15 de septiembre de 2003, Vol. 1, No. 5. www.reade.com

Mejores herramientas

Las herramientas, ciertos metales y algunas piezas de maquinaria se suelen recubrir con otros compuestos o metales, como el estaño, para mejorar su dureza, su adhesión o su resistencia térmica. Se ha descubierto que el carbonitruro de titanio TiCN, de color medianamente gris o bronce, con durezas que llegan a 90 Rc, tiene un coeficiente de fricción de 0.3. El recubrimiento con TiCN alcanza una estabilidad térmica de hasta 750 grados F. Así se logra mejorar el hierro forjado, las aleaciones de aluminio, las herramientas de acero, cobre, incoel y las aleaciones de titanio. *Revista de Químicos Especializados READE, Información técnica de punta sobre materiales avanzados y químicos especializados*. 15 de septiembre de 2003, Vol. 1, No. 5. www.reade.com

Silicio espaciado (*strained*)

El silicio espaciado se obtiene creciendo una capa delgada de silicio sobre una de SiGe. Los átomos de silicio que se depositan sobre la red de SiGe adoptan su simetría, es decir que, como el germanio es más grande que el silicio, se logra una red de silicio ligeramente más abierta que la del silicio puro. Esta diferencia es suficiente para alterar la forma en que se comparten los electrones entre los átomos y por lo tanto para cambiar la estructura de bandas. Los electrones adquieren mayor movilidad y más velocidad. Los transistores fabricados con silicio espaciado son por eso más rápidos. No hace falta insistir en la importancia de este resultado para compañías como IBM, Intel, Hitachi, etcétera. *Revista de Químicos Especializados READE, Información técnica de punta sobre materia-*

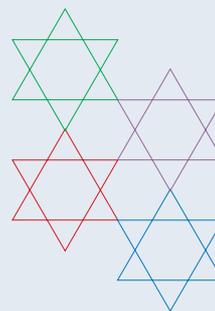
les avanzados y químicos especializados. 15 de septiembre de 2003, Vol. 1, No. 5. www.reade.com

Microbaterías

Investigadores estadounidenses patentaron el proceso de manufactura de baterías de una milésima de milímetro. La construcción de estas unidades es un paso necesario para las micromáquinas. Los microrrobots podrán algún día repartir medicinas dentro del cuerpo y para lograrlo necesitarán una batería como fuente de energía. La nueva microbatería trabaja como la de un automóvil, pero su tamaño es un millón de veces menor. Produce una corriente eléctrica de un millonésimo de miliampere que se espera sea suficiente para que las nanomáquinas funcionen. *J. of Power Sources*, **121** (2003) 310-315.

Estructura cristalina

Para aquellos interesados en materiales magnéticos frustrados, recomiendo leer sobre las redes de Kagome. Este nombre, que podríamos asociar al de algún famoso científico japonés, no es tal; sólo indica la forma en que las canastas de bambú se tejen y cómo el tejido va formando estrellas de David, lo que también ocurre en la estructura cristalina de algunos materiales magnéticos. *Physics Today*, febrero 2003, página 12.



Diamantes de hielo seco

Química de materiales: una nueva ruta para obtener diamantes consiste en la reducción química de dióxido de carbono

no sólido (hielo seco). Para esto se calienta a 440 °C, bajo una presión de 800 atm, en un contenedor con sodio metálico. Entre los productos de la reacción, los inventores de la técnica (Zhengsong Lou *et al.*) encontraron diamantes cristalinos e irregulares. El método reductivo de Lou es una alternativa relativamente barata con la que aparentemente se producen diamantes de gran tamaño y con un alto rendimiento (8.9%). *J. of the American Chemical Society*, **125** (2003) 9302-9303.



Nanomateriales y el ambiente

Uno de los cambios cruciales que preocuparán a los toxicólogos en la próxima década está relacionado con la presencia de nuevos nanomateriales en el ambiente. La Agencia de Protección al Ambiente en Estados Unidos (EPA) busca la forma de evaluar los efectos potenciales de la manufactura de nanomateriales tanto en la salud humana como en la naturaleza. El diminuto tamaño que los caracteriza es su principal ventaja, pero también puede llegar a ser su mayor peligro. *Aquatic Toxicology*, **59** (2002) 1-15.

Espadas afiladas

Tiene usted idea de cómo se endurecen las espadas de los guerreros Samurai y

cómo se fabrica el acero damasquino. Es muy simple, las espadas se templaban con la sangre de un esclavo al ser enterradas en su cuerpo; claro, eso se hacía en la antigüedad; actualmente, que yo sepa, ya no es así. La dureza y filo excepcional de estos aceros se debe a los diversos tamaños de estructuras cristalinas en las diferentes regiones de la espada. Los artesanos japoneses determinaban el momento en que la espada estaba lista cuando el reflejo del cielo en ella era ¡de un azul intenso!

<http://www.samurai-archives.com/>



El sistema periódico

por Pedro Bosch

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Según Saul Bellow, canadiense premio Nobel de literatura (1976), “en *El sistema periódico* no hay nada superfluo, todo en este libro es esencial, maravillosamente puro...” El mismo Primo Levi dice de su obra en el capítulo correspondiente al carbono que “no es una autobiografía... Es, o habría querido ser, una microhistoria, es la historia de un oficio, de sus derrotas, victorias y miserias”.

El oficio de Primo Levi (1919-1987) era el de químico y contemplando la tabla periódica revive, al final de su carrera los “tristes pedazos o los trofeos de (su) propio pasado profesional”. Son las características químicas y físicas de los elementos las que le inspiran, así utiliza los elementos como metáforas para crear una secuencia de cuentos autobiográficos. Estas historias son, como las describe el autor, en el capítulo sobre el níquel, “cuentos de química militante”.

Primo Levi le dedica el primer capítulo a los gases nobles y a sus propios antepasados, una comunidad de judíos que vivían en el Piamonte. Explica que tanto entre sus antiguos parientes como entre los gases no necesariamente los nobles son inertes o los inertes nobles. El capítulo sobre el hidrógeno cuenta cómo, de niño, experimentó con el explosivo gas. A medida que pasan las páginas, descubrimos una “vida de novela”. En efecto, después de conseguir su diploma de químico en la Universidad de Turín en 1941, tuvo muchas dificultades para encontrar trabajo. Cuando los alemanes ocuparon el norte de Italia, en la segunda guerra mundial, escapó para reunirse con un grupo de “partisanos”. Lo capturaron los fascistas y aca-

bó en el campo de concentración de Auschwitz. El capítulo del vanadio trata justamente de su encuentro, después de la guerra, con un oficial de Auschwitz. Son 21 los elementos químicos que le dan nombre a los capítulos: Argón, Hidrógeno, Zinc, Hierro... Cada elemento evoca en el autor una parte de su vida, una anécdota profesional o alguna historia de ficción. Cómo no vibrar con frases como:

“Destilar es bello, es un trabajo lento, filosófico y silencioso que te ocupa pero que te deja tiempo para pensar en otra cosa, es como andar en bicicleta.”

Queda claro y no hace falta insistir en ello: Primo Levi escribe espléndidamente. Amalgama, con sencillez y naturalidad, ciencia, historia y literatura. La inteligencia que se manifiesta en este libro es la de una razón curiosa que se aboca a entender las más sutiles dimensiones tanto de la materia como de la mente humana. A veces novelista, a veces analítico, Primo Levi es un escritor capaz de conciliar el conocimiento científico con una sensibilidad de poeta.

Al cerrar el libro, el lector ha vivido, literalmente, lo que fue ser químico, demócrata, italiano y judío en Italia, en tiempos de Mussolini. El libro es muy interesante no sólo por su contenido sino por su construcción, su ingenio y su dramatismo. Hay que leerlo.

Primo Levi, *El sistema periódico*, traducción de Carmen Martín Gaité, Alianza Editorial Mexicana y Consejo Nacional para la Cultura y las Artes, México, 1990. Título original: *Il sistema periodico*, Einaudi Tascabili, Turín, 1975.



Superconductividad, ¿qué es y en dónde buscar?

Roberto Escudero, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Al enfriar un cuerpo la experiencia nos señala que ocurren cosas interesantes; por ejemplo, el agua se congela a 0 °C (273.15 K en la escala científica de temperaturas), el nitrógeno se vuelve líquido a 77 K, mientras que el helio hierve a una temperatura de 4.2 K al nivel del mar (en la ciudad de México a 3.9 K). Si eso pasa con gases y líquidos, podemos suponer que algo similar ocurrirá en cuerpos sólidos. Así, cuando los pétalos de una rosa se someten a la temperatura del nitrógeno líquido, se enfrían a tal grado que se vuelven sumamente quebradizos, como si fueran de cristal, y al menor impacto se rompen. La razón de que suceda este proceso es que las amplitudes de vibración de los enlaces atómicos disminuyen, haciendo que los amarres moleculares se refuercen, lo que trae como consecuencia que exista un sólido más fuertemente unido y, en

ciertos casos, más frágil. Un ejemplo claro de estos cambios es el diamante que, siendo extraordinariamente duro, es también muy frágil. Estos procesos, que ocurren en sólidos, líquidos y gases, tienen en general que ver con el comportamiento electrónico. La tarea de la física es tratar de entender, a escala microscópica, las transformaciones de todo cuerpo con base en el comportamiento de su sistema electrónico, es decir cómo se mueven los electrones, cómo los comparten los átomos en un sólido, cómo se transfieren entre átomos y, también, cómo forman enjambres o gases de electrones casi libres (como sucede en metales) y cómo los electrones más ligados a los núcleos (electrones *f*) forman sistemas en donde los electrones se “visitan” de interacciones y sus masas se incrementan miles de veces (como en aleaciones metálicas con actínidos y lantánidos),



En reposo. Carmen Cirici, 1997 (85 x 50 x 45 cm).

así como la razón de que estos procesos puedan originar fenómenos extraordinarios, en los que las características cuánticas de la materia se ponen de manifiesto en todo su esplendor. Ejemplos de estos procesos cuánticos extraordinarios son, sin duda, la superconductividad, el magnetismo y, más recientemente, el fenómeno de condensación de Bose–Einstein. Así, cuando sometemos un material a temperaturas extremas, esperamos que el estudio del comportamiento electrónico nos proporcione ideas y conocimientos de las transformaciones que en él suceden. Aquí me referiré particularmente al tipo de fenómeno que ocurre en algunos materiales y cuya consecuencia es que, una vez sometidos a muy bajas temperaturas, se transforman al estado superconductor.

La superconductividad es un fenómeno que generalmente se presenta a muy bajas temperaturas debido a que los procesos de interacciones elementales que dan lugar al fenómeno son de muy pequeña energía. Si las energías de interacción fueran más grandes, la superconductividad se obtendría a temperaturas más altas

Desde un punto de vista microscópico, para que un superconductor se forme se requiere que los electrones se acoplen y formen parejas con espines opuestos, proceso diferente al que sucede en metales “normales”, esto es, los que a temperaturas bajas no son superconductores. La teoría estándar de la superconductividad o teoría de Bardeen, Cooper y Schrieffer (BCS) explica detalladamente esos procesos microscópicos; esta teoría se fue desarrollando durante cincuenta años, contados a partir del descubrimiento del fenómeno por el físico Heike Kamerlingh Onnes en 1911, quien no lo llamó superconductividad sino supraconductividad, creyendo que consistía exclusivamente en la formación de un conductor perfecto, es decir un material en el que sólo se ha anulado la resistencia eléctrica.

Como veremos más adelante, esto no es lo que ocurre en un superconductor. Onnes observó cómo la resistencia eléctrica del mercurio desaparecía al ser



Fin de siglo. Carmen Cirici, 2000 (104 x 128 x 10 cm) Detalle.

enfriado a temperaturas del helio líquido. Motivado por este extraordinario descubrimiento, prosiguió con el estudio de muchos otros elementos de la tabla periódica y, para su sorpresa, encontró otros metales que se volvían superconductores al enfriarse. Actualmente sabemos que la superconductividad es un fenómeno más común de lo que Kamerlingh Onnes pensó. Es interesante comentar que los buenos conductores, como la plata, el oro y el cobre, son superconductores, pero sólo a temperaturas extraordinariamente bajas, ¡del orden de 400 a 600 microKelvin! En cambio, a diferencia de los buenos conductores, el plomo, el estaño, el indio y otros metales se vuelven superconductores a temperaturas menos bajas. También para su sorpresa, Onnes descubrió que al inyectarle al metal una corriente eléctrica, el campo magnético creado por esa corriente eléctrica destruía el estado superconductor.

No fue sino hasta 1933 cuando dos científicos alemanes, Meissner y Ochsenfeld, descubrieron la otra propiedad del estado superconductor: un material que transita al estado superconductor

no tiene resistencia eléctrica y es un diamagneto perfecto. ¿Qué quiere decir esto? Simplemente que si colocamos un imán cerca de un superconductor las líneas de flujo del campo magnético no podrán penetrar en su interior. Esta propiedad se llamó efecto Meissner. En los primeros años de la década de los cincuenta, con la teoría de Ginzburg y Landau, se pudo explicar de una manera simple el comportamiento de un superconductor en presencia de campos magnéticos. Vitaly Ginzburg acaba de ser galardonado con una parte del premio Nobel de física de 2003 por este desarrollo. Posteriormente, Alexis Abrikosov —galardonado también con parte del premio Nobel de física de 2003— demostró que en algunos superconductores, conocidos como del tipo II, el efecto Meissner deja de existir cuando el campo aplicado sobrepasa cierto valor y el flujo magnético penetra en el superconductor formando una red “cristalina” de vórtices de forma triangular.

En 1957 John Bardeen, León Cooper y Robert Schrieffer propusieron el mecanismo microscópico que produce la superconductividad: el apareamiento de electrones con espín opuesto. Esta larga búsqueda para conformar una teoría que explique el estado superconductor se debió a que en esa época en la física del estado sólido todavía no se manejaban las teorías de muchos cuerpos con el detalle actual ni los fenómenos que tienen que ver con sistemas fuertemente correlacionados. Imaginemos que para resolver el problema tuviéramos que resolver 10^{19} ecuaciones diferenciales. Sabemos que es imposible. Lo que Bardeen, Cooper y Schrieffer hicieron fue tomar métodos de física nuclear y adaptarlos al estado sólido. Lo anterior resultó tan benéfico y dio tan buenos frutos que muchos conceptos nuevos de la física matemática fueron subsecuentemente desarrollados en la física de sólidos y posteriormente exportados a otras ramas de la física —recientemente se comienzan a usar en biología y también en el mundo de las finanzas y de la macroeconomía—; pero siguiendo con la superconductividad diremos que dos

hechos son dignos de mencionar: cuando un material transita al estado superconductor la entropía del sistema se torna menor a la del estado normal, indicando que el estado superconductor es un estado más ordenado y por consiguiente más estable que el normal. También es interesante mencionar que a diferencia de otras transiciones de fase, ésta no ocurre en el espacio real sino en el espacio fase. ¿Cuál es el significado de esto? Si uno pudiera mirar con un microscopio de suficiente resolución lo que le ocurre a un material en el estado superconductor, no observaría diferencia alguna respecto a un material normal, tampoco cambios en la estructura cristalina ni en la estructura electrónica. Los electrones siguen siendo electrones y la red cristalina sigue siendo la misma. Sucede que los pares de electrones se forman a distancias inmensamente grandes comparativamente con la dimensión de los electrones, de tal forma que en una pareja de electrones éstos se encuentran muy alejados uno de otro, y entre una pareja y otra hay un número enorme de electrones, miles o millones de electrones y miles o millones de parejas, que distinguen cuál es su pareja. A propósito del nombre de los pares, se les llama pares de Cooper, porque fue León Cooper (La C de la teoría BCS) quien demostró que era posible que los electrones se aparearan, a pesar del mismo signo de su carga eléctrica, al crearse una inestabilidad en la superficie de Fermi.

En la búsqueda de nuevos materiales superconductores, en las décadas de los cincuenta y sesenta, se encontraron otros materiales con características distintas a las de los elementos descubiertos por Onnes. Éstos fueron bautizados como “superconductores del tipo II”, porque para destruir el estado superconductor se requerían grandes corrientes eléctricas o campos magnéticos muy intensos. Por supuesto, una consecuencia de estos nuevos materiales fueron las aplicaciones, pues al soportar grandes corrientes sin que se destruya el estado superconductor se vuelven excelentes generadores para producir campos magnéticos sumamente intensos, de hecho,

ésta es actualmente una de las mejores utilidades de la superconductividad en el ámbito de la tecnología. Con ellos se pueden construir bobinas que generan campos magnéticos muy intensos; por ejemplo, los sistemas de tomografía digital computarizada empleados en hospitales cuentan con bobinas superconductoras para generar los campos magnéticos que producen las imágenes extraordinarias del cerebro u otros órganos. Sin estos campos magnéticos serían imposibles los avances médicos en esta área de la medicina (también el premio Nobel en medicina 2003 ha sido otorgado a dos médicos por su implementación de las técnicas de resonancia magnética nuclear). Otras aplicaciones de la superconductividad se encuentran en instrumentos más sofisticados de laboratorio y se usan para la detección de campos magnéticos muy pequeños, tan pequeños como detectar un solo cuanto de flujo magnético.

La historia no termina aquí: en 1986 ocurre el descubrimiento fantástico de las cerámicas superconductoras a base de cobre y oxígeno. Bednorz y Müller descubren que materiales del tipo La-Ba-Cu-O presentan superconductividad a temperaturas jamás alcanzadas: 35 K, que incluso rebasan los límites de las predicciones teóricas —que dicen que el límite máximo de superconductividad debe estar a alrededor de los 30 K. Todavía más extraordinario fue el hecho de que a los pocos meses de este descubrimiento se encontrara un nuevo compuesto, también cerámico de cobre y oxígeno, con temperaturas de 40 K, luego otro de 90 K y un año después uno de 125 K. Las expectativas para aplicaciones fueron inmensas: basta imaginar trenes levitados, cables superconductores, almacenamiento de energía, automóviles que no contaminan, etc. Las expectativas fueron demasiadas y a la fecha esos materiales tienen muy poca utilidad; quizás en el futuro se logre encontrarles aplicaciones para la vida diaria.

Sin embargo, algo que realmente ha generado un gran interés por estos materiales es que una nueva física ha surgido para tratar de explicar la supercon-

ductividad a tan altas temperaturas. El mecanismo microscópico que da lugar al apareamiento electrónico, aspecto indispensable para la formación del estado superconductor, no se ha descubierto en estos materiales. Mientras tanto, se intentan nuevos mecanismos y experimentos para probar si las teorías funcionan o no. Una impresión general que se ha obtenido de todos estos nuevos descubrimientos es que ahora se piensa que no hay límite de temperatura para que exista superconductividad. Casi no se puede dudar ahora de que, con el tiempo, es probable que se descubran materiales que sean superconductores a temperatura ambiente o incluso a más altas temperaturas. También cabe indicar que los descubrimientos de materiales cerámicos y otros materiales orgánicos, sistemas con fulerenos, tubulenos de carbono, etc., han servido para que recordemos la inagotable inventiva de la naturaleza para crear nuevos fenómenos. Ahora también se sabe que un mecanismo único, como el propuesto en la teoría BCS, no lo es todo. Asimismo, debemos pensar y meditar que muchas aleaciones, compuestos orgánicos e inorgánicos, están ahí esperando ser descubiertos, como recientemente sucedió con el nuevo superconductor, MgB_2 (enero de 2001). A nadie se le ocurrió nunca medirlo hasta que en enero de 2001, en Japón, Akimitsu y sus colaboradores [*Nature*, **63** (2003) 410] lo midieron y, para su gran sorpresa, encontraron superconductividad a 39 K. Más alta que cualquier otro sistema metálico jamás medido. Este compuesto se había fabricado en forma comercial durante años y nunca a nadie se le ocurrió medirlo. No cabe duda de que en ciencia también el factor suerte es importante. Yo recuerdo que hace unos años un colega mío tenía ganas de meter un gato en un baño de nitrógeno líquido, él tenía la sospecha de que el cerebro de los gatos debía ser superconductor; ahora me arrepiento de no haberlo dejado hacer el experimento, tal vez hubiera descubierto que también el ADN se vuelve superconductor [Kasumov, *et al*, *Science*, **291** (2001) 280].

Aromaticidad

Roberto Salcedo, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

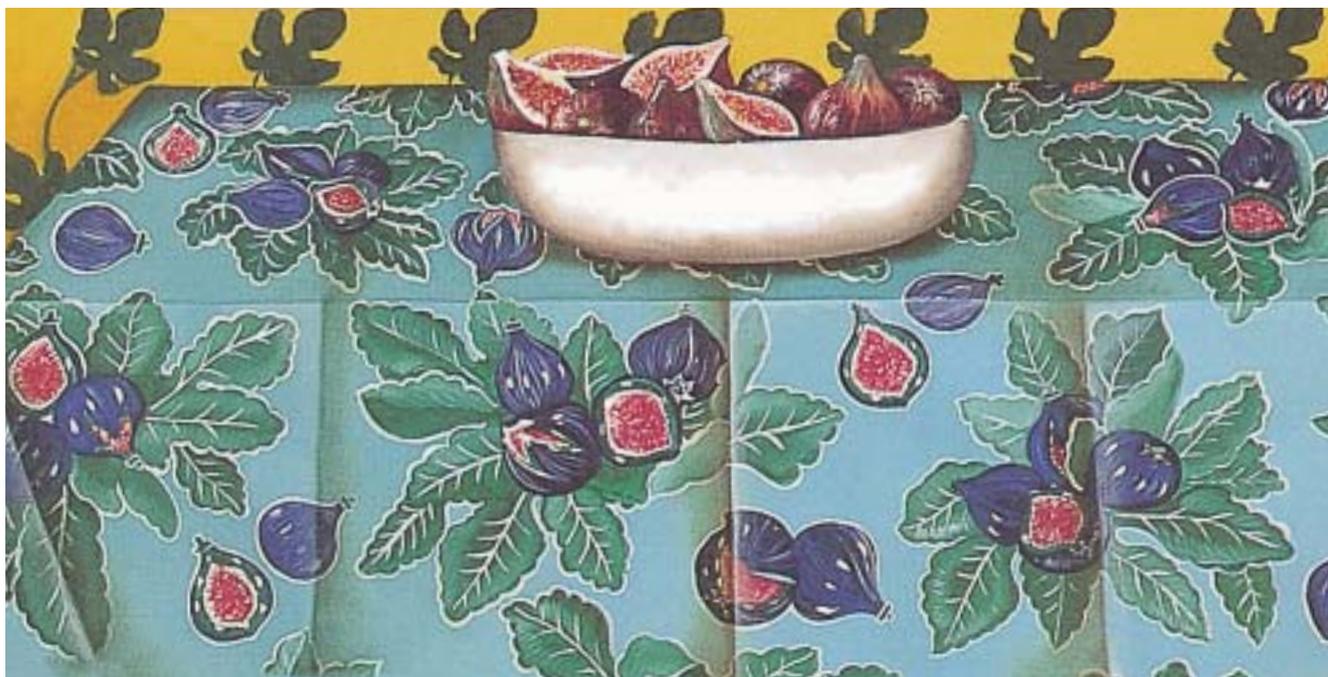
Introducción

La química orgánica se estudia generalmente en un contexto más o menos establecido dentro de diversos planes de estudio a nivel superior (pensando en planes de estudio muy ambiciosos). Este contexto se divide en cinco grandes grupos. En primer lugar los compuestos alifáticos, incluyendo alcanos, alquenos, alquinos, estereoquímica e isomería. En segundo, los compuestos aromáticos, que incluyen compuestos heterocíclicos. En tercero, los grupos funcionales y su efecto al sustituirse en diversas moléculas orgánicas. En cuarto lugar las biomoléculas y sus aplicaciones en bioquímica y farmacia y, por último, los compuestos organometálicos y su importancia en catálisis y materiales.

Se puede observar que la aromaticidad es uno de los cinco

tópicos relevantes. De hecho estudiar química orgánica sin conocer el tema de aromaticidad no tiene objeto, ya que sin él muchas cuestiones que tienen que ver con reactividad, generación de color, conductividad, electroquímica, etcétera, no tendrían explicación. Curiosamente muchos egresados no conocen o no entienden este concepto y, lo que es peor, a pesar de que el estudio de la medición cuantitativa de la aromaticidad empezó hace más de cuarenta años, poca gente sabe que la aromaticidad se puede expresar como un número.

La aromaticidad es un fenómeno que se presenta en anillos orgánicos y que ha dado lugar a muchos estudios y teorías; su estudio comienza con el descubrimiento y descripción del benceno. Brevemente se puede citar a varios científicos del siglo XIX y principios del XX que colaboraron para dilucidar la



Mantel con higos. Eugenia Marcos, 2003. Óleo sobre tela (80 x 100 cm). Detalle.

estructura de esta molécula y otras relacionadas con ella. Faraday descubrió el benceno en 1825 como un componente de la mezcla generada al comprimir el gas producido por la pirólisis del aceite de ballena y determinó correctamente su composición. Por otro lado, Mitscherlich lo sintetizó por primera vez en 1833 mediante la descarboxilación de ácido benzóico; también corroboró la fórmula mínima de Faraday y sintetizó algunos derivados.¹

El compuesto era conocido entonces, se podía sintetizar, se podía adquirir comercialmente e inclusive se le encontraron diversas aplicaciones (principalmente como disolvente o precursor de otras sustancias). Sin embargo, el problema de la estructura constituyó un gran reto para los químicos de la época (que no contaban con espectroscopia; es

La aromaticidad es un fenómeno relacionado con reactividad, generación de color y conductividad.

más, algunos ni siquiera creían en los átomos y las moléculas) y dio origen a diversas proposiciones en las que aún no se discutía el concepto de aromaticidad (ni siquiera existía la idea).

anillo hexagonal con un enlace *para* interno (figura 1a), Claus propuso la estructura radial (figura 1b), que fue apoyada con modificaciones por Lothar Meyer y Armstrong (figura 1c), y por

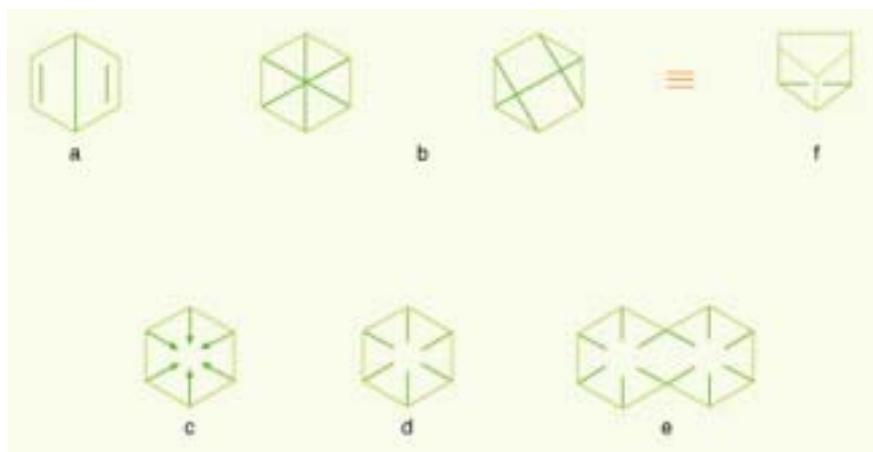
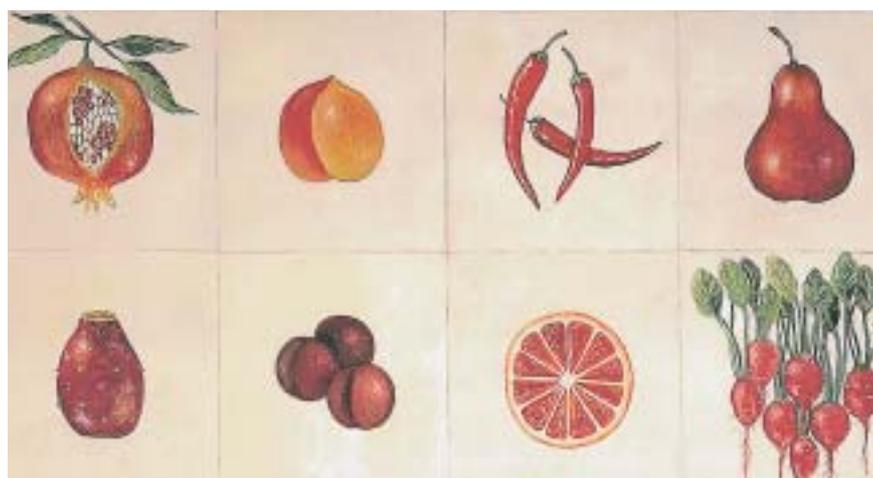


Figura 1. a) Estructura de Dewar y Wislicenus, b) Estructuras de Claus, c) Estructura de Meyer y Armstrong, d) Estructura de Baeyer y Bamberger, e) Estructura de Baeyer y Bamberger para el naftaleno, f) Estructura de Ladenburg.



Rojas. Eugenia Marcos, 2002. Óleo sobre tela (80 x 80 cm). Detalle.

Varias de las estructuras propuestas² se pueden ver en la figura 1. Dewar y Wislicenus propusieron la idea de un

Baeyer y Bamberger, que incluso propusieron una estructura equivalente para el naftaleno (figuras 1d y 1e), Ladenburg sugirió una estructura prismática (figura 1f) que fue objeto de diversas controversias ya que van't Hoff sugirió que si esto fuera cierto deberían existir enantiómeros.

Entre todas estas propuestas surgió la de Kekulé,² quien sugirió que la molécula de benceno era un hexágono con tres enlaces dobles alternados. Esta proposición no fue muy bien acogida por sus contemporáneos. El motivo principal de protesta era que Kekulé en realidad proponía dos estructuras (isómeros de resonancia) que se podían interconvertir una en la otra por "movimiento mecánico". Esta idea básica, que actualmente calificamos como una genialidad de Kekulé, fue considerada como poco seria en su época

El problema principal no era, en aquella época, la aromaticidad en sí, ya que ni siquiera estaba definida, sino la estructura del benceno. A esto se le acostumbraba llamar "el problema del enlace en los compuestos aromáticos". (El nombre de compuesto aromático surge del fuerte y característico olor que tienen estos compuestos.)

La idea de Kekulé consideraba la existencia de híbridos de resonancia, pero no la resonancia como tal, ya que ni siquiera se conocía la naturaleza del enlace químico.

El electrón fue descubierto por Thomson en 1897. En 1916 Kossel y Lewis sugirieron que los electrones se acomodaban en capas en los átomos, con capacidad de dos electrones cada capa. Posteriormente el mismo Lewis sugirió que un enlace surge simplemente cuando dos átomos comparten dos electrones. Esta idea fue tomada por Ingold por un lado y por Armit y Robinson³ por el otro para explicar la estructura del benceno, pero desafortunadamente lo hicieron sobre el modelo de Dewar y el problema siguió sin una respuesta satisfactoria.

Este problema no sólo tardó mucho tiempo en resolverse sino que se oscureció más con las ideas de Linus Pauling,⁴ quien propuso un método para explicar la naturaleza electrónica del benceno basado en la teoría de unión valencia

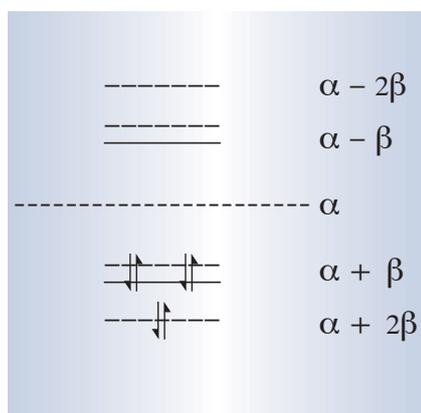


Figura 2. Niveles de energía frontera para el benceno según la teoría de Hückel.

micos según el modelo de Mulliken. Los niveles de energía se calculan por medio de parámetros α y β que se definen con base en las integrales de reso-

Entonces se tiene el sistema degenerado en el que hay dos estados con la misma energía y en cada uno se puede tener un sentido del movimiento del electrón. Esta es la primera vez que se menciona la resonancia como tal y que lleva al concepto de aromaticidad. Además, lo importante es que el único modelo consistente con esta teoría es el de Kekulé, incluyendo sus isómeros de resonancia que ahora ya tienen sentido físico porque surgen de manera natural del movimiento de los electrones.

Según Hückel toda molécula cíclica capaz de albergar un número tal de electrones que se puedan acomodar en un sistema "mágico" como el descrito, debe ser aromática. Estos sistemas son todos aquellos que cumplen con la regla $4n + 2$ para electrones π .

Durante más de veinte años la teoría

Kekulé propuso dos estructuras que se podían interconvertir una en la otra por "movimiento mecánico", idea que hoy consideramos una genialidad.

(VB). Su idea consiste en establecer todas las posibles formas canónicas que puede adoptar la molécula en cuestión (incluyendo las estructuras de Dewar, Meyer, Claus, etc.), proponer las correspondientes funciones canónicas y establecer una combinación lineal con éstas cuando son linealmente independientes. Esto lleva a un determinante secular que se resuelve por el método perturbacional de Heitler-London, dando como resultado la energía acoplada del sistema como eigenvalor de la correspondiente eigenfunción. El problema es que se deben considerar todas las formas canónicas, ya que todas contribuyen al eigenvalor final, y cuando una molécula se vuelve más complicada que el benceno, comienzan los problemas.

Por la misma época Erich Hückel propuso su modelo,⁵ en el cual se resuelve la ecuación de Schrödinger para orbitales moleculares, definidos como combinaciones lineales de orbitales ató-

nancia y de Coulomb y que representan la energía de un electrón en un sistema sin perturbación y la energía de estabilización respectivamente (figura 2).

El resultado genera un nivel discreto de baja energía y un sistema doble degenerado. Respecto a este último, Hückel puntualizó que su alta simetría provenía del hecho de que los electrones deben estar *deslocalizados*. Como el momento angular resulta ser cero (a diferencia del átomo de Bohr, en el cual el momento angular es $h/2\pi$) el sentido en el que se mueve el electrón no tiene importancia.

de Pauling fue aceptada y la de Hückel fue sistemáticamente olvidada o arrinconada incluso en Alemania. Sin embargo en 1947, Tetsuo Nozoe aisló y caracterizó una familia de productos naturales, los troponoides⁶ (figura 3). En particular, el que más llamó su atención fue el hinokitiol, que fue reportado en la literatura especializada en 1950. Nozoe pudo comprobar por medios experimentales que sus moléculas eran aromáticas; sin embargo, al aplicarles el método de Pauling no pudo llegar a ningún resultado lógico.

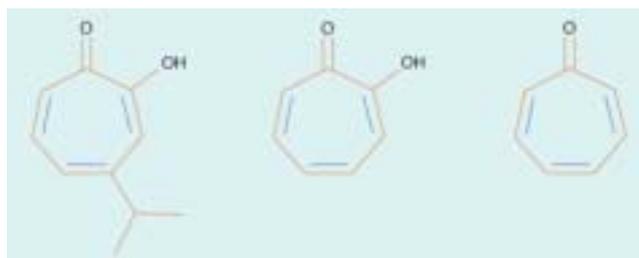


Figura 3. Hinokitiol (izquierda), tropolona (centro) y tropona (derecha).

En 1951 Doering⁷ informó sobre la síntesis de la tropona (figura 3), pariente cercano del hinokitiol, y mencionó por primera vez como referencia el trabajo de Hückel para explicar el compor-

máticos arranca de este punto. A partir de entonces se reconocen las llamadas corrientes en el anillo y los fenómenos magnéticos asociados, se proponen modelos para su entendimiento y estudio, y

Los trabajos de Hückel resurgieron gracias a las referencias tanto de Doering como de Nozoe y su modelo fue reconocido.

tamiento aromático de esta cetona. Nozoe leyó este trabajo y se abrió un nuevo panorama de estudio para él: recuperó los trabajos de Hückel y los aplicó a su sistema con excelentes resultados. Entonces, en sus subsecuentes publicaciones, comenzó a mencionar el trabajo de Hückel y a partir de las referencias tanto de Doering como de Nozoe, por fin el modelo de Hückel fue reconocido.

La investigación en compuestos aro-

surgen las primeras ideas para medir la aromaticidad. En particular la alta estabilidad energética, la gran simetría y las propiedades magnéticas son las que han promovido los desarrollos más importantes.⁸

Estabilidad energética en compuestos aromáticos

Desde la teoría de Hückel acerca de la estabilización “complementaria” que

presentan los compuestos aromáticos, el criterio energético ha ocupado un lugar importante en el estudio y cuantificación de la aromaticidad. Según la teoría de orbitales moleculares (*Molecular Orbitals* MO), la energía de deslocalización (*Deslocalization Energy* DE) es igual a la diferencia entre la energía de un sistema con enlaces π localizados E_{loc} y la energía del sistema real en el que los electrones están deslocalizados E_{des} .

$$DE = E_{loc} - E_{des}$$

En el mismo desarrollo de Hückel mostrado antes se hace una estimación de este valor en unidades α y β (integrales de Coulomb y de resonancia respectivamente). Esta misma diferencia se ha calculado por otros medios (en su mayoría empíricos)^{4a} y el valor más aceptado hasta la fecha para el benceno es de 37 kcal/mol, aunque también se ha sugerido el de 64.4 kcal/mol⁹ considerando la corrección de energía vertical de resonancia.

Michael Dewar¹⁰ desarrolló un nuevo esquema para calcular las estructuras de moléculas orgánicas en todas las categorías de enlace y considerando tanto la estructura σ como la estructura π . Sus resultados permiten distinguir entre compuestos aromáticos, no-aromáticos y antiaromáticos con base en dicha energía de resonancia.

Hess y Schaad¹¹ presentaron uno de los modelos más populares para desarrollar un criterio de aromaticidad basado en valores de energía. Ellos usan un modelo de Hückel y consideran que la energía de los enlaces dentro de un polieno acíclico es aditiva. Entonces calculan de manera individual las energías de todos los enlaces en la molécula que se está analizando y luego las suman. De este modo pueden obtener la energía de modelos rígidos para posteriormente estimar la energía de resonancia al incluir el movimiento electrónico. La ecuación que desarrollan es simple:

$$HSER = E_{HMO} - E_{loc}$$

donde HSER es la energía de resonancia



Cacto. Eugenia Marcos, 2003. Óleo sobre tela (75 x 75 cm).

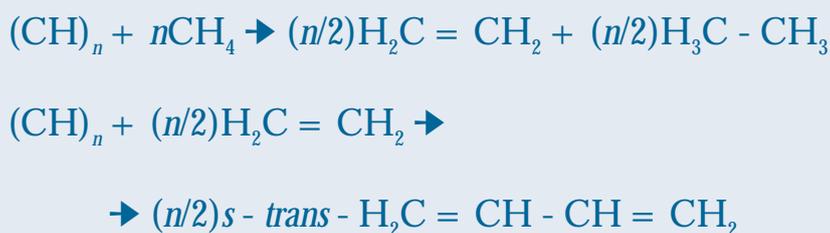


Figura 4. Reacción isodésmica (arriba) y reacción homodesmótica (abajo).

de Hess-Schaad, E_{HMO} es la energía obtenida por el modelo de Hückel y E_{loc} es la energía obtenida de la suma de los valores de energía de los enlaces. La aplicación del modelo es simple, sin embargo la parametrización es complicada

más se debe tener igual número de híbridos en ambos lados e igual cantidad de hidrógenos unidos a cada átomo de carbono (figura 4). Esto tiene por objeto limitar los cambios energéticos únicamente a aquellos que tengan que

Una reacción homodesmótica necesariamente es isodésmica, pero no al revés.

porque para cada tipo de carbono se requiere una definición particular.

Además de estos modelos conocidos y populares se deben citar dos modelos topológicos que fueron desarrollados por Trinajstić¹² y por Aihara¹³ usando teorías de gráficas.

Después de estos trabajos surge otro en el que se propone una medida termodinámica para encontrar un valor energético que se pueda relacionar con la aromaticidad. Este trabajo se debe a George¹⁴ y sus colaboradores. En él se propone un tipo interesante de ecuaciones ideales conocidas como reacciones isodésmicas y homodesmóticas.

Una reacción isodésmica es aquella en la que se tienen el mismo número de enlaces y tipo (sencillos, dobles, etc.) en ambos lados de la reacción y el mismo número y clase de átomos. En una reacción homodesmótica se deben cumplir más condiciones, nuevamente se deben tener el mismo número de átomos, igual número de enlaces carbono-carbono y carbono-heteroátomo, pero ade-

isodésmica, ya que la reacción isodésmica debe cumplir algunas de las condiciones de la homodesmótica, pero no al revés, es decir una reacción isodésmica no necesariamente es homodesmótica porque las reacciones homodesmóticas son mucho más demandantes que las isodésmicas y mucho más difíciles de proponer y diseñar.

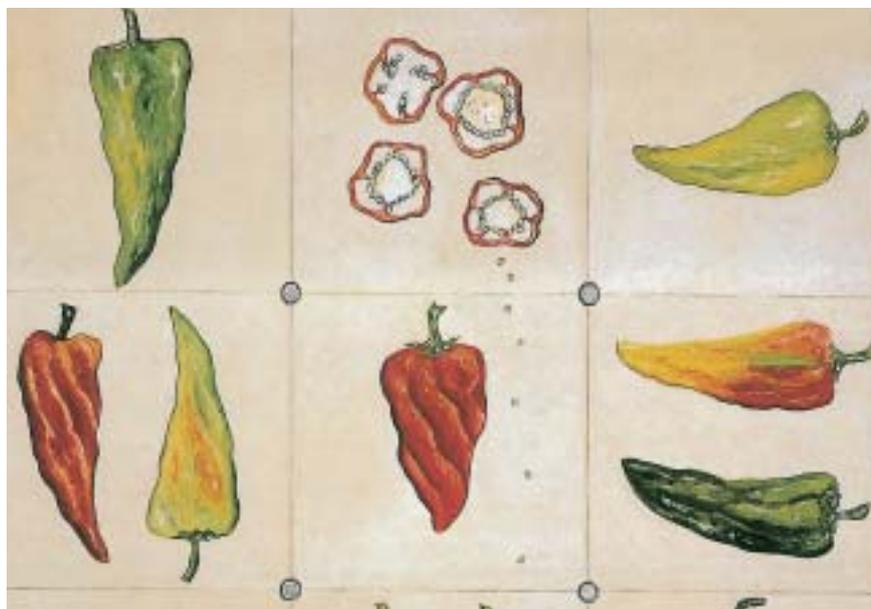
Estas reacciones no se llevan a cabo en un matraz, se requiere proponerlas y resolverlas teóricamente, en este caso no se necesita alta precisión en los cálculos, ya que los valores se van a restar termoquímicamente; sin embargo, es deseable que la optimización de geometría sea de primera para obtener datos apegados a la realidad.¹⁵

Aromaticidad y anisotropía diamagnética

En un sistema aromático, al existir una corriente eléctrica confinada dentro de un anillo, se generan campos magnéticos. Si aparece ahora un campo magnético aplicado sobre el sistema, como se hace de manera cotidiana en un experimento de resonancia magnética nuclear, se genera un campo inducido que se opone al campo aplicado. Como efecto colateral se observa un decremento en el campo aparente dentro del anillo y un

ver con la movilidad electrónica (figura 4).

Como se puede observar, una reacción homodesmótica necesariamente es



Chiles de agua. Eugenia Marcos, 2002. Óleo sobre tela (55 x 55 cm). Detalle.

aumento en el campo aparente afuera del anillo (figura 5). Entonces los protones afuera del anillo resuenan a campo menor que los que no están influidos por el campo inducido, mientras que un protón dentro del anillo resuena a campo mayor que los que no están influidos, todo esto considerando el cero de desplazamiento químico como el valor de la sustancia patrón, es decir tetrametilsilano.

Los compuestos aromáticos presentan anisotropía diamagnética, es decir, la magnitud de la susceptibilidad magnética (magnetización es igual a susceptibilidad magnética multiplicada por campo magnético) no es igual a lo largo de sus ejes magnéticos perpendiculares. Por esta razón una medida de la susceptibilidad magnética puede dar información sobre la aromaticidad de un compuesto. Esa es la base de la propuesta de Dauben¹⁶ sobre la exaltación de la susceptibilidad diamagnética.

Dauben es prácticamente el primero en proponer una medida de la aromati-

Una medida de la susceptibilidad magnética puede dar información sobre la aromaticidad de un compuesto.

cidad relativa por un método indirecto que se basa en un nuevo parámetro conocido como exaltación de la susceptibilidad diamagnética (Λ):

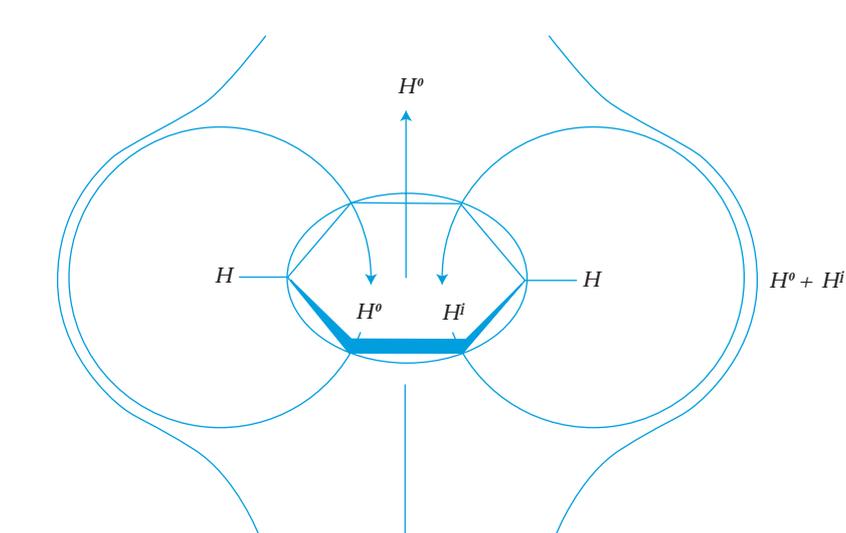


Figura 5. Líneas de fuerza resultantes de la interacción de un campo magnético aplicado H^0 y el campo inducido opuesto H^i .

$$\Lambda = \chi_m - \chi_m'$$

Su valor se obtiene al restar la susceptibilidad de una molécula medida experimentalmente de aquel valor que

cero o cercano a cero implica diatropicidad. Los valores experimentales se obtienen por las ecuaciones de diamagnetismo de London.

Esta técnica fue perfeccionada por Schleyer,¹⁷ quien no cambia la ecuación de Dauben, pero establece que χ_m representa la susceptibilidad magnética calculada por un método teórico sobre la especie que se presume aromática, mientras que χ_m' es la susceptibilidad magnética de una especie atrópica con un esqueleto similar. Para este caso, la interpretación es que un valor negativo de exaltación magnética corresponde a una especie aromática, uno cercano a cero a una especie diatrópica o atrópica y uno positivo a una especie antiaromática.



Mandarinas. Eugenia Marcos, 2003. Óleo sobre tela; políptico de 7 piezas de 20 x 25 cm c/u. Detalle.



Lluvia de cítricos. Eugenia Marcos, 2003. Óleo sobre tela (65 x 65 cm).

Para el caso anterior se requiere el uso de un buen método de cálculo, ya que pequeñas variaciones en la geometría o simetría de las moléculas estudiadas pueden provocar grandes desviaciones sobre el resultado de propiedades magnéticas. En general, los métodos que se usan para este tipo de cálculos son *ab-initio* o DFT con bases muy grandes.

sea analizar (previamente se debe optimizar la geometría de la especie química) y después se realiza un cálculo de propiedades magnéticas. Como ya se mencionó antes, el desplazamiento químico en un espectro de NMR correspondiente a los átomos de hidrógeno sustituidos en el anillo se encuentra anormalmente desplazado a campos muy altos respecto del patrón de tetra-

de dicho desplazamiento, y además los componentes sobre los ejes magnéticos para todos los átomos. El resultado sobre el átomo fantasma con el signo cambiado es el NICS correspondiente, que se puede definir como un índice de aromaticidad (Schleyer y sus coautores lo llaman también protección magnética absoluta). Un valor negativo de éste implica aromaticidad y uno positivo antiaromaticidad. El resultado para el benceno es -9.7 (aunque este resultado depende en gran medida de la base que se utiliza), el valor que se cita es obtenido con B3LYP/6-31G, si se incrementa la base a B3LYP/6-31G** el valor cambia a -11.2 (donde B3LYP corresponde al método DFT utilizado y tanto 6-31G como 6-31G** corresponden a las bases de cálculo). Éste es hasta el momento el método más popular, pero presenta muchas limitaciones, sobre todo en compuestos policíclicos.

Aromaticidad y geometría

Una característica de los compuestos aromáticos que siempre ha llamado la atención es su tendencia a presentar alta simetría, principalmente en dos aspectos; en primer lugar la planaridad: todos los compuestos aromáticos tienden a ser planos (existe aromaticidad fuera del plano, como en el caso de los fulerenos o de los compuestos homoaromáticos, pero en general se sugiere que un compuesto aromático estable debe ser plano). En segundo lugar, la igualdad de longitudes de enlace y ángulos internos: para un compuesto aromático se espera

Los compuestos aromáticos tienden a la simetría: se sugiere que un compuesto aromático estable debe ser plano y presentar igualdad de longitudes de enlace y de ángulos internos.

Otro método, aún más preciso, fue propuesto por el mismo Schleyer. Conocido como el método de NICS (*Nuclear Independent Chemical Shift*),¹⁸ en éste se coloca un átomo "fantasma" (o átomo mudo) en el centro del anillo que se de-

metil-silano, debido a la desprotección generada por la presencia del campo magnético inducido.

De este modo se obtiene un desplazamiento químico en el centro del anillo y los datos isotrópico y anisotrópico

que los enlaces tengan longitudes similares (con variaciones hasta la tercera cifra decimal en mediciones en angstroms). Debido a lo anterior se han sugerido algunos métodos que cuantifican la aromaticidad con base en desviacio-

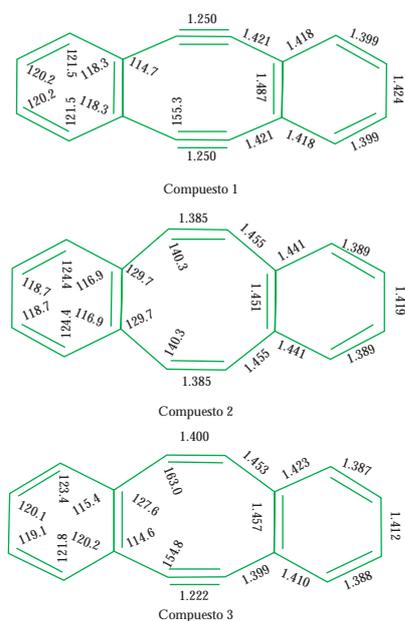


Figura 6. Estructuras optimizadas de dianiones de sym-dibenzo-1,5-cyclooctadiene-3,7 diyne (arriba), dibenzo-cyclooctatetraeno (centro) y sym-dibenzo-1,3,5-cyclooctatrien-7-yne (abajo).

nes de la simetría y entre todos éstos el más útil y popular es el HOMA de Krygowski.¹⁹

El método HOMA (*Harmonic Oscillator Model Aromaticity*) se basa en el hecho de que se pueden causar cambios profundos en la energía de un anillo aromático al cambiar la longitud de los enlaces C-C. Estos cambios se pueden describir por medio del modelo del oscilador armónico que predice que el cambio en la energía será proporcional al cuadrado del cambio de longitud de dicho enlace.

En este punto Krygowski maneja de manera muy delicada el tipo de enlace al que se refiere haciendo una distinción precisa entre enlaces dobles, sencillos, con hidrógeno o con heteroátomos y llega a una ecuación sencilla:

$$\text{HOMA} = 1 - \alpha / n \sum (R_{ij} - R_{\text{opt}})^2$$

donde α es una constante empírica que será igual a cero para un anillo perfecto de Kekulé y R_{opt} es un valor de enlace ideal calculado a partir de valores experimentales de enlaces sencillos y dobles sin deslocalización electrónica. El máxi-

mo valor que se puede obtener es 1 para un sistema perfectamente aromático (el valor para el benceno es 0.988 dependiendo del valor elegido para R_{opt}). El índice rinde excelentes resultados para moléculas aromáticas aisladas o hidrocarburos poliaromáticos e inclusive para sistemas heterocíclicos, pero es muy dependiente del tipo de enlaces y de la información experimental que permite obtener R_{opt} . Los grupos de investigación que usan este método recurren

todo un número de la revista *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Su revisión incluyó en su mayor parte investigaciones acerca de aromaticidad y modelos para cuantificarla, además de muchas aplicaciones a problemas reales; el número de citas rebasó las quinientas, que es una cantidad muy considerable para un trabajo de revisión. Por otro lado el *Chemical Reviews* dedicó todo el número 5 de su volumen 101²² a la aromaticidad y en él se encuentran excelen-

Se puede cambiar la energía de un anillo aromático si se cambia la longitud de los enlaces C-C.

constantemente a bases de datos como Cambridge Structural Database.²⁰

Aplicaciones

Existe una cantidad muy grande de trabajos relacionados con la aromaticidad. Lazzarotti²¹ escribió un artículo de revisión de corrientes en anillos que ocupó

tes compendios sobre diversos tópicos dentro de los cuales se incluye la medición de la aromaticidad.

Aquí se incluyen únicamente unas cuantas citas de trabajos realizados en México y se remite al lector interesado a la literatura sugerida.

El modelo de Dauben fue de mucha



Mantel con naranjas. Eugenia Marcos, 2003. Óleo sobre tela (90 x 110 cm).

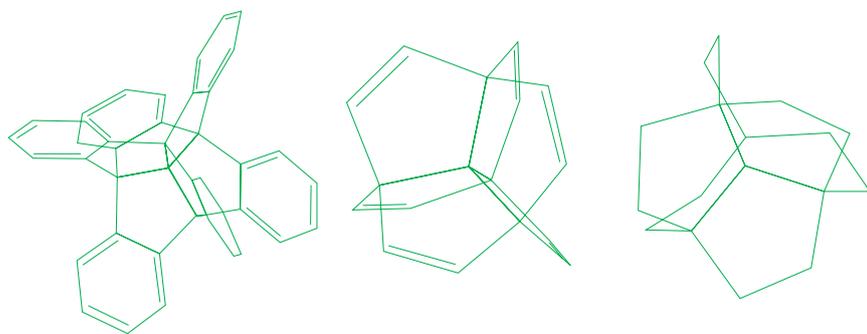


Figura 7. Centrohexasindano (izquierda), centrohexasquinaceno (centro) y centrohexasquinano (derecha).

utilidad para determinar el grado de aromaticidad en derivados iónicos de difenil-ciclooctatetraenos²³ (figura 6), ya que existía la controversia acerca de la aromatización del anillo antiaromático de ocho miembros en procesos de voltametría cíclica. Como resultado se encontró que la molécula presenta carácter

nos,²⁶ que son anillos heterocíclicos de nueve miembros (figura 8). También se utilizó²⁷ para determinar el grado de carcinogenicidad del estradiol, que es un derivado de la estrona (figura 9), una hormona femenina; la comparación de grados de aromaticidad y presencia de superficies de potencial electrostático

La aromaticidad es un fenómeno que se presenta en anillos orgánicos y que ha dado lugar a muchos estudios y teorías. La investigación sobre el tema sigue abierta y es deseable que se le dedique atención.

aromático al obtener la carga -2 , sin embargo el ion mononegativo existe a su vez y en este caso se encontró un anillo de ocho miembros, con características aromáticas, que posee únicamente nueve electrones π . Esta especie se clasificó como semiaromática.

Las moléculas de centroindano no han podido sintetizarse, sin embargo el derivado per-fenilado (figura 7) es estable.²⁴ La investigación que se siguió²⁵ permitió determinar, por medio de reacciones isodémicas, que la molécula se estabiliza debido a la aromaticidad de los sustituyentes.

El método de NICS también ha sido aplicado con éxito en varias investigaciones. En un caso se dilucidó la existencia de los anillos regulares planos más grandes que existen, los heteroni-

permió determinar que el estradiol puede presentar reacciones sobre fragmentos de DNA mientras que la estrona no.

seable que los profesionistas de la química y sobre todo los estudiantes de química de nuestro país conocieran este inmenso campo.

Figura 8. Oxonino (izquierda), azonino (centro) y tionino (derecha).

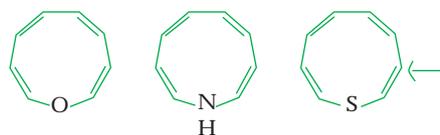
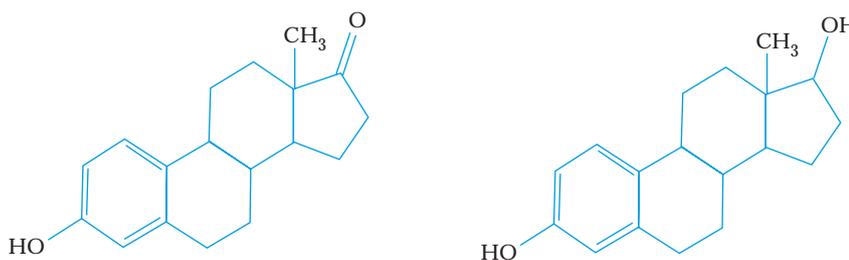


Figura 9. Estrona (izquierda) y estradiol (derecha).



Bibliografía

¹ J.R. Partington, *A History of Chemistry*, Vol. 4, MacMillan, Nueva York, 1964.

² P.J. Garrat, *Aromaticity*, John Wiley & Sons, Nueva York, 1986.

³ D. Lewis, D. Peters, *Facts and Theories of Aromaticity*, MacMillan, Nueva York, 1975.

^{4a} L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 2ª edición, capítulo III, Cornell University Press, Ithaca, Nueva York, 1940. ^{4b} L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1931) 1367-3225.

^{5a} E. Hückel, *Z. Phys.*, **70** (1931) 204.

^{5b} E. Hückel, *Z. Phys.*, **76** (1932) 628.

⁶ T. Nozoe, *Seventy Years in Organic Chemistry*, American Chemical Society (J. I. Seeman comp.), Washington D.C., 1991.

⁷ W. von E. Doering, F.L. Detert, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951) 876.

⁸ A.R. Katritzky, K. Jug, D.C. Oniciu, *Chem. Rev.*, **101** (2001) 1421.

^{9a} A. Streitwieser Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley & Sons, Nueva York, 1961. ^{9b} C.A. Coulso, S. Altmann, *Trans. Faraday Soc.*, **48** (1952) 293.

^{10a} M.J.S. Dewar, C. de Llano, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 789. ^{10b} M.J.S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, Nueva York, 1969.

^{11a} B.A. Hess Jr., L.J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 305. ^{11b} B.A. Hess Jr., L.J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 2413. ^{11c} B.A. Hess Jr., L.J. Schaad, *J. Org. Chem.*, **36** (1971) 3418. ^{11d} B.A. Hess Jr., L.J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 3068. ^{11e} B.A. Hess Jr., L.J. Schaad, C.W. Holyoke, *Tetrahedron*, **28** (1972) 3657. ^{11f} B.A. Hess Jr., L.J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 3907. ^{11g} B.A. Hess Jr., L.J. Schaad, C.W. Holyoke, *Tetrahedron*, **31** (1975) 295.

^{12a} N. Trinajstić, *Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculations*, Parte A, Ed. Plenum, Nueva York, 1977. ^{12b} I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *Match*, **1** (1975) 171. ^{12c} I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 1692. ^{12d} N. Trinajstić, *Chemical Graph Theory*, Vol. II, CRC Press,

Boca Ratón, Florida, 1983. ^{12e} N. Trinajstić, *Int. J. Quantum Chemistry*, **511** (1977) 469.

^{13a} J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 6840. ^{13b} J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 2048. ^{13c} J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3339. ^{13d} J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52** (1979) 2202.

¹⁴ P. George, M. Trachtman, C.W. Bock, A.M. Brett, *Theor. Chim. Acta*, **38** (1975) 121.

¹⁵ M.N. Glukhotsev, R.D. Bach, S. Laiter, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **417** (1997) 123.

¹⁶ H.J. Dauben Jr., J.D. Wilson, J.L. Laity, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 1991.

¹⁷ P.v.R. Schleyer, P.K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34** (1995) 337.

¹⁸ P.v.R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, van Eikemaommes, N.J.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 6317.

^{19a} J. Kruszewski, T.M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 3839. ^{19b} T.M. Krygowski, R. Anulewicz, J. Kruszewski, *Acta Cryst.* **B39** (1983) 732. ^{19c} T.M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **33** (1993) 70.

²⁰ F.H. Allen, S. Bellard, M.D. Brice,

B.A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T.W. Hummelink, B.G.M.C. Hummelink-Peters, O. Kennard, W.D. S. Motherwell, J.R. Rodgers, D.G. Watson, *Acta Crystallogr.*, **B35** (1979) 2331.

²¹ P. Lazzeretti, *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.*, **36** (2000) 1.

²² *Chem. Rev.*, **101** (2001).

^{23a} L.E. Sansores, R. Salcedo, L. Fomina, P. Guadarrama, "Electronic Structure Study of Planar Conjugated Eight Membered Ring Compounds", *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*, **389** (1997) 217. ^{23b} R. Salcedo, L.E. Sansores, L. Fomina, *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*, **397** (1997) 159.

^{24a} D. Kuck, A. Schuster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27** (1988) 1192. ^{24b} D. Kuck, A. Schuster, B. Paisdor, D. Gestmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1** (1995) 721.

²⁵ R. Salcedo, L.E. Sansores, P. Guadarrama, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **430** (1998) 23.

²⁶ R. Salcedo, A. Martínez, L.E. Sansores, *Tetrahedron*, **57** (2001) 8759.

²⁷ A. Picazo, R. Salcedo, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **624** (2003) 29.



Mantel con higos. Eugenia Marcos, 2003. Óleo sobre tela (80 x 100 cm). Detalle.

Semiconductores y fotocatalisis

Andrew Mills,* Department of Pure & Applied Chemistry, University of Strathclyde.

Miguel A. Valenzuela,** Laboratorio de Catálisis y Materiales. ESQIE-Instituto Politécnico Nacional.

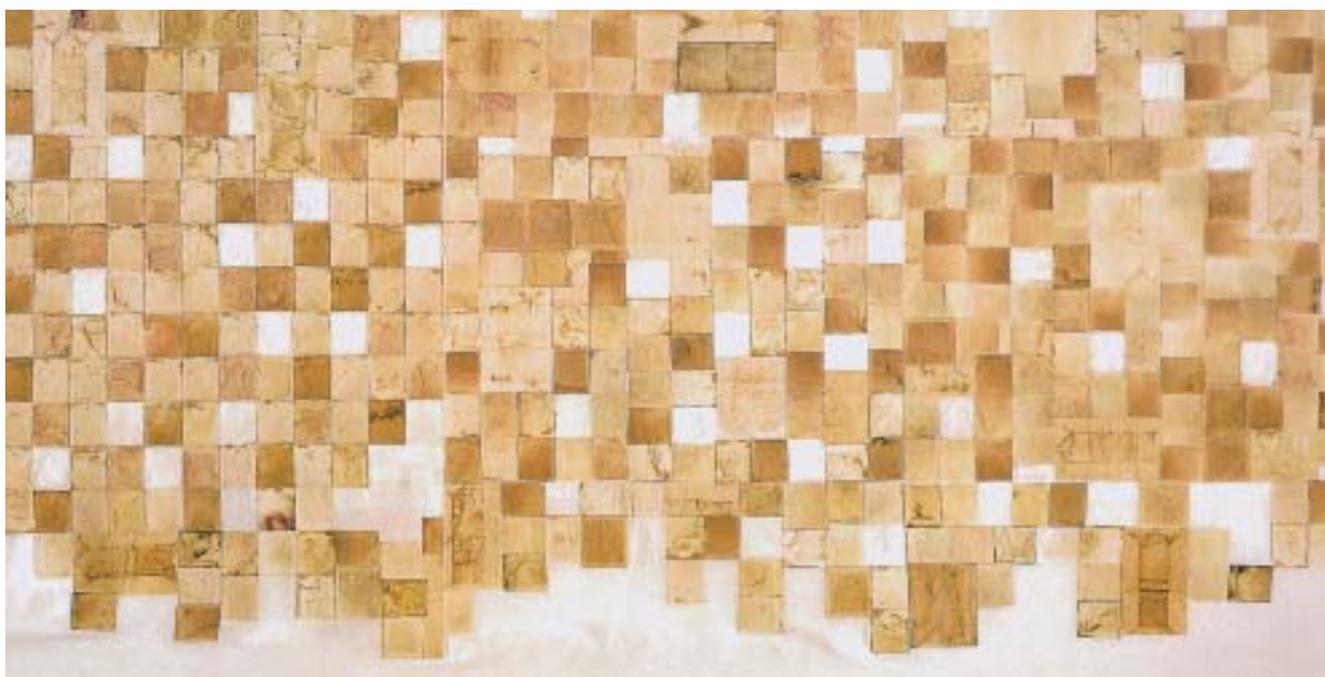
Resumen

El estudio de la fotocatalisis heterogénea mediante el empleo de semiconductores ha tenido un crecimiento imponente en los últimos veinte años, que se ilustra con la gran cantidad de artículos, patentes, libros y, sobre todo, aplicaciones comerciales.

En el campo de las tecnologías de oxidación avanzada, la fotocatalisis se considera como uno de los métodos más promisorios para el control ambiental. También se ha investigado la fotodisociación del agua, la fotoextracción de metales, la fotodestrucción de células biológicas, la autolimpieza de superficies y la síntesis de compuestos orgánicos. En el presente trabajo se describen los fundamentos de la fotocatalisis y algunos ejemplos de su aplicación.

Introducción

“Partículas de semiconductores utilizadas como fotocatalizadores en la oxidación de contaminantes orgánicos”, “Degradación fotocatalítica de bacterias sobre partículas de óxido de titanio”, “Transformaciones fotocatalíticas de compuestos aromáticos en suspensiones acuosas de óxido de zinc”, “Semiconductores empleados como sensibilizadores en procesos fotosintéticos”, “Fotodisociación del agua para producir hidrógeno mediante semiconductores dopados”, estos son algunos de los títulos de los más de 2 500 artículos que se han publicado en el área de fotocatalisis heterogénea mediante semiconductores desde la década de los setenta. Las aplicaciones tienen que ver con el control ambiental, la salud, la industria y la energía. En algunos casos, como en la purificación del agua y el aire, ya se



Geografía imaginaria. Patricia Álvarez, bolsas de té e hilo sobre papel japonés, 2000-2002.

cuenta con procesos comerciales, desarrollados en Canadá, Japón, Corea del Sur, Estados Unidos, Gran Bretaña, China y Singapur.^{1,2} Sin embargo, la fotodisociación del agua para producir hidrógeno es uno de los mayores retos de la investigación en el campo de la química en el siglo XXI. Además, la síntesis de compuestos orgánicos lograda con semiconductores irradiados representaría una ruta alternativa para reducir las drásticas condiciones de operación y de generación de subproductos de los procesos químicos tradicionales.

En general, la fotocatalisis heterogénea tiene sus cimientos en tres áreas: teoría de semiconductores (bandas energéticas, reacciones redox sobre superficies irradiadas, preparación y caracterización de semiconductores), cinética química (transferencia de masa, adsorción, reacción en la fase adsorbida, desorción) y fotoquímica (fotoexcitación, rendimiento cuántico, fotorreactores).

Fundamentos

El proceso en el que la luz y un catalizador —semiconductor— llevan a cabo o aceleran una reacción química se conoce como fotocatalisis. La IUPAC (siglas en inglés de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) define la fotocatalisis como “una reacción catalítica que involucra la absorción de la luz por

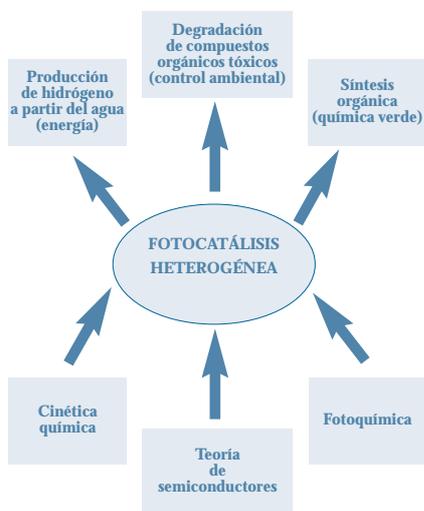


Figura 1. Fundamentos y aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea.



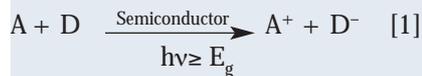
Geografía imaginaria. Patricia Álvarez, 2000-2002. Detalle.

parte de un catalizador o un sustrato”.³ El término fotocatalisis, sin embargo, se reemplaza frecuentemente por el de fotosensibilización; este proceso consiste en la alteración fotoquímica de una especie química como resultado de la absorción inicial de la irradiación por otra especie química conocida como fotosensibilizador.⁴ En fotocatalisis heterogénea (empleando semiconductores), la

donadores de electrones, y A^+ y D^- los correspondientes estados oxidados o reducidos. Si el cambio en la energía libre de Gibbs para la reacción [1] es positivo, el proceso global se denomina fotosíntesis, si el cambio es negativo, entonces es un ejemplo de fotocatalisis.⁵ Los semiconductores (e.g., TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS) actúan como sensibilizadores del proceso redox inducido por luz

La fotocatalisis es “una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o un sustrato”.

energía no se almacena, sino que la reacción se acelera gracias a un proceso operado con fotones. El proceso global de la fotocatalisis heterogénea se puede expresar de la siguiente manera:



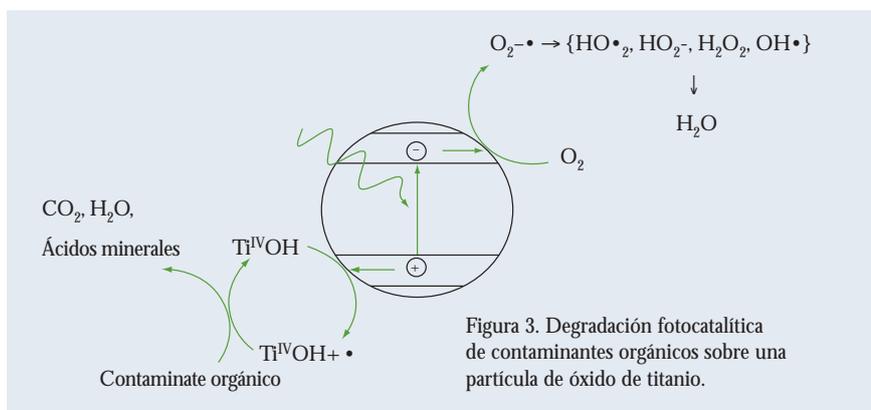
donde A y D son sustratos aceptores y

ya que, debido a su estructura electrónica, contienen una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía. La absorción de fotones de energía ($h\nu$) mayor que E_{bp} (energía de banda prohibida del semiconductor) promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (e^-) y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia (h^+). Posteriormente se lleva a cabo un conjunto

de reacciones sucesivas y competitivas después de la fotoexcitación, i.e. bloqueo y recombinación de los portadores de carga (electrones y huecos), formación de enlaces entre los portadores de carga y los reactantes adsorbidos (intermediarios) y reacciones de descomposición de los intermediarios para liberar los productos,⁶⁻¹¹ tal y como se muestra en la figura 2.

Degradación de contaminantes orgánicos

Si se toma como referencia la reacción [1] y se considera que el contaminante orgánico es la especie A y el oxígeno la especie D, cuando se ponen en contacto con un semiconductor y luz (de preferencia ultravioleta) se lleva a cabo la oxidación total, que produce bióxido de



el fotocatalizador tradicional de una gran variedad de reacciones (degradación de alcanos, alquenos, aromáticos, pesticidas, detergentes y colorantes) debido a su elevada estabilidad y poder

nar con dos grupos H⁺. Para mejorar la eficiencia del proceso (es decir, disminuir la recombinación de electrones y huecos) se adiciona un compuesto donador de electrones (como metanol o

El dióxido de titanio es el fotocatalizador de elección para una gran variedad de reacciones debido a su elevada estabilidad y poder oxidante.

carbono, agua y ácidos minerales diluidos (si es que hay un átomo de azufre, nitrógeno o cloro en el contaminante). El dióxido de titanio se ha convertido en

oxidante.¹² Una representación esquemática de este proceso se ilustra en la figura 3.

EDTA),¹⁴ el proceso global se ilustra en la figura 4.

Producción de hidrógeno a partir del agua

La fotodescomposición del agua es una combinación de reacciones de oxidación (para producir oxígeno) y de reducción (para producir hidrógeno). Esta es una de las típicas reacciones en las que se ha intentado copiar a la naturaleza, el conjunto de reacciones complejas (transporte y transferencia de electrones, protones, iones y moléculas con la ayuda de fotosensibilizadores multicomponentes) que se llevan a cabo en la fotosíntesis de glucosa y oxígeno a partir de bióxido de carbono y agua.¹³ Por ejemplo, para producir hidrógeno, se requiere la fotosensibilización del semiconductor (principalmente CdS o TiO₂, o SrTiO₃) y un co-catalizador de hidrógeno (generalmente Pt) que atrape a los electrones de la banda de conducción para reaccio-

Fotosíntesis orgánica

En este campo se estudia el conjunto de reacciones redox de compuestos orgánicos en el que se afecta principalmente la selectividad, ya que dependiendo del tipo de semiconductor, del grado de adsorción del compuesto de interés y de la

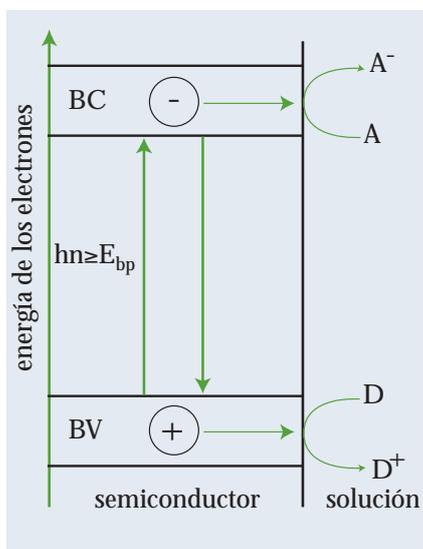


Figura 2. Principios energéticos de la fotocatalisis.

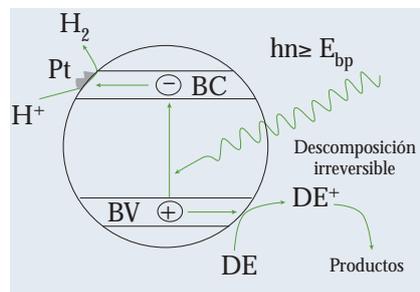


Figura 4. Fotoproducción de hidrógeno a partir del agua sobre una partícula de semiconductor que contiene platino y a la que se añadió un compuesto donador de electrones (DE).

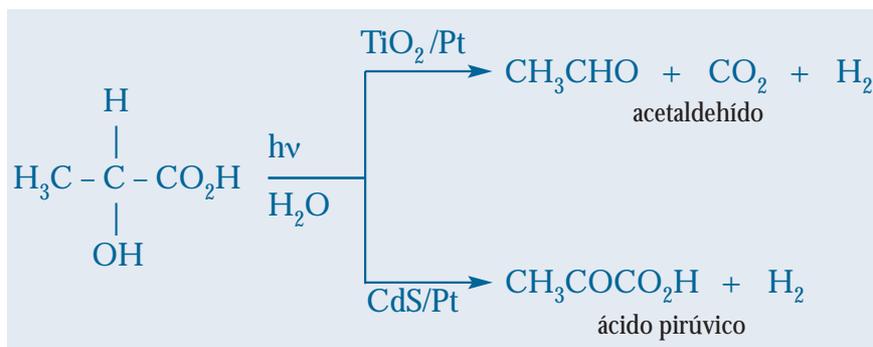


Figura 5. Influencia del tipo de semiconductor sobre la selectividad en la reducción fotocatalítica de compuestos orgánicos.

densidad de corriente influida por la luz, serán los productos finales obtenidos. En la figura 5 se muestra la reacción entre el ácido láctico en exceso de agua, utilizando por un lado óxido de titanio y por el otro sulfuro de cadmio (en ambos casos se adicionó platino). El TiO_2 cataliza la oxidación del ácido láctico hacia acetaldehído, mientras que el CdS induce sólo la oxidación del grupo OH produciendo ácido pirúvico.¹⁵

Conclusiones

Las transformaciones globales observadas en fotocatalisis están controladas principalmente por las posiciones energéticas de las bandas de los semiconductores (los potenciales redox de las especies participantes en la reacción deben ser menores que aquellos de las del semiconductor), por el grado de adsorción del compuesto de interés y por la densidad de corriente influida por la luz utilizada. Los ejemplos presentados son sólo una muestra de la gama de posibilidades de nuevas reacciones químicas que abren las puertas para explotar campos fértiles de investigación en los terrenos de semiconductores, cinética química y fotoquímica.

Bibliografía

- ¹ A. Mills, S.K. Lee, "A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **152** (2002) 233-247.
- ² J. Gálvez, S.M. Rodríguez, "Solar detoxification", unesco, on-line publica-

tion: <http://www.unesco.org/science/wsp/publications/solar.htm>

- ³ A. Mills, S.L. Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **108** (1997) 1-35.
- ⁴ A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis", *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **1**, (2000) 1-21.
- ⁵ W. Stumm, "Chemistry of the solid-water interface", Wiley, 1992.
- ⁶ M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", *Chem. Rev.*, **95** (1995) 69-96.
- ⁷ O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, "Photochemical processes for water treatment", *Chem. Rev.*, **93**, (1993) 671-698.
- ⁸ D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A. ACM. Beenackers, "Photocatalytic degradation for environmental applications—a review", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **77** (2001) 102-116.
- ⁹ A. Mills, S.K. Lee, "Semiconductor Photocatalysis for Water Purification", en *Advanced Oxidation Processes*, S. Parsons and M. Modell (comps.), IWAP, Londres, 2003, capítulo 5, en prensa.
- ¹⁰ D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, "Destruction of water contaminants", *Environ. Sci. Technol.*, **25** (1991) 1523-1529.
- ¹¹ A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, "Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms and selected results", *Chem. Rev.*, **95** (1995) 735-758.

¹² D.M. Blake, "Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air", NREL, USA, 1999. <http://www.doe.gov/bridge/home.html>

¹³ A.J. Bard, M.A. Fox, "Artificial photosynthesis: Solar splitting of water to hydrogen and oxygen", *Acc. Chem. Res.*, **28** (1995) 141-145.

¹⁴ O.A. Semenikhin, V.E. Kazarinov, L. Jiang, K. Hashimoto, A. Fujishima, "Suppression of surface recombination on TiO_2 anatase photocatalysts in aqueous solutions containing alcohol", *Langmuir*, **15** (1999) 3731-3737.

¹⁵ H. Kisch, M. Hopfner, "Novel organic synthesis through semiconductor photocatalysis", en *Electron transfer in chemistry* (V. Balzani, comp.), Vol. 4, Wiley-VCH, 2001.

* Autor responsable: Department of Pure & Applied Chemistry, University of Strathclyde, Thomas Graham Building, 295 Cathedral Street, Glasgow, G1 1XL, UK.

** Correspondencia: Laboratorio de Catálisis y Materiales. ESIIQIE-Instituto Politécnico Nacional. Edificio 8, tercer piso, Zacatenco, 07738 México D.F., México, (mavalenz@ipn.mx).



Cartas de relación I. Patricia Álvarez, Bolsas de té e hilo sobre papel japonés, 2001. Detalle.

Los azopolímeros: polímeros que se mueven bajo la influencia de luz

Ernesto Rivera, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Introducción

Los azobencenos son compuestos muy conocidos y han sido estudiados durante varios años. Al principio se emplearon exclusivamente como colorantes; así, el azobenceno no sustituido es un compuesto amarillo, pero dependiendo de los sustituyentes presentes en él puede adoptar tonalidades que van del naranja al rojo púrpura. La fotoisomerización del azobenceno se conoce desde los años cincuenta y ha sido ampliamente revisada en la literatura.¹ Cuando el grupo azobenceno se incorpora a un polímero, su fotoisomerización puede tener una variedad de consecuencias inesperadas que se han discutido en algunas revisiones recientes.²

A mediados de los años ochenta, Todorov y sus colaboradores descubrieron que cuando ciertos grupos azobenceno se

encuentran disueltos en una matriz de polímero, las unidades de azobenceno se fotoisomerizan *trans-cis* en presencia de luz lineal polarizada y eventualmente se orientan perpendicularmente al eje de polarización del láser, produciendo dicroísmo y birrefringencia (doble refracción) en una película de polímero. Años más tarde, los laboratorios Ringdorf y Wendorff's en Alemania reportaron el mismo fenómeno en polímeros líquido-cristalinos (polímeros que contienen unidades rígidas llamadas mesógenos o grupos mesogénicos y unidades flexibles) con unidades de azobenceno. Estos grupos desempeñaban una doble función, ya que actuaban como mesógenos y a la vez como unidades fotoactivas, es decir excitables al ser irradiadas. Al mismo tiempo en Japón, Ichimura y sus colaboradores propusieron el concepto de "comandante de superficies" para expli-



Jardín II. Mary Stuart, 2001. Barro negro sobre madera (374 x 124 cm). Detalle.

car este comportamiento, donde el azobenceno fungía como el comandante móvil y las películas líquido-cristalinas Langmuir-Blodgett como los soldados que se alineaban con el *trans* o con el *cis*-azobenceno; el intercambio o "switching" entre ambos isómeros era propiciado por iluminación.

En 1991 en Canadá, Natansohn y sus colaboradores, así como algunos otros grupos de investigadores, se interesaron en este campo de investigación. Hubo descubrimientos inesperados e interesantes que trajeron consigo adelantos prometedores en memoria óptica reversible y aplicaciones fotónicas. En los últimos doce años, la actividad de investigación creció exponencialmente y se cuenta con algunas revisiones útiles de los primeros trabajos efectuados: una de Natansohn,³ que abarca toda la literatura hasta 1992, una del grupo Tripathy,⁴ que revisa las investigaciones hechas en relieves grabados en superficies, y una más reciente que aborda el fotoalineamiento en polímeros cristales-líquidos.⁵ Una revisión disponible que

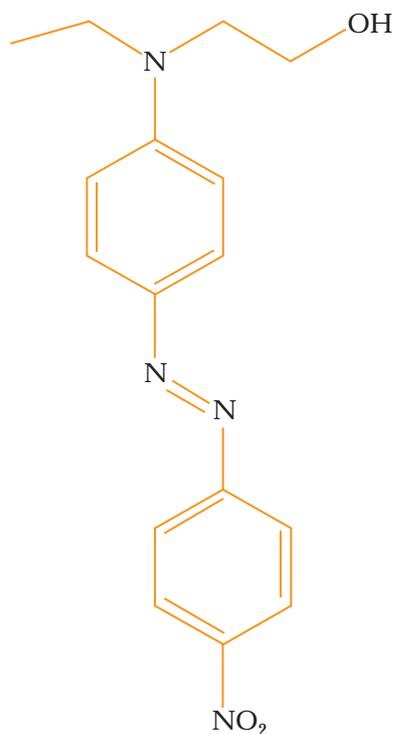
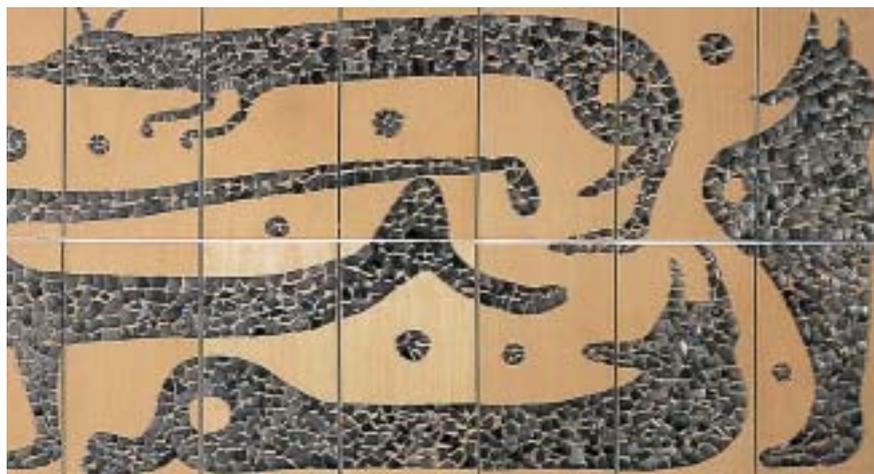


Figura 1. Estructura del rojo disperso-1.



Doodle. Mary Stuart, 2001. Barro negro sobre madera (306 x 124 cm). Detalle.

cubre ambos aspectos: birrefringencia fotoinducida y relieves grabados fotoinducidos en superficies, fue publicada por Belaire y Nakatani.⁶ No obstante, la revisión más reciente y más completa con que se cuenta hasta la fecha es la de Natansohn y Rochon,⁷ que aborda todos los aspectos sobre movimientos fotoinducidos.

Síntesis de azopolímeros

Se han sintetizado, caracterizado y reportado en la literatura diversos azopolímeros; en algunos de ellos el grupo azobenceno forma parte de la cadena

alto momento dipolar (μ) que poseen grupos donador-aceptor, de las cuales la más utilizada es la amino-nitro sustituida, cuyo momento dipolar es aproximadamente $\mu = 9.02$ D calculado por el método semiempírico PM3. El primer polímero sintetizado de este tipo incluía unidades de rojo disperso-1 (figura 1) por ser éste un compuesto comercial.

Posteriormente se encontró que reemplazar el grupo etilo unido al átomo de nitrógeno por un grupo metilo permitía un mejor empaque entre los grupos azobenceno. Así, se desarrolló la serie de polímeros pnMAN, cuya es-

Estos descubrimientos trajeron consigo adelantos prometedores en memoria óptica reversible y aplicaciones fotónicas.

principal y en otros está como grupo pendiente. Ciertos azopolímeros contienen unidades de azobenceno ligadas a una cadena principal no rígida, vía un espaciador flexible; estos últimos han demostrado ser la mejor opción para aplicaciones fotónicas, debido a que su flexibilidad les confiere mayor libertad de movimiento.

La cadena principal flexible más utilizada es un acrilato o metacrilato. Existen varias unidades de azobenceno de

estructura general se muestra en la figura 2, donde p significa polímero, n indica el número de metilenos presentes en el espaciador flexible, M significa metacrilato y AN se refiere a una unidad de azobenceno amino-nitro sustituida.

Movimientos fotoinducidos

Los azopolímeros con grupos azobenceno sustituidos con grupos donador-aceptor de alto momento dipolar, al ser irradiados con luz lineal polarizada,

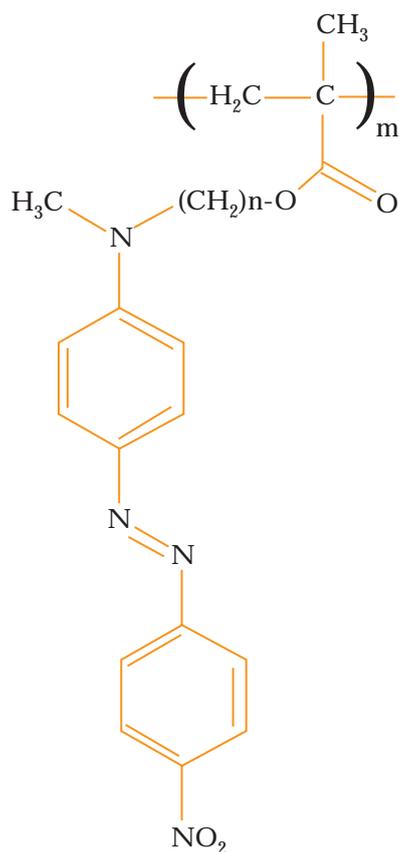


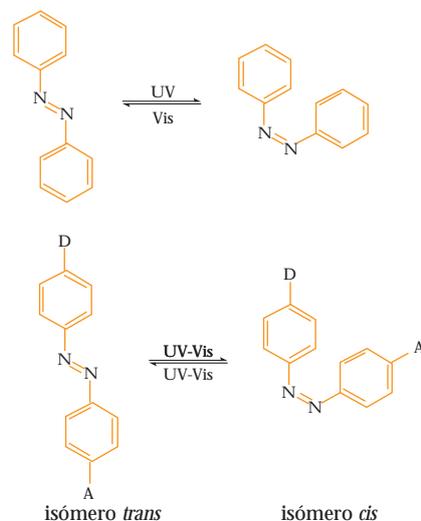
Figura 2. Estructura de la serie pnMAN.

dan origen a tres movimientos fotoinducidos. El primero es la fotoisomerización *trans-cis-trans* continua de los grupos azobenceno que se da a nivel molecular. El segundo es el fotoalineamiento de los cromóforos azobenceno de forma perpendicular al eje de polarización de la luz láser con que son irra-

diados, que ocurre a nivel de microdominios. Finalmente, el tercer movimiento fotoinducido consiste en el movimiento de cantidades masivas de material polimérico al irradiar una película de azopolímero con luz modulada a diferentes intensidades. Estos movimientos fotoinducidos se explican a continuación.

Primer movimiento fotoinducido: la fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno

El azobenceno puede considerarse como un material fotocromático (que cambia de color al ser irradiado con luz), ya que tiene dos isómeros *trans* y *cis* (figura 3) que absorben a diferentes longitudes de onda. El valor de la absorción máxima depende de los sustituyentes presentes en éstos, así el isómero *trans* del azobenceno no sustituido presenta una longitud de onda máxima de absorción a 313 nm debida a la transición $\pi-\pi^*$ del grupo azo N=N y el isómero *cis* a 436 nm debido a la transición $n-\pi^*$ del mismo (figura 4a).¹ En principio, se

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

ción en reversa *cis-trans*. En la práctica, esto no es posible por dos razones: primero porque el cambio en el color no es notable dada la absorptividad más baja del

Fotoisomerización, fotoalineamiento y movimiento de cantidades masivas de material polimérico son movimientos fotoinducidos.

puede emplear luz para promover la isomerización *trans-cis* y guardar información hasta la desactivación o isomeriza-

isómero *cis*; segundo, porque el isómero *cis* es muy inestable y sólo puede conservarse en la oscuridad durante un máximo de dos horas antes de regresar a la forma *trans* más estable. El *cis*-azobenceno también puede isomerizarse a la forma *trans* térmicamente (figura 4b). La velocidad de fotoisomerización para azobencenos de bajo momento dipolar es muy lenta (de minutos a horas). Con sustituyentes donador-aceptor, las absorptividades de ambos isómeros *trans* y *cis* se superponen, por lo que dichos azobencenos ya no son fotocromáticos. El tiempo de vida media del isómero *cis* es además mucho más corto. Por lo tanto, los azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor pueden isomerizarse



Personajes con colas largas. Mary Stuart, 2000. Barro negro y porcelana en madera (272 x 124 cm). Detalle.

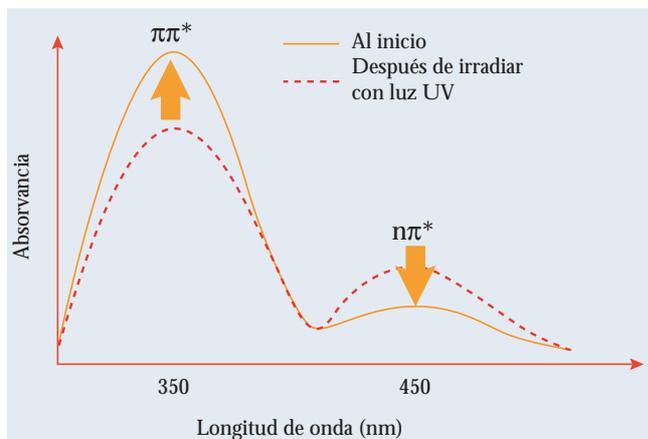


Figura 4. a) Espectro UV-vis típico de un polímero con unidades de azobenceno de bajo momento dipolar.

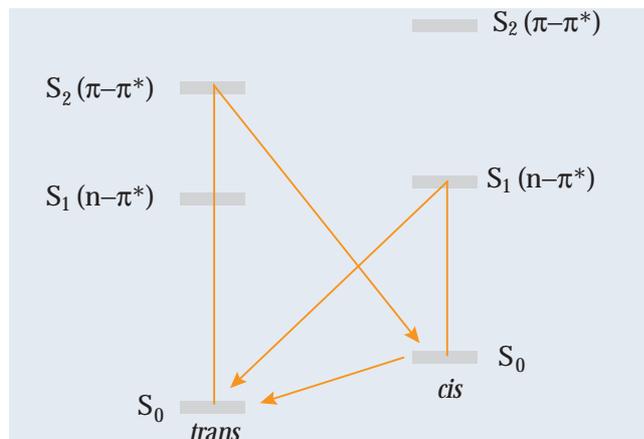


Figura 4. b) Diagramas de energía para las diferentes transiciones.

continuamente *trans-cis-trans* durante tanto tiempo como sean iluminados con luz UV-vis y la velocidad de fotoisomerización es rapidísima, del orden de los picosegundos. La ilustración esquemática de la fotoisomerización del azobenceno se muestra en la figura 3.

zarán *trans-cis-trans* de manera continua y por consiguiente se moverán ligeramente en el proceso, cambiando su posición paulatinamente, 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

azobenceno alineados perpendicularmente al eje de polarización de la luz habrá aumentado.

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, la cual se puede apreciar por microscopia de luz polarizada, ya que los dominios esmécticos (estructura líquido-cristalina donde los mesógenos están orientados en dos dimensiones) formados presentan una apariencia similar a una estrella (figura 5b). El aspecto más interesante de este fenómeno es que al iluminar la muestra fotoalineada con luz circular polarizada los cromóforos azobenceno se vuelven a fotoisomerizar continuamente *trans-cis-*

La velocidad de fotoisomerización para azobencenos de alto momento dipolar es rapidísima, del orden de los picosegundos.

Segundo movimiento fotoinducido: el fotoalineamiento

En una película amorfa de azopolímero con unidades de azobenceno sustituidas con grupos donador-aceptor y temperatura de transición vítrea (T_g , temperatura a la que un polímero comienza a moverse) alta, los grupos azobenceno tienden a estar distribuidos al azar. Al iluminar dicha película con luz lineal polarizada se activa la fotoisomerización de los grupos azobenceno que tienen un componente de su dipolo paralelo a la dirección de polarización de la luz. En otras palabras, si los grupos azobenceno están orientados perpendicularmente a la polarización de la luz no se fotoisomerizarán. Por el contrario, los grupos azobenceno que no estén orientados perpendicularmente sí se fotoisomeri-

moverse. La concentración de grupos azobenceno que caen perpendiculares a la polarización de la luz crecerá continuamente y eventualmente alcanzará un valor estacionario (figura 5a). Por lo tanto, al final, el número de cromóforos



Elegant doodle. Mary Stuart, 2001. Porcelana sobre madera (90 x 430 cm). Detalle.

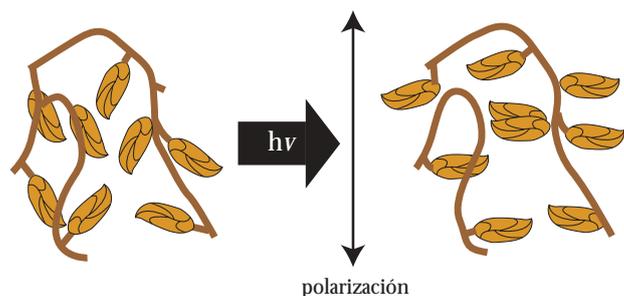


Figura 5. a) Orientación de los grupos azobenceno de alto momento dipolar en un fragmento de azopolímero antes y después de ser irradiado con luz lineal polarizada.

-*trans* 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.

Tercer movimiento fotoinducido: movimiento de cantidades masivas de material polimérico

Otro tipo de movimiento, mucho más sorprendente a nivel masivo, ocurre al mismo tiempo que la fotoisomerización. Si la intensidad del láser de luz es modulada y golpea la superficie de una película de polímero a diferentes intensidades, es decir en ciertas zonas con mayor intensidad y en otras con menor, un movimiento masivo de material polimérico puede acompañar a la fotoisomerización. Así pues, estos movimientos no están limitados al grupo azobenceno rígido, sino que involucran

varias cadenas poliméricas. Para explicar este fenómeno, podríamos hacer una analogía entre un azopolímero y un tren. En este caso, las unidades de azobenceno, que son los únicos grupos móviles fotoquímicamente, actúan co-

mo las locomotoras, mientras que el resto del polímero actúa como los vagones que se mueven en concierto arrastrados por los mesógenos móviles. Los volúmenes afectados por este tipo de movimiento son hasta del orden de mi-

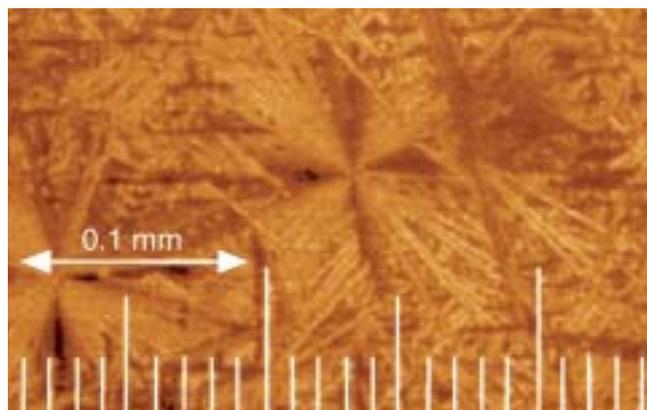


Figura 5. b) Fotografía de los dominios esmécticos en una película del polímero p4MAN después de ser irradiado con luz lineal polarizada obtenida por microscopía de luz polarizada.

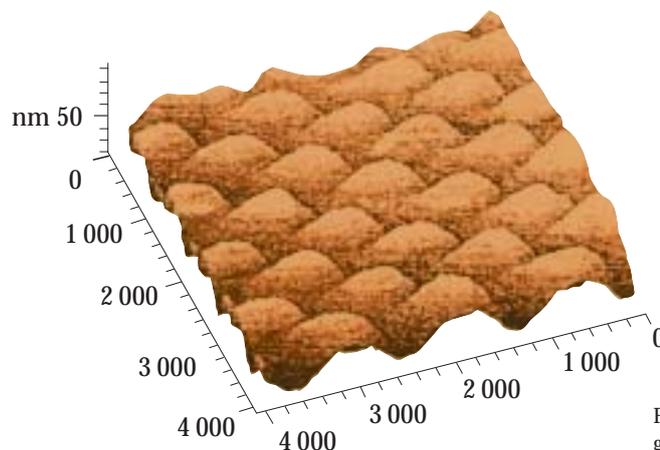


Figura 6. Relieve grabado de superficie.



crones cúbicos, lo que da origen a relieves grabados de superficie fotoinducidos (figura 6).

Dichos grabados no son borrables ópticamente al ser irradiados con luz, pero es posible escribir sobre ellos conservando los grabados iniciales que aún están ahí. La microscopía de fuerza atómica (MFA) mostró que la corrugación obtenida con luz láser en películas de polímero de T_g alta era profunda, del

orden de cientos de nanómetros, incluso al nivel de micrones.

Los estudios de relieves fotoinducidos están a la vanguardia en el mundo, por un lado porque el mecanismo de formación y control no está del todo esclarecido, y por otro debido a las múltiples aplicaciones posibles. En colaboración, Pietsch y Natansohn emplearon la técnica SAXs (*Small Angle X-rays scattering*) para monitorear la desaparición de los relieves grabados en una superficie sometiendo una muestra de azopolímero a un barrido de temperatura. Descubrieron con sorpresa que cuando la luz se usa *in situ* junto con calor, el relieve grabado de superficie comienza a desaparecer, lo cual se confirmó por microscopía de fuerza atómica (MFA); en consecuencia un grabado de densidad de volumen o grabado enterrado se forma por debajo de la superficie donde el relieve grabado de superficie estaba presente. El grabado de densidad tiene una eficiencia de difracción similar, pero no

El grabado de densidad de volumen o enterrado se forma donde estaba presente el grabado de superficie.

es visible en el análisis de superficie. Esto significa que por debajo de la superficie de la película de polímero se forma una fase densa que alterna con una fase menos densa. Esta periodicidad de la es-

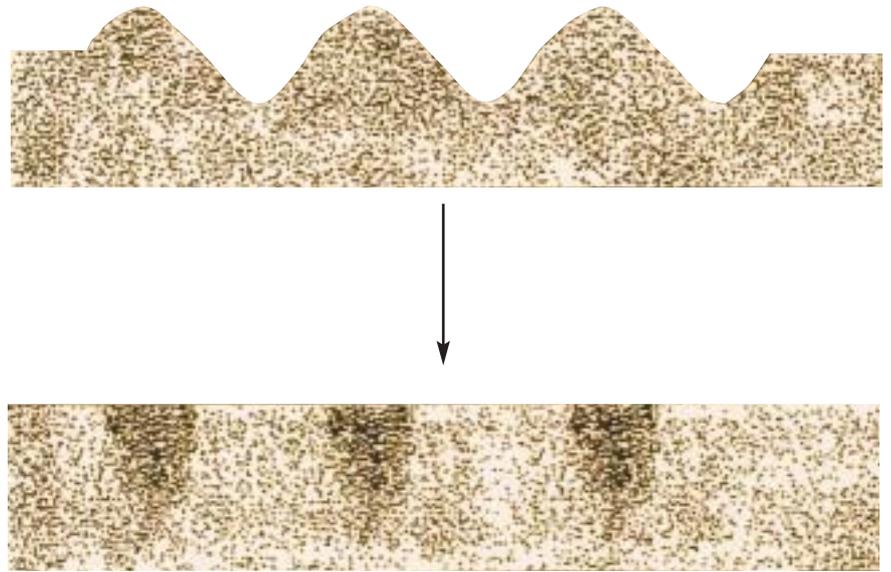


Figura 7. Formación de un grabado de densidad enterrado.

tructura enterrada es idéntica a la periodicidad de la deformación de superficie inducida por luz. Es interesante señalar que dicho grabado de densidad puede

para este fenómeno es la formación de una fase líquido-cristalina (la fase densa), donde los picos de la superficie rugosa existieron antes del calentamiento. La figura 7 ilustra esquemáticamente la formación de un grabado de densidad enterrado.

Movimientos macroscópicos de objetos sobre una superficie cubierta de una película de azopolímero

En el presente artículo hasta ahora sólo hemos hablado de movimientos en azopolímeros con grupos azobenceno (amino-nitro sustituidos) de alto momento dipolar y alta velocidad de fotosomerización. No obstante, cabe señalar

obtenerse en una película de polímero de rojo disperso, pero no se forma en una película similar de polímero sin la sustitución donador-aceptor en el grupo azobenceno. La explicación sugerida



Animal nocturno. Mary Stuart, 1999. Barro negro en cemento (42 x 215 cm).

que ciertos azopolímeros con unidades de azobenceno de bajo momento dipolar y velocidad de fotoisomerización lenta también presentan aplicaciones interesantes. El grupo de Ichimura⁸ reportó el movimiento de una gota de aceite de oliva depositada sobre una superficie recubierta con una película de calix-(4)resorcinareno con 4 unidades de *p*-octilazobenceno al ser irradiada con luz. La gota se depositó en una posición definida sobre la película que contiene unidades de *p*-octilazobenceno ($\mu = 1.23 \text{ D}$), éstas, al ser irradiadas con luz UV, pasaron a la forma *cis*, cambiando el ángulo de contacto y por ende la tensión superficial, y la gota se expandió sobre la película. Cuando la película se irradió con luz azul a 436 nm, de forma asimétrica, es decir con mayor intensidad en la parte izquierda y menor en la parte derecha (figura 8), las unidades de *cis-p*-octilazobenceno corto se fotoisomerizaron reversiblemente al isómero *trans* más largo y desplazaron la gota de aceite en dirección opuesta a la parte iluminada con mayor intensidad. Si la película se irradia en su totalidad con luz azul de intensidad uniforme, el movimiento cesa. Para este experimento se emplearon intensidades del orden de 1 mW/cm^2 durante 100s. Ichimura realizó este experimento con otros fluidos usando diferentes variantes. Como puede apreciarse, los movimientos fotoin-



Juguetes. Mary Stuart, 2001. Barro verde en arena (115 x 180 cm).

ducidos en películas de azopolímeros, en este caso el más simple de todos, la fotoisomerización *trans-cis* seguida de su contraparte *cis-trans*, pueden traer consigo el movimiento de objetos ligeros depositados sobre una superficie recubierta con un azopolímero.

Posibles aplicaciones fotónicas

Existen varias aplicaciones fotónicas posibles de los fenómenos aquí reportados, de los cuales el almacenaje óptico reversible, tanto digital como holográfico, es el más obvio. Con ayuda de una

Una de las aplicaciones fotónicas de los movimientos fotoinducidos es el almacenaje óptico reversible.

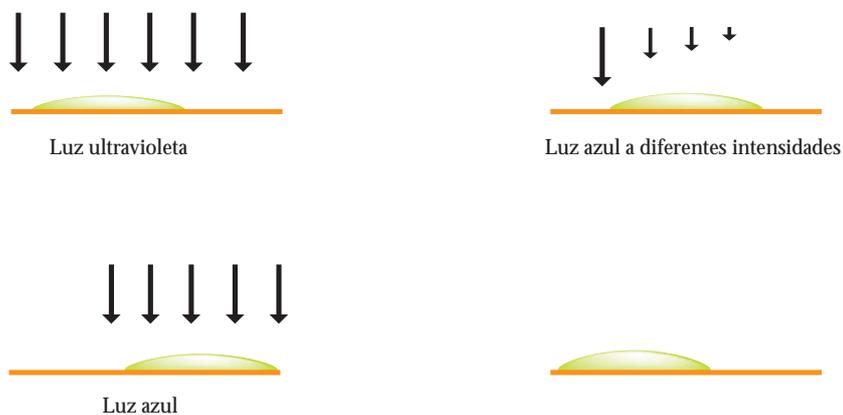


Figura 8. Movimiento de una gota de aceite de oliva sobre una película de azopolímero.

máscara es posible inducir el fotoalineamiento en ciertas zonas de una película de azopolímero dejando inertes otras. Esta aplicación es muy atractiva ya que el procedimiento de escritura es relativamente rápido y fácil, y la estabilidad a largo plazo y el borrado son procedimientos muy sencillos y eficientes. El almacenaje digital puede perfeccionarse punto por punto, lo que permite flexibilidad para el proceso, mientras que el almacenaje holográfico puede ser pretendido en escala tridimensional, dada la posibilidad de almacenar más de una imagen en la misma película de polímero al rotar la película bajo exposición.

Aún más atractiva es la posibilidad de construir un dispositivo fotónico



Doodle. Mary Stuart, 2001. Barro negro sobre madera (306 x 124 cm). Detalle.

completo en una simple película de polímero. El segundo movimiento fotoinducido permite líneas de escritura, así como puntos, y estas líneas pueden actuar como guías de onda, confinando una señal óptica dentro de ellas. Los grabados de superficie, resultado del tercer movimiento fotoinducido, pueden actuar como acopladores de luz dentro y fuera de estas guías de onda, y la fotorrefractividad permite el “switching” de las señales de luz entre dos diferentes caminos ópticamente trazados en la película de polímero.

Aparte de estas aplicaciones principales, los filtros fotónicos sirven como separadores de polarización, para el reconocimiento de la forma y la orientación de cristales líquidos y el “switching”, pero existen muchas otras posibles aplicaciones fotónicas, algunas de las cuales ya han sido estudiadas.⁹ Estas aplicaciones se abordarán en detalle en otro artículo.

Conclusión

Los azopolímeros pueden ser considerados como materiales versátiles en óptica y fotónica, dados los movimientos fotoinducidos que tienen lugar en ellos. Además tienen un gran potencial desde el punto de vista de las aplicaciones.

Bibliografía

- ¹ H. Rau, “Photochemistry of Azobenzenes”, *Photochemistry and Photophysics*, Vol II (J.K. Rabek, comp.), Boca Ratón, Florida, 1990.
- ² G.S. Kumar, D.C. Neckers, “Photochemistry of Azobenzene-Containing Polymers”, *Chem. Rev.*, **89** (1989) 1915.
- ³ S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon, “Recent Developments in Aromatic Azo-Polymers Research”, *Chem. Mater.*, **5** (1993) 403.
- ⁴ N.K. Viswanathan, D.Y. Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, S. Tripathy, “Surface Relief structures on Azo Polymer Films”, *J. Mater. Chem.*, **9** (1999) 1941.
- ⁵ K. Ichimura, “Photoalignment of Li-

quid-Crystal Systems”, *Chem. Rev.* **100** (2000) 1847.

⁶ J.A. Delaire, K. Nakatani, “Linear and Nonlinear Optical properties of Photochromic Molecules and Materials”, *Chem. Rev.*, **100** (2000) 1817.

⁷ A. Natansohn, P. Rochon, “Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers”, *Chem. Rev.*, **102** (2002) 4139.

⁸ K. Ichimura, S.K. Oh, M. Nakagawa, “Light-Driven Motion of Liquids on a Photoresponsive Surface”, *Science*, **288** (2000) 1624.

⁹ A. Natansohn, P. Rochon, “Photoinduced Motions in Azobenzene Based Amorphous Polymers: Possible Photonic Devices”, *Adv. Mater.*, **11** (1999) 1387.

Los filtros fotónicos sirven como separadores de polarización, para el reconocimiento de la forma y la orientación de cristales líquidos y el “switching”.



Elegant doodle. Mary Stuart, 2001. Porcelana sobre madera (90 x 430 cm). Detalle.

Los hidróxidos dobles laminares, materiales con memoria

Enrique Lima, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa.

Introducción

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son compuestos inorgánicos formados por hojas cargadas positivamente, separadas por especies aniónicas. Estos materiales tienen numerosas aplicaciones como intercambiadores iónicos y también como precursores de catalizadores básicos, del tipo óxidos mixtos.^{1,2} En efecto, cuando un HDL se calienta a temperaturas superiores a 200 °C la estructura laminar se pierde y aparece un óxido mixto.

Los óxidos mixtos encuentran aplicaciones como catalizadores en reacciones de condensación, isomerización e hidrogenación, entre otras.

Los óxidos mixtos que se obtienen a partir de HDL con magnesio y aluminio presentan sitios básicos de tipo: OH⁻, pa-

res Mg²⁺-O²⁻, Al³⁺-O²⁻ y O²⁻,³ cuyas proporciones y fuerzas relativas pueden ajustarse si se manipula la relación Mg/Al, la temperatura de calcinación, etcétera.

Una propiedad interesante de los HDL es el llamado efecto memoria. Como se anotó, cuando un HDL se calienta puede conducir a la obtención de un óxido mixto. Si la temperatura de calcinación no excede los 600 °C, el óxido mixto puede rehidratarse para obtener nuevamente un HDL; aunque las propiedades del nuevo HDL serán diferentes del HDL original, esta propiedad puede ser hábilmente utilizada para manipular las propiedades de los óxidos mixtos casi a voluntad.

En el presente artículo se mencionan primeramente algunos aspectos de la estructura de los HDL; enseguida se citan los procedimientos más utilizados para su síntesis y también se



Antonia brazos arriba. Diane Wilke, 2001. Óleo sobre madera (50 x 40 cm). Detalle.

enuncian algunas de las aplicaciones de los HDL y de los óxidos mixtos. Finalmente, se describe el proceso destrucción-reconstrucción de los HDL y la importancia de este efecto memoria.

Las arcillas

Es muy común que se haya escuchado hablar sobre las arcillas, que son compuestos inorgánicos, silico-aluminatos, formados por hojas octaédricas y tetraédricas dispuestas en el espacio en forma de láminas cargadas negativamente y que alojan en su espacio interlaminar cationes que compensan la carga de las láminas.



Diane Wilke. Piezas de barro de alto fuego.

A través de las arcillas se adsorben y migran los nutrientes que alimentan a las plantas; sin embargo, así como migran los nutrientes, también lo hacen los contaminantes. Precisamente a través de las arcillas fue como migraron algunos radionúclidos que contaminaron los suelos en el accidente de Chernobyl y así se explicó que algunos radionúclidos se encontraran en suelos cercanos al lugar del accidente.

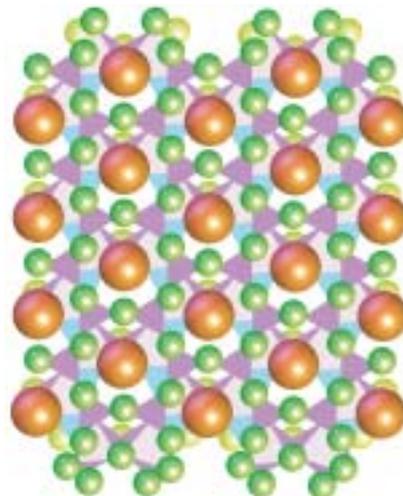


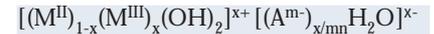
Figura 1. Estructura de una arcilla (hojas tetraédrica-octaédrica-tetraédrica). ● cationes interlaminares; ● oxígenos; silicio o aluminio en el centro de los tetraedros ▲.

En cambio, no se habla con frecuencia acerca de las hidrotalcitas que, al igual que las arcillas, están formadas por láminas, sólo que en el caso de las hidrotalcitas las láminas están cargadas positivamente y, por lo tanto, las especies

Estructura de los HDL

Los HDL son una familia de compuestos iónicos con estructura laminar, que contienen aniones intercambiables en el espacio interlaminar.

La fórmula general de los HDL es:



M^{II} y M^{III} son cationes divalentes y trivalentes respectivamente y A^{m-} un anión.⁴ Los HDL pueden construirse a partir de una gran variedad de cationes y aniones y sus propiedades están, en gran medida, determinadas por la composición y naturaleza de los aniones y los cationes. Generalmente los HDL se obtienen puros para una relación M^{II}/M^{III} comprendida entre 2 y 3. Aunque se han reportado algunos HDL con relaciones Mg/Al entre 5 y 10, estos materiales nunca se han obtenido totalmente puros, sino siempre acompañados de material amorfo.^{5,6}

Cada hoja de HDL puede representarse por una cadena de octaedros

Las arcillas son compuestos inorgánicos formados por láminas a través de los cuales migran nutrientes y contaminantes.

alojadas en el espacio interlaminar son aniones; por esta razón algunos autores se refieren a las hidrotalcitas como arcillas aniónicas.

cuyos vértices están ocupados por grupos OH^- y los cationes M^{2+} o M^{3+} ocupan los centros.⁷ Estas hojas tienen una estructura parecida a la de la brucita

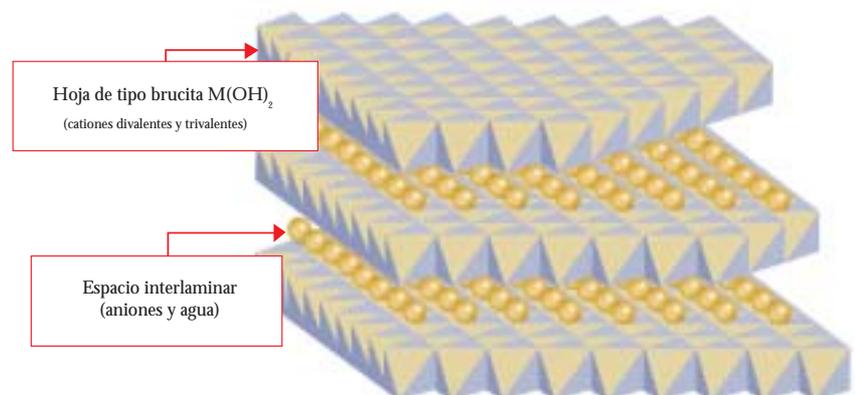


Figura 2. Esquema de la estructura de los hidróxidos dobles laminares.

($\text{Mg}(\text{OH})_2$). No obstante, en el caso del HDL, una parte de los cationes M^{2+} se reemplaza por cationes M^{3+} , induciendo en el material una carga positiva que se compensa por cationes interlaminares, figura 2.

El primer HDL conocido se identificó como un hidróxido-carbonato de magnesio y aluminio y se denominó hidrotalcita. A partir de este hecho, los HDL se citan a menudo como “compuestos

boédrica se obtiene precisamente la hidrotalcita, pero si la simetría es hexagonal se obtiene la manasseita.⁹ Algunos autores han reportado que la simetría hexagonal se obtiene de preferencia cuando la síntesis del HDL se lleva a cabo a temperaturas superiores a 300 K.¹⁰

La orientación de los aniones entre las hojas no es completamente aleatoria. Estudios de resonancia magnética nuclear (RMN) mostraron que los átomos

Los hidróxidos dobles laminares son compuestos iónicos que contienen aniones intercambiables en el espacio interlaminar.

de tipo hidrotalcita” en la literatura, a pesar de que no contengan magnesio ni aluminio.⁸

El apilamiento de las hojas puede conducir a diferentes simetrías. Por ejemplo, para la composición de la hidrotalcita, cuando la simetría es rom-

de oxígeno del agua y los carbonatos interlaminares forman enlaces hidrógeno con los grupos OH de las hojas. Esta orientación favorece la rotación de la molécula de agua alrededor de su eje.¹¹ Los ejes de simetría del carbonato y del agua son perpendiculares a las hojas, figura 3.

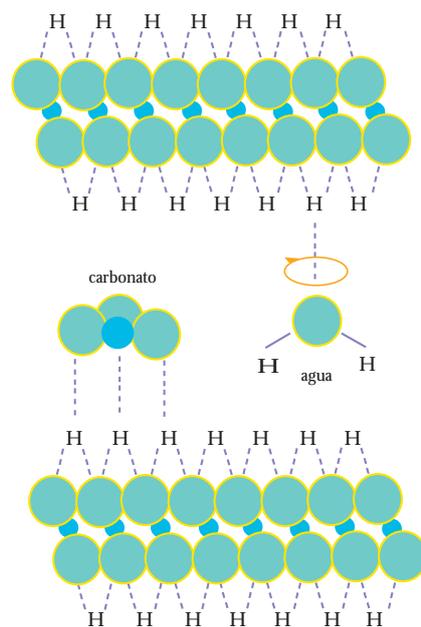


Figura 3. Orientación de las moléculas de agua y carbonatos en un compuesto de tipo hidrotalcita.

Síntesis de los HDL

Si bien existen numerosos hidróxidos dobles laminares disponibles en la naturaleza, a menudo se recurre a sintetizarlos; para ello, tres son los métodos que más se utilizan.

Precipitación a pH variable

Consiste en precipitar el HDL por titulación de una solución que contenga las sales de los metales por una solución alcalina y sin controlar el pH.

Precipitación a pH constante

Este procedimiento es el que más se utiliza y consiste en hacer precipitar el sólido manteniendo el pH constante, esto se logra regulando la velocidad de dos soluciones: una que contenga los cationes metálicos y otra, una solución alcalina.^{5,6}

Método sol-gel

Con este procedimiento los HDL se obtienen a partir de los alcóxidos metálicos convenientes. Con este método no se ha sintetizado una fase hidrotalcita pura sino que se observa una fase excedentaria de tipo brucita. Sin embargo,



Amarillo. Diane Wilke, 2000. Óleo y encáustica sobre tela (100 x 100 cm).



Felipe. Diane Wilke, 2000. Bronce (32 cm).

las propiedades texturales de los materiales que se sintetizan por este método son muy diferentes de las de los materiales sintetizados por co-precipitación.^{12,13}

Aplicaciones de los HDL

Catálisis

Los materiales de tipo HDL encuentran su principal aplicación como precursores de catalizadores del tipo de los óxidos mixtos. Como ya se mencionó, basta con calentar un HDL a temperaturas superiores a 200 °C para obtener el óxido mixto correspondiente. Claro está que la eficiencia del catalizador dependerá de diversos parámetros regulables durante la etapa del tratamiento térmico, por ejemplo, la velocidad de calentamiento, la atmósfera y, por supuesto, la temperatura final y la duración del calentamiento, así como la relación metal divalente/metal trivalente; además, la naturaleza de los cationes y de los aniones de los HDL precursores se revelan determinantes en las propiedades catalíticas de los óxidos mixtos correspondientes.¹⁴⁻¹⁸

Los óxidos mixtos Mg(Al)O obtenidos a partir de hidróxidos dobles laminares se han empleado como catalizadores de reacciones de condensación, esterificación, isomerización, etc.¹⁴⁻²¹ Por otra parte, los óxidos mixtos que contienen metales de transición o nobles (Pd, Ru, Rh, Pt) se utilizan como

tarse como bases de tipo Brönsted.²⁵ Más aún, existe el HDL que contiene OH⁻ como aniones de compensación (el mineral correspondiente es la meixnerita), muy eficiente en reacciones que de preferencia se catalizan por este tipo de basicidad, por ejemplo la reacción de condensación de Michael.

Los óxidos mixtos obtenidos a partir de HDL se emplean como catalizadores en reacciones de condensación.

catalizadores multifuncionales de hidrogenación.²²⁻²⁴

Si bien los HDL se usan frecuentemente en catálisis como precursores de catalizadores de óxidos mixtos, también se pueden utilizar, en su forma laminar, como catalizadores. En efecto, los HDL poseen aniones interlaminares y agua que de alguna manera pueden compor-

Intercambio iónico

Los aniones alojados en el espacio interlaminar de los HDL se pueden intercambiar con relativa facilidad.²⁶ No obstante, hay una fuerte afinidad por los iones carbonato, por eso cuando se hace un intercambio iónico en este tipo de materiales se trabaja en un ambiente libre de carbonatos.



Retrato en azul. Diane Wilke, 2001. Óleo sobre madera (50 x 50 cm).

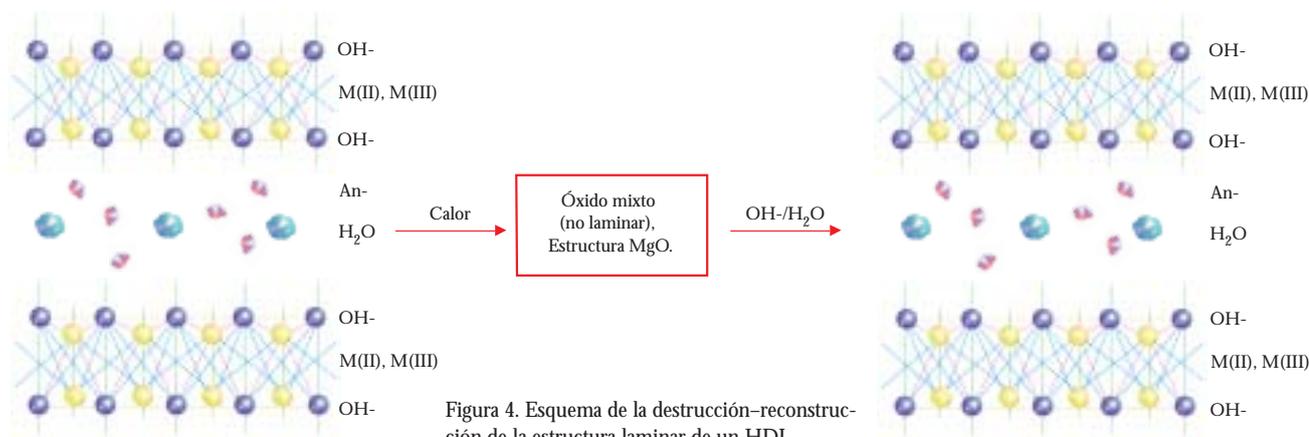


Figura 4. Esquema de la destrucción-reconstrucción de la estructura laminar de un HDL.

Miyata²⁷ reportó una escala de afinidad para la intercalación de los aniones: Aniones monovalentes:



Aniones divalentes:



La principal aplicación que encuentran los HDL, en tanto que intercambiadores iónicos, es la purificación de aguas contaminadas; un caso particular de esta aplicación es la remoción de iones nitrato. Otra aplicación importante de este tipo de materiales es atrapar iones de naturaleza radiactiva como el ¹³¹I.²⁸

Aunque éstas son las aplicaciones más importantes y generales, los HDL también encuentran empleo en otros campos, como muestra la tabla siguiente.

El efecto memoria de las hidrotalcitas: destrucción-reconstrucción de la forma laminar

De manera general se puede decir que la estructura laminar de los HDL es térmicamente estable hasta 523 K. A temperaturas mayores, los aniones comienzan a perder sus moléculas de agua de hidratación y, al mismo tiempo, se inicia la deshidroxilación de las hojas. Cuando el HDL se trata a tempe-

raturas superiores a 1 073 K, se obtienen las fases periclasa (MgO) y espinela (MgAl₂O₄). Para temperaturas comprendidas entre 573 y 1 073 K, el óxido mixto M^{II}(M^{III})O formado puede ser rehidratado en una solución que contenga aniones para intercalarse y dar co-



Diane Wilke. Piezas de barro de alto fuego.

Tabla I. Algunas aplicaciones de las hidrotalcitas

HDL	Aplicación	Comentario
Hidrotalcita	Absorbente de fosfatos intestinales	
Hidrotalcita	Retención de pesticidas ²⁹	Del tipo MCPA (herbicida phenoxy)
Hidrotalcita	Preparación de sensores potenciométricos ³⁰	HDL en electrodos
Hidrotalcita	Estabilidad térmica, radiación UV	Probado en formulaciones comerciales de PVC
Hidrotalcita	Eliminación de iones cromato ³¹	Soluciones acuosas
Hidrotalcita	Control de liberación de drogas en los medicamentos	Algunos medicamentos antiácidos como "Talcid" y "Altacit" contienen hidrotalcita

mo resultado un nuevo HDL con estructura laminar.³²⁻³⁵

Esta reversibilidad se conoce como "efecto memoria" y ha sido bien descrita para los óxidos mixtos Mg(Al)O. Sin embargo, decrece con el incremento de la temperatura y con el número de veces que se repite el ciclo calcinación-rehidratación. El efecto memoria ha sido utilizado, en el caso de los óxidos

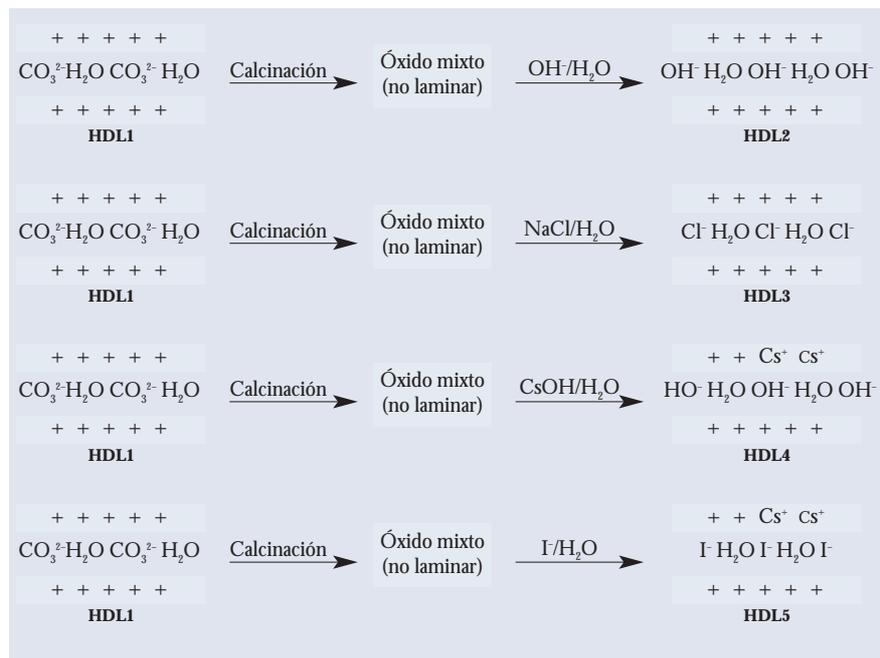


Figura 5. Obtención de diferentes HDL utilizando el “efecto memoria”.

Mg(Al)O, para preparar la forma meixnerita, que es un catalizador básico de tipo Brønsted particularmente eficiente, figura 4.

Se acaba de decir que en ciertas condiciones, los HDL pueden tener “memoria”; sin embargo esta “memoria” es limitada. En efecto, si bien un HDL puede calcinarse y rehidratarse para producir nuevamente un HDL, en el pro-

ceso de extracción de aluminio en el proceso de destrucción-reconstrucción del HDL.³⁶ Esta extracción de aluminio la describió Mackenzie,³⁷ quien mostró en un estudio de ²⁷Al NMR que si un HDL se somete a numerosas calcinaciones consecutivas, en cada calcinación se extrae una cantidad de aluminio, y que existe un número crítico de calcinaciones en las que todo el aluminio del

Un HDL puede calcinarse y rehidratarse para producir de nuevo un HDL, con propiedades diferentes.

ceso de calcinación rehidratación se afectan algunas propiedades del HDL original. Por ejemplo, si un HDL que contiene magnesio y aluminio, con una relación Mg/Al de 2, se calcina a una temperatura de 773 K, se obtendrá un óxido mixto. Si este óxido mixto se pone en contacto con agua carbonatada se obtendrá un nuevo HDL que no tendrá una relación Mg/Al de 2, sino que esta relación aumentará como consecuencia

HDL puede ser extraído para formar alúmina. En este último caso el material ya no presenta su propiedad de “efecto memoria”.

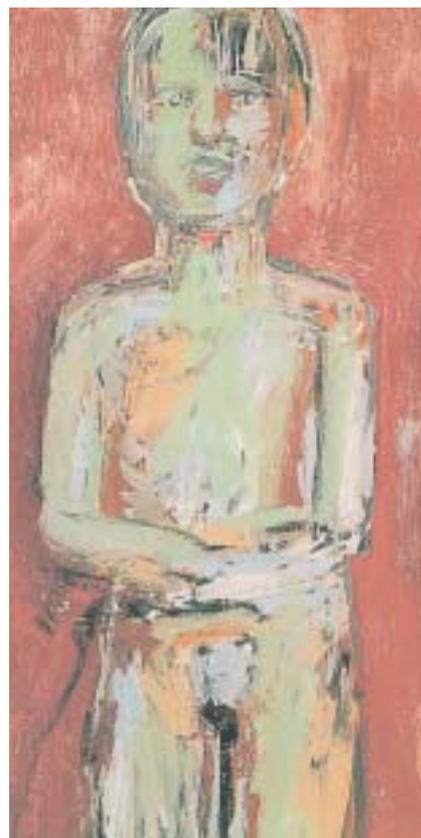
El efecto memoria de los HDL puede usarse de manera eficiente en la modificación de catalizadores; así, si la rehidratación de un óxido mixto se lleva a cabo en la atmósfera conveniente, se pueden controlar las propiedades ácido-básicas de los HDL.³⁸ Para entender

mejor esto hay que considerar que un óxido mixto se rehidrata en diferentes medios acuosos:

En la figura 5, los cinco HDL son catalizadores y precursores con propiedades ácido-básicas muy diferentes. Es notable que el efecto memoria se pueda aprovechar convenientemente para obtener HDL con aniones que son poco afines para intercalarse entre las láminas, por ejemplo el HDL con iones cloruros o yoduros.

Conclusión

Actualmente las tendencias en la investigación de los hidróxidos dobles laminares siguen encaminadas a su aplicación en procesos catalíticos multifuncionales. Para ello, se sintetizan HDL cada vez más novedosos, por ejemplo los HDL impregnados con platino o paladio, que son eficientes en la reacción de síntesis del metil-isobutil-cetona a partir de la acetona, una reacción que interesa mucho en la industria.



Maximilian en rojo. Diane Wilke, 2001. Óleo sobre

Bibliografía

¹ F. Cavani, F. Trifiro, y A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications", *Catal. Today*, **11** (1992) 173-301.

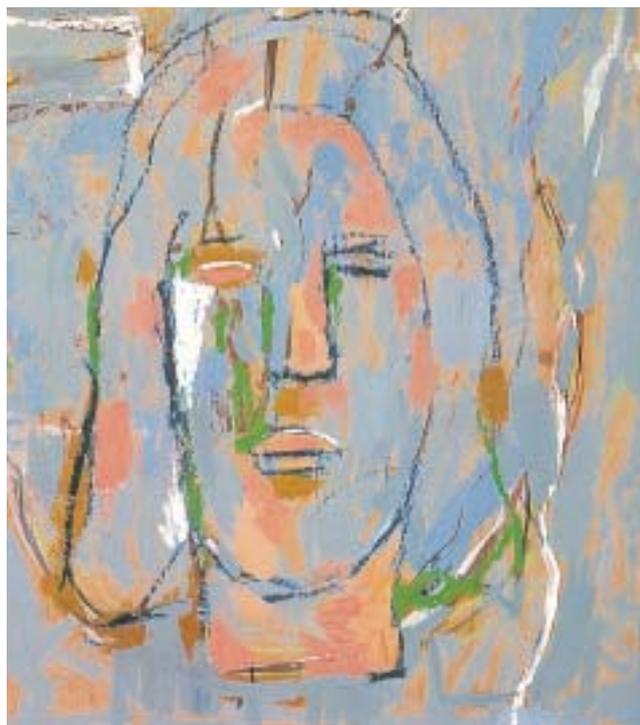
² D. Tichit, H. Lhouty, A. Guida, B. Chiche, Y. Betalini, E. Garrone, F. Figueras, "Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites", *J. Catal.*, **151** (1995) 50-59.

³ A. Corma, V. Fornés, R.M. Martín Aranda, V. Rey, "Determination of Base Properties of Hydrotalcites: Condensation of Benzaldehyde with Ethyl Acetoacetate", *J. Catal.*, **134** (1992) 58-65.

⁴ A. De Roy, C. Forano, K. El Malki, J.P. Besse, "Synthesis of Microporous Materials", Nueva York, 1992.

⁵ H. Schaper, J. Ber-Slot, "Stabilized magnesia: A novel catalyst (support) material", *J. Appl. Catal.*, **54** (1989) 79-90.

⁶ J.S. Shen, J.M. Kobe, Y. Chen, "Synthesis and Surface Acid/Base Properties of Magnesium-Aluminum Mixed Oxi-



Díptico azul. Diane Wilke, 2001.
Encáustica y óleo sobre madera (50 x 50 cm).

des Obtained from Hydrotalcites", *Langmuir*, **10** (1994), 3902-3908.

⁷ A.F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 4 ed., Gran Bretaña, 1975.

⁸ A.M. Fogg, S. Dunn, S.G. Shyu, D.R. Cary, D. O'Hare, "Selective Ion-Exchange Intercalation of Isomeric Dicarboxylate Anions into the Layered Double Hydroxide $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ", *Chem. Mater.*, **10** (1998) 351-355.

⁹ M. Belloto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, "A Reexamination of Hydrotalcite", *Crystal Chemistry, J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 8527-8534.

¹⁰ R. Allmann, "The crystal structure of pyroaurite", *Act. Cryst.*, **24** (1968) 972-977.

¹¹ A. Van der Pol, B. Mojet, V. De Ven, E. Boer, "Ordering of Intercalated water and carbonate anions in Hydrotalcite - An NMR Study", *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 4050-4054.

¹² T. López, P. Bosch, E. Ramos, R. Gómez, O. Novaro, D. Acosta, F. Figueras, "Synthesis and Characterization of Sol-Gel Hydrotalcites. Structure and Texture", *Langmuir*, **12** (1996) 189-192.

¹³ F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D.

Tichit, "Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples", *Micr. And Meso. Mater.*, **39** (2000) 229-247.

¹⁴ A. Corma, A. Martín, "Application of solid base catalysts in the preparation of prepolymers by condensation of ketones and malononitrile", *Appl. Catal. A: General*, **105** (1993) 271-279.

¹⁵ W. Reichle, "Catalytic Reaction by Thermally Activated, Synthetic, Anionic Clay Minerals", *J. Catal.*, **94** (1985) 547-554.

¹⁶ M.J. Clement, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, "Base Catalysis for Fine Chemicals Production: Claisen-Schmidt Condensation on Zeolites and Hydrotalcites for the Production of Chalcones and Flavanones of Pharmaceutical Interest", *J. Catal.*, **151** (1995) 60-66.

¹⁷ F. Malherbe, J-P. Besse, S.R. Wade, W.J. Smith, "Highly selective synthesis of 2-butoxy ethanol over Mg/Al/V mixed oxides catalysts derived from hydrotalcites", *Catal. Letters*, **67** (2000) 197-202.

¹⁸ E. Suzuki, Y. Ono, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **61** (1988) 1008-1011.



madera (50 x 50 cm).

¹⁹ W.T. Reichle, United States patent No. 4'458,026 (1984).

²⁰ A. Corma, S. Ibarra, S. Miquel, J. Primo, "Catalysts for the Production of Fine Chemicals: Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts", *J. Catal.*, **173** (1998) 315-321.

²¹ H. Handa, Y. Fu, B. Toshihide, Y. Ono, "Characterization of strong solid bases by test reactions", *Catal. Letters*, **59** (1999) 195-200.

²² T. Blasco, J.M. López Nieto, A. Dejoz, M.I. Vázquez, "Influence of the Acid-Base Character of Supported Vanadium Catalysts on Their Catalytic Properties for the Oxidative Dehydrogenation of *n*-Butane", *J. Catal.*, **157** (1995) 271-282.

²³ F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, A. Vaccari, "Synthesis and thermal evolution of hydrotalcite-type compounds containing noble metals", *Appl. Clay Sc.*, **16** (2000) 185-200.

²⁴ I. Ivanova, A. Pasau-Claerbout, M. Seirvert, M. Blom, E.G. Derouane, "In Situ ¹³C MAS NMR Study of *n*-Hexane Conversion on Pt and Pd Supported on Basic Materials: Part I. Identification of the Main Reaction Pathways and Comparison with Microcatalytic Reactor

Tests", *J. Catal.*, **158** (1996) 521-536.

²⁵ V.R. Constantino, T. Pinnavaia, "Basic Properties of Mg₂+ 1-xAl₃+ x Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions", *Inorg. Chem.*, **34** (1995) 883-886.

²⁶ V. Rives, M.A. Ulibarre, "Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination-compounds and oxometalates", *Coord. Chem. Rev.*, **181** (1999) 61-120.

²⁷ S. Miyata, "Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds", *Clays Clay.*, Miner. **31** (1983) 305-311.

²⁸ G. Fetter, M.T. Olguín, P. Bosch, V. Lara, S. Bulbulian, "¹³¹I- sorption from aqueous solutions by nitrated hydrotalcites", *J. Radioanal. and Nucl. Chem.*, **241** (1999) 595-599.

²⁹ J. Inacio, C. Taviot-Guého, C. Forano, J.P. Besse, "Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides", *Applied Clay Science*, **18** (2001) 255-264.

³⁰ J. Burley, P. Clifford, Society of Plastics Engineering, Vinyltec Conference, Estados Unidos, 2003

³¹ B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano, J. Besse, "Elimination des ions chromates et bichromates de l'eau par



Verde. Diane Wilke, 2000. Óleo y encáustica sobre tela (130 x 195 cm).

les HDL", *J. Chim. Phys.*, **96** (1999) 455-463.

³² M.L. Valcheva-Traykova, N.P. Davydova, A.H. Weiss, "Thermal decomposition of Mg. Al-hydrotalcite material", *J. Mater. Sci.*, **28** (1993) 2157-2162.

³³ G.W. Brindley, S. Kikkawa, "Thermal Behavior of Hydrotalcite and of Anion-Exchanged Forms of Hydrotalcite", *Clays Clay Miner.*, **28** (1980) 87-91.

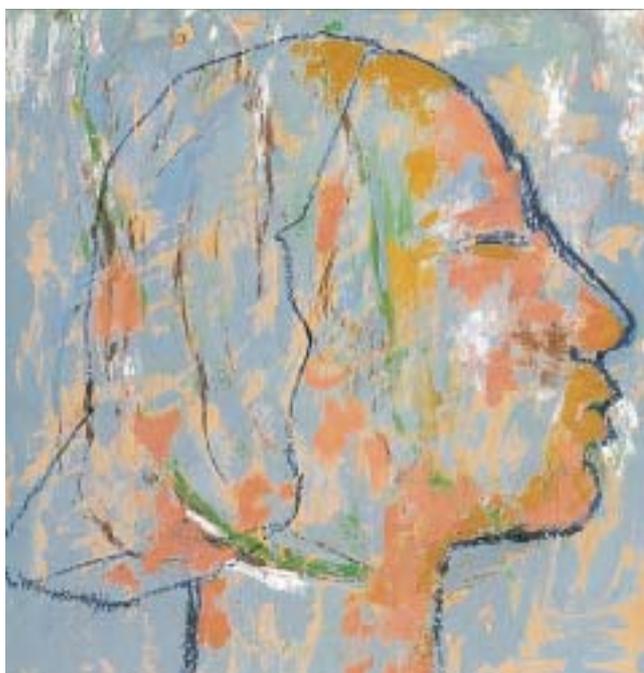
³⁴ R. Teissier, D. Tichit, F. Figueras, J. Kervennal, Patente FR2729137.

³⁵ M.J. Hernández, M.A. Ulibarri, J. Cornejo, M. Peia, C. Serna, "Thermal stability of aluminium hydroxycarbonates with monovalent cations", *Thermo-chim. Acta*, **94** (1985) 257-266.

³⁶ F. Kooli, C. Depège, A. Ennaqadi, A. De Roy, J.P. Besse, "Rehydration of Zn-Al Layered Double Hydroxides", *Clays and Clay Miner.*, **45** (1997) 92-98.

³⁷ K.J.D. Mackenzie, R.H. Meinhold, B.L. Sherriff, Z.J. Xu, *J. Mater. Chem.*, **3** (1993) 1263-1269.

³⁸ E. Lima, "Caracterisation de la basicité de solides par spectroscopie RMN et IRTF au moyen du nitrométhane comme molécule sonde. Correlation avec l'activité catalytique dans la réaction de Michael", tesis doctoral, Montpellier, Francia, 2001.



Díptico azul. Diane Wilke, 2001. Encáustica y óleo sobre madera (50 x 50 cm).

Rocío pirolítico

Armando Ortiz, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

En nuestra vida diaria tenemos contacto con un gran número de objetos cuyas superficies están cubiertas con diversos materiales. Así, podemos considerar las pinturas empleadas en construcciones, automóviles o muebles como recubrimientos que, además de cumplir con una función decorativa, pueden tener como objeto proteger las superficies contra la acción de distintos agentes externos. Existen otros tipos de recubrimientos cuyas características físicas y/o químicas especiales los hacen adecuados para su aplicación como elementos protectores; por ejemplo existen aquellos que impiden la corrosión del material que recubren, otros son resistentes al desgaste y algunos más presentan una dureza alta. Desde un punto de vista óptico, existen recubrimientos antirreflejantes, con absorción alta de luz, transparentes, etcétera. En general, mediante la aplica-

ción de algún recubrimiento se persiguen fines específicos y el espesor de éste puede ser determinante para que cumpla exitosamente la función para la cual fue aplicado. Un recubrimiento cuyo espesor sea mayor a un micrómetro está considerado como grueso, mientras que uno con espesor menor a un micrómetro es delgado y se llama película o capa delgada. La mayoría de los recubrimientos con los que tenemos contacto a diario se consideran gruesos.

Por otro lado, existen materiales cuyas propiedades ópticas y/o eléctricas los hacen adecuados para su uso en la fabricación de sistemas con los cuales también tenemos gran familiaridad, aunque son escasos los que podemos percibir directamente a través de los sentidos. Un ejemplo de película delgada que sí podemos ver es el de los despliegues visuales de cristal líquido



Coche azul. Trini, 2002. Acrílico sobre tela (100 x 100 cm). Detalle.

de los aparatos electrónicos, como las calculadoras manuales, teléfonos celulares, relojes, odómetros y tacómetros de los automóviles, entre otros. En esos casos, los materiales que permiten definir los caracteres numéricos, junto con el cristal líquido, se llaman genéricamente contactos conductores transparentes. Otro tipo de material en película delgada que percibimos a través de nuestros sentidos es el de los cinescopios de los monitores de computadoras personales

fundamentales para su funcionamiento lo que conocemos como circuitos electrónicos integrados. Estos circuitos, como su nombre lo indica, integran en un solo bloque, de aproximadamente 1x1 cm, un número muy grande de componentes o dispositivos electrónicos, como diodos, transistores y resistores, con distinto grado de integración; así, por ejemplo, en la actualidad se tienen circuitos integrados a escala alta ($\approx 10^5$ componentes), muy alta ($\approx 10^6$ compo-

ductores en condiciones normales permiten el paso de corrientes eléctricas a través de ellos, aunque de magnitudes menores a aquellas que pueden fluir a través de un metal; sin embargo, modificando esas condiciones, por ejemplo calentándolos, iluminándolos o contaminándolos con cantidades pequeñas de otros elementos, es posible cambiar drásticamente su capacidad de conducción de corriente eléctrica. Mediante combinaciones adecuadas de películas

La capacidad de conducción de los semiconductores puede alterarse si se calientan, se iluminan o se contaminan.

y televisores. En este caso los materiales presentan el fenómeno de luminiscencia cuando son excitados por algún medio.

Existe un número grande de materiales que se pueden producir en forma de película delgada y que permiten la fabricación de dispositivos electrónicos u optoelectrónicos. En la actualidad la mayoría de los aparatos electrónicos, tales como computadoras, radioreceptores y televisores, tienen como partes

componentes) y ultra alta ($\approx 10^9$ componentes).¹ En la fabricación de estos circuitos se usan materiales que, desde un punto de vista eléctrico, se pueden agrupar como aislantes eléctricos, semiconductores y conductores. Los aislantes eléctricos presentan características que impiden que una corriente eléctrica fluya a través de ellos. Los conductores son, en general, metales que permiten con gran facilidad el paso de corriente eléctrica a través de ellos. Los semicon-

delgadas de los materiales antes descritos, se fabrica una gran diversidad de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, como transistores en película delgada, transistores de efecto de campo, fotodiodos, condensadores, celdas solares, dispositivos electroluminiscentes y celdas fotoconductoras, entre otros.²

Dentro de las investigaciones que desarrollamos en el grupo "Materiales y Dispositivos en Película Delgada" del Departamento de Materia Condensada y Criogenia del IIM-UNAM, se incluye la preparación de distintos materiales en película delgada mediante un proceso de costo muy bajo denominado rocío pirolítico. En particular, para realizar este trabajo de investigación hemos desarrollado e instalado el equipo que nos permite aplicar el proceso de rocío pirolítico en sus dos versiones: con atomización neumática y con atomización ultrasónica, para producir materiales de características diversas, en forma de película delgada, que son útiles en la preparación de algunos dispositivos electrónicos y optoelectrónicos con dimensiones macroscópicas. Mediante alguna, o ambas, de las versiones del proceso de rocío pirolítico hemos producido varios dispositivos electrónicos y optoelectrónicos utilizando materiales en película delgada con características de aislantes eléctricos, semiconductores y conductores, así como un tipo de semi-



Mesa. Trini, 2001. Acrílico sobre tela (150 x 150 cm). Detalle.

conductores llamados contactos conductores transparentes, en alguna combinación dada, dependiendo del tipo de dispositivo que se desee producir.

Para entender en qué consiste o cómo se realiza el depósito de películas delgadas por medio del proceso de rocío pirolítico se puede hacer la analogía con el equipo y el procedimiento que se utiliza para pintar un automóvil: se usa una pistola montada sobre la tapa de un recipiente con la pintura, que generalmente tendrá una concentración alta de disolvente (thinner). Sobre la pistola se conecta una manguera que por el otro extremo está conectada a una compresora de aire. Si le preguntamos a cualquier pintor de automóviles nos dirá que prefiere hacer este trabajo en días soleados, ya que es conveniente que la pintura se seque casi instantáneamente para evitar escurrimientos.

Ahora, para responder la interrogante planteada, consideremos lo siguiente: el proceso de rocío pirolítico consiste esencialmente en la producción, por algún medio, de gotas pequeñas (el diámetro de las gotas debe ser del orden de micrómetros) de alguna solución química que contenga sales de los elementos químicos que, mediante una reac-

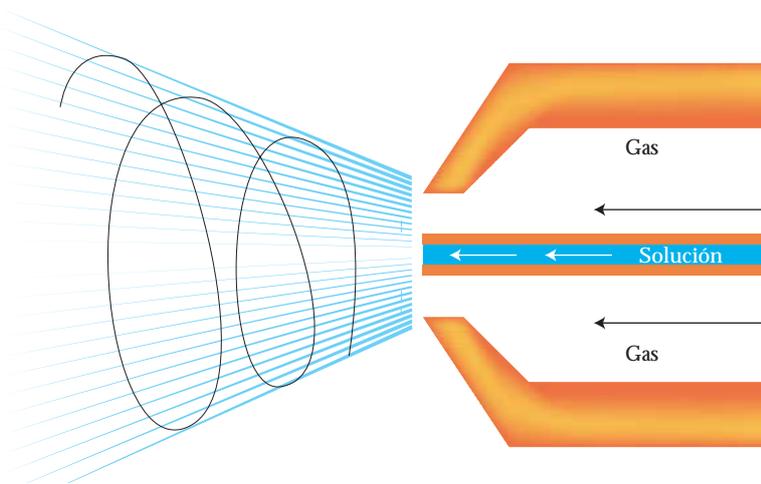


Figura 1. Corte seccional de la boquilla de un atomizador neumático.

ción, el tipo de disolvente utilizado, la tasa de flujo de solución —es decir, el volumen de solución rociado por unidad de tiempo—, el gas portador y su tasa de flujo, las características físicas y químicas del sustrato. Dados ciertos valores de estos parámetros, quizá el más importante para este proceso es la temperatura del sustrato (T_s). Este proceso, en general, se lleva a cabo en atmósfera de aire y el gas portador normalmente usado es aire. El rocío pirolítico es un proceso muy adecuado para

del atomizador, debido a la acción cortante que ejerce el flujo del gas portador, cuyas moléculas tienen valores altos de rapidez sobre la solución.³ En la figura 1 se muestra un corte seccional de una boquilla atomizadora neumática. Podemos observar que en la salida del gas se tienen dos efectos, por un lado el efecto de sifón, mediante el cual la solución es jalada hacia el orificio de salida, y por el otro, la producción de las gotas de rocío. Dadas ciertas características del gas portador y de la solución de rocío, sus tasas de flujo se controlan mediante rotámetros o flujómetros. En general, la tasa de flujo de gas portador determina el tamaño de las gotas generadas, el cual muestra una dispersión amplia aunque en promedio su diámetro es del orden de 30 μm .

En la versión con atomización ultrasónica de la solución de rocío, la formación de las gotas se debe a la incidencia de un haz de ondas ultrasónicas sobre una interfaz líquido-gas, en la que como resultado del cambio en las características del medio de propagación de las ondas, se forma un geiser de la solución, que está acompañado por la formación de las gotas de rocío. En la figura 2 se muestra un diagrama esquemático de un sistema de rocío ultrasónico. La tasa de producción de las gotas de rocío está determinada por la potencia y la frecuencia del haz ultrasónico, así como por ciertas características de la solución

Rocío pirolítico: un proceso pedestre pero poderoso para depositar películas delgadas de materiales optoelectrónicos.

ción química asistida térmicamente (endotérmica), formen moléculas del compuesto que se desea producir. Las gotas pequeñas ya formadas son dirigidas por un gas portador hacia la superficie caliente de un sustrato sobre la cual se deposita la película delgada del compuesto deseado. Aunque el proceso es sencillo, tiene un número relativamente grande de parámetros o variables que influyen sobre la calidad del material producido. Entre esos parámetros, por mencionar sólo algunos, se cuentan el material de partida y su concentración en la solu-

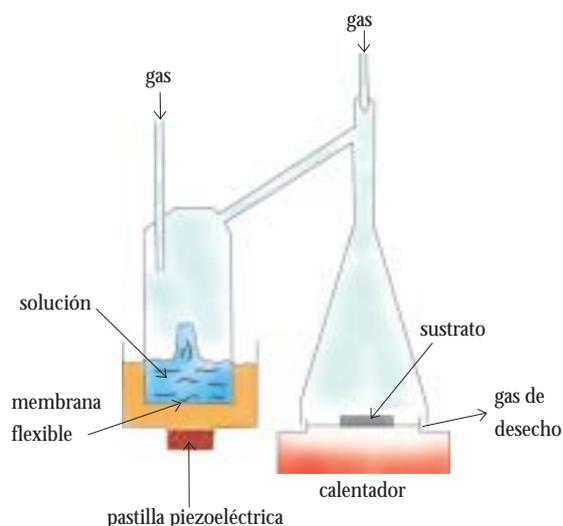
producir óxidos; sin embargo, aun con atmósfera de aire, además de usarlo como gas portador, es posible la producción de sulfuros metálicos con características de semiconductores.

Por otro lado, hemos mencionado que existen dos versiones de este proceso y la principal diferencia entre ellas radica en la forma como se producen las gotas del rocío, una de ellas es neumática y la otra ultrasónica.

En la versión con atomización neumática de la solución de rocío, la formación de las gotas se realiza en la boquilla

de rocío, como el tipo de disolvente, la concentración del material de partida y el nivel de la solución. El disolvente y el material de partida y su concentración determinan las características de densidad y de viscosidad de la solución de rocío. El diámetro de las gotas generadas muestra una dispersión menor que en el caso neumático, con un diámetro promedio del orden de $2 \mu\text{m}$. Por otro lado, si el nivel de la solución es alto en la cámara de atomización no se obtendrá una tasa alta de producción de gotas y si ese nivel es bajo, igualmente la tasa de producción de gotas será baja, por lo que el nivel de la solución debe ser óptimo y debe permanecer constante a través de todo el proceso de depósito. En esta versión del rocío pirolítico el gas usado en el proceso tiene dos trayectorias. Una es la que se refiere al gas portador, es decir el gas que se inyecta a la cámara de atomización y que es el medio de transporte de las gotas de rocío producidas por el haz ultrasónico; la otra es la que se refiere al gas director que se in-

Figura 2. Componentes principales del sistema de rocío pirolítico con atomización ultrasónica.



yecta en la cámara de reacción y que establece un patrón de flujo en el transporte de las gotas de rocío hacia la superficie caliente del sustrato. Dada una cierta tasa de producción de gotas de rocío, la cantidad de solución que llega al reactor está determinada por la tasa de flujo de gas portador. Al igual que en la

versión neumática se usa aire como gas portador y director.⁴

Después de conocer el principio de operación de las dos versiones del proceso de rocío pirolítico podemos analizar el efecto de la temperatura de sustrato (T_s). Dada una solución de partida (disolvente y soluto y su concentración) cuando ésta es atomizada y dirigida hacia la superficie caliente del sustrato, según el valor de T_s se pueden presentar diferentes casos: a) Si T_s es baja, las gotas de rocío pueden impactar directamente sobre la superficie donde el disolvente se evapora y, probablemente, alguna fracción de las sales de partida reaccionen químicamente. El material depositado estará formado por discos, debido al impacto de las gotas, cuyos bordes serán de espesor mayor que el centro. b) Cuando T_s es media, en su tránsito hacia la superficie caliente el disolvente de las gotas se evapora, sin embargo la magnitud de la temperatura no es lo suficientemente alta como para descomponer las moléculas de las sales de partida, las cuales llegan a la superficie donde una fracción mayor de las sales reacciona químicamente. c) Para una T_s aún mayor, en su tránsito hacia la superficie caliente el disolvente de las gotas se evapora y las sales de partida experimentan una descomposición química, generándose especies que se difunden hacia la superficie caliente donde se realiza una reacción química heterogénea

El diámetro de las gotas de rocío varía de 2 a $30 \mu\text{m}$.



Pies y sombras. Trini, 2001. Acrílico sobre tela (100 x 100 cm). Detalle.

(gas→sólido), lo que resulta en el depósito del compuesto deseado. *d)* Si T_s es demasiado alta, en su tránsito hacia la superficie caliente el disolvente de las gotas se evapora, las sales de partida experimentan una descomposición química y las especies generadas reaccionan químicamente en la fase de vapor, lo que resulta en el depósito de polvo del compuesto deseado. El caso óptimo es el *c*, ya que en realidad el proceso mediante el cual se realiza el depósito es un proceso de depósito químico de vapores.

Después de describir el principio de operación del proceso de rocío pirolítico para el depósito de películas delgadas, encontramos una gran similitud con el proceso realizado al pintar un automóvil. Más adelante describiremos algunos ejemplos de depósito de materiales con características eléctricas y ópticas diferentes.

Materiales aislantes

El dióxido de silicio es el aislante eléctrico comúnmente usado en la industria electrónica. Esto se debe a varias razones prácticas y, quizá, a alguna razón histórica, pues el silicio es el semiconductor más estudiado y más empleado en la industria electrónica. El dióxido de silicio, aislante eléctrico, con integridad eléctrica excelente, se puede obtener por oxidación térmica del silicio a temperaturas del orden de 1100 °C. Esta peculiaridad permite la producción de dispositivos metal-óxido-semiconductor (MOS), que es la base de los dispositivos electrónicos. El dióxido de silicio también se puede producir mediante una reacción química, térmicamente asistida (temperaturas del orden de 700 °C), entre gases fuente de silicio y de oxígeno, en particular silano (SiH_4) y óxido nitroso (N_2O). Sin embargo, el óxido así producido debe ser recocido a temperaturas de 1100 °C para que tenga excelentes propiedades de aislamiento eléctrico. En los casos antes descritos se requieren temperaturas de trabajo elevadas, lo que hace que estos procesos sean poco atractivos para la producción de circuitos integrados de integración ultra alta; además, no son adecuados para



Taxi. Trini, 2001. Acrílico sobre tela (150 x 150 cm).

El dióxido de silicio es el aislante más usado en la industria electrónica, pero tiene algunas desventajas.

usarse en la producción de dispositivos basados en silicio amorfo hidrogenado y algunos otros semiconductores. El costo de producción de este material es alto debido a la infraestructura necesaria, los materiales de partida y la energía consumida. Otro factor a considerar es que en el caso de depósito de películas de SiO_2 asistido térmicamente, como gas fuente de silicio se usa silano (SiH_4), que es extremadamente peligroso ya que es pirofórico, es decir, se quema al contacto con el aire sin necesidad de flama o chispa.

Cabe aclarar que, a pesar de que el dióxido de silicio es el material más usado como aislante eléctrico en la produc-

ción de componentes electrónicos, se considera que tiene ciertas desventajas, por ejemplo, es permeable a la humedad ambiental y a los elementos alcalinos, sobre todo al sodio, lo que afecta negativamente su capacidad de aislamiento. Además, el valor de su constante dieléctrica es relativamente bajo (~ 3), estas características hacen que su uso en la producción de circuitos integrados sea cada vez menos eficiente, dado que las dimensiones espaciales de los componentes de dichos circuitos son cada vez más pequeños (el espesor de una capa aislante puede ser tan pequeño como 5 nm), lo que va en contra de sus propiedades de aislamiento eléctrico. Co-

mo alternativa, por lo menos para ciertas aplicaciones, hemos investigado la producción de óxido de aluminio (Al_2O_3) mediante el proceso de rocío pirolítico con atomización ultrasónica, con propiedades de aislamiento eléctrico excelentes, así como su aplicación en dispositivos electroluminiscentes operados en corriente alterna (ac). Hemos producido este material con muy buenas propiedades aislantes a temperaturas de procesamiento tan bajas como $350\text{ }^\circ\text{C}$. El óxido de aluminio, al igual que el dióxido de silicio (silica), es de naturaleza amorfa. Esto es importante ya que, en caso de experimentar la ruptura dieléctrica por la aplicación de un campo eléctrico de magnitud grande, ésta será sólo local, a diferencia de lo que ocurre en aislantes eléctricos con microestructura

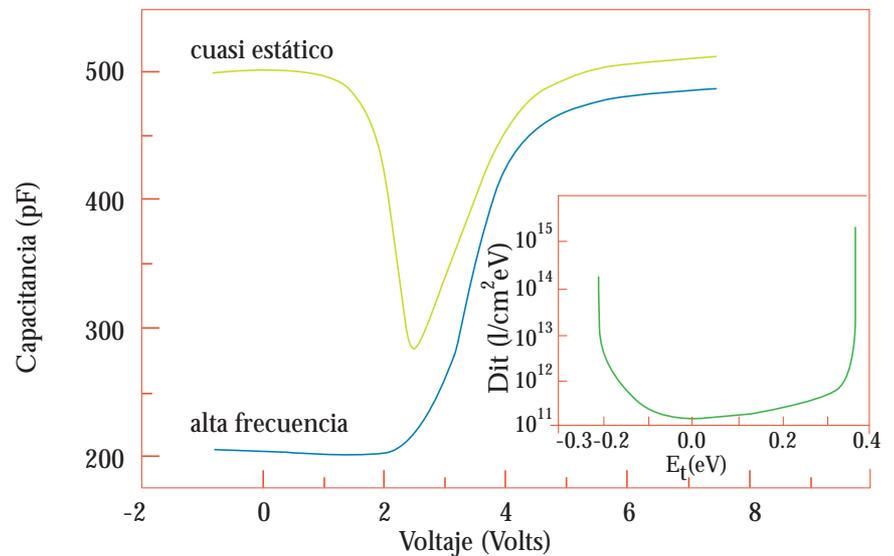


Figura 3. Características C-V simultáneas de un dispositivo MOS, con Al_2O_3 como aislante. En el inserto se muestra la variación de la densidad de estados de interfaz (D_{it}) como función de la energía.

El óxido de aluminio producido mediante el proceso de rocío pirolítico tiene buenas propiedades aislantes.

cristalina, en los que generalmente la ruptura dieléctrica es catastrófica, es decir el daño provocado por la ruptura se extiende a través de todo el material. El Al_2O_3 tiene un valor de constante dieléctrica ($\sim 8-10$) superior al del SiO_2 ,

además no es permeable a la humedad ni a los elementos alcalinos, es decir muestra una estabilidad química mayor que la del dióxido de silicio, aunque los campos eléctricos máximos de ruptura medidos en este material ($\approx 7\text{ MV/cm}$)

son ligeramente menores en comparación con los que se han medido en el SiO_2 ($\approx 10\text{ MV/cm}$), para películas de espesores semejantes.

La medición de las características eléctricas de películas aislantes, cuando se incorporan en estructuras MOS, permite determinar la integridad eléctrica de las mismas. Esta integridad eléctrica se estudia a través de mediciones de las características corriente-voltaje (I-V) y capacitancia-voltaje (C-V). Los resultados de las características corriente-voltaje permiten determinar la resistividad eléctrica y el campo eléctrico de ruptura del aislante, así como observar posibles fenómenos de atrapamiento de carga en el volumen del óxido. Por otro lado, con la medición de las características capacitancia-voltaje, además de determinar la calidad del aislante en sí mismo, se estudia la interfaz entre el aislante y el semiconductor, lo cual es importante porque la estabilidad de los dispositivos de semiconductor está íntimamente relacionada con las condiciones de esta interfaz. En general, las características C-V se obtienen para señales ac de frecuencia



Tarde azul. Trini, 2001. Acrílico sobre tela (100 x 100 cm).

baja (≈ 10 Hz) y para señales de frecuencia alta (≈ 1000 Hz). Con los resultados de las características C-V se determina la densidad de estados de interfaz, la magnitud de la constante dieléctrica del aislante, la posible existencia de carga fija así como su signo en el volumen del aislante y la existencia de posible contaminación con iones móviles. El análisis de la integridad eléctrica de películas de óxido de aluminio, depositado a 350 °C, incorporadas como aislante en dispositivos MOS, muestran campos eléctricos de ruptura mayores a 6 MV/cm y densidades de estados de interfaz con el silicio monocristalino entre 10^{10} y 10^{11} (cm^2eV)⁻¹. Las curvas capacitancia-voltaje se muestran en la figura 3. Estos valores de densidad de estados de interfaz son del orden de aquellos que se obtienen en dispositivos MOS con dióxido de silicio como aislante. Para aplicaciones en dispositivos electrónicos se requiere que la densidad de estados de interfaz tenga el valor menor posible, ya que la existencia de esos estados representa posibles trayectorias para la recombinación de portadores de carga, así como posibles efectos de atrapamiento de carga, ambos efectos pueden alterar drásticamente la operación del dispositivo producido.

Películas de óxido de aluminio depositadas sobre cuarzo amorfo presen-



Paseante. Trini, 2001. Acrílico sobre tela (100 x 100 cm).

positivos electrónicos en película delgada. Entre ellos podemos mencionar los siguientes: óxido de tantalio, óxido de circonio, óxido de galio y óxido de titanio. Hemos incorporado estos óxidos

conductores. Estos materiales, bajo ciertas condiciones de operación, permiten el flujo de una corriente eléctrica a través de ellos. En materiales semiconductores es posible controlar la magnitud y el tipo de conductividad eléctrica por medio de la incorporación de elementos que actúan como impurezas. Así, para un semiconductor determinado, la magnitud de su conductividad eléctrica se puede variar en distintos órdenes de magnitud con la incorporación de cierto tipo de impurezas en semiconductores elementales y/o por desviaciones desde la composición estequiométrica en compuestos. Estos semiconductores se llaman extrínsecos y su conductividad puede ser tipo-n si sus portadores de carga mayoritarios son electrones, o bien pueden ser tipo-p si sus portadores de carga mayoritarios son huecos (un hueco se debe a la ausencia de un electrón en un enlace de valencia y se le asocia el carácter de partícula con cierta masa efectiva y con carga positiva). Esta po-

También investigamos otros compuestos aislantes que puedan usarse en la producción de dispositivos electrónicos.

tan transmisión óptica del orden de 92 por ciento para longitudes de onda desde 190 hasta 1100 nm. Estos resultados indican que, desde el punto de vista de aislante eléctrico, las películas depositadas de Al_2O_3 , mediante la versión ultrasónica, son de excelente calidad.⁵

Además, realizamos investigaciones sobre el depósito, mediante rocío pirolítico, de otros compuestos aislantes que puedan usarse en la producción de dis-

en la preparación de dispositivos electroluminiscentes operados en corriente alterna y hemos iniciado la preparación de dispositivos sensores de gases.

Materiales semiconductores

Para aplicaciones en dispositivos electrónicos de área grande (algunos centímetros cuadrados), los sistemas de rocío pirolítico han demostrado su viabilidad para la preparación de materiales semi-

sibilidad de controlar la magnitud y el tipo de la conductividad eléctrica es lo que ha permitido la preparación de dispositivos electrónicos de estado sólido, desde el transistor hasta los circuitos de integración ultra alta.

Algunos de los materiales que hemos investigado son los compuestos basados en estaño y azufre. Estos elementos son relativamente abundantes en la naturaleza y no están considerados como estratégicos. Las composiciones químicas de esos compuestos son SnS y SnS₂, aunque genéricamente se conocen como sulfuros de estaño. El compuesto SnS es semiconductor tipo-p con ancho de banda de energías prohibidas del orden de 1.3 eV, mientras que el compuesto SnS₂ es un semiconductor tipo-n con ancho de banda de energías prohibidas del orden de 2.4 eV. Hemos producido ambos compuestos a través de los procesos de rocío pirolítico (neumático y ultrasónico). En los dos casos se produce uno u otro semiconductor sólo con variar algunos de los parámetros de depósito. Para su preparación por rocío pirolítico los materiales fuente usados fueron tetracloruro de estaño penta-hidratado y 1, 3, dimetilthiourea, disueltos en una mezcla de isopropanol y agua, usando aire como gas portador. El parámetro de depósito que determina la composición química del material de-

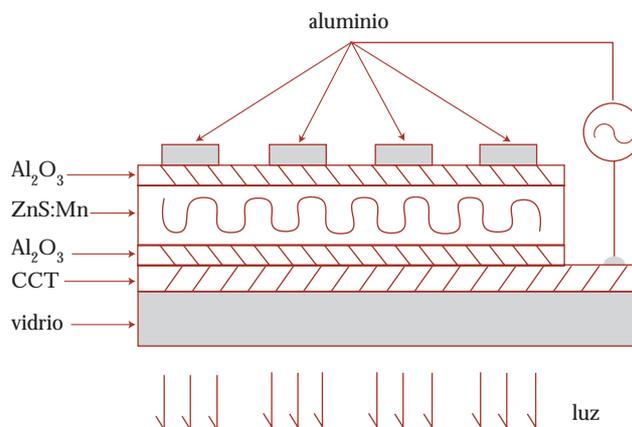


Figura 4. Dispositivo electroluminiscente en multicapa preparado por rocío pirolítico.

positado y por lo tanto el compuesto semiconductor que se produce, es la temperatura de sustrato. Para T_s bajas (desde 300 hasta 360 °C) se produce el com-

puesto SnS₂, mientras que a T_s entre 365 y 395 °C se produce el compuesto SnS. Cabe señalar que para temperaturas de sustrato mayores hay competencia entre la oxidación y la sulfuración del estaño, de tal forma que a una tem-

También se pueden obtener semiconductores basados en estaño y azufre.

peratura de sustrato de 420 °C el material depositado es SnO₂. Este ejemplo demuestra que aun cuando los depósitos se hacen en aire atmosférico y se usa

aire como gas portador es posible la preparación de semiconductores que no sean óxidos. La importancia de estos semiconductores basados en estaño y azufre se debe a sus propiedades ópticas y eléctricas. El ancho de la banda de energías prohibidas de 1.3 eV que presenta el SnS, indica que absorbe prácticamente todo el espectro visible, lo que le da el carácter de material absorbedor, adecuado para la preparación de celdas solares, en unión con un semiconductor tipo-n. Por otro lado, el SnS₂ presenta un ancho de banda de energías prohibidas del orden de 2.4 eV, que cumple las características de un semiconductor ventana en una celda solar, junto con un semiconductor tipo-p.⁶

Contactos conductores transparentes

En la naturaleza se encuentran materiales altamente conductores (metales), pero que son opacos, es decir tienen conductividad eléctrica alta y no permiten el paso de luz, al menos en el espectro visi-



Tarde café. Trini, 2001. Acrílico sobre tela (150 x 150 cm). Detalle.

ble. Por otro lado, se encuentran materiales con transmisión óptica alta, pero con conductividad eléctrica extremadamente pequeña (cuarzo). Para la preparación de dispositivos optoelectrónicos se requieren materiales que presenten transmisión óptica ($\approx 90\%$) y conductividad eléctrica (resistencia de capa de 5 a $10 \Omega/\square$) altas. Este tipo de materiales se llaman contactos conductores transparentes. Generalmente, estos materiales

Con rocío pirolítico se producen contactos conductores transparentes con transmisión y conductividad adecuadas.

son óxidos metálicos con ancho de banda de energías prohibidas del orden de 3.5 eV, lo cual asegura su transparencia en el espectro visible, pero su conductividad eléctrica alta se obtiene al impurificarlos adecuadamente. Dentro de este tipo de materiales algunos de los más estudiados y más utilizados son el óxido de estaño y el óxido de zinc, así como algunos óxidos ternarios como el óxido de indio-estaño (ITO, por sus siglas en inglés) y el estanato de cadmio. Para obtener, por ejemplo, el compuesto II-VI, óxido de zinc con conductividad eléctrica alta, se puede impurificar con indio (grupo III), que se incorpora en la red cristalina del ZnO en sustitución del zinc, o bien impurificar con cloro o flúor que se incorporan en sustitución del oxígeno. Estas impurezas tienen un electrón de valencia en exceso, por lo que actúan como donadoras de electrones. El grado de impurificación que se puede conseguir es tan alto que la concentración de portadores de carga mayoritarios n (electrones) puede tener valores del orden de 10^{21} cm^{-3} . Cuando n adquiere valores tan altos se dice que el semiconductor es degenerado.

Hemos producido contactos conductores transparentes por medio del proceso de rocío pirolítico con las características de transmisión óptica y conductividad eléctrica adecuadas.

Materiales luminiscentes

Decimos que un material es luminiscente cuando emite luz como respuesta a la acción de un agente que lo excita. Dependiendo de la forma en que el material sea excitado puede hacerse la siguiente clasificación: fotoluminiscencia, catodoluminiscencia y electroluminiscencia. Existen fenómenos en los que ciertas sustancias emiten luz, pero que no son del mismo tipo que los enuncia-

dos anteriormente, estos fenómenos son: termoluminiscencia y quimiluminiscencia. Un material fotoluminiscente es aquel que emite luz, normalmente en el espectro visible, cuando se excita debido a la absorción de luz de mayor o de menor longitud de onda que la radiación emitida. El fenómeno de catodoluminiscencia ocurre cuando un material emite luz como respuesta a la incidencia sobre él de un haz de electrones. La electroluminiscencia se observa cuando un material emite luz debido a la aplicación de un campo eléctrico sobre él.⁷

Por medio del proceso de rocío pirolítico se han producido materiales en los que se presenta alguno o algunos de los procesos de luminiscencia. El compuesto semiconductor sulfuro de zinc, ZnS(II-VI), es luminiscente cuando se impurifica con manganeso, el cual se incorpora en sustitución del Zn y debe estar en un estado de ionización Mn^{2+} . Este material, producido por rocío pirolítico en sus dos versiones, tiene una emisión fotoluminiscente con una banda centrada alrededor de los 590 nm, es decir emite en el amarillo. Por otro lado, la impurificación del sulfuro de zinc con elementos llamados tierras raras permite obtener emisiones de luz en diferentes longitudes de onda (diferentes colores), que dependen del elemento usado como impureza. Por ejemplo, cuando la impurificación se realiza con iones de terbio en estado Tb^{3+} , la emisión observada es de color verde si el material se excita con luz ultravioleta. Esto se debe a dos factores: las transiciones electrónicas responsables de la emisión de luz ocurren dentro del ion terbio, este tipo de transiciones se llaman intra-atómicas y el espectro de fotoluminiscencia está constituido por varias bandas de emisión, sin embargo la más intensa está centrada en longitudes de onda del orden de 540 nm. Es posible obtener emisiones de luz roja si el mate-

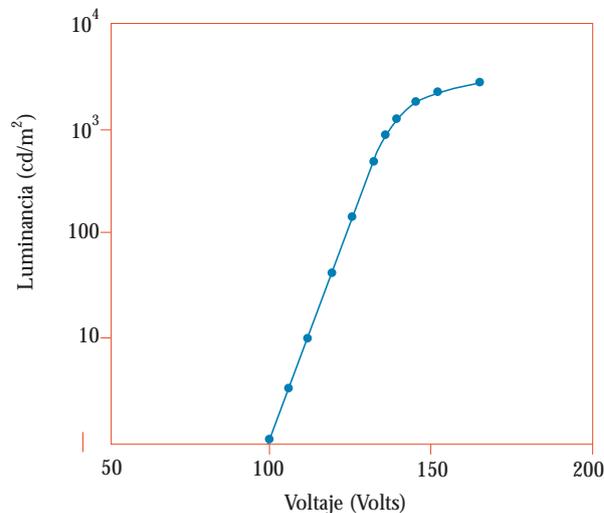


Figura 5. Características luminancia-voltaje de un dispositivo electroluminiscente preparado por rocío pirolítico.

Tabla I. Valores de diversos parámetros de estructuras electroluminiscentes.

Parámetro	Valor
Frecuencia del voltaje aplicado	7.32 kHz
Capacitancia de la capa activa (ZnS:Mn)	2.28 nF
Capacitancia de capas aislantes (Al ₂ O ₃)	1.54 nF
Capacitancia total del dispositivo	0.92 nF
Voltaje umbral para emisión	100 V
Diámetro del dispositivo	0.315 cm
Área del dispositivo	0.078 cm ²
Luminancia máxima	4x 10 ³ cd/cm
Eficiencia máxima	2.97 lm/W

rial se impurifica con europio en un estado de ionización Eu³⁺; mientras que emisiones de color azul se pueden obtener con la impurificación con cerio o con tulio.

Además del ZnS, hemos producido materiales fotoluminiscentes usando como matrices algunos óxidos, tales como óxido de aluminio, óxido de zinc y óxido de indio. Una característica de todos estos materiales es que su banda de energías prohibidas es del orden de 3.5 eV. Este factor impide que el material reabsorba la luz emitida por los centros luminiscentes (impurezas). Debe quedar claro que en materiales con anchos de banda prohibida semejantes o aun mayores, se puede observar fotoluminiscencia cuando, por algún medio, se crean estados localizados profundos dentro de la banda prohibida.

Como resultado de nuestras investigaciones sobre la preparación por medio de rocío pirolítico de materiales con microestructura y propiedades ópticas y eléctricas diversas, hemos producido dispositivos electroluminiscentes operados en corriente alterna. Estos dispositivos están formados por el apilamiento de una serie de materiales en película delgada del tipo metal-aislante-semiconductor-aislante-metal (MISIM por sus siglas en inglés), como se muestra en la figura 4. En este apilamiento uno de los metales está constituido por un contacto conductor transparente. Para las capas aislantes hemos usado óxido de

aluminio y, como película ópticamente activa, sulfuro de zinc impurificado con manganeso, con terbio o con europio. Cabe señalar que todas estas películas se producen por rocío pirolítico. Las características de funcionamiento de estos dispositivos son semejantes a aquellas de los dispositivos producidos mediante técnicas mucho más costosas, en las que intervienen sistemas de vacío. Así, hemos logrado producir dispositivos con valores de eficiencia externa de 2.97 lumen/watt. En la figura 5 se muestra la curva luminancia-voltaje y en la tabla I se muestran los resultados de la caracterización para un dispositivo de este tipo.

Conclusión

Podemos afirmar que el principio de operación del proceso de rocío pirolítico es semejante al que se utiliza para depositar diferentes capas de pinturas sobre superficies de materiales distintos. Este proceso nos ha permitido establecer una línea de investigación sobre materiales y su aplicación en la preparación de dispositivos electrónicos.

Referencias

- ¹ S. J. Hillenius, "VLSI Process Integration", *VLSI Technology*, S.M. Sze (comp.) McGraw-Hill, Singapore, 1988.
- ² L.I. Maissel, R. Glang (comps.), *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill, Nueva York, 1970.
- ³ J. Aranovich, A. Ortiz, R.H. Bube, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16** (1979) 994.
- ⁴ M. Langlet, J.C. Joubert, "Pyrosol Process or The Pyrolysis of an Ultrasonically Generated Aerosol", C.N. Rao (comp.), *Chemistry Advanced Materials*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1993.
- ⁵ A. Ortiz, J.C. Alonso, *J. Mat. Sci.*, "Materials in Electronics", **13** (2002) 7.
- ⁶ A. Sánchez, A. Ortiz, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 3708.
- ⁷ G. Blasse, B.C. Grabmaier. "Luminiscent Materials", *Springer-Verlag*, Berlín, 1994.



Luz. Trini, 2002. Acrílico sobre tela (150 x 150 cm). Detalle.