MATERIALES avanZados

Instituto de Investigaciones en Materiales ■ UNAM

Año 1 ■ Núm. 1 ■ agosto 2003

Polímeros, un mundo aparte ■ La zeolita, una piedra que hierve ■ Cúmulos de aluminio y oxígeno o por qué el aluminio no se oxida ■ Altas presiones en el estudio de materiales ■ Materiales izquierdos

Presentación

MATERIALES avanZados es una revista de divulgación científica, cuyo propósito es mostrar y discutir los descubrimientos en el área de la investigación en materiales. Esto incluye tanto los materiales naturales, como los sintéticos, los tradicionales y los avanzados. En suma, los que constituyen la base de la tecnología del futuro.

Los artículos y las secciones de la revista recurrirán al lenguaje especializado, necesario para mantener el rigor científico del tema ya que **MATERIALES avanZados** está dirigida a lectores habituados a los temas de investigación.

La diversidad de materiales y de enfoques en los temas que se traten justifican la flexibilidad en la organización de esta publicación. Los números de la revista contendrán secciones de noticias, cartas al editor y reseñas de libros. De acuerdo con las contribuciones recibidas y la actualidad científica, se dedicarán algunos números a explorar campos seleccionados, y en ocasiones cohabitarán temas tan distintos como los polímeros, las nanopartículas y los cálculos cuánticos, por ejemplo.

Estamos convencidos de que **MATERIALES avanZados** será un puente entre los investigadores y el público lector, dentro de los cuales esperamos contar con estudiantes y científicos de diversas ramas del conocimiento. Sirva esta presentación como una invitación a la comunidad interesada en la contribución activa para este foro.

MATERIALES
avanZados

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 esta 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 al 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

Los lugares olvidados. José Villalobos, 1992. Mixta /Tela (140 x 100 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: Enrique Montañez
Diseño: Xavier Aguilar

Materiales Avanzados es una publicación periódica 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 en trámite.
Certificado de reserva de derechos al uso exclusivo del título. Núm. 04-2003- 041612533600-102

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 la Galería Quetzalli y a José Villalobos por las facilidades otorgadas.

Impreso en México

MATERIALES avanZados

Contenido

Presentación 1

Instrucciones para los autores 2

Noticias 4

Polímeros, un mundo aparte 7

La zeolita, una piedra que hierve 15

Cúmulos de aluminio y oxígeno o por qué el aluminio no se oxida 23

Altas presiones en el estudio de materiales 31

Materiales izquierdos 41

Nuestra portada:
El tiempo y sus lugares. José Villalobos, 1993.
Mixta /Tela (130 x 130 cm).

NOTICIAS

Polímeros

Recientemente se desarrolló una técnica para obtener películas delgadas de polímeros conductores con un alto grado de ordenamiento. La técnica consiste en emplear una solución acuosa del polímero y mezclarla con cristal líquido tradicional, que sirve como molde para producir la estructura ordenada. El ordenamiento del polímero conductor persiste aun cuando se retira el cristal líquido de la mezcla. (www.cen-online.org, febrero de 2003).

Inestabilidades de los polímeros

Recientemente ha sido desarrollado un proceso simple para formar figuras en capas de polímeros de 10 nm. La técnica utiliza y controla la inestabilidad entre dos capas delgadas de polímeros. Cuando se aplica un campo eléctrico, se desestabiliza la interfase entre dos dieléctricos con distinta polarizabilidad. Estas fuerzas electrostáticas actúan en las interfases polímero–polímero–aire y generan una redistribución en ambos polímeros.(*Nature,* **2** [2003] 48).

Sensores para medir el consumo energético de las viviendas

En España, mediante un sistema automático no intrusivo, pronto se podrán medir las temperaturas y humedades relativas y, en general, el consumo de energía en las viviendas, para lo cual los pisos tendrán sensores que enviarán la información a un centro de computo situado en el propio inmueble. Esta tecnología se aplicará sobre todo en edificios "bioclimáticos", cuya principal característica es que ahorran energía, con lo cual se empieza a respetar el ambiente. (www.ciemat.es).

El dolor de cabeza y el vino tinto

Tomar una copa de vino en las comidas resulta ser una costumbre sana; sin embargo, en algunas personas, esa cantidad de vino genera un fuerte dolor de cabeza. Expertos de la clínica Diamond Headache, en Chicago, aseguran que nadie sabe realmente lo que causa "los dolores del vino tinto". Un consejo de los expertos, para aquellos a quienes les gusta el vino, pero sufren esta enfermedad, es que prueben con pequeñas cantidades de diversos tintos, porque cada uno de ellos es único; así podrán encontrar el que les venga bien. Los bebedores aseguran que media copa y 15 minutos bastan para saber si el vino es bueno y no causará dolor de cabeza. (*C&EN*, **4** [2002] 56).

Nanotubos

La frecuencia de resonancia mecánica de nanotubos de carbono puede variarse al estirarlos con un campo eléctrico, igual como sucede con las cuerdas de una guitarra. Estos experimentos fueron realizados con nanotubos de carbono crecidos en una punta de níquel, como parte de un microscopio de emisión de campo. En la pantalla del microscopio se han podido visualizar los diferentes modos de vibración de los nanotubos, variando el voltaje de polarización de la punta. (*Phys. Rev. Lett.* **89** [2002] 276103).

Burbujas

Burbujas activadas con ultrasonido son capaces de deshacer coágulos en la sangre y suministrar drogas o genes; por ejemplo, burbujas cubiertas con anticuerpos pueden adherirse a tumores o a otros tejidos específicos y, una vez situadas en el lugar apropiado, puede que se rompan de manera tal que, en la región específica, depositen fármacos. También se rompen de forma violenta para destruir tejidos predeterminados. (*Physics Today*, agosto de 2000).

Nanopartículas

Accidentalmente, en la Universidad de Purdue, Estados Unidos, se sintetizaron nanopartículas al sumergir pastillas de Ge o de GaAs en soluciones acuosas de las sales metálicas, $HAuC_{l4}$, Na_2PdC_{l4}, y Na_2PtC_{l4}. El método produce partículas depositadas con buena adhesión. Se comprobó que el metal se encuentra en estado de oxidación cero. (L.A. Porter Jr. *et al.,* American Chemical Society, National Meeting, New Orleans, 2003).

Olor

Nuestro sentido del olfato es capaz de detectar alrededor de 10000 olores diferentes. Para lograrlo, los mamíferos cuentan con cerca de mil genes destinados al olfato (3% de su genoma). El mecanismo del olfato, propuesto por R. H. Crabtree, de la Universidad de Yale, Estados Unidos, parece confirmarse mediante proteínas modelo; éste plantea que ciertas metalo–proteínas cambian de estructura ante una molécula odorante, fenómeno que el cerebro interpreta como olor. En este proceso, es crucial el papel de los iones metálicos de la proteína. (http://www.pnas.org/cgi/content/abstract/100/6/3035)

De las mariposas a los nuevos materiales

En Japón, se han sintetizado materiales que se parecen a las alas de las mariposas. Son películas obtenidas a partir de esferas de poliestireno y nanopartículas de sílice. Resultan ser repelentes al agua y de colores brillantes. (Angew. *Chem.* Int. Ed., **42** [2003], 894).

Quaoar

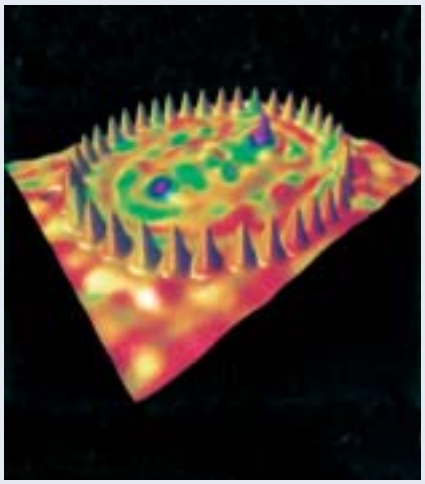
Es el nombre provisional del nuevo planeta en nuestro Sistema Solar, descubierto el 4 de junio de 2002. Se localiza en el cinturón de Kuiper, más allá de la órbita de Neptuno. Su diámetro es de 1 250 km, la mitad del de Plutón, y se encuentra a una distancia de 42 unidades astronómicas. (http://www.gps.caltech.edu/~chad/quaoar).

Las franjas de Júpiter

Modelos teóricos recientes indican que las franjas características de Júpiter se deben a turbulencias anisotrópicas bidimensionales que ocurren en la superficie del planeta. Investigadores de las universidades de South Florida y Ben Gurion, en Israel, han estudiado este fenómeno. Las condiciones de baja fricción, rotación muy rápida y fuerzas débiles explican por qué estas zonas son franjas energéticas de alta y baja energía. (S. Sukoriansky, *et al., Phys., Rev. Lett.* **89** [2002] 124501).

Espejismos cuánticos magnéticos en un corral cuántico

Con microscopía túnel de barrido, H. Manoharan y sus colaboradores han logrado acomodar, en forma elíptica, treinta y seis átomos de cobalto en una superficie de cobre. Al colocar un átomo extra en uno de los focos de la elipse observaron el llamado efecto Kondo; sin embargo, lo más extraordinario fue que también descubrieron la imagen de otro átomo ¡en el otro foco! (*Nature*, **403** [2000] 512)



Un nuevo espín en el cómputo

El cómputo cuántico se basa en el control del espín electrónico. Algunos resultados recientes indican la forma en que se puede lograr el control. Investigadores de la Universidad de California y de Pittsburg desarrollaron sistemas que logran, con gigahertz y una sola señal de voltaje, un control tridimensional del espín electrónico en estructuras semiconductoras. Uno de los investigadores, explica: "La mayoría de las personas que utilizan modelos ba-

sados en el espín para "espintrónica" y cómputo cuántico, han asumido que el comportamiento del espín debe moderarse con campos magnéticos. Este trabajo muestra que el control se puede lograr con circuitos eléctricos de alta velocidad."
(*Science* **299**, [2003], 1201).

El agua hace toda la diferencia

El descubrimiento de la superconductividad a altas temperaturas en cerámica de óxido de cobre ha promovido la investigación en otros óxidos metálicos, buscando obtener el mismo comportamiento. Investigadores del National Institute for Materials Science y del Science and Technology Corporation, ambos de Japón, piensan que la superconducitividad a altas temperaturas la pueden lograr con el compuesto cuya fórmula es $Na_xCoO_{2y}H_2O$ (x=0.35, y=1.3). El material contiene capas bidimensionales de CoO_2, separadas por una capa de iones Na^+ y moléculas de H_2O. Los investigadores piensan que la gran separación de las capas de CoO_2, causada por las moléculas de agua, es esencial para la superconductividad del material. (*Materials Today*, May 2003).

EN BUSCA DE KLINGSOR

por Ana Martínez

La ciencia es un juego, pero un juego con la realidad.
Erwin Schrödinger

Así comienza la novela que narra una época intensa, en la que los avances en la ciencia y las consecuencias políticas y sociales, crearon una situación única en la historia. La Segunda Guerra Mundial, Hitler y su *Lucha,* los descubrimientos y las teorías de Schrödinger, Heisenberg, Planck, Einstein y tantos otros, enmarcan la novela para mostrar personalidades, posturas, relaciones íntimas y compromisos políticos.

Un joven teniente, Francis P. Bacon, tiene la misión de capturar al científico que controló las investigaciones atómicas del III Reich. Klingsor, su nombre clave, supervisaba la organización secreta de los científicos dedicados a la construcción de la bomba atómica alemana. Bacon persigue las huellas de Klingsor y descubre la complicidad de la elite germana en las ceremonias del horror.

Aquí se juntan la historia, la ciencia, la política y la literatura, con personajes auténticos y de ficción. El autor logra describir el ambiente de investigación y competencia que se genera en situaciones como la de la Segunda Guerra Mundial, y consigue describir lo que es parte del quehacer científico con las emociones del descubrimiento y el aprendizaje.

En este libro se nos recuerda que el éxito en la guerra depende en gran parte de la ciencia. El final de la Segunda Guerra Mundial, sin duda, habría sido diferente si los nazis hubieran logrado construir la bomba atómica. Durante la lectura nos aborda la duda del compromiso entre la ciencia y la sociedad. Parece ser real que el científico, por el hecho de hacer ciencia hace política, y de aquí la incertidumbre moral sobre el tema que existe en nuestra época.

Jorge Volpi. *En busca de Klingsor*, Barcelona, Seix Barral, 1999, Colección Biblioteca Breve.

Polímeros, un mundo aparte

Larissa Alexandrova

Introducción

No es original decir que los polímeros sintéticos o plásticos, a diferencia de las enzimas que también se pueden considerar como polímeros, se han involucrado con nosotros desde nuestro nacimiento. Los polímeros son materiales muy utilizados en la vida diaria; la gran mayoría de los objetos y los utensilios que vemos, tenemos y usamos cotidianamente están elaborados con ellos. Los polímeros se usan para fabricar zapatos y ropa, en especial deportiva, la cual requiere más fuerza, mayor resistencia y menos peso. También se encuentran en las computadoras y en otros equipos electrónicos, en lentes y anteojos, contenedores y empaques, vehículos de motor (15% del peso total de los automóviles modernos es de plástico), construcciones (tubos, juntas, tornillos, etcétera) y en la industria aerodinámica. Los plásticos son tan familiares que nombres como rayón, naylon, spandex y códigos como PE, PS, PP y PET son conocidos por todos. ¡Están hasta en la cara de las muñecas y en los cochecitos de carreras!

Los plásticos tienen una posición privilegiada dentro de la gama de materiales que se emplean en la construcción de maquinaria, gracias a su fácil producción y a su excelente resistencia a agentes mecánicos y químicos. Los polímeros modernos de altas presiones son los materiales preferidos para equipos de impulsión y transporte, debido a propiedades como la tenacidad, la amortiguación y la alta resistencia al desgaste. En ese sector y dado que pesan ocho veces menos que el acero, los plásticos ofrecen, además de poco peso, menos ruido y excelentes propiedades de marcha en seco.

Fronteras naturales. Irma Palacios, 1994. Óleo sobre tela (100 x 120 cm). Detalle.

En estos días, no existe ninguna área de la actividad humana donde no se utilicen los plásticos. Por su amplio rango de uso superan a todos los materiales. La demanda crece cada año, no solamente para plásticos nuevos, sino también para plásticos tradicionales.

Los materiales poliméricos poseen una gran variedad de propiedades; por ejemplo, los encontramos como gomas suaves y moldeables, en materiales resistentes a la irradiación de alta energía para el espacio aeronáutico y en fibras de color. Algunos plásticos tienen propiedades mecánicas comparables a las de los metales, pero los plásticos siempre se imponen en términos de peso. Así, las bolsas plásticas ordinarias (PE) con un peso de 6 g pueden contener hasta 5 kg de peso. Además, son fáciles de procesar para producir artículos más complejos.

riales plásticos en el mundo. El uso tan amplio de los plásticos es posible por la combinación única de sus propiedades y bajo precio de su producción.

La industria y la ciencia dedicada a los polímeros es enorme. En el mundo, alrededor de 50% de los químicos e ingenieros químicos trabajan en esta área. En 1997, 37% de los tanques para combustible de los automóviles en Estados Unidos y 70% de los europeos eran de plástico. En el 2000, los números alcanzaron 55 y 80%, respectivamente.

México es el segundo país consumidor de refrescos en el mundo, después de Estados Unidos. En 1994, la demanda de botellas para refrescos en el país fue de 11 999 millones de envases de un litro de capacidad, todos de vidrio, y solamente 1 525 millones de botellas eran de plástico. En 1997, la demanda de botellas de vidrio bajó a 5000 millones, mientras que la de envases de plástico casi alcanzó los 7000 millones. Hoy, el mercado de botellas de vidrio está más reducido. El poli(tereftalato de etilo) (PET) es el polímero que ahora se usa ampliamente para el empaque de refrescos, agua y aceites vegetales.

La producción de plásticos en el mundo se ha desarrollado más rápido que la economía global. México ocupa el segundo lugar en América Latina y el decimoséptimo en el mundo en producción de plásticos (datos del 2000). La industria plástica en México ha tenido un crecimiento de 13% anual en los últimos cinco años, y se espera su duplicación para el 2005. De igual manera que se produce, se consume en grandes cantidades.

El consumo de plásticos en México alcanzó los 4.1 millones de toneladas en el 2001 y sigue creciendo en todas las

En estos días, no existe ninguna área de la actividad humana donde no se utilicen los plásticos. Por su amplio rango de uso superan a todos los materiales

El desarrollo de nuevos materiales siempre es necesario para el avance tecnológico, incluso algunas veces la tecnología se detiene por la falta de materiales con las propiedades necesarias. En su momento, el desarrollo de los polímeros, a principios del siglo pasado, le dio un empuje enorme a la industria. Actualmente los plásticos no sólo son materiales para la construcción o bolsas, también son capaces de conducir electricidad, emitir luz y participar en la nano y la biotecnología. Cada día es más amplio el uso de los plásticos y es mayor la sustitución de otros materiales, como los metales y los vidrios, por los polímeros.

Algunas cifras

Para darnos una idea del tamaño del mundo de los polímeros, diremos que en el año 2000 se produjeron alrededor de 200 millones de toneladas de mate-

Figura 1. Artículos de plástico.

Figura 2. Los plásticos sustituyen a los vidrios.

áreas. El incremento más rápido se observa en el área de empaques. A pesar de ser un gran productor, México cubre la mayoría de sus necesidades con productos de importación, principalmente desde Estados Unidos. México también es exportador de plásticos, pero su volumen de exportación es entre seis y siete veces menor que el de importación. Además, la mayoría de las exportaciones es de polímeros convencionales, obtenidos con tecnologías relativamente viejas, como el polietileno de baja densidad, el poli(cloruro de vinilo) y el poliestireno, mientras que importa los plásticos modernos que más se utilizan en la actualidad, como los policarbonatos, el PET y el polipropileno.

La importancia de los polímeros sintéticos en nuestra vida y para el futuro desarrollo de los países es enorme

La importancia de los polímeros sintéticos en nuestra vida y para el futuro desarrollo de los países es enorme; se espera que México juegue un importante papel en el futuro. Desde 1998, en nuestro país se construyeron plantas modernas para la producción de polietilenotereftalato y polipropileno, pero con éstas todavía no se cubre la demanda nacional. México tiene materia prima (petróleo y gas) para producir polímeros, además de transportes para facilitar la exportación; lo que faltan son especialistas en el área.

¿Qué es un polímero?

La palabra polímero viene del griego, *poli,* que significa muchos, y *meros,* que indica partes. Un polímero está formado por muchas partes o unidades repetitivas, generalmente son moléculas gigantescas conformadas por unidades químicas (monómeros), enlazadas de manera covalente. Las propiedades de los polímeros son muy distintas a las propiedades de los monómeros que los forman; por ejemplo, el etileno es un gas y el polietileno un sólido. Las propiedades también dependen del tamaño y peso molecular del polímero; de esta manera, los polímeros cortos de polietileno forman materiales parecidos a la cera, mientras que los polímeros largos, como el polietileno de ultra alto peso molecular, pueden constituir materiales más fuertes que el acero.

Los polímeros se clasifican de diversas formas, considerando sus propiedades mecánicas (plásticos, hules, fibras); su comportamiento al ser procesados (termoplásticos y termofijos); la composición química de su cadena principal (polímeros orgánicos *vs.* inorgánicos); o considerando, también, la composición de sus monómeros (polímeros, que tienen un solo tipo de unidad, o copolímeros, con más de un tipo de unidades). Desde el punto de vista químico, la clasificación más importante se basa en los mecanismos de polimerización; es decir, en la forma como crece la cadena polimérica. De acuerdo con el mecanismo de crecimiento de la cadena, los procesos de formación de los polímeros se dividen en dos tipos: la polimerización por pasos y la polimerización por el crecimiento de cadena. La mayoría de los procesos de polimerización por pasos son reacciones de condensación, mientras que las reacciones en cadena son principalmente reacciones de adición.

Monómero + Monómero → Dímero
Dímero + Monómero → Trímero
Dímero + Dímero → Tretámero
Trímero + Monómero → Tetrámero
Trímero + Dímero → Pentámero
Trímero + Trímero → Hexámero
Tretámero + Monómero → Pentámero
Tretámero + Dímero → Hexámero
Tretámero + Trímero → Heptámero
Tetrámero + Tretámero → Octámero

Figura 3. Proceso de polimerización por pasos.

Mecanismos de polimerización

El crecimiento de la cadena polimérica en el proceso por pasos procede en etapas, con reacciones entre grupos funcionales de los monómeros. El tamaño de la molécula del polímero crece durante todo el proceso y el polímero de alto peso molecular se forma en las últimas etapas de reacción, es decir, a altas conversiones mayor es el peso molecular. Al principio, dos moléculas de monómero reaccionan y forman el dímero, después el trímero, el tetrámero, etcétera.

Es importante reconocer que en el proceso el monómero desaparece rápido desde el principio, convirtiéndose en varios tipos de oligómeros (moléculas de relativamente bajo peso molecular, como los dímeros y trímeros), pero la cadena polimérica crece durante todo el proceso. La mayor parte de los plásticos

para ingeniería se obtienen de esa manera. Los ejemplos son poliéteres (como el PET), policarbonatos, poliamidas (naylon) y poliuretanos.

La polimerización por crecimiento de cadena requiere de un iniciador, que produce la especie activa, promoviendo el crecimiento de la cadena. El centro activo puede ser un radical libre, un ion (anión o catión) o un enlace catalizador–polímero. En cada caso, la polimerización adquiere un nombre, llamándose radicales libres, iónica (aniónica o catiónica) o de coordinación, respectivamente. La polimerización resulta de la propagación del centro activo, por medio de la adición de muchas moléculas monoméricas. El monómero puede reaccionar solamente con el centro activo, no reacciona con otra molécula de monómero. La terminación del proceso ocurre cuando se destruye el centro activo. Para el caso clásico de polimerización por crecimiento de cadena, el peso molecular del polímero obtenido no depende de la conversión; las grandes moléculas se presentan en el sistema desde el principio.

La polimerización por el mecanismo de radicales libres es el método más usado en el mundo; casi 50% de todos los polímeros producidos se ha obtenido por este método (alrededor de 108 toneladas por año). ¿Por qué es tan popular y qué ventajas tiene frente a otros métodos de polimerización? Una de las ventajas más importantes es que casi todas las moléculas vinílicas (moléculas que contienen doble enlace C=C) pueden ser polimerizadas por este procedimiento. Dependiendo de los grupos funcionales enlazados a los carbonos que forman el doble enlace, se podrá obtener una gran variedad de polímeros con diferentes propiedades. En términos del mercado, este método es más barato que otros, porque no requiere condiciones de alta pureza ni temperaturas muy altas o bajas (lo que representa un menor gasto de energía); no es sensible al agua, al dióxido de carbono (CO_2) ni al oxígeno, y por eso puede ocurrir en emulsiones, suspensiones y en sistemas no aislados; pero también tiene desventajas: la mayor es la dificultad para controlar el proceso, con lo cual es difícil regular el peso molecular y la composición del polímero. Todos los polímeros que dominan el mercado, como el polietileno de baja densidad (PVC), el poliestireno y los poliacrilatos, se obtienen de esta forma. El volumen de polímeros que se sintetizan con esta técnica la convierten en la principal.

Figura 4. Algunos de los polímeros que dominan el mercado.

Caracterización de los polímeros

Como ya se mencionó, el peso molecular es una de las principales características de los polímeros. En éstos el peso molecular no es como en otros compuestos químicos, que tienen pesos moleculares definidos y determinados; por ejemplo, el agua, H_2O: su peso molecular se calcula como la suma de los pesos moleculares de los átomos de hidrógeno y oxígeno.

Con los polímeros la situación es diferente. Consideremos, por ejemplo, el polietileno, que es el polímero más simple estructuralmente; el monómero es el etileno. Una molécula de polietileno puede contener 1 000 000 moléculas de etileno, pero otra molécula puede tener 1000023, una tercera 9999865 monómeros y otra más 100 000 Esto significa que entre los polímeros sintéticos (no los biológicos, como el DNA) no hay dos iguales. Por su tamaño, todos son diferentes, pero a todos se les considera como moléculas del mismo polímero. Por eso, siempre que se menciona el peso molecular de cualquier polímero, se dice el peso molecular promedio. Dependiendo de la forma como se calcule o determine, del mismo material polimérico se obtienen varios pesos moleculares promedio, los cuales reflejan las propiedades del material. El control del peso molecular es muy importante. Largas cadenas poliméricas garantizan buenas propiedades mecánicas, pero las cortas facilitan el procesamiento térmico. Ésta es una de las razones por las cuales existen varios tipos de los mismos polímeros en el mercado.

Como todas las moléculas de un polímero son diferentes, debido a su tamaño, se introdujo una característica para mejorar la clasificación. Esta propiedad se conoce como polidispersidad (PD), y caracteriza al polímero y al proceso de polimerización. Cuando PD es igual a 1, todas las moléculas son iguales por tamaño; es el caso de los polímeros biológicos, como las enzimas. Los polímeros sintéticos nunca se encuentran en esta clasificación, pues su PD varía de 1.05 hasta 20 o más. Los polímeros menos polidispersos (menor valor de PD) son más adecuados para la mayoría de las aplicaciones, y en ocasiones es críticamente importante tener un polímero uniforme en este aspecto.

La polimerización por radicales libres es el método más viejo y tradicional para la obtención de polímeros

Abismos de arena. Irma Palacios, 1994. Óleo sobre tela (100 x 120 cm). Detalle.

La menor polidispersidad que puede obtenerse para polímeros sintéticos está alrededor de 1.1, normalmente, y se logra en procesos llamados "vivientes".

Polimerización "viviente"

La polimerización "viviente" se refiere al proceso en el cual el centro activo, desde que se forma, siempre se ubica en la misma molécula. En este proceso no hay reacciones de transferencia del centro activo a otras moléculas, y tampoco reacciones de terminación que maten el centro; por eso se dice que el centro sigue "vivo" en el proceso de polimerización. La polimerización se detiene cuando se acaba el monómero. Como el centro activo no se destruye, al agregar más monómero ocurre de nuevo la polimerización. Con la técnica de polimerización "viviente" es posible obtener moléculas más parecidas en tamaño e incluso, con el reactivo apropiado, controlar los grupos terminales cuando se da por concluido el proceso de polimerización viviente.

Hasta los años noventa, la polimerización iónica fue la única técnica para la polimerización "viviente"; desafortunadamente, sólo un limitado grupo de monómeros puede ser polimerizado con la técnica iónica. Además, los centros activos en procesos iónicos son carbocationes o carboaniones muy sensibles a los disolventes polares (como el agua y los alcoholes); con esto se desactivan los centros iónicos. Por la misma razón, estos procesos son muy sensibles a varias impurezas, que pueden atrapar o desactivar los centros activos. Asimismo, en muchos casos se requieren temperaturas bajas para eliminar efectivamente el calor que se libera del sistema durante la polimerización. Las reacciones de polimerización son exotérmicas y las iónicas, específicamente rápidas.

Polimerización "viviente" por radicales libres

La polimerización por radicales libres es el método más viejo y tradicional para la obtención de polímeros. La investigación detallada del proceso empezó en los años treinta y alcanzó su máximo en los sesenta y setenta, cuando se publicaron la mayoría de los artículos y libros clásicos. En la década de los ochenta, los investigadores del área pensaban que sabían todo sobre el proceso. ¿Quién podría pronosticar que la investigación tendría un segundo aire en nuestros días, cuando los investigadores comenzaron a estudiar el mismo proceso, pero ahora desde el punto de vista del control de peso y de los grupos terminales? Lo que se ha encontrado es que es posible controlar la polimerización radicálica. Para poder explicar cómo es, en la figura 5 se ilustran todas las etapas del proceso.

La polimerización por radicales libres puede dividirse en cuatro etapas principales: iniciación, propagación, transferencia y terminación. Normalmente, el crecimiento, la terminación y la transferencia son más rápidos que la iniciación. La presencia de reacciones de transferencia y terminación de la cadena hacen que el control del peso molecular y la estructura polimérica sea casi imposible. Por eso, los polímeros obtenidos con el proceso de radicales libres tienen pesos moleculares grandes y son muy polidispersos.

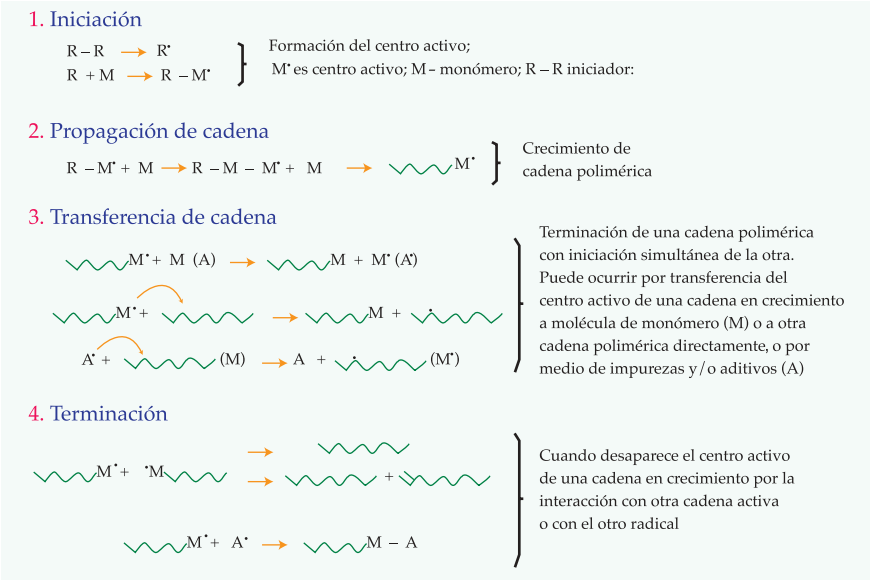


Figura 5. Proceso de polimerización por cadena.

Dijimos que en la polimerización "viviente" no hay reacciones de terminación ni de transferencia. En los procesos iónicos no hay reacciones de terminación por recombinación de cadenas activas por razones electrostáticas (dos aniones o cationes no se recombinan entre sí); mientras que en procesos radicálicos, este tipo de terminación es más común. En reacciones iónicas, la terminación ocurre solamente por interacción de la cadena en el crecimiento con algunas impurezas, encontradas en el sistema o absorbidas en las paredes del reactor. En sistemas suficientemente puros es posible evitar reacciones de terminación, que es el primer paso para obtener una polimerización "viviente", pero todavía hay que evitar las reacciones de transferencia. Habitualmente, éstas ocurren en los procesos iónicos por transferencia de protones a los monómeros (polimerización catiónica) o al iniciador (polimerización aniónica); sin embargo, la energía de activación de transferencia en procesos iónicos es más alta que la energía de activación para la propagación, la cual es muy baja (alrededor de 10-15 kJ/mol).

Al disminuir la temperatura de la reacción, los procesos de transferencia pueden llegar al mínimo, logrando así las condiciones para la polimerización "viviente". En sistemas de radicales, las energías de activación para los procesos de transferencia y propagación son muy similares; además, siempre existen los procesos de terminación de cadena por la interacción de dos radicales libres. La probabilidad de esta interacción depende de la concentración de radicales libres y de la viscosidad del sistema, y baja significativamente con la disminución de la concentración de los radicales y en sistema viscoso (de alta concentración de polímero). De igual manera, el uso de bajas concentraciones de radicales (de iniciador) da una posibilidad para controlar el proceso, pero también afecta la velocidad de la polimerización. Con concentraciones muy bajas de iniciador se requieren días para terminar el proceso, lo cual es una desventaja desde el punto de vista industrial. Además, se forman moléculas muy largas, lo que dificulta su proceso.

En sistemas suficientemente puros es posible evitar reacciones de terminación

Por todo lo anterior, la polimerización por radicales libres nunca puede ser un proceso realmente "viviente"; pero bajo ciertas condiciones, el proceso puede estar muy bien controlado y acercarse, por sus características, al proceso "viviente". Algunas veces se le llama polimerización controlada vía radicales libres, pero ahora en la literatura científica es más frecuente utilizar el término "viviente" para el proceso. Se reconoce, entonces, como polimerización "viviente" vía radicales libres.

¿Qué trucos se aplican para darle el carácter "viviente" a la polimerización vía radicales libres? Existen tres métodos principales para controlar la polimerización radicálica, pero todos se basan en el mismo principio. La estrategia para alcanzar la polimerización por radicales libres controlada es común para todos los métodos. Se basa en la reducción de la concentración instantánea de radicales crecidos por medio de la introducción de especies durmientes, las cuales existen en un equilibrio rápido con radicales crecidos activos.

Las especies durmientes son radicales atrapados de manera reversible. Por el método de atrapar radicales activos se obtienen diversas formas para el control de la polimerización. Cuando los centros activos están durmiendo no participan en ninguna de las reacciones, incluido el crecimiento de la cadena; sin embargo, éstos pueden regresar fácilmente a su estado activo de radicales libres, destruyendo el enlace C-Y por medio de la estimulación física (con calor) o química (con la formación de un complejo de metal como catalizador).

El equilibrio muy dinámico y rápido entre los estados durmiente y activo, con desplazamiento al estado durmiente, es la base del principio. El desplazamiento del equilibrio al estado durmiente permite disminuir significativamente la concentración de radicales libres en el sistema y, por lo mismo, minimizar la terminación bimolecular. También el dinamismo y la rapidez del establecimiento del equilibrio permiten llevar a cabo la propagación por igual para todas las especies, tanto durmientes como activas. Esto tiene como consecuencia cadenas con una longitud casi uniforme.

¿Cómo se realiza el proceso de polimerización radicálica "viviente" en la práctica? La técnica es muy simple: el sistema para la polimerización incluye normalmente al monómero, al iniciador y al disolvente (si es polimerización en disolución) o la emulsión. Además de estos componentes, se agrega otro compuesto llamado regulador. El regulador puede ser un radical estable, un

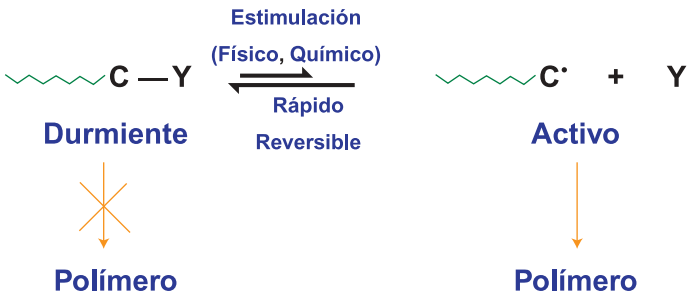


Figura 6. Equilibrio entre radicales.

complejo de metal de transición o un compuesto que normalmente contiene azufre, con enlaces débiles y lábiles. La distribución del peso molecular en la polimerización radicálica "viviente" está alrededor de 1.2–1.1, cercana a la distribución obtenida en procesos "vivientes" iónicos. Los centros activos siguen vivos durante el proceso y la polimerización continúa al agregar más monómero al final. Además, como los centros activos en este proceso son radicales libres, éste ofrece todas las ventajas de la polimerización vía radicales libres.

La polimerización radicálica "viviente" es un proceso más lento que la polimerización por el mecanismo de radicales libres, pero tarda menos que la polimerización radicálica simple, con una concentración de radicales tan baja como la que se utiliza en el proceso "viviente". De esta forma, la polimerización tradicional vía radicales libres alcanzó un nivel moderno, con el cual se pueden obtener materiales nuevos a partir de los monómeros tradicionales. Así, se abren nuevas perspectivas en la producción de polímeros y nanoestructuras.

El control de los grupos terminales, especialmente en el caso de los polímeros de bajo peso molecular, es la otra gran ventaja de la técnica "viviente". Al cambiar los grupos terminales varían muchas propiedades, sobre todo de superficie y adhesión. El método de polimerización "viviente" vía radicales libres da la posibilidad de producir materiales nuevos usando monómeros tradicionales, solamente con el control del proceso.

Los copolímeros

Cuando los polímeros están formados por más de una unidad repetitiva, normalmente de dos o tres unidades distintas (dos o tres monómeros), se le llama copolímero. Los copolímeros más famosos son los plásticos ABS. Esta molécula polimérica se construye por partes del acrilonitrilo, el butadieno y el estireno.

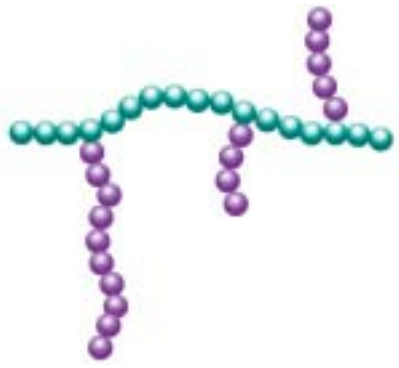
Los copolímeros varían unos de otros por su composición química (diferentes tipos de monómeros forman el copolímero) y por la organización de las unidades repetitivas dentro de la molécula polimérica. Con base en su organización, los copolímeros se dividen en copolímeros estadísticos, copolímeros alternados, copolímeros de injerto y copolímeros de bloque.

Los copolímeros pueden estar formados por los mismos monómeros y, sin embargo, ser diferentes por la forma como se organizan; por ejemplo, el copolímero estadístico de acrilato de butilo y estireno es un material que se rompe fácilmente, tiene una buena adhesión pero muy baja cohesión. No obstante, el copolímero en bloques de acrilato de butilo y estireno tiene óptima adhesión y adecuada cohesión.

Las propiedades de los copolímeros dependen también del tamaño de los bloques. Las estructuras construidas con bloques de tamaño nano (nanobloques) tienen mejores propiedades mecánicas y muestran resistencia térmica más alta que los copolímeros conformados por bloques grandes. La técnica "viviente" permite controlar precisamente el tamaño de los bloques a nivel nano. Además, utilizando polímeros funcionalizados se producen copolímeros injertados tipo peine, con una distancia controlada entre las ramas.

Conclusión

Generalmente, hay dos vías en el desarrollo de la industria y la ciencia de los polímeros, encaminadas a la creación



Copolímero de injerto.
Añadiduras de un tipo de monómero se injertan a la cadena larga del otro.

Copolímero de bloque.
Diferentes monómeros se organizan en bloques de cada uno.

Copolímero alternado.
Diferentes monómeros muestran un orden alternado cuando cada molécula de un monómero prefiere reaccionar con la del otro.

Copolímero estadístico.
Diferentes monómeros se organizan casualmente dentro de la molécula polimérica.

Materiales Avanzados, 2003, Núm. 1, 7-14

de nuevos materiales con mejores propiedades. La primera alternativa es la síntesis de nuevas estructuras químicas que funcionen como monómeros, para después polimerizarlos. Sin embargo, hasta el momento hay miles y miles de estructuras y resulta difícil crear estructuras químicas realmente nuevas. Además, las síntesis para obtenerlas cada vez son más especializadas y caras, lo cual se refleja directamente en los costos del nuevo polímero y, por lo tanto, impide su comercialización. Existen millones de polímeros con distintas estructuras químicas, pero el número de polímeros industrialmente utilizados es muy limitado.

La segunda opción es la creación de polímeros nuevos utilizando los monómeros tradicionales, pero empleando distintas técnicas de polimerización. Un ejemplo notable de esto se desarrolló en los noventa, con la polimerización mediante catalizadores de metalocenos. El proceso lo realizó el científico alemán Kaminski. Gracias a este método se crearon el polipropileno y el polietileno, con una estéreo regularidad de prácticamente 100%. Asimismo, se obtuvieron nuevos copolímeros con distinta estéreo regularidad.

El otro ejemplo famoso es la polimerización "viviente" vía radicales libres, del que ya se habló. Los principios del método fueron desarrollados por diferentes grupos de científicos, como el K. Matyjaszewski y M. Georges en Estados Unidos y Canadá, G. Moad en Australia y M. Sawamoto en Japón. Hay muchos otros grupos que trabajan en esta dirección; sin embargo, a pesar de que el método atrapa una gran atención científica —en los últimos cinco años, las publicaciones y las patentes dedicadas a varios tipos de control de la polimerización radicálica han sido los aspectos más frecuentes en el tema de polímeros— todavía hay mucho por aclarar y resolver. Así, hasta el momento no existe un sistema universal que pueda usarse para polimerizar los diversos monómeros.

Algunos de los problemas están en los reguladores, que son muy costosos y nocivos para la salud o bien no controlan el proceso de manera efectiva, o funcionan adecuadamente sólo para un número limitado de monómeros. El gran interés en este tema ha sido manifestado por diversas compañías industriales, que indican que la comercialización en esta área puede revolucionar la obtención de plásticos industriales.

Referencias

"El automóvil se viste de gala", *Plásticos universales*, **73** (2002), 85-94.
"Quien conoce el metal, elige plástico", *Plásticos Universales*, **70** (2001), 134-137.
"Bolsas de plástico hasta el contenedor amarillo", *Plásticos Universales*, **75** (2002), 91-93.
R. B. Seymour, C. E. Carraher, Jr., "Polymer Chemistry", Marcel Dekker, Inc., New York - Basel, 2000.
A. Diamond, Y. Yendall, L. Bell, M. Alava, P. Angulo, W. Smith. "The Plastic Industry Under NAFTA", Texas A&M (USA) - ITAM (México) Bilateral Seminar Spring , Texas, USA, 1999.
Mexican Economic Report, LLOYD, January 2001, ULADE, Latin American Packaging Union, World Thermoplastics Consumption and Forecasts, March, 3, 2000.
Data of The Society of the Plastic Industry, INC., December 2001, USA Industry & Trade Outlook 2000, US Department of Commerce and The McGrow-Hill Companies, Ind.
T. J. Botzman. "Mexico Thermoplastic Trade", Mount Union College, USA, 2001; Pemex, Informe annual 2001 y 2000.
K. Matyjaszewski. "Organic Chemystry of Polymers", Carnegie Mellon University, Spring 2001.
G. Odian, "Radical Chain Polymerization in Principles of Polymerization", John Wiley & Sons, Inc., 1993.
V. Perec, D. A. Tirrell J., "Living or controlled?", *Polym. Sci.*, *Polym. Chem*. **38**, (2000), 1705 -1711.
M. Kamigaito, T. Ando and M. Sawamoto. "Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization", *Chem. Rev.,* **101** (2001), 3689-3745.
K. Matyjaszewski. "Environmental aspects of controlled radical polymerization", *Macromol. Symp.,* **152** (2000), 29-42.
G. Moad, E. Rizzardo. "Alkoxyamine Initiated Living Radical Polymerization", *Macromolecules,* **28** (1995), 8722-8727.
C. J. Hawker, A. W. Bosman and E. Harth. "New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations", *Chem. Rev.,* **101** (2001), 3661-3688.
"Grandes esperanzas para la nanotecnología", *Plásticos Universales*, **73** (2002), 106-109.

Larissa Alexandrova es investigadora del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.
laz@servidor.unam.mx

Ambar. Irma Palacios, 1994. Óleo sobre tela (100 x 120 cm). Detalle.

La zeolita, una piedra que hierve

Pedro Bosch

Resumen

Desde la más remota antigüedad, las zeolitas, minerales abundantes en México, se utilizan sobre todo como cantera. Actualmente se añaden a los cementos y a los detergentes. Aunque estos aluminosilicatos existen en la naturaleza, también pueden sintetizarse; incluso, se han obtenido estructuras originales que sirven, por ejemplo, para alojar partículas metálicas.

En este artículo discutimos, en términos de la estructura de las zeolitas, la mayor parte de sus aplicaciones. En efecto, las zeolitas se caracterizan por una red porosa homogénea, que explica sus propiedades de tamiz molecular y su capacidad de retención de cationes y de absorción de agua.

Introducción

El mineralogista sueco A. F. Cronstedt (1722-1765), descubridor del níquel, primero en describir las zeolitas, jamás se imaginó que estos aluminosilicatos pudieran usarse tanto en la petroquímica como en la agricultura. En su texto se adivina el asombro ante minerales que absorbían agua en grandes cantidades y que al tratarlos térmicamente la liberaban con tal violencia que los granos saltaban y el polvo parecía hervir, de allí que se les conozca como "zeolitas", del griego *zein*, hervir, y de *lithos*, piedra (figura 1). Tampoco se imaginó que se pudieran sintetizar industrialmente para incorporarlos en la fórmula de los detergentes y así sustituir los fosfatos, o que se usaran para fabricar medicamentos o gasolina.

Juegos crueles. Sergio Hernández, 1999. Fresco (90 x 140 cm).

Figura 1. Zeolitas naturales mexicanas del estado de Puebla, fotografía de M. A. Espinosa.

Probablemente, las zeolitas sean los catalizadores óxidos más importantes, ya que se utilizan ampliamente en las industrias química y petrolera, en procesos como los de craqueo catalítico, isomerización de alcanos y alquenos y en los de la alkilación de aromáticos.

Por otro lado, hace siglos los japoneses comprobaron que las aves y los cerdos engordaban más y estaban más sanos si le añadían a los nutrientes pequeñas cantidades de cierto mineral poroso pulverizado (que hoy sabemos que es zeolita). Tampoco se imaginaron que esos mismos aluminosilicatos irían a parar al espacio como materiales zeopónicos y menos concibieron que se fuesen a usar para eliminar olores o purificar el aire.

El asombro de Cronstedt, la tradición agrícola japonesa, así como la curiosidad occidental, han dado frutos, pues para explicar los fenómenos descritos, las zeolitas se han estudiado durante ya varios siglos, se han caracterizado y no sólo se ha entendido que las zeolitas "hiervan" o hagan engordar a las bestias, sino que se les ha encontrado una miríada de utilizaciones además de las que ya mencionamos. En general, los sólidos porosos son, hoy en día, de interés tecnológico y científico debido a su habilidad para interactuar con átomos, iones y moléculas, no sólo en su superficie sino también en su interior.[1] El peculiar orden estructural de las zeolitas las ha hecho de gran utilidad como intercambiadores iónicos, tamices moleculares o catalizadores; sin embargo, han surgido campos no convencionales, en los que las zeolitas son y pueden ser de gran beneficio.[2] ¿Cuáles son, por lo tanto, las propiedades que explican tal diversidad de aplicaciones y las virtudes de tan versátiles materiales?

Las zeolitas

La unidad básica de construcción de los aluminosilicatos (y las zeolitas son aluminosilicatos) es el tetraedro de silicio SiO_4. El bajo número de coordinación y la propiedad direccional de los enlaces Si-O, debida a una covalencia parcial, hacen que las estructuras de los silicatos suelan estar menos empacadas que las de otros óxidos. La complejidad de las redes cristalinas de los silicatos se debe a que los tetraedros pueden asociarse de muchas maneras y a que parte de los Si^{4+} se puede sustituir por iones como el Al^{3+}.

Convencionalmente, se dice que las zeolitas son aluminosilicatos que encierran cavidades y canales de dimensiones moleculares. La fórmula general es:[3]

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]\cdot mH_2O$$

Las zeolitas se pueden imaginar como estructuras abiertas de sílice, en las cuales el aluminio sustituye una fracción $x/(x+y)$ de los silicios en sitios tetraédricos. La carga de tal aluminosilicato, es decir, su naturaleza aniónica, se neutraliza con cationes intercambiables M de valencia n. Con esta definición se explican dos propiedades importantes de las zeolitas. Por un lado, que se puedan hidratar y deshidratar reversiblemente, ya que el espacio vacío puede llegar a ser superior al 50% del volumen y está ocupado por m moléculas de agua en la celda unidad. Por otro lado, que posean una capacidad de intercambio iónico alta y reversible, capacidad que corresponde, desde luego, a un equivalente de catión por átomo de aluminio en la red. Así, la celda unidad de la zeolita hidratada Na-X es:

$$Na_{88}[(AlO_2)_{88}(SiO_2)_{104}]\cdot 220H_2O$$

y la de la zeolita hidratada Linde A es:

$$Na_{96}[(AlO_2)_{96}(SiO_2)_{96}]\cdot 216H_2O$$

El cociente Si/Al típico de cada zeolita puede ser trascendente ya que, por ejemplo, si la zeolita está constituida casi solamente de silicios, es decir, que tiende hacia la silicalita, será hidrófoba y retendrá compuestos orgánicos del agua; pero si se trata de la zeolita Linde A, cuyo cociente Si/Al es uno, será hidrófila y adsorberá el agua de los solventes orgánicos.

El tamaño de poro más pequeño en una zeolita llega a ser de 2.6 Å y el mayor de cerca de 7.4 Å. La porosidad consiste en una red de canales y cavidades de tamaño molecular, interconectados mono, bi o tridimensional-

Recientemente se descubrió el modo de preparar zeolitas de poro

Figura 2a) Estructura de la zeolita faujasita. Las esferas amarillas representan los átomos que están vinculados a cuatro oxígenos, formando una red de tetraedros enlazados. Los oxígenos se encuentran a la mitad de las barras grises. Ni los sodios ni las aguas están representados.

mente, dependiendo de la estructura de la zeolita. Es importante insistir en que los poros de las zeolitas son todos iguales, es decir, que las distribuciones de tamaño, forma y volumen son uniformes. Un material con microporos uniformes como la zeolita puede separar ciertas moléculas en función de su tamaño, adsorbiendo selectivamente las moléculas pequeñas de una mezcla que contenga, además, moléculas grandes que no logren entrar en los poros. Por lo tanto, las zeolitas son "tamices moleculares". Desde luego, si hubiese una distribución de tamaños de poro, la habilidad de separar moléculas de diferente dimensión se perdería.

Desde el descubrimiento de tamices moleculares que contienen otros elementos además de, o en vez, del silicio o del aluminio, la equivalencia entre los términos "zeolita" y "tamiz (o malla) molecular" es fuente de confusión. Elementos como el Be, Mg, B, Ga y P pueden ocupar el lugar del Al o del Si en la red zeolítica. Hoy se conocen familias de materiales como los AlPOs, los SAPOs, los cromosilicatos, entre otros, que presentan la característica adsorción selectiva propia de los tamices moleculares, pero que, por no ser aluminosilicatos, no son zeolitas.

Recientemente, se descubrió el modo de preparar zeolitas de poro grande, zeolitas que no se encuentran en la naturaleza. Se trata de materiales como el CIT-5, sintetizado en 1997, cuyo diámetro de poro es de 13 Å, o como el ITQ-21, sintetizado en 2002, que presenta ventanas de 7.4 Å y cavidades de 11.8 Å.[4-8] Estas zeolitas son importantes porque amplían la lista de reacciones en las cuales pueden ejercer la selectividad de forma o tamaño. Zeolitas con poros entre 10 y 20 Å están transformando la química fina, la industria farmacéutica y las ciencias de la vida.

La estructura de las zeolitas

Un mineral como la zeolita no queda definido únicamente en términos de su composición. La mayor fuente de información sobre la estructura de las zeolitas es la difracción de rayos X, aunque técnicas de caracterización como la espectroscopia infrarroja, la microscopia electrónica, la adsorción de gases o la resonancia magnética nuclear, entre otras, son indispensables.[9] Los diferentes tipos de zeolitas se deben al modo de enlazar los tetraedros elementales, formados por cuatro oxígenos y un átomo T (o sea, un átomo de silicio o de aluminio en coordinación tetraédrica) formando una red cristalina en el espacio; es decir, cuando todos los oxígenos están compartidos (figura 2a y b).

El Atlas de estructuras zeolíticas[10] explica que las zeolitas o los materiales zeolíticos no forman una familia de sólidos cristalinos fácil de definir. Para incluir una estructura zeolítica en el Atlas basta con que el número de átomos T en 1000Å^3, número denominado FD, sea inferior a 21. Además, desde luego, la red debe estar formada por tetraedros y ser tridimensional.

Las redes de las zeolitas están constituidas por componentes finitos o infinitos, como hojas o cadenas. Las unidades finitas que se han encontrado en estas redes formadas a partir de tetraedros se presentan en la figura 3. Estas unidades pueden contener hasta 16 átomos T y se conocen como unidades secundarias de construcción (SBU). Se derivan de la suposición de que la red entera está hecha de un solo tipo de SBU. Obviamente, una celda unidad siempre contiene un número finito de SBUs. En la figura 4 se comparan las estructuras de dos zeolitas, una sintética, la Y, y otra frecuente en la naturaleza, la clinoptilolita; en ambas se marca la celda unidad.

Actualmente, se han sintetizado zeolitas denominadas "desordenadas"[10], por ejemplo, la ZSM-48, la EU-2, la ZBM-30 y la EU-11. En la familia de las ZSM-48, los bloques unitarios para construirla se colocan en capas, como en la figura 5. Las capas están formadas por poros tubulares, a su vez definidos por láminas enrolladas de estructura de panal de abejas. Los poros, según el eje de traslación a1, están retenidos por un

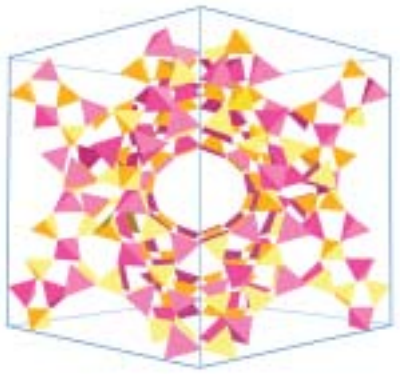


Figura 2b) Estructura de la misma zeolita faujasita en la que se ponen de manifiesto los tetraedros constituidos por un silicio (o aluminio) rodeado de 4 oxígenos. Ni los sodios ni las aguas están representados.[10]

grande, zeolitas que no se encuentran en la naturaleza

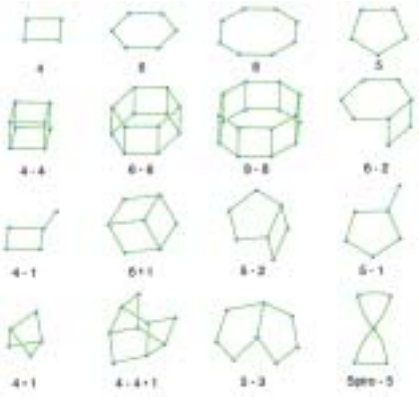


Figura 3.- Unidades finitas que forman redes zeolíticas a partir de tetraedros.[3]

enlace en el punto más cercano entre los poros. En cambio, en la dirección n, es decir, según la normal a las láminas, se presenta un gran número de defectos de apilamiento; además, las láminas están corridas unas respecto a otras. En la figura 5 se representan algunas maneras de apilar las láminas.

Aunque la síntesis de las zeolitas sea un campo de gran interés, no debemos olvidar las zeolitas naturales. La zeolita natural más abundante en México es la clinoptilolita, en particular el yacimiento de Etla, en el estado de Oaxaca. La catedral de Oaxaca y muchos otros edificios están construidos con cantera verde, es decir, con clinoptilolita (figura 6). En el norte, en Sonora, los yacimientos de Agua Prieta contienen minerales con gran contenido de erionita. A decir verdad, como México es un país volcánico abundan los yacimientos de zeolitas; los hay en San Luis Potosí, en la zona de Tehuacán, etcétera, pero su pureza varía pues a menudo contienen arcillas, cuarzo y otros minerales.

Síntesis de zeolitas

En general, el tipo de materiales que describimos se sintetiza a bajas temperaturas (menos de 473K), bajas presiones (unas cuantas atmósferas) y en medio acuoso. Las síntesis no procuran usualmente el producto más estable, sino un material que resulta de un mecanismo de síntesis controlado cinéticamente. Los reactivos de inicio y las composiciones de las mezclas, así como el procedimiento, varían para cada tipo de material, pero las síntesis son reproducibles y de allí sus aplicaciones. El principio esencial que las gobierna es la cristalización de un polímero alrededor de un templante. Así, la síntesis de la zeolita Y se describe como el arreglo de las cadenas de un polímero aluminosilicato alrededor de un ion de sodio rodeado de agua (figura 7). Se forman cubo–octaedros que, según la cara por la que se asocien, originarán zeolita A o Y.[3] Una de las líneas actuales de investigación en este terreno es la utilización de agentes orgánicos, que orienten y determinen la forma final y el tamaño de las unidades de construcción de las zeolitas. Estos agentes sirven de "molde", por ello se les denomina agentes templantes. Así, se puede hablar de diseño de zeolitas o de materiales de tipo zeolítico; es decir, de estructuras porosas "a la medida" de las exigencias de la reacción que se llevará a cabo en su interior.[1, 2, 11, 12]

El principio esencial que las gobierna es la cristalización de un polímero alrededor de un templante

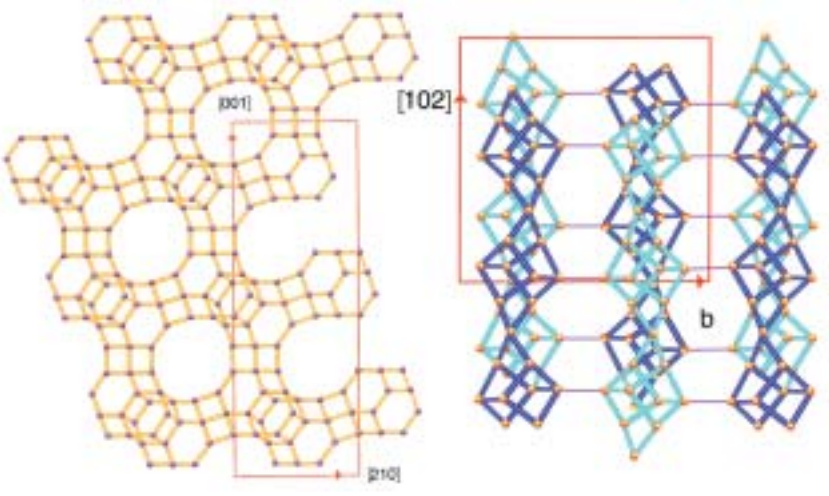


Figura 4.- Comparación de las estructuras de dos zeolitas, una sintética (la Y) y otra frecuente en la naturaleza, la clinoptilolita; en ambas se marca la celda unidad.[10]

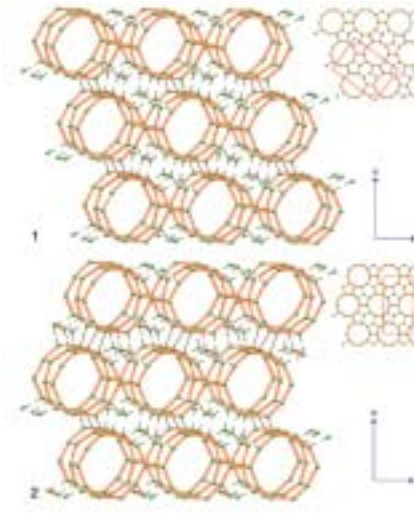


Figura 5.- Zeolita ZSM-48. Los bloques unitarios para construirla se colocan en capas.[10]

Producción y extracción de zeolitas en el mundo

Las zeolitas naturales son de origen volcánico y no es de sorprenderse que

Figura 7.- Formación de los cubo–octaedros formados de cadenas -O-Al-O-Si-O- que según la cara por la que se asocien formarán la red de la zeolita faujasita Y.[3]

existan en grandes cantidades en países como México, Cuba o China. Según el Roskill,[13] en 1997, en el mundo se extrajeron 3 625 000 toneladas de zeolita natural, destacando China con una producción de 2 500 000 toneladas y Cuba con 550 000 toneladas. Desde luego, varía enormemente la calidad de las zeolitas extraídas en cada país (figura 8). De lejos, el uso principal que se le da a las zeolitas naturales es el de la construcción, ya sea como cantera debido a su ligereza o como aditivo en la industria del cemento. El "tufo giallo napolitano", compuesto de chabacita y filipsita, se usa desde tiempos de los romanos en la zona de Nápoles, donde no es raro encontrar edificios construidos con este mineral. La catedral de Oaxaca y la zona arqueológica de Mitla se construyeron con clinoptilolita natural. No hace falta resaltar que en una zona sísmica, como la de Oaxaca o la de Nápoles, construir con cantera ligera es muy recomendable.

Las zeolitas naturales presentan un gran potencial en el tratamiento de aguas, aprovechando la propiedad de intercambiador catiónico. En particular, se las ha probado tanto para retener iones pesados como desechos radiactivos, plomo, cadmio, cobalto, manganeso y zinc.[14, 15] Parece ser que en 1990 se había echado mano de 1 500 000 toneladas de zeolitas naturales, durante la operación de limpieza que siguió al accidente del reactor nuclear de Chernobyl, en Ucrania en 1986, pero los datos sobre este accidente han permanecido bastante vagos.[2, 13] Chabacita y erionita naturales, así como zeolitas sintéticas, fueron las zeolitas que se usaron para limpiar las aguas provenientes del accidente de Three Mile Island. En este caso, el agua contaminada con iones radiactivos se bombeó a través de una serie de columnas que contenían una mezcla de varias zeolitas naturales, para retener el cesio y el estroncio. A medida que cada columna se saturaba con cationes radiactivos se insertaba una nueva. Las columnas contenían un total de 10 m^3 de zeolita. De este modo se trataron 600 000 galones de agua y se retuvieron cerca de 500 000 curies de radiación.[13]

Aunque en los detergentes podrían incorporarse zeolitas naturales como la clinoptilolita, dadas sus propiedades de intercambio, y así sustituir al convencional y poco adecuado tripolifosfato de sodio, los fabricantes prefieren usar zeolitas sintéticas.[16] En efecto, las zeolitas naturales son demasiado abrasivas. De la producción mundial de zeolitas sintéticas (alrededor de 2 700 000 toneladas al año[13]), 63% se dedica a los detergentes, 25% a las aplicaciones catalíticas y 12% a las aplicaciones como tamiz molecular. Europa occidental es la zona que sintetiza más zeolita (38%), luego Asia (26%) y Estados Unidos y Canadá (24%).

Las zeolitas naturales presentan un gran potencial en el tratamiento de aguas

Zeolitas sintéticas

Utilización de las zeolitas

Son tantos y tan variados los usos de las zeolitas sintéticas, que sólo discutire-

Figura 6.– Catedral de Oaxaca, óleo de José María Velasco.

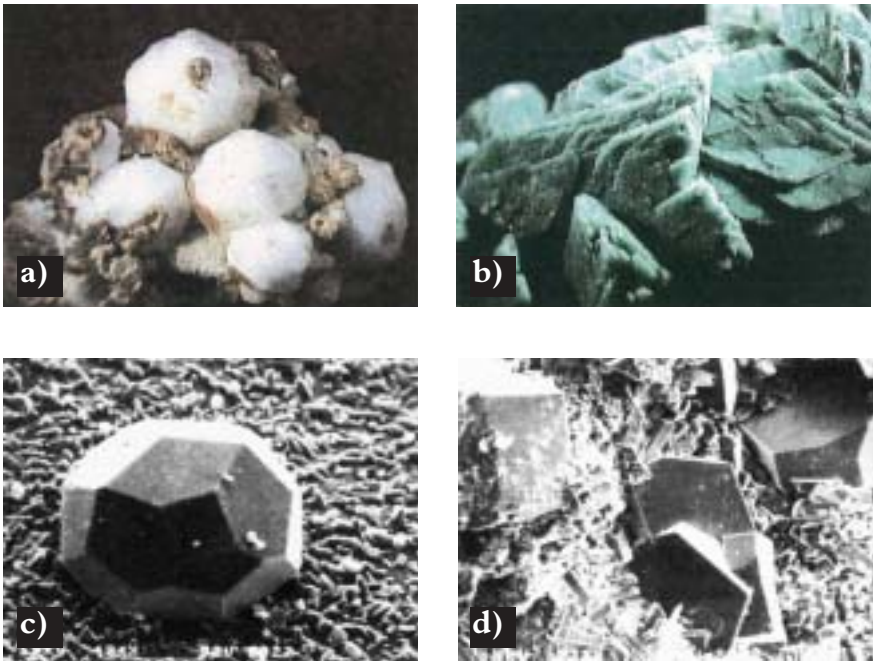


Figura 8.- Comparación entre la zeolita analcima (a) y la heulandita de la India (b). Además de la evidente diferencia a simple vista, en las micrografías correspondientes (c, d) se comprueba que la forma de los cristales es diferente.[10]

mos unos cuantos casos representativos; por ejemplo, las zeolitas funcionan como intercambiadores catiónicos en los detergentes. El papel de la zeolita A que se les incorpora es el de retener el calcio y el magnesio presentes en el agua; es decir, cumple las funciones del tripolifosfato de sodio.[21,22] En países como España se prefiere la zeolita, ya que los tripolifosfatos propician el crecimiento del lirio acuático en lagos y ríos.

Para ilustrar la utilización de las zeolitas en la catálisis, podemos mencionar los recientes trabajos con zeolitas de poro grande. Se espera poder usarlas como reactores microscópicos para fabricar productos farmacéuticos o moléculas de gran valor agregado, como las que se usan en los productos de belleza. Desde luego, no se debe dejar de mencionar la utilización de los catalizadores zeolíticos en la industria del petróleo; las zeolitas sirven como soporte de otros catalizadores, conjugando así sus propiedades de tamiz con las que presente el catalizador soportado, un ejemplo es el Co/ZSM5. En otros procesos, se aprovechan sus características ácidas para romper moléculas; es el caso del catalizador de craqueo, en cuya composición entra la zeolita faujasita, que procura mayores rendimientos de gasolina a expensas del gas y el coque. En otras reacciones, la zeolita ZSM5, siendo ácida, promueve las isomerizaciones de los carbocationes como en la isomerización del xileno de meta a para–xileno. Hay dos tipos de mecanismos propuestos para este tipo de isomerizaciones. Por un lado, la forma puede ser importante. Se ha sugerido que el para–xileno tiene una forma que le permite difundirse rápidamente a través de la estructura de la zeolita, mientras que como meta–xileno le lleva más tiempo pasar a través de la zeolita y, por lo tanto, tiene más oportunidad de convertirse en para–xileno. La otra propuesta es que la orientación de los reactivos intermedios dentro de los canales de zeolita favorece específicamente el para–xileno.

Los usos están limitados sólo por la imaginación. ¿Quién creería que las zeolitas se pueden utilizar en una nave espacial, del mismo modo que en un submarino? A un recinto cerrado habitado no sólo se le debe procurar O_2 y eliminar CO_2, sino que además hay que evitar que se acumulen gases como el amoniaco, el metano, el monóxido de carbono y la acetona que los humanos emitimos en pequeñas cantidades. La clinoptilolita natural retiene eficientemente el CO_2 a bajas presiones, mientras que a altas presiones la utilización de la zeolita sintética NaX es más ventajosa. La clinoptilolita se caracteriza por un valor bastante alto de energía de adsorción para el CO_2 (28.5 $kJ.mol^{-1}$), para la zeolita X es de 16.6 $kJ.mol^{-1}$, mientras que para el adsorbente ideal, en este caso la zeolita CaA, es de 26.3 $kJ.mol^{-1}$. La NASA lleva a cabo investigaciones para utilizar las zeolitas como material hidropónico, trabajos que han sido muy benéficos para la construcción de mejores ¡campos de golf! Claro, el césped crece mejor en un suelo que contenga zeolitas intercambiadas con los nutrientes adecuados.

Las zeolitas naturales se utilizan sobre todo en la industria de la construcción, ya sea como cantera o como añadido al cemento

Zeolitas naturales

Si bien en las zeolitas sintéticas la composición y la estructura son exactas y "por diseño", en las zeolitas naturales hay que conceder una gran variabilidad

en la composición. Por lo tanto, en sus aplicaciones, el porcentaje de impurezas no debe ser crítico. Las zeolitas naturales, como las cifras anteriores lo demuestran, se utilizan sobre todo en la industria de la construcción, ya sea como cantera o como añadido al cemento para obtener cementos puzolánicos. [17, 18]

Intuitivamente, el uso de las zeolitas como cantera se justifica por su ligereza; sin embargo, si se toman en cuenta su estructura y sus propiedades se entenderá que una casa construida con cantera verde de Oaxaca sea más fresca en el día y más caliente por la noche que una de granito. La zeolita, cuando la atmósfera está húmeda, tiende a retener moléculas de agua liberando calor; el proceso es exotérmico.

En cambio, cuando la atmósfera está seca, la zeolita libera el agua acumulada en sus canales absorbiendo calor (proceso endotérmico). En general, la noche es más húmeda que el día, el día es más cálido que la noche y los procesos endo y exotérmicos de la desorción–adsorción de agua por la zeolita se dan "en el buen sentido"; es decir, que la zeolita garantiza una temperatura un poco más alta por la noche y más baja durante el día. ¡No hay por qué sorprenderse cuando uno entra a las tres de la tarde en la catedral de la ciudad de Oaxaca de que el aire esté notoriamente más fresco y húmedo que en el exterior!

En los cementos, la adición de material zeolítico aumenta la resistencia mecánica del producto y su resistencia a los ataques químicos. La zeolita inicialmente retiene agua y poco a poco la libera durante el proceso de fraguado del cemento, por eso disminuye la cantidad y velocidad de intercambio de calor. El nivel alcalino de los morteros preparados con estos cementos resulta ser bajo.[18]

Un tercer uso no menos interesante es en la ganadería.[17, 19] Si se añade este mineral al alimento que se le da a las aves y los cerdos, las primeras aumentan de peso. Aparentemente, debido a que la zeolita intercambia cationes, se logra dosificar las sustancias nutritivas y así el animal aprovecha más el alimento ingerido. Al final del proceso digestivo, la zeolita retiene los gases resultantes, en particular el amoniaco, con lo cual los corrales permanecen más limpios, reduciéndose la incidencia de enfermedades.[20]

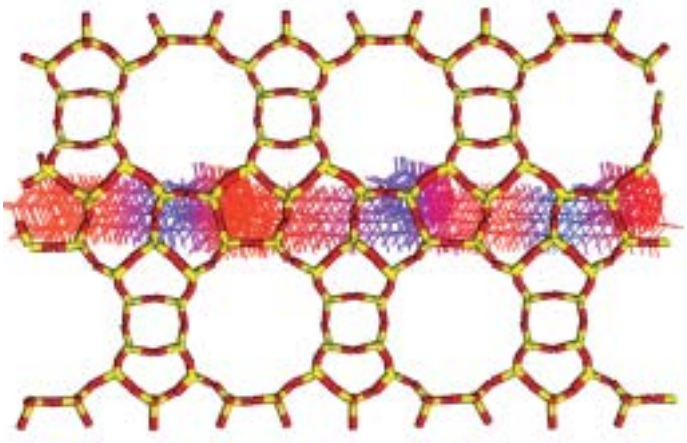


Figura 9.- Simulación de la red de una zeolita β en la que se pone de manifiesto el trayecto seguido por el cumeno.[25]

Conclusión

Las tendencias actuales en la investigación en zeolitas van hacia el diseño de zeolitas para ciertos procesos químicos; se concibe la zeolita como un micro–reactor en el que se llevan a cabo las reacciones en condiciones particulares molecularmente hablando. Así, en su interior se han sintetizado los nanotubos de carbono más pequeños.[23] En este sentido, la simulación de las redes zeolíticas ha cobrado gran relevancia,[24, 25] (figura 9).

Por otro lado, se pretende darle un mayor uso a las zeolitas naturales debido a su bajo costo en campos tan importantes como el de la descontaminación del ambiente, ya sea como materiales purificadores del agua o del aire. Desde luego, entender y aprovechar los efectos de las zeolitas (naturales) cuando se adicionan en los cementos y en los alimentos de aves es un campo de gran repercusión económica.

Referencias

[1] Y. Ma, W. Tong, H. Zhou, S. L. Suib. "A review of zeolite-like porous materials", *Microporous and Mesoporous Materials,* **37** (2000), 243-252.

[2] T. Armbruster. "Clinoptilolite–heulandite: applications and basic research"

Historia de los anafres. Sergio Hernández, 1999. Fresco (130 x 170 cm).

Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, Francia, 8-13 de julio de 2001, *Studies in Surface Science and Catalysis,* **135** Elsevier, Ámsterdam, 2001.

[3] D. W. Breck. "Zeolite Molecular Sieves", *Wiley-Interscience* Publication, John Wiley &Sons, Nueva York, 1974.

[4] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces y C. Crowder. *Nature* **331** (1988), 698-699. citado en http://www.che.caltech.edu/groups/med/catmat.html

[5] M. E. Davis y R. F. Lobo. *Chem. Mater.* **4** (1992) 756-768. citado en: http://dicem.unical.it/zeoliti

[6] A. Corma. *Chem. Rev.,* **97** (1997), 2373-2419.

[7] M. Yoshikawa, P. Wagner, M. Lovallo, K. Tsuji, T. Takewi, C. Y. Chen, L. W. Beck, C. Jones, M. Tsapatsis, S. I. Zones y M. E. Davis. *J. Phys. Chem.* B **102** (1998), 7139-7147.

[8] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. Martínez-Triguero, F. Rey y J. Rius. *Letters to Nature,* **418** (2002), 514-517.

[9] "Introduction to Zeolite Science and Practice", Editores H. Van Bekkum, E. M. Flanigen y J. C. Jansen, Elsevier, Amsterdam, 1991.

[10] W. M. Meir y D. H. Olson: "Atlas of zeolite structure types", Second Revised Edition, 1987, Published on Behalf of the Structure Commission on the International Zeolite Association, Butterworths, Londres.
http://www.iza-structure.org/databases/
http://www.accelrys.com/gallery/

[11] N. Zheng, X. Bu, B. Wang y P. Feng. "Microporous and photoluminiscent chalcogenide zeolite analogs", *Science,* **298** (2002), 2366-2369.

[12] M. E. Davis. "Ordered porous materials for emerging applications", *Nature,* **417** (2002), 813-821.

[13] "The Economics of Zeolites", Roskill Information Services Ltd, 2 Clapham Road; Londres SW9 OJA, 1998.

[14] S. Bulbulian y P. Bosch. "Vitrification of gamma irradiated $^{60}Co^{2+}$ zeolites", *J. of Nuclear Materials,* **295** (2001), 64.

[15] M. T. Olguín, M. Solache, J. L. Iturbe, P. Bosch y S. Bulbulian. "Sorption of ^{239}Np and ^{235}U fission products by zeolite Y, Mexican natural erionite and bentonite", *Separation Science and Technology,* **31** (1996), 2021.

[16] I. Yamane y T. Nakazawa. "Development of zeolite for non-phosphated detergents in Japan", Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, Ed. Y. Murakawi, A. Iijima y J. W. Ward, Elsevier, Tokio, 1986.

[17] G. V. Tsitsishvili, T. G. Andronikashvili, G. N. Kirov y L. D. Filizova. "Natural Zeolites", Ellis Horwood Limited, Chichester, Inglaterra 1992.

[18] C. Colella, M. de´Gennaro y R. Aiello. "Use of zeolitic tuff in the building industry", *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, and Applications*, D. L. Bish y D. W. Ming, eds., Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, (2001).

[19] E. J. Delgado, C. M. Mederos y J. Ly. "Estudios de conservación de frijol de soya cocido".
http://www.sian.info.ve/porcinos/publicaciones/rcpp62/RCPP62art6.htm.

[20] R. Roque-Malherbe. "Applications of natural zeolites in pollution abatement and Industry", Chapter 12, *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, edited by H. S. Nalwa, Volume **5**, Biomolecules, Biointerfaces, and Applications, Academic Press (2001) pag. 495-521.

[21] P. Bosch Giral e I. Felix. "Detergentes más limpios", en Lunes en la Ciencia, pág. iv, *La Jornada*, lunes 16 de marzo de 1998.

[22] P. Bosch Giral, E. Campos Reales e I. Schifter. "Lavar sin ensuciar", *Ciencia y Desarrollo*, **122** (1995), 34.

[23] J. Gorman. "Perfecting porosity", *Science News Online*, June 23, 2001.

[24] L. J. Alvarez, A. Ramírez-Solis y P. Bosch Giral. "Mechanisms of formation of extra-framework Al_2O_3 in zeolites" *Zeolites,* **18** (1997), 54.

[25] R. Millini. "The catalytic behavior of zeolites in cumene synthesis"
http://www.accelrys.com/cases/eniricerche_full.html

Pedro Bosch es investigador del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.
croqcroq@hotmail.com

El estanque. Sergio Hernández, 1999. Fresco (130 x 170 cm).

Cúmulos de aluminio y oxígeno o por qué el aluminio no se oxida

Ana Martínez Vázquez

Resumen

El aluminio es uno de los materiales más frecuentemente utilizados en nuestra sociedad. Se emplea tanto en los marcos para las ventanas y las puertas, como en las latas de refresco. Parece ser un material inoxidable. Contrario al hierro, que se oxida y corroe hasta convertirse en polvo, el aluminio, tiene mayor durabilidad y aparentemente su aspecto nunca cambia; hoy sabemos que el aluminio no se oxida porque ya se oxidó.

En efecto, el aluminio de puertas y ventanas está cubierto por una capa del metal ya oxidado, por lo que no puede oxidarse más. La peculiaridad de este material es que, en este estado mantiene las propiedades de dureza y brillo que tenía el metal original, y de ahí que parezca no oxidarse. En un afán por entender el comportamiento de este material, se empezaron a estudiar los cúmulos de aluminio con oxígeno, por medio de experimentos para obtener el espectro fotoelectrónico. Los cálculos de estructura electrónica, permiten determinar la estructura y el tipo de enlace que se forma en estos compuestos. Esto se relaciona con las propiedades fisicoquímicas del material.

En este artículo se explica lo que es un cúmulo, la forma en que éstos se producen, cómo se estudian experimentalmente y la información que se puede obtener por medio de cálculos de estructura electrónica. Cabe señalar que para el análisis de este sistema es necesario conjuntar el trabajo de experimentales y teóricos.

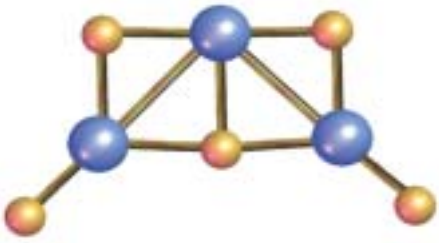
Sin título. Luis López Loza, 1988. Óleo sobre tela, (180 x 120 cm). Detalle.

Introducción

El crecimiento de una superficie sólida lleva implícita una serie de características y propiedades que cambian conforme se agregan átomos. Cuando los átomos se unen, el sistema pasa por un estado que podemos llamar de transición, en el que se forman aglomerados muy pequeños como para considerarlos una superficie sólida o un microcristal y con propiedades particulares que no permiten definirlos como moléculas. A estas estructuras se les llama cúmulos, y su existencia ha significado un reto para teóricos y experimentales.

Figura 1. Un cúmulo se forma con agregados de átomos. Sus propiedades son diferentes a las de una superficie sólida y distintas a las de las moléculas que pueden llegar a formarlo. En la foto, latas de aluminio y un dibujo de un cúmulo de aluminio y oxígeno.

Los cúmulos tienen características especiales, importantes para entender la evolución del crecimiento de una superficie sólida. Por medio de las investigaciones realizadas alrededor de estos nuevos compuestos, se puede seguir la formación de cúmulos a partir de pocos átomos. Por eso se sabe que cada vez que un átomo nuevo o una molécula se "condensa" en un cúmulo, éste se reconstruye. El cambio que se produce en su estructura es radical, aspecto que no sucede con una superficie sólida, donde la evolución que ocurre se observa que es mínima y meramente superficial. El rearreglo de los átomos en los cúmulos provoca transformaciones en la estructura electrónica. Cuando se establece la secuencia de geometrías que un cúmulo asume al crecer, y se conoce el cambio en la estructura electrónica que esto produce, se puede entender cómo se desarrolla la organización de bandas del sólido. Sin duda es interesante investigar cómo los niveles discretos de energía evolucionan hasta formar bandas y en qué momento aparece un gap, o brecha, que distingue los estados llenos de los estados vacíos, lo que conduce directamente a problemas como el magnetismo y la conductividad. Recordemos que la estructura de bandas distingue a un material conductor de un material aislante, como se indica en la figura 2.



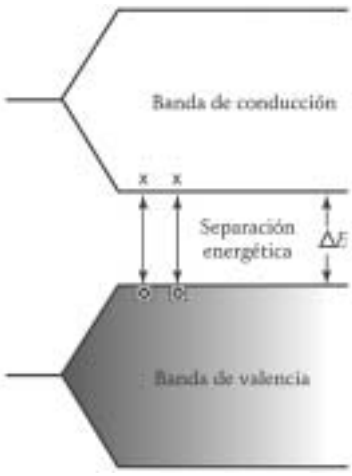


Figura 2. Banda de valencia y de conducción en un material aislante. En un conductor las dos bandas están pegadas, ΔE es igual a cero.

Los cúmulos tienen diversas aplicaciones importantes. Su formación y estudio están directamente relacionados con el uso de estructuras sólidas cada vez más pequeñas en aplicaciones tecnológicas, como lo indica claramente la miniaturización en electrónica. Asimismo, la química de los cúmulos abre nuevas opciones en la preparación de materiales cerámicos y puede jugar un papel importante en la explicación de la debilidad mecánica, causada por el hidrógeno en recipientes de aluminio. Igualmente, su papel en la fotografía es crucial, ya que para producir la imagen latente es necesario que se formen agregados de plata de por lo menos cuatro átomos.

Otra aplicación importante es en el área de la catálisis. Los cúmulos forman estructuras que tienen una alta relación entre el área y el número de átomos que los constituyen, como si al juntarse los átomos se fueran hacia la superficie del compuesto. Esto hace que tengan un comportamiento parecido al de los catalizadores. Además, parece que algunas superficies catalíticas contienen agregados de átomos metálicos, y que resultan relevantes los efectos geométricos de éstos para saber por qué y cómo actúan los sitios activos. Mediante el estudio de los cúmulos se puede entender, y tal vez controlar, el fenómeno de quimisorción y fisisorción, con los que se podrían optimizar algunos procesos que se realizan con catalizadores.

El campo de los cúmulos es enriquecedoramente multidisciplinario, combina la física del estado sólido con la física molecular, y éstas con la ciencia de materiales, sólo por mencionar algunos ejemplos.

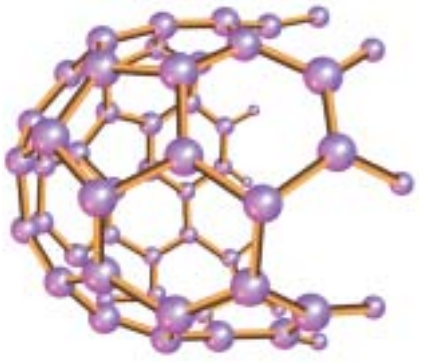


Figura 3. En los cúmulos, todos los átomos se van a la superficie.

Cúmulos de aluminio, parte experimental

La historia de los cúmulos empezó en 1976. Desde entonces, el avance en las técnicas experimentales y en los desarrollos teóricos ha sido considerable. Hoy se utilizan técnicas de síntesis controladas y se miden propiedades como el potencial de ionización y la afinidad electrónica, que permiten caracterizar el comportamiento de los cúmulos y clasificarlos como metálicos y no metálicos. En particular, los cúmulos de aluminio se estudian bajo distintas perspectivas. El aluminio es el segundo elemento del grupo 13 de la tabla periódica. En este grupo se presentan tanto elementos con carácter metálico como aquellos que no lo tienen. El aluminio, en su estado elemental, es sólido, pero esto no ocurre con muchos de sus compuestos, ni cuando forma cúmulos pequeños. En particular, la interacción del aluminio con el oxígeno es principalmente de carácter iónico.[1] En el sólido se forma el compuesto Al_2O_3. A esto es a lo que llamamos óxido de aluminio, que protege las ventanas de posteriores oxidaciones. En este compuesto, los electrones de valencia del aluminio (esto es, los electrones más externos) se transfieren a los átomos de oxígeno. Los átomos de Al y O se pueden describir en el sólido como Al^{3+} y O^{2-}, y se mantienen unidos principalmente por interacciones electrostáticas; es decir, por la atracción de especies con cargas opuestas. Estas interacciones iónicas también se espera que se presenten en cúmulos de aluminio y oxígeno. Con el estudio de estos cúmulos se obtiene información microscópica de su proceso de oxidación, y se analiza la transformación de una superficie metálica cuando se convierte en cúmulos oxidados. Así se investigan las transiciones metal–no metal. La investigación microscópica de la estructura y el enlace químico de los cúmulos de metales oxidados, permite utilizarlos como modelos microscópicos para entender las superficies sólidas oxidadas y los defectos que contienen.

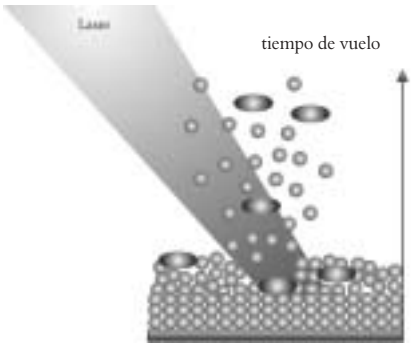


Figura 4. La ablación láser produce la evaporación de la superficie metálica.

La química de los cúmulos abre nuevas opciones en la preparación de materiales cerámicos

Aquí presentamos el estudio de cúmulos formados por tres átomos de aluminio y distintas cantidades de oxígeno, esto es, la serie Al_3O_y, donde y toma valores de 1 a 5. En esta serie de cúmulos se espera que la estructura electrónica del Al_3O_y sea cada vez más sencilla, ya que los electrones de valencia del Al se transfieren secuencialmente a los átomos de O. Con esta idea, el grupo de Wang (referencia 1) realizó investigaciones del espectro fotoelectrónico de cúmulos cargados negativamente. Estos experimentos muestran cómo los electrones de valencia del cúmulo de Al_3 se transfieren al O, cada vez que se adiciona un O y hasta llegar al $Al_3O_5^-$. En este último, los diez electrones de valencia (tres de cada aluminio y uno más por ser el anión) se transfieren al O.

Figura 5. En fotografía se necesitan cúmulos de por lo menos cuatro átomos de plata para que se forme la imagen latente.

Kimono amarillo. Luis López Loza, 1988. Óleo/tela (180 x 120 cm).

Experimentalmente, los cúmulos se producen en una cámara de ablación láser. El láser produce la ablación del material, en este caso aluminio, y así éste se "evapora".

Los vapores de aluminio se acarrean con un gas inerte, usualmente helio, y se conducen a través de una válvula a otra cámara que está a mucha menor presión. Con esto se produce una expansión adiabática y se forman los cúmulos. Para formar los cúmulos oxidados, el gas acarreador se combina con distintas cantidades de oxígeno. Para detectar los cúmulos, se utiliza un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF por sus siglas en inglés *Time of Flight).* Simplificando la explicación, en este espectrómetro de masas se detectan las especies por medio del tiempo que tardan en llegar al detector. Las especies más pequeñas tardan menos tiempo que las más pesadas. Esto por supuesto está calibrado.

Los cúmulos oxidados se ionizan. Con un láser y un analizador fotoelectrónico se determina la energía necesaria para quitarle un electrón al sistema iónico (con carga -1). A esto se le conoce como espectro fotoelectrónico aniónico. En la figura 7 se muestra el espectro fotoelectrónico publicado por Wang y sus colaboradores para el sistema Al_3O_y (y=1-5).

Asimismo se observa que el espectro se simplifica conforme se agregan más átomos de oxígeno al cúmulo. La energía de enlace electrónica (en eV, se presenta en el eje de las x) se refiere a la energía necesaria para quitarle un electrón al sistema ionizado (con carga –1). Esta energía de enlace electrónica es directamente proporcional al número de átomos de oxígeno presente, lo que se interpreta como una transferencia secuencial de los electrones de valencia del Al_3 a cada átomo de oxígeno adicional. El oxígeno tiene una mayor energía de enlace electrónica (o bien, una mayor afinidad electrónica), por lo que si ésta aumenta es porque los electrones están en los átomos de oxígeno y no en los de aluminio. En el cúmulo $Al_3O_5^-$, todos los electrones de valencia del Al se han transferido a los átomos de O, y por eso la energía de enlace electrónica es mayor. En estos espectros se observa la transición de un sistema metálico (Al_3^-) a un sistema que no lo es ($Al_3O_5^-$) En la figura 8 se muestra un esquema de los orbitales moleculares de valencia, que representan la transferencia electrónica conforme se agregan oxígenos al cúmulo de aluminio.

Con estos experimentos es posible decir que se probó la naturaleza iónica del enlace entre el aluminio y el oxígeno en los óxidos de aluminio; sin embargo, no se determina la estructura de cada uno de los sistemas involucrados y es difícil establecer qué enlaces se forman entre los distintos átomos. Para determinar la geometría de los sistemas es necesario realizar cálculos de estructura electrónica.

Cúmulos de aluminio, parte teórica

Para estudiar teóricamente cualquier sistema, lo primero que se debe saber es cómo están colocados los átomos. En muchas ocasiones se tiene una idea del arreglo atómico; por ejemplo, se sabe que el carbono tiene cuatro enlaces y que si formamos el benceno que contiene seis átomos de carbono con seis hidrógenos, la estructura que obtenemos es la de un hexágono plano. Sin embargo, en el caso de los cúmulos es muy difícil predecir la geometría del sistema, porque no siempre se obedecen las reglas de valencia.

Para saber cuál es la geometría más probable, se busca la de menor energía por ser la más estable. Se prueban muchos arreglos geométricos iniciales distintos y se realiza una optimización de geometría; es decir, se elige la geometría que tiene menor energía. De cada arreglo inicial se obtiene una

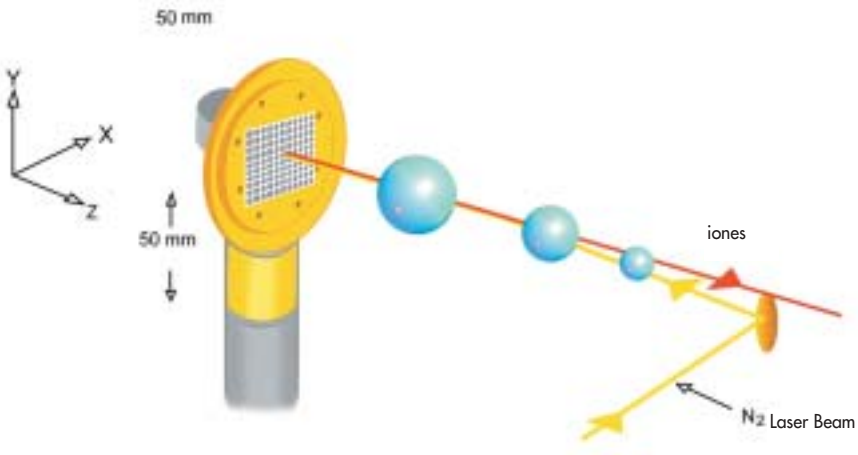


Figura 6. Esquema de la forma como se detectan y caracterizan los cúmulos.

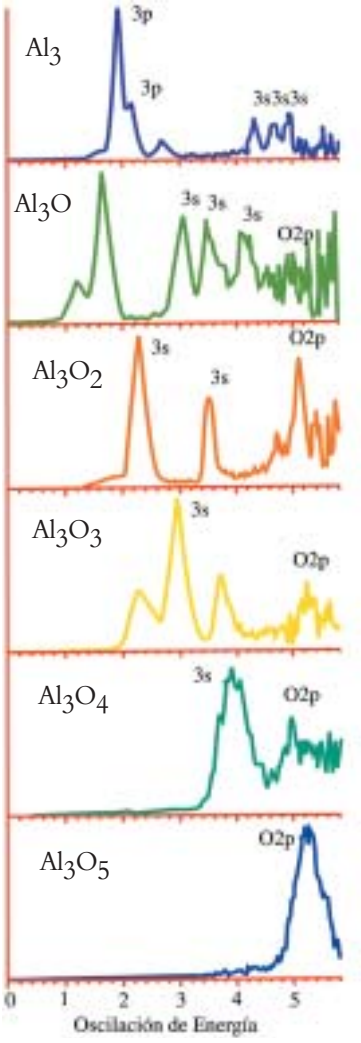


Figura 7. Espectro fotoelectrónico de Al_3O_y, (y=1- 5), tomado a 193 nm. Ver referencia 1 para más detalles.

geometría óptima. Las estructuras óptimas se comparan, y aquellas que presentan la más baja energía son las que consideramos más estables, por lo que suponemos que son las que se encuentran en cada uno de los experimentos. En la figura 9 se muestran, como ejemplo, los arreglos iniciales que se utilizaron para Al_3O, Al_3O_2 y Al_3O_3. Cada una de estas geometrías iniciales fue optimizada.

En la figura 10 se muestran las estructuras optimizadas para el sistema neutro y el anión del Al_3O.

En esta figura se presentan las distancias de enlace en angstroms y la diferencia de energía (△E en kcal/mol), calculada respecto a la estructura que tiene la energía menor, es decir, la más estable, que se sitúa en el valor de 0.0. El valor que se indica como 2Sz+1 es lo que llamamos la multiplicidad de espín, y muestra el número de electrones desapareados que tiene el sistema. El más estable de los aniones es un singulete (2Sz+1=1, capa cerrada y con cero electrones desapareados) y el segundo más estable es el triplete (2Sz+1=3, dos electrones desapareados). La geometría más estable del Al_3O neutro es un triángulo. Para el anión hay dos estructuras con estabilidad parecida, pues una diferencia de energía de 3.2 kcal/mol entre ellas significa que tienen prácticamente la misma estabilidad. Una es un singulete y la otra un triplete. A los dos aniones más estables se les calculó la energía de enlace electrónica, para compararla con el valor experimental del espectro fotoelectrónico, pero aquí sólo presentamos los valores para el sistema más estable (tabla 1).

En la figura 11 se muestran las estructuras más estables del sistema Al_3O_2, neutro y anión. Se observa, además, que la geometría más estable para

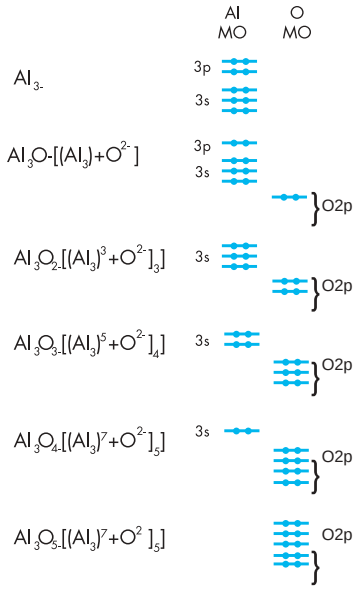


Figura 8. Representación esquemática de los orbitales moleculares del Al_3-, conforme se le van agregando átomos de oxígeno.

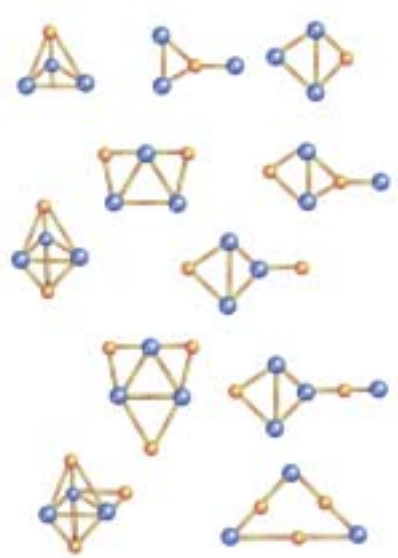


Figura 9. Arreglos geométricos iniciales para Al_3O, Al_3O_2 y Al_3O_3.

el neutro es distinta de la más estable para el anión. En el anión tenemos dos arreglos igualmente estables, mientras que para el neutro estos dos están muy separados (11.6 kcal/mol). Es importante notar que las estructuras más estables son planas, debido a que las que aparecen en tres dimensiones son más de 20 kcal/mol menos estables. A los dos aniones más estables se les calculó la energía de enlace electrónica. En la tabla 1 sólo mostramos los valores para el sistema más estable.

Al igual que en el Al_3O_2, para el sistema Al_3O_3 se comprueba, en la figura 12, que la estructura neutra más estable es la segunda de esta característica en el anión. Hay dos aniones con la misma estabilidad y las estructuras tridimensionales son mucho menos estables. A los dos aniones más estables se les calculó la energía de enlace electrónica, aunque en la tabla 1 sólo se muestran los valores para el sistema más estable.

En la figura 13 se observa el complicado sistema Al_3O_4. El sistema neutro más estable es tridimensional, mientras que el anión es plano. Todos los arreglos que aparecen a menos de diez kilocalorías por mol de la estructura más estable podrían estar en el experimento, con lo cual se tienen cinco estructuras

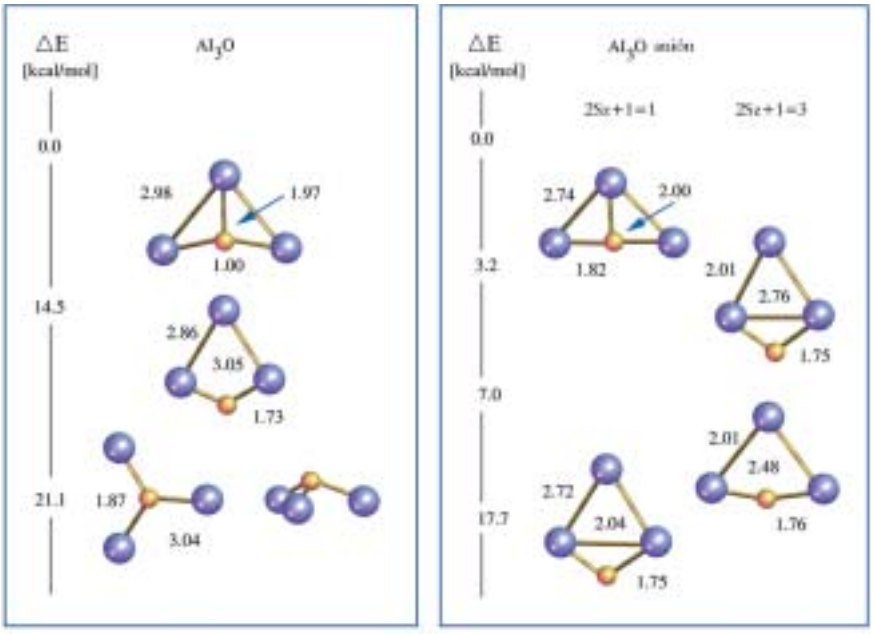


Figura 10. Estructuras optimizadas para el sistema Al_3O (neutro y anión).

posibles. Por esta razón, los primeros cinco aniones se utilizaron para calcular la energía de enlace electrónica. En la tabla 1 se muestran los valores para la estructura más estable. Otros resultados se pueden encontrar en los artículos originales (referencias 2 y 3).

En la figura 14 se indican las estructuras más estables del Al_3O_5. Este sistema es más sencillo que el Al_3O_4, y al igual que en sistemas anteriores, el anión más estable tiene una geometría distinta al sistema neutro. En este caso, sólo utilizamos la estructura del anión más estable para calcular la energía de enlace electrónica.

Con las estructuras más estables se calcula la energía de enlace electrónica. En la tabla 1 se muestran los resultados de estos cálculos para las estructuras más estables y se comparan con los valores correspondientes que se obtienen del espectro fotoelectrónico experimental. Se presentan varios valores que dependen del estado final alcanzado.

Los valores teóricos de la tabla son muy parecidos a los valores experimentales. Cuando esto ocurre significa que las estructuras obtenidas probablemente estén presentes en el experimento. Es importante señalar que los experimentos se realizan en fase gaseosa, y por esta razón es imposible determinar la estructura geométrica de los sistemas. Para la total interpretación del espectro experimental se requiere el análisis teórico y para corroborar que las aproximaciones que se utilizan en el estudio teórico son adecuadas es necesario comparar con los resultados experimentales. La relación entre investigadores teóricos y experimentales nos lleva a plantear una explicación global del comportamiento físico y químico de estos sistemas.

Conclusión

Los cúmulos de aluminio y oxígeno permiten proponer un modelo microscópico para explicar la oxidación de superficies metálicas. Con el análisis experimental y teórico de estos sistemas, se establece que el enlace entre el aluminio y el oxígeno es de carácter iónico, pero las estructuras que se forman en los cúmulos no necesariamente obedecen las reglas de valencia. Es decir, se sabe que el oxígeno normalmente se enlaza con dos átomos, pero en los sistemas Al_3O, Al_3O_2 y Al_3O_3 observamos que el enlace es distinto. Con el estudio teórico de estos sistemas se obtiene mucha más información que la presentada en este artículo. Los orbi-

Sistema	Energía de enlace electrónica teórica	Energía de enlace electrónica experimental
Al_3O^-	1.20	1.22
	3.39	3.5
	3.86	4.2
	5.03	5.0
$Al_3O_2^-$	2.06	2.29
	3.18	3.5
	5.06	5.1
$Al_3O_3^-$	2.72	2.96
	3.36	3.7
$Al_3O_4^-$	3.97	3.9
	4.12	3.9
	5.23	5.0
$Al_3O_5^-$	4.97	5.21

Tabla 1. Energías de enlace electrónicas (en eV) teóricas y experimentales.

tales moleculares, las cargas atómicas y las diferentes superficies de energía potencial son un ejemplo, que no incluimos en un afán por mantener la "simplicidad". Por la misma razón se resumió el análisis experimental de los espectros. La información completa, teórica y experimental está documentada en los respectivos artículos de investigación.

Con técnicas parecidas a las que utilizamos aquí se investigan cúmulos de silicio, hierro y vanadio, también con oxígeno. Con estos estudios se proporciona una explicación de la transición metal–no metal en superficies oxidadas, lo que representa un avance en la comprensión de problemas tan importantes y económicamente costosos como el de la corrosión. En este sentido, el trabajo científico básico contribuye a entender los fenómenos, para que después la investigación aplicada utilice esos conocimientos para mejorar las técnicas de fabricación y protección de superficies metálicas.

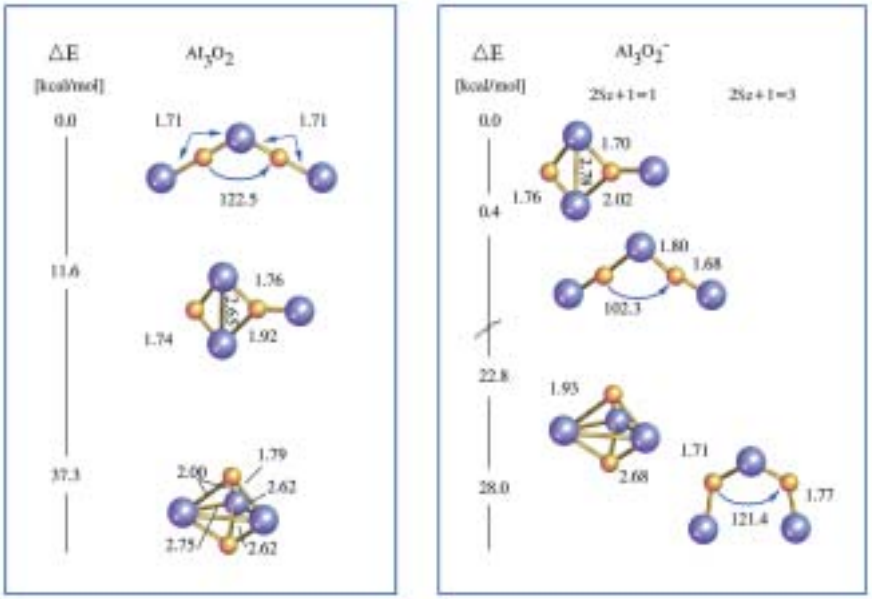


Figura 11. Estructuras más estables del Al_3O_2 (neutro y anión).

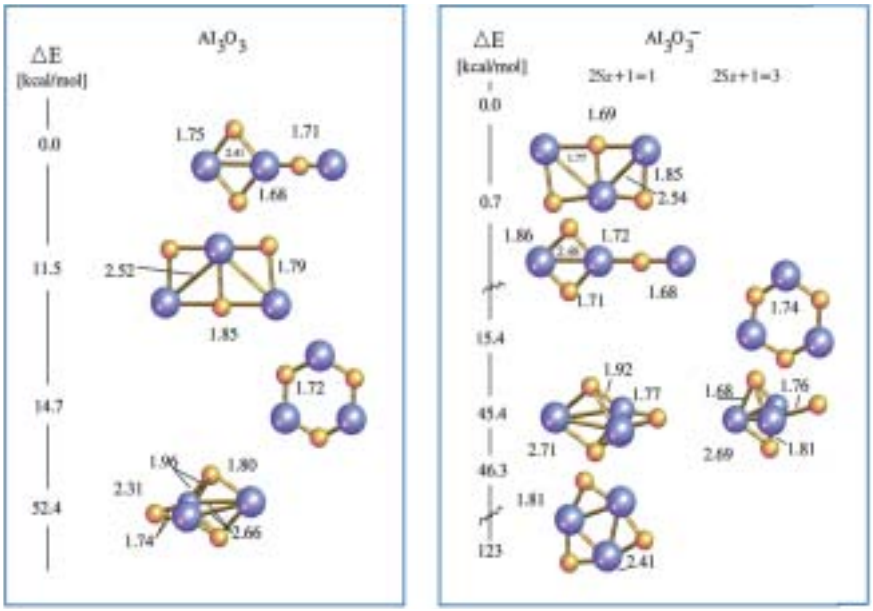


Figura 12. Estructuras más estables del Al_3O_3 (neutro y anión).

Apéndice

Para los cálculos de la estructura electrónica de los cúmulos de aluminio y oxígeno se pueden utilizar distintas teorías. Básicamente existen dos: una fundada en la ecuación de Schrödinger, y cuya variable principal es la función de onda; y otra que se basa en la teoría de funcionales de la densidad, cuya variable primordial es la densidad electrónica. A los primeros se les conoce como los métodos de Hartree-Fock y a los segundos, como los métodos de funcionales de la densidad. En el estudio de estos sistemas se utilizaron las dos teorías. Con la teoría de funcionales de la densidad (el funcional híbrido B3LYP) se llevó a cabo una búsqueda exhaustiva de las distintas estructuras, con el propósito de localizar las más estables. A las estructuras más estables se les volvió a optimizar con métodos más precisos y, por lo tanto, más caros computacionalmente hablando, como el método de interacción de configuraciones QCISD. Con el método de propagadores se calculó la energía electrónica y se obtuvo el espectro fotoelectrónico. Todo se realizó con el programa Gaussian 98.

La multiplicidad de espín que aparece en las ilustraciones es 2Sz+1. En esta ecuación, Sz es el espín total, que se calcula sumando 1/2 por cada electrón desapareado que tiene el sistema. Para un sistema con capa cerrada no hay electrones desapareados, por lo que Sz es igual a cero. Con esto,

$$2Sz+1 = 2(0)+1= 1$$

Como la multiplicidad de espín es igual a 1, el sistema se clasifica como singulete.

Cuando hay un electrón desapareado, Sz=1/2. Se sustituye este valor en la expresión de la multiplicidad de espín

$$2Sz+1= 2(1/2)+1= 2$$

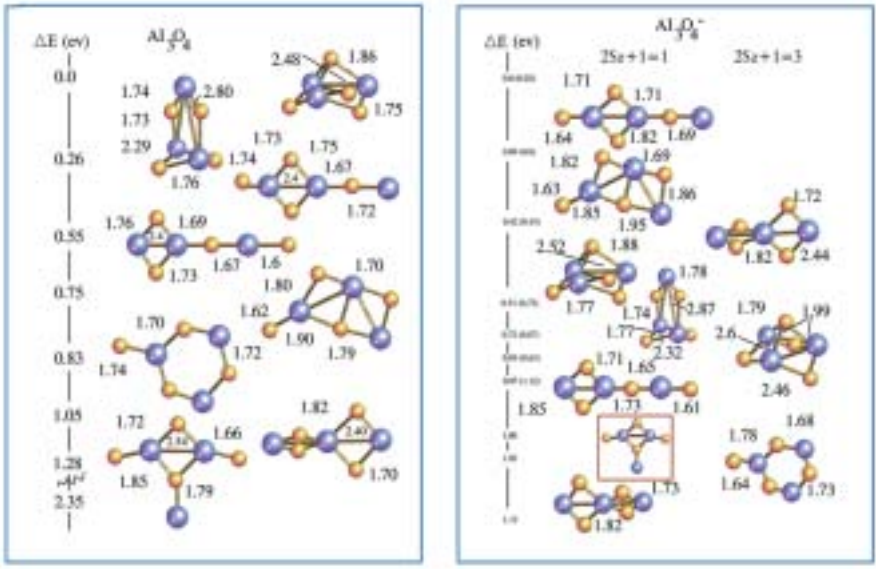


Figura 13. Estructuras más estables del Al_3O_4 (neutro y anión).

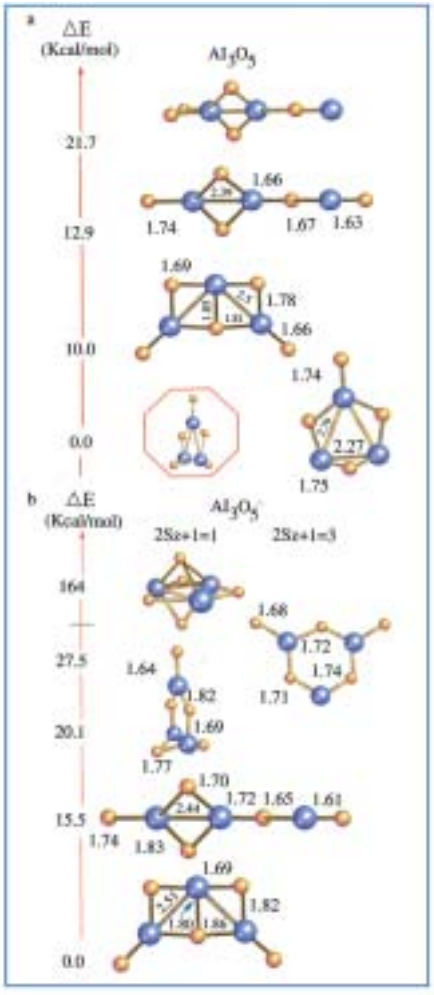


Figura 14. Estructuras más estables del Al_3O_5 (neutro y anión).

Como la multiplicidad de espín es igual a 2, el sistema es un doblete. Para dos electrones desapareados, Sz es

$$1/2 + 1/2 = 1$$

Con esto,

$$2Sz+1 = 2(1)+1 = 3$$

Como la multiplicidad de espín es igual a 3, el sistema es un triplete. De la misma forma, con tres electrones desapareados el sistema se convierte en cuadruplete, y así sucesivamente.

Referencias

[1] H. WU, X. Li, X. B. Wang, C-F. Ding, L. S. Wang. "Al_3O_y (y= 0-5) clusters: sequential oxidation, metal-to oxide transformation, and photoisomerization", *J. Chem. Phys.,* **109** (1998), 449-458.

[2] A. Martínez, F.J. Tenorio, J.V. Ortiz. "Electronic structure of AlO_2, AlO_2-, Al_3O_5 and Al_3O_5- clusters". *Journal of Physical Chemistry A,* **105** (2001), 11291-11294.

[3] A. Martínez, L. E. Sansores, R. Salcedo, F.J. Tenorio, J.V. Ortiz. "Al_3On and Al_3On (n=1-3) clusters: structures, photoelectron spectra, harmonic vibrational frequencies and atomic charges". *Journal of Physical Chemistry A,* **106** (2002), 10630-10635.

Ana Martínez Vázquez es investigadora del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.
martina@matilda.iimatercu.unam.mx

La estación gris. Luis López Loza, 1988. Óleo sobre tela, (180 x 120 cm). Detalle.

Altas presiones en el estudio de materiales

Richard Falconi y Roberto Escudero

Es conocido que ciertos minerales o compuestos se forman en regiones profundas de la Tierra, debido a las altas presiones y temperaturas; por ejemplo, el carbono al estar bajo esas condiciones extremas se torna en la preciosa estructura cristalina conocida como diamante. También se sabe que muchos minerales encontrados en la superficie de nuestro planeta necesariamente tuvieron que formarse en regiones profundas y que después, debido a fenómenos del movimiento del magma, erupciones volcánicas o acomodamientos de la corteza terrestre han aflorado a la superficie. Asimismo, bajo condiciones adecuadas, elementos como el nitrógeno, oxígeno, hidrógeno, helio y en general todos los gases, pueden licuarse al ser sometidos a presiones y temperaturas que dependen de las condiciones particulares de cada gas. Un ejemplo interesante de cómo la presión afecta a un material se encuentra en la predicción teórica y, claro, en algunas evidencias observacionales astronómicas que indican que el núcleo de Júpiter puede estar formado por hidrógeno en estado metálico, e incluso que este núcleo debería ser un material superconductor con temperatura crítica de 273 K, o sea, ¡cero grados centígrados!

En el campo de la física y la química, distintas herramientas se utilizan para provocar cambios significativos en las propiedades electrónicas de la materia. Las variables termodinámicas, presión y temperatura, desempeñan un papel importantísimo y han mostrado que poseen gran eficacia en la modificación de los materiales. Mediante su utilización, una amplia variedad de fenómenos interesantes han sido realizados mayormente por la naturaleza y en menor grado por el hombre. Así, la formación de nuevos compuestos químicos, la

Olvido No. 1. Magali Lara, 1997. Óleo sobre tela (40 x 40 cm) Detalle.

transformación de grafito en diamante y muchos otros fenómenos no hubiesen sido posibles sin su aplicación a gran escala. Actualmente, las magnitudes de presión y temperatura que se pueden alcanzar en el laboratorio no se comparan con las condiciones extremas que se encuentran en el universo. Por ejemplo, en el centro del sol se ha estimado que la presión es del orden de 10^7 GPa, o sea, 10^{11} atmósferas con temperaturas de 10^8 K; sin embargo, las condiciones de presión y temperatura que hay en el centro de la tierra, 364 GPa, o sea, $4x10^6$ atmósferas y 5 000 K, han sido ya duplicadas en el laboratorio y actualmente están disponibles, al igual que temperaturas ultra bajas de sólo unas cuantas millonésimas del cero absoluto. Estos alcances han abierto nuevos derroteros en terrenos no explorados de la física y han provisto a los científicos de un gran potencial para estudiar diversas propiedades de la materia. En la figura 1 ilustramos las presiones que se encuentran en diferentes circunstancias y procesos en la naturaleza (nótense los contrastes extremos en diversas situaciones). En una estrella enana blanca, por ejemplo, la materia contenida en un centímetro cúbico podría ser equivalente a toda la masa de la Tierra, debido a las gigantescas presiones encontradas en ellas.

El escudriñamiento de la materia bajo condiciones extremas ha revelado algunos de los más grandes secretos de la naturaleza. Fue sometiendo el elemento Hg a condiciones extremas de temperatura y presión que a principios del siglo pasado, se llevó a cabo el hallazgo de uno de los fenómenos más sorprendentes e intrigantes de la física del estado sólido: la superconductividad, un estado caracterizado por resistencia eléctrica cero y el efecto Meissner. Conjuntamente, la experimentación con altas presiones ha desempeñado un papel crucial. Su importancia radica principalmente en la capacidad que posee para crear nuevas formas de materia, las cuales requieren condiciones especiales de síntesis, así como para alterar las propiedades de materiales ya existentes. Un ejemplo se tiene cuando al colocar bajo condiciones controladas de temperatura y presión, y en la estequiometría apropiada, a óxidos de Hg, Ba, Ca y Cu, se obtiene un nuevo material, el compuesto $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$. Este sistema, que seguramente no existe en la naturaleza, posee hoy el récord de la temperatura superconductora más alta (164 K), la cual se logra aplicando presiones cercanas a 30 GPa. Asimismo, bajo altas presiones, elementos de la tabla periódica como el Li, B, O, Si, P, S, Ca, Sc, Fe, Ge, As, Se, Br, Sr, Y, Sb, Te, I, Cs, Ba, Bi, Ce y Lu, se tornan en superconductores, igual que algunos materiales orgánicos como el $(TMTSF)_2PF_6$ y el $(BEDTTF)_2Cu\ [N(CN)_2]C$, que requieren sólo de 0.65 GPa, y 0.03 GPa respectivamente para volverse superconductores. Existen además muchos otros compuestos de una lista muy amplia para ser nombrada. Del mismo modo, materiales con características semiconductoras o aislantes pueden cambiar su comportamiento si se les aplican presiones. Un ejemplo ilustrativo de estos cambios en las propiedades electrónicas, se muestra esquemáticamente en la figura 2. Obser-

El escudriñamiento de la materia bajo condiciones extremas ha revelado algunos de los más grandes secretos de la naturaleza

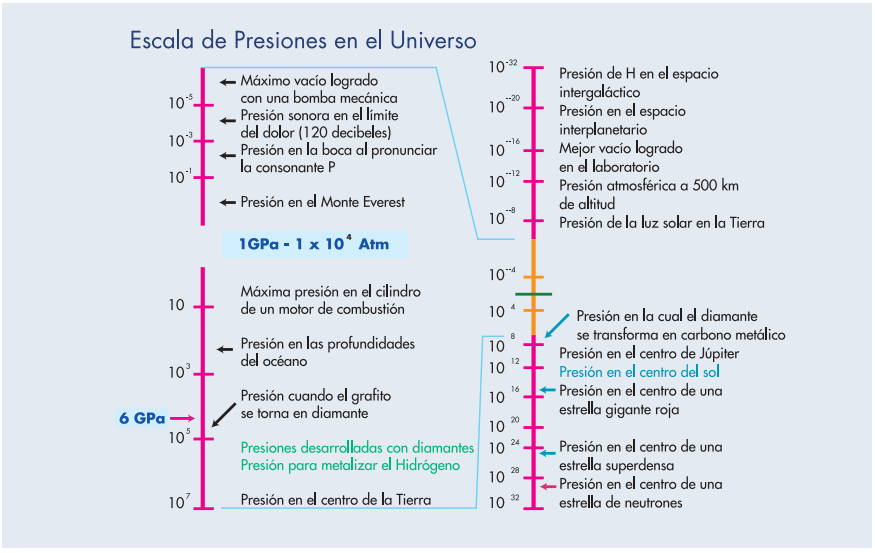


Figura 1. Presiones en el universo. Las líneas de color indican presiones que se han alcanzado en laboratorios de investigación.

vamos cómo las bandas de energía del iodo se modifican conforme se comprime. A presión atmosférica, la unidad básica del cristal es una molécula diatómica; el sólido es un semiconductor. Al incrementar la presión alrededor de 200 000 atm, las moléculas asumen una configuración de mayor orden y la brecha energética prohibida desaparece; el cristal molecular se transforma en un metal y, con alrededor de 300 000 atm, los átomos conforman un arreglo altamente regular y la banda de valencia se torna parcialmente ocupada, dando lugar a características como las de un metal similar al cobre o a cualquier otro.

Estos hallazgos han hecho pensar que la aplicación simultánea de presión y temperatura a combinaciones arbitrarias de cualquiera de los noventa y dos elementos, podría dar origen a una enorme variedad de nuevos e interesantes compuestos. De ser cierto, materiales tecnológicamente importantes, como los superconductores a temperatura ambiente, materiales magnéticos con distintas propiedades para almacenar información con temperaturas de Curie a la orden, estarían únicamente esperando el turno para ser sintetizados. La experimentación con altas presiones se considera, por lo tanto, una herramienta eficaz en la preparación de nuevos materiales de interés científico o aplicado. *Grosso modo*, la presión se puede utilizar para generar estados de valencia intermedia, por ejemplo, en metales de transición o en elementos de las tierras raras, la generación de nuevas fases cristalográficas, la investigación de transformaciones estructurales e igualmente en la comprobación de la veracidad de predicciones teóricas. De este modo, la presión es una variable termodinámica que puede utilizarse no solamente para crear nuevos materiales, sino también para entender mejor a los que ya existen.

Una de las herramientas indispensable para la producción de altas presiones es, sin duda, la celda de diamante. En este artículo describiremos su utilidad y aplicaciones y, a manera de ejemplo, ilustraremos después la aplicación en materiales que actualmente se investigan en nuestro instituto, los llamados nuevos materiales de carbono, los nanotubos, tema reciente y muy de moda en México y en el mundo.

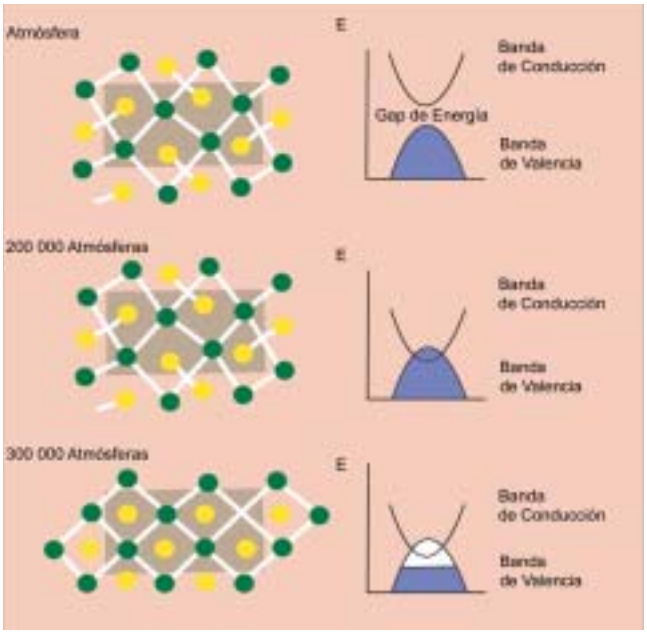


Figura 2. Propiedades electrónicas del iodo en función de la presión.

Técnicas de generación de altas presiones

Actualmente existe una gran variedad de técnicas para generar presiones elevadas. Todas ellas se clasifican en dos amplias categorías: estáticas y dinámicas. Mediante las técnicas estáticas, la presión generada se mantiene constante o sin variación apreciable durante una cantidad arbitraria de tiempo. Contrariamente, las presiones obtenidas mediante condiciones dinámicas pueden producirse sólo durante lapsos breves de tiempo, generalmente en el intervalo de microsegundos. Las presiones creadas dinámicamente son de varios ordenes de magnitud, mayores que las generadas estáticamente. Independientemente de la forma empleada para generar presiones, éstas pueden ser de tipo hidrostática, uniaxial o cuasihidrostática. Se considera hidrostática cuando la presión es de la misma magnitud en todas las direcciones de la muestra bajo estudio; uniaxial, cuando la presión es aplicada en una dirección preferente a la muestra, provocando que ésta se comprima en la dirección de aplicación de la presión, pero se expanda en otras direcciones. Por último, el tipo de presión denominada quasihidrostática se genera mediante la aplicación simultánea de presión hidrostática y presión uniaxial.

Una de las herramientas indispensable para la producción de altas presiones es, sin duda, la celda de diamante

Técnicas dinámicas

Las presiones más altas generadas en el laboratorio se logran mediante las llamadas técnicas dinámicas, y pueden sobrepasar por mucho a las que se alcanzan por medio de técnicas estáticas.

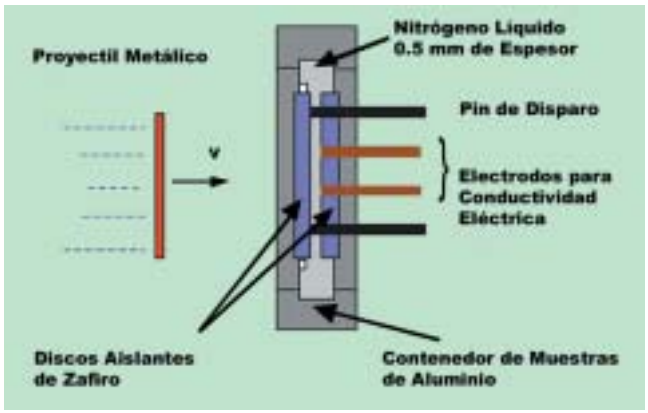


Figura 3. Técnica dinámica para generar altas presiones con disparo de proyectiles.

Compárense, por ejemplo, magnitudes del orden de 50 000 GPa producidas dinámicamente, con magnitudes de 560 GPa producidas por medios estáticos.

El mecanismo principal para desarrollar las presiones dinámicas consiste básicamente en el disparo de ondas de choque, ya sea por la detonación de una carga explosiva o permitiendo que un proyectil con alta velocidad colisione con la muestra. Esquemáticamente, la figura 3 ilustra este principio. Dentro de la zona de alta presión, la onda de choque pasa rápido a través de la muestra y, por lo tanto, el tiempo de aplicación de la presión será muy breve. Una consecuencia adicional es que la temperatura se elevará notablemente en la zona de impacto, alcanzando magnitudes del orden de varios miles de grados. Nótese que a mayor incremento de la presión, mayor será el aumento de la temperatura en la muestra. También cabe señalar que la magnitud de la presión generada dependerá de la velocidad del proyectil y de la dureza del material bajo estudio. Estas presiones al ser aplicadas a sólidos causan deformaciones unidimensionales, las cuales evolucionan hacia deformación tridimensional. En este caso, un estado de esfuerzo anisotrópico se transforma en un estado cuasihidrostático, y el material es saturado con defectos puntuales y lineales en periodos breves de 10^{-7} a 10^{-9} segundos.

Técnicas estáticas

Aunque las técnicas estáticas generan presiones menos elevadas, son también relativamente de más fácil aplicación y una de las formas más comunes usadas en laboratorios. El dispositivo fundamental de esta técnica es la celda de diamante.

La celda de diamante

La invención de la celda de diamantes DAC (*Diamond Anvil Cell*) ha revolucionado el campo de la ciencia de las altas presiones. La DAC posee la efectiva combinación de la dureza del diamante con su transparencia a una amplia porción del espectro electromagnético: ultravioleta, visible, infrarrojo y rayos X. Esto ha permitido que la DAC sea un instrumento ideal, en el cual científicos de varias ramas estudien propiedades físicas y químicas de una sustancia mientras está sometida a alta compresión. Una de sus ventajas es su diminuto tamaño. Por sus dimensiones, la DAC puede ser acoplada a otros equipos de medición. Ejemplos de estudios que se pueden realizar con la DAC son: espectroscopia Raman, infrarrojo, Mossbauer, difracción de rayos X, medidas de conductividad eléctrica, susceptibilidad magnética, transiciones de fase, etcétera. Por su tamaño, la celda de diamantes es una herramienta al alcance de cualquier laboratorio. Su importancia radica en la capacidad para cambiar significativamente las distancias interatómicas o intermoleculares de una manera totalmente "pura", sin presencia térmica. Su principal componente, el diamante, es el único material que puede ser usado para alcanzar las mayores presiones estáticas, las cuales pueden elevarse más allá de los 364 GPa (la presión en el centro de la Tierra). La caracterización

La invención de la celda de diamantes DAC (Diamond Anvil Cell) ha revolucionado el campo de la ciencia de las altas presiones

Oído derecho. Magali Lara, 1997. Óleo sobre tela (100 x 80 cm).

de sustancias y modelaje de fenómenos que existen en el centro de la Tierra, son ahora posibles de estudiar en el terreno experimental.

El principio de operación de una celda de alta presión es realmente simple. El corazón de la celda es un par de diamantes, como los mostrados en la figura 4. Con una prensa hidráulica o cualquier otro mecanismo, los diamantes presionan una lámina metálica (gasket), que sirve para empaquetar y crear la cámara de alta presión donde se coloca la muestra bajo estudio. Para

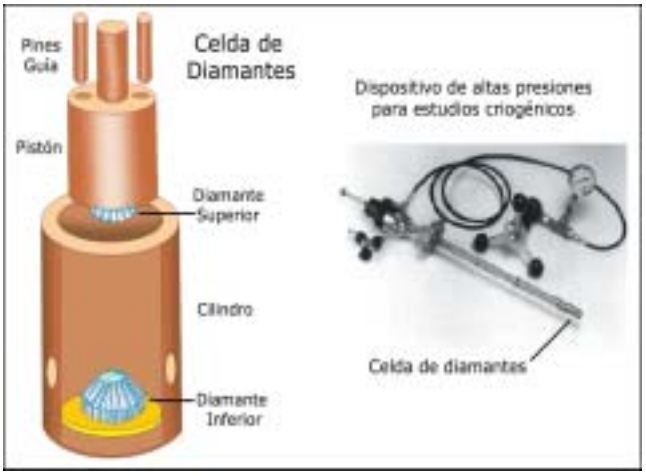


Figura 5. Celda de diamante y dispositivo hidráulico.

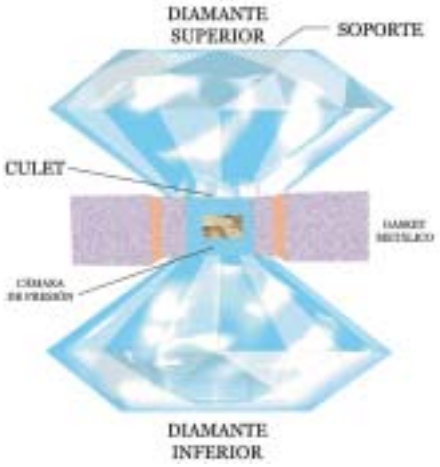


Figura 4. Celda de diamante tipo Bridgman y cámara de alta presión.

que eventualmente pueden provocar su ruptura. Para este fin, se utilizan diamantes con inclusiones de nitrógeno, lo cual les da un tinte ligeramente amarillento.

Las celdas que utilizamos son de clase especial para experimentos criogénicos a alta presión. La forma de la celda es del tipo pistón–cilindro y es operada mediante un mecanismo de prensa hidráulico. La figura 5 ilustra un detalle de una celda de diamante del tipo mencionado, consta del dispositivo mecánico que comprime los diamantes, prensa hidráulica, manómetro y caña para ser introducida en el baño criogénico. La celda de forma cilíndrica se sitúa en la parte inferior de la caña. El diámetro de las caras de trabajo o culets

pensable alinear correctamente las caras de trabajo de ambos diamantes. Si la compresión se lleva a cabo sin esta alineación, la consecuencia sería un funcionamiento deficiente y muy probablemente el rompimiento de uno o ambos diamantes. Además de esta posibilidad de rompimiento, un descuido de esta naturaleza, en medidas de transporte electrónico donde se requiere el uso de alambres, terminaría cortándolos.

Tipos de diamantes

El nitrógeno es la impureza dominante en la mayoría de los diamantes. Los diamantes naturales presentan absorción óptica en el infrarrojo, alrededor de 6.5 y 15 μm, dependiendo del grado de im-

En 1972, Forman y colaboradores, introdujeron el rubí como manómetro efectivo para medición de altas presiones

formar la cámara, al gasket se le realiza un pequeño agujero, el cual es llenado con un medio transmisor de presión, siendo éste gas, líquido o polvo de partículas muy pequeñas. Los diamantes deben ser monocristales libres de inclusiones, con baja birrefringencia y notablemente más duros que los usados en joyería, puesto que inclusiones o defectos son núcleos potenciales para la formación de grietas bajo altas presiones,

de los diamantes es de 0.7 mm, pudiendo variar de acuerdo con las magnitudes de presión que se deseen alcanzar. La máxima presión que se puede lograr con diamantes cuyo diámetro del culet es *d* en mm, está dada por la relación $P_{máx}\,(GPa) = 12.5/d^2$. La magnitud que puede generarse sin que los diamantes corran el riesgo de fractura es de 0.8 $P_{máx}$.

Antes de utilizar las DAC, es indis-

pureza. Los diamantes con estas características ópticas han sido clasificados como del tipo I y aquellos con características ópticas diferentes se denominan del tipo II. En los primeros hay una absorción extrínseca, la cual se debe a la presencia de nitrógeno. Los diamantes de tipo II están relativamente libres de nitrógeno. Existe también una subclasificación de los diamantes tipo I, conocida como Ia y Ib. En el primer caso,

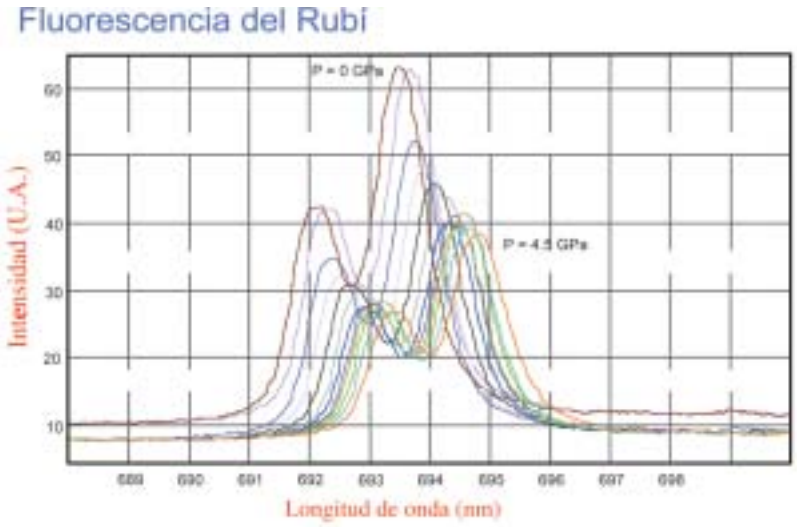


Figura 6. Fluorescencia del rubí y los cambios de las líneas R_1 y R_2 con la presión.

cuando el nitrógeno está presente en forma de agregado, y en el segundo Ib en forma sustitucional. La mayoría de los diamantes naturales pertenece a la subdivisión tipo Ia, donde la concentración de nitrógeno puede ser tan alta como 3000 ppm. Únicamente una fracción de los diamantes naturales (menos de 0.1%) son de tipo Ib, donde las concentraciones típicas de nitrógeno son de 40 ppm. En ambos tipos, el nitrógeno actúa como donador con energías de ionización de 1.7 y 4.0 eV, respectivamente, lo cual significa que estos cristales son aislantes eléctricos a temperatura ambiente.

Algunos de los diamantes tipo II, denominados tipo IIb y que son poco abundantes en la naturaleza, tienen características de conductores eléctricos. En cambio, otros libres de nitrógeno y altamente resistivos se les conoce como tipo IIa. Los diamantes IIb generalmente son semiconductores tipo P con concentraciones de boro menores al de 1 ppm y energía de activación de 0.37 meV. Los diamantes naturales están constituidos por dos isótopos del carbono, 98.9% de ^{12}C y 1.1% de ^{13}C.

Medios transmisores de presión

Para la generación de las condiciones de presión en una celda de diamante, los medios transmisores de presión pueden ser gaseosos, líquidos o sólidos suaves. Para generar presiones hidrostáticas es necesario utilizar un gas o un líquido dentro de la cámara de presión. Los gases más apropiados para este fin son He, Ne, Ar y Xe. En estos casos, el gas se introduce a la cámara dentro de otro contenedor metálico; de este modo, aumentando la cantidad de gas se incrementa la presión en el contenedor. Comúnmente se utiliza He por ser el único gas que a bajas temperaturas y presión ambiente permanece en estado gaseoso. Una alternativa ligeramente mejor consiste en usar ^{3}He, pero dado que es un gas demasiado costoso, su uso no es frecuente en la experimentación a altas presiones. El ^{4}He solidifica a presiones relativamente altas; a 300 K solidifica a 11.2 GPa y cerca del cero absoluto es un sólido a una presión de 28 bares (0.0028 GPa). La solidificación del helio y la de cualquier otro gas que se utilice como medio transmisor de presión, termina con la característica hidrostática del ambiente, dando origen a esfuerzos cortantes que, al ser aplicados a muestras no muy rígidas, producen una deformación apreciable.

Una opción diferente para generar también condiciones hidrostáticas consiste en sustituir el gas con un líquido como medio transmisor de presión. Una de las características principales que deben poseer estos líquidos es una alta presión de solidificación. Entre los líquidos más usados están las soluciones de metanol y etanol en proporción 4:1 y metanol–etanol–H_2O en relación 16:3:1. Las presiones de solidificación a temperatura ambiente son 10.4 y 14.5 GPa, respectivamente. A temperatura ambiente, estos líquidos tienen un comportamiento casi hidrostático hasta alrededor de 20 GPa. La principal desventaja de usar líquidos como medios transmisores de presión es que a temperaturas criogénicas, no necesariamente muy bajas, se congelan. Si además estos líquidos son sometidos a presiones elevadas, terminan solidificándose, con la consecuente pérdida de las condiciones hidrostáticas. Una alternativa diferente consiste en utilizar un polvo suave de partículas finas, logrando con ello presiones denominadas cuasihidrostáticas.

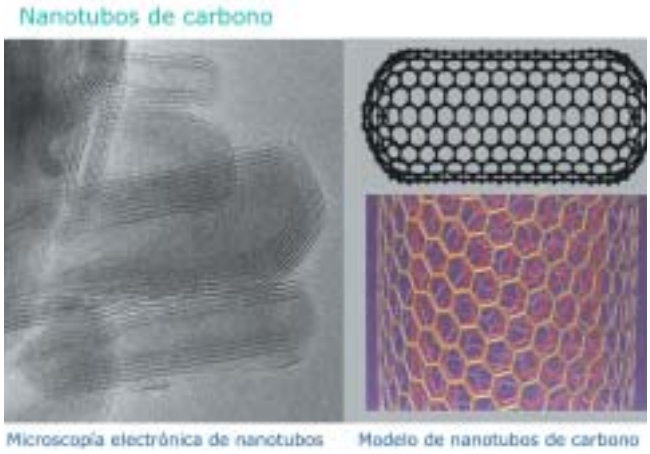


Figura 7. Estructura tubular de carbono.

Medición

Una vez que se cuenta con la técnica apropiada para generar y aplicar altas presiones, el siguiente paso es encontrar una forma de medir correctamente su magnitud. Una medición precisa permitirá caracterizar bien los cambios del material bajo estudio, al mismo tiempo que se tendrá confianza para probar una teoría mediante la comparación de resultados. En el caso de las altas presiones estáticas, la dificultad de su medición radica en la miniaturización del espacio en que éstas se generan. Por ejemplo, para generar presiones del orden de 20 GPa, el diámetro de la cara de trabajo de los diamantes debe ser de aproximadamente 0.7 mm. Para mayores presiones, el diámetro será mucho menor, dificultando más su medición dentro de la celda.

Encontrar un manómetro que pudiera sensar la magnitud de la presión *in situ* fue un problema hasta 1972; antes no existía un método conveniente para estimar su magnitud. Actualmente, las cosas han mejorado y la presión se mide con relativa facilidad. Dos de las técnicas más utilizadas son las que a continuación se describen.

Fluorescencia del rubí

En 1972, Forman y colaboradores introdujeron el rubí como manómetro efectivo para medición de altas presiones. El método utiliza la variación que presentan las líneas de fluorescencia R_1 de longitud de onda de 6942 Å y R_2 6928 Å en función de la presión. En la figura 6 ilustramos los cambios experimentados por las líneas de fluorescencia, en función de la presión aplicada. Nótese la gran sensibilidad a las presiones aplicadas.

Para su calibración hasta 19.5 GPa, Forman utilizó la ecuación de estado del NaCl. Posteriormente, en un esfuerzo por elevar el intervalo en que se pudiera medir la presión, se utilizaron Al_2O_3 (0.5 % Cr), $YAlO_3$ (0.2 % Cr) y YAG (0.4 % Cr), entre otros; sin embargo, ninguno de ellos fue más apropiado que el rubí. Las características que favorecen al rubí como manómetro son: alta intensidad de fluorescencia por unidad de volumen, dependencia aceptable de la presión (3.6 Å/GPa) y un ancho de las líneas de fluorescencia aceptable (7.5 Å). En la década de los ochenta, se logró calibrar el rubí bajo condiciones cuasihidrostáticas y no hidrostáticas hasta una presión de 110 GPa. Ambas calibraciones fueron hechas con la ayuda de las ecuaciones de estado de algunos metales como el Cu o Au, reveladas mediante ondas de choque. El comportamiento del espectro del rubí bajo presión ha sido completamente estudiado. Uno de los problemas que se presenta es la disminución de la intensidad de luminiscencia y su desaparición a muy altas presiones. Aproximadamente a 100 GPa, la intensidad de las líneas R_1 R_2 decrece drásticamente, de tal forma que viene a ser comparable o menor que la línea de fluorescencia R_3. La precisión de las mediciones usando la fluorescencia del rubí es de 0.03 GPa cuando se tienen picos R_1 y R_2 bien definidos. La precisión puede ser mejorada hasta 0.01 GPa, si se utiliza un ajuste matemático a los máximos de las líneas R_1 y R_2. Entre sus desventajas como sensor de presión están las siguientes: un coeficiente significativo de dependencia de la temperatura (0.068 Å/K) en la misma dirección que

Quien escucha bien. Magali Lara, 1997. Óleo sobre tela (160 x 130 cm.)

Harold Kroto, de la Universidad de Sussex, y sus colegas, Richard Smalley y Robert Curl, de la Universidad de Rice, descubrieron una nueva estructura o forma alotrópica del carbono, el C_{60}

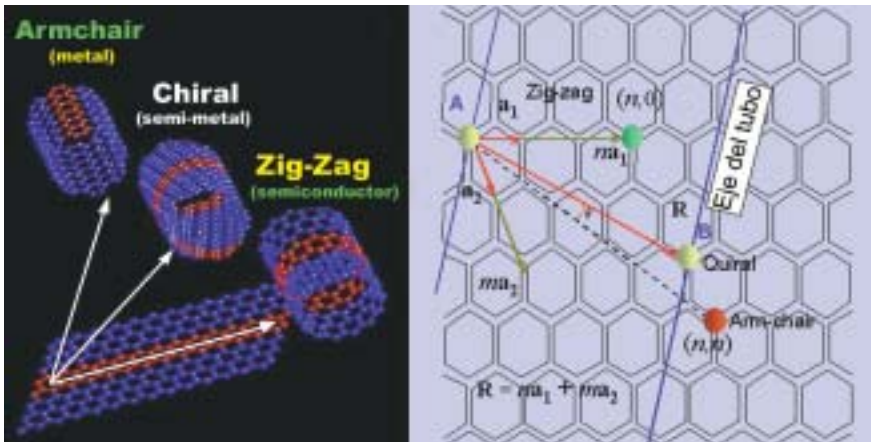


Figura 8. Estructuras tubulares de carbono y su construcción partiendo de una capa de grafeno.

el de la dependencia de la presión, así como un ensanchamiento de las líneas R_1 y R_2 por efectos térmicos. Este último provoca que las dos líneas se traslapen al incrementarse la temperatura, limitando su uso a temperaturas menores de 200 °C. A pesar de esto, las líneas traslapadas pueden usarse con precisión disminuida a mayores temperaturas, ya que se ha encontrado que su dependencia de la temperatura y la presión, a primera aproximación, es lineal y aditiva hasta 300 K y 3 GPa. Se ha notado además que la expansión térmica y la compresibilidad del rubí se comportan normalmente; es decir, el corrimiento de las líneas de fluorescencia debido a los efectos por separado de la temperatura y la presión se presenta en la misma dirección, hacia el rojo. No existe actualmente una explicación disponible de este hecho. Hay otros manómetros basados en su luminiscencia, los cuales son mejores que el rubí en algunos aspectos. Uno de estos manómetros, apropiados para presiones del orden de megabares (1 Mbar= 100 GPa), es el Sm-YAG (*Ytrium Aluminum Garnet.*). La fluorescencia de este manómetro, a diferencia del rubí, es insensible al medio ambiente.

Transiciones superconductoras

Otra de las técnicas para medir presión en experimentos criogénicos es utilizar la variación de la temperatura superconductora de ciertos materiales. Entre los más usados están el In, Sn y Pb. La transición superconductora se observa mediante medidas de resistividad eléctrica. La dependencia de T_c *vs.* P para, por ejemplo, el In, está regida por la relación siguiente:

$$T_c = (3.407 - 4.36 \times 10^{-5} P + 5.2 \times 10^{-10} P^2),$$ con P en megabares.

Para presiones del orden de 30 GPa se utiliza plomo. La razón es que, a diferencia de las transiciones del In o Sn, la transición del Pb todavía es observable a esas altas presiones. La calibración de T_c y P para el Pb ha sido realizada por Birekcoven y Wittig, utilizando la escala del rubí. La calibración bajo condiciones cuasihidrostáticas, usando el manómetro de rubí a bajas temperaturas, fue hecha también por Erkins.

Sistemas nanoscópicos

Sin exagerar, el átomo que hoy promete revolucionar la tecnología, y con ello tal vez nuestro *modus vivendi*, es el carbono. Su estructura atómica le permite unirse con otros átomos en distintas configuraciones espaciales y conformar materiales con interesantes propiedades físicas y electrónicas. El carbono es un elemento muy abundante en la naturaleza y puede presentarse en formas variadas, denominadas alotrópicas. Hasta 1985, se creía que el grafito (del griego *graphein* = escribir) y el diamante eran las únicas dos formas alotrópicas del carbono. Sus estructuras cristalinas son bien conocidas; en el primero, los átomos de carbono están arreglados de tal modo que forman capas planas compuestas de hexágonos de carbono, en las que cada átomo está conectado con otros tres y el ángulo entre dos carbonos es de 120 grados. Las capas, a su vez, están separadas por una distancia media de 0.335 nm, mantenidas por fuerzas del tipo van der Waals. En la estructura del diamante, cada átomo está unido covalentemente a otros cua-

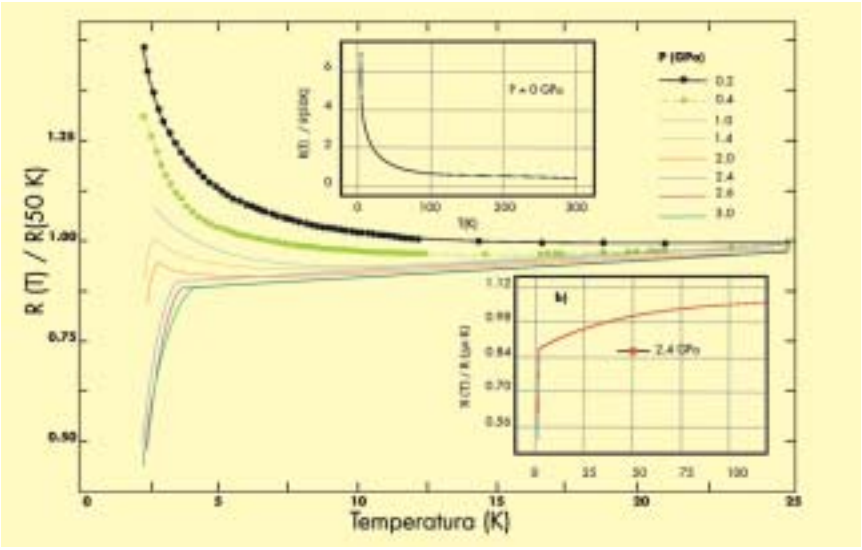


Figura 9. Comportamiento electrónico de SWNT´s en función de temperatura y presión.

tro, cuyas posiciones son los vértices de un tetraedro, y separados por una distancia de 0.156 nm con ángulos de 109 grados. Existen diferencias notables en estos compuestos si comparamos propiedades como dureza, solubilidad, conductividad eléctrica y térmica, etcétera. Estas características están directamente relacionadas con la estructura cristalina de las formas alotrópicas, así como con las fuerzas intermoleculares involucradas. De este modo, la fortaleza excepcional de la unión carbón–carbón y la estructura covalente en el diamante dan cuenta de su gran dureza. De igual forma, los enlaces débiles tipo van der Waals entre las capas hexagonales del grafito lo hacen un material laminar de gran ductilidad.

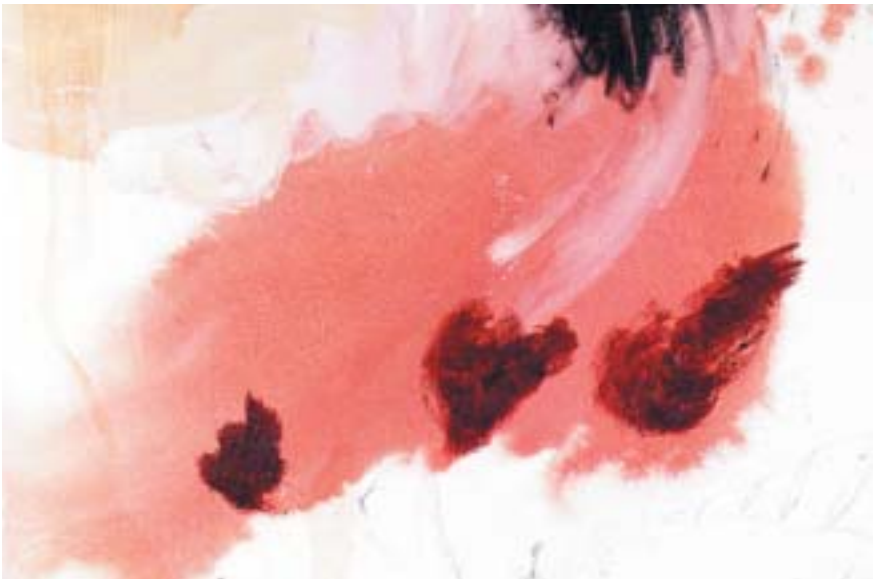
Desde el punto de vista de las propiedades de transporte, el grafito y el diamante son enteramente diferentes; el grafito se caracteriza como semimetal y por lo tanto, como un conductor eléctrico. En este caso, los átomos se enlazan a otros tres, quedando, por consiguiente, un electrón sin enlace; en cambio, el diamante, catalogado como un aislante, presenta una brecha energética prohibida relativamente grande. Las características eléctricas del diamante se relacionan con el esquema de enlace sp^3. En el grafito, los átomos en las capas del grafeno forman una especie de "panal de abeja" con enlaces de tipo sp^2. Una sola capa de grafeno podría comportarse como semiconductor, pero las interacciones entre capas lo convertien en un semimetal.

El hecho de que el carbono pueda formar láminas (grafenos) como el grafito, sugiere la posibilidad de que pueda adquirir curvatura. En 1985, Harold Kroto, de la Universidad de Sussex, y sus colegas, Richard Smalley y Robert Curl, de la Universidad de Rice, descubrieron una nueva estructura o forma alotrópica del carbono, el C_{60}. Ésta se forma básicamente con grafeno curvado, en el cual se encuentran arreglos pentagonales junto con los hexágonos característicos del grafeno. La molécula se forma con sesenta átomos de carbono, como una pelota de futbol soccer que, si recordamos, está constituida por gajos hexagonales y pentagonales. Recibió el nombre de Buckminsterfullereno en honor al arquitecto estadounidense Richard Buckminster Fuller, quien diseñó los primeros domos geodésicos. El descubrimiento ha sido impactante y actualmente se han estudiado múltiples propiedades de esta nueva molécula.

Seis años después del hallazgo de los "fullerenos", un arreglo singular de átomos de carbono fue descubierto por el científico japonés Sumio Ijima. Tal configuración espacial de átomos recibió el nombre de nanotubos. Su estructura consiste en cilindros de grafeno que pueden estar abiertos o cerrados en sus extremos con "tapas" que contienen anillos pentagonales (figura 7). Hasta ahora se han encontrado nanotubos que se forman con una sola capa de grafeno (*SWNT*) y también con multicapas (*MWNT*). Ambos presentan propiedades extraordinariamente interesantes.

Los nanotubos de una sola capa pueden ser metálicos o semiconductores, dependiendo del diámetro y de la forma de enrollado de la capa de grafeno (la llamada helicidad). Dicho de otro modo, las propiedades electrónicas y de transporte en *SWNT* dependen de aspectos geométricos como la quiralidad. La quiralidad (del griego *mano*) es un término acuñado para referirse a un objeto que no se superpone a su imagen de espejo. Las diferentes formas en que un tubo de grafeno se puede enrollar para formar

Hasta ahora se han encontrado nanotubos que se forman con una sola capa de grafeno (SWNT) y también con multicapas (MWNT)



No es él. Magali Lara, 1997. Óleo sobre tela (80 x 80 cm). Detalle.

nanotubos son tipo “sillón" o *armchair*, *quiral* y *zig-zag* (figura 8), todos con características físicas diferentes.

Los nanotubos denominados *armchair*, con vector quiral (*n*, *n*), tienen enlaces perpendiculares al eje longitudinal y cadenas de hexágonos a lo largo del eje del cilindro. Las características electrónicas son similares a las de un conductor metálico. Los tubos con geometría tipo *zig-zag,* con vector quiral (*n*, *0*), presentan enlaces paralelos al eje longitudinal del cilindro y otros zigzagueantes a través de cualquier circunferencia del tubo. Éstos se comportan con características metálicas cuando n/3 resulta un número entero, y semiconductoras cuando son de otra forma. Los nanotubos de carbono conducen la electricidad mejor que los metales como el cobre y la plata. Los tubulenos que no pertenezcan a ninguno de los dos tipos anteriores se llaman quirales y su comportamiento es típico de sistemas semimetálicos.

Entre las investigaciones que se realizan en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, está el estudio de las propiedades de transporte de SWNT sometidos a altas presiones. En la figura 9 mostramos cómo se afectan las propiedades electrónicas en función de la temperatura y presión en SWNT. Nuestros experimentos indican un comportamiento electrónico bastante complejo. Nótese, por ejemplo, que a presión atmosférica estos nanotubos, formados por arreglos al azar de distintos tipos, presentan características eléctricas similares a las de un semiconductor. Al incrementar la presión desde atmosférica hasta alrededor de 2.4 GPa, las características evolucionan paulatinamente desde el comportamiento semiconductor, hasta una tipo Kondo; posteriormente, a mayor presión la característica Kondo desaparece paulatinamente, hasta el momento en que surge un cambio dramático por arriba de los 2.4 GPa, momento en el que se observa una transición de carácter superconductor. Nuestros experimentos se encuentran actualmente en una etapa de análisis y de mayor experimentación. Seguiremos investigando acerca de otras propiedades de estos fascinantes materiales nuevos, que sin duda traerán y ampliarán nuestro conocimiento acerca del comportamiento de la naturaleza a escalas nanométricas. Parafraseando al ilustre científico Richard Feynman, diremos que resta un mundo por descubrir en regiones de lo muy pequeño.

Agradecimientos

Los autores agradecen a DGAPA-UNAM, y a CONACYT por el apoyo, por medio de los proyectos IN102101-3 y G0017.

Referencias

L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, *et al.* “Superconductivity up to 164 K in Hg Ba_2 Ca_{m-1} Cu_m $O2_m$ (m=1, 2, 3) under quasihydrostatic pressure”. *Phys. Rev.* B, **50** (1994), 4260.

J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, *et al.* “From semiconductor-semiconductor transition (42 K) to the highest-Tc organic superconductor, .kappa.-$(ET)_2Cu\{N(CN)_2\}Cl$ (T_C = 12.5 K)”. *Inorgan. Chem.,* **29** (1990), 3272.

C. A. Swenson, *“Physics at High Pressures”,* Academic Press, New York (1960).

D. Erskine, P. Y. Yu, and G. Martínez. “Technique for high-pressure electrical conductivity measurements in diamond anvil cells at cryogenic temperatures”. *Rev. Sci. Instr.,* **58** (1987), 406.

H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. “C60: buckminsterfullerene”. *Nature,* **318** (1985), 162.

S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”. *Nature,* **354** (1991), 56.

C. Kane, L. Balents, and M. P. A Fisher. “Coulomb interactions and mesoscopic effects in carbon nanotubes”. *Phys. Rev. Lett.,* **79** (1997), 5086.

T. W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber. “Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes”. *Nature,* **391** (1998), 62.

Richard Falconi y Roberto Escudero colaboran en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Hendidura. Magali Lara, 1997. Óleo sobre tela (80 x 60 cm). Detalle.

Materiales izquierdos

Doroteo Mendoza

Resumen

Este artículo presenta un análisis de las consecuencias en algunas propiedades ópticas de los denominados materiales izquierdos. Materiales en los que de manera simultánea la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética son negativas. Para este caso se concluye que el índice de refracción también tiene que ser negativo. Se analiza una placa de material izquierdo y se encuentra que posee poder de enfoque e, incluso, la posibilidad de ser una lente perfecta. Finalmente, se exponen algunas propuestas teóricas para obtener materiales izquierdos; así como experimentos que demuestran la existencia de estos materiales.

I. Introducción

La interacción de la radiación electromagnética con la materia y sus efectos es un fenómeno que rodea la actividad humana, desde las ondas de radio, las telecomunicaciones y la radiación infrarroja, hasta el espectro visible; región del espectro que permite al humano percatarse de los colores y la apariencia de los objetos. Se han inventado diferentes dispositivos para controlar la radiación electromagnética en los distintos rangos de interés. Las lentes y espejos son de los primeros dispositivos ópticos que se crearon para manipular la radiación electromagnética en el espectro visible, con los que fue posible aumentar el poder de observación, ya sea de objetos

Oruga. Yolanda Gutiérrez, 2002. Alas de mariposas plastificadas y madera. (18 x 40 x 20 cm).

microscópicos o a muy larga distancia.

Desde el punto de vista físico, los parámetros que describen la interacción de la radiación electromagnética con la materia y las diferentes propiedades ópticas, son la permitividad eléctrica ε (o función dieléctrica) y la permeabilidad magnética μ. En general ε y μ dependen de la frecuencia y son cantidades complejas; es decir, tienen una parte real y otra imaginaria. Un parámetro relacionado, empleado desde los estudios originales de los procesos de reflexión y refracción de la luz, es el índice de refracción n, cuya relación con la permitividad y la permeabilidad tiene la forma $n=(\varepsilon\mu)^{1/2}$. En los materiales conocidos hasta la fecha, el índice de refracción es un número positivo (supongamos por el momento que ε y μ son números reales). Aunque existen materiales con $\varepsilon<0$, no se conocen materiales en los que ambos parámetros ε y μ sean simultáneamente negativos para la misma frecuencia.

En los materiales conocidos hasta la fecha, el índice de refracción es un número positivo

En 1964, Veselago propuso como una curiosidad teórica el caso de un material imaginario en el que, de manera simultánea, ε y μ fueran negativos.[1] Encontró que su propuesta no violaba o contradecía ningún principio fundamental de la física, pero sí producía propiedades o efectos no observados en los materiales normales. Una consecuencia directa de tener $\varepsilon<0$ y $\mu<0$ es el cambio de dirección del vector de onda **k** para ondas transversales. En materiales ordinarios, el producto **E**x**H**, donde **E** y **H** son los campos eléctrico y magnético, respectivamente, determina la dirección de **k**; es decir, el conjunto {**E**, **H**, **k**} forma un sistema de vectores derecho: el producto de dos vectores en el orden cíclico nos da la dirección del tercer vector, al emplear la regla del álgebra vectorial de la mano derecha. Como se verá más adelante, para el caso en que $\varepsilon<0$ y $\mu<0$ la situación cambia y la dirección de **k** se invierte; es decir, el conjunto {**E**, **H**, **k**} forma un sistema de vectores izquierdo: la dirección de **k** estará determinada por el producto **E**x**H** al emplear una regla de mano izquierda. Por esta razón, Veselago denominó a estos sistemas materiales izquierdos (*left-handed materials*), en contraposición a los materiales ordinarios, que son materiales derechos.

Se puede mostrar que cuando ambos ε y μ son negativos, el índice de refracción n también tiene que ser negativo; es decir, un material izquierdo (MI) se caracteriza por tener simultáneamente $\varepsilon<0$ y $\mu<0$, y consecuentemente $n<0$ en la misma región espectral.

Se propuso que en los MI varios fenómenos físicos serían diferentes, comparados con los materiales ordinarios. Por ejemplo, un rayo refractado dentro de un MI se desviará de manera opuesta que en el caso normal; el efecto Doppler se invertirá; existirá atracción de radiación, en lugar de presión de radiación, sobre una superficie altamente reflejante. En el efecto Cerenkov, la radiación emitida por una partícula cargada moviéndose dentro de un MI será emitida hacia atrás y no hacia delante como en el caso ordinario. De hecho, se esperaría que muchos fenómenos ópticos sucedieran de manera inversa en un MI respecto a un material ordinario.

La idea principal de este trabajo es la de presentar la propuesta original de Veselago sobre los materiales izquierdos y exponerla dentro del contexto actual, ya que recientemente ha surgido un creciente interés en estos sistemas.

En la sección II se hace una exposición sobre las condiciones generales que cumplen los campos electromagnéticos que se propagan en un medio, posteriormente se muestra la necesidad de interpretar como negativo al índice de refracción para un material izquierdo. En la sección III presentamos el caso simple de un sistema óptico, consistente en una placa de MI; en la IV describimos varias propuestas teóricas para fabricar MI y un experimento que parece ser el primero que muestra, de manera contundente, la existencia de un MI. Finalmente, en la sección V presentamos las conclusiones sobre el tema expuesto.

En 1964, Veselago propuso como una curiosidad teórica el caso de un material imaginario en el que, de manera simultánea, ε y μ fueran negativos

II. Índice de refracción negativo

Aunque existen tratamientos formales para demostrar que en el caso de que $\varepsilon<0$ y $\mu<0$ el índice de refracción tiene que ser negativo,[2] nosotros seguiremos un camino alternativo, haciendo uso del fenómeno de refracción de una onda desde un medio derecho hacia un material izquierdo.

Las ecuaciones de Maxwell en un medio descrito por los parámetros ε y μ sin cargas ni corrientes libres son:

$$\nabla \times \mathbf{E} = (-1/c)(\partial \mathbf{B}/\partial t) \qquad 1a$$

$$\nabla x\mathbf{H}=(1/c)(\partial\mathbf{D}/\partial t) \quad 1b$$
$$\nabla\bullet\mathbf{D}=0 \quad 1c$$
$$\nabla\bullet\mathbf{B}=0 \quad 1d$$

donde se cumplen las siguientes relaciones complementarias:

$$\mathbf{D}=\varepsilon\mathbf{E} \quad 2a$$
$$\mathbf{B}=\mu\mathbf{H}. \quad 2b$$

Manipulando de manera apropiada las ecuaciones 1 y 2 se puede mostrar que los campos **E** y **H** satisfacen ecuaciones de onda; por ejemplo, para **E**:

$$\nabla^2\mathbf{E}-(\varepsilon\mu/c^2)(\partial^2\mathbf{E}/\partial t^2)=0. \quad 3$$

Si proponemos que los campos tengan la forma general

$$\mathbf{E}=\mathbf{E}_0\exp[i(\mathbf{k}\bullet\mathbf{r}-\omega t)] \quad 4a$$
$$\mathbf{H}=\mathbf{H}_0\exp[i(\mathbf{k}\bullet\mathbf{r}-\omega t)] \quad 4b$$

entonces de la ecuación 3 se deduce la siguiente relación:

$$k^2=\varepsilon\mu(\omega^2/c^2) \quad 5$$

de la que se define el índice de refracción n como

$$n=(\varepsilon\mu)^{1/2}=(c/\omega)k \quad 6$$

siendo k la magnitud del vector de onda.

Por otro lado, empleando las ecuaciones 1a y 1b y la forma de los campos dada por 4, se llega al siguiente resultado:

$$\mathbf{E}=(c/\varepsilon\omega)\mathbf{H}x\mathbf{k} \quad 7a$$

$$\mathbf{H}=(c/\mu\omega)\mathbf{k}x\mathbf{E}. \quad 7b$$

De 7 se puede decir que si ε y μ son números reales positivos, entonces **E**, **H** y **k** forman un conjunto de vectores mutuamente perpendiculares, donde la dirección de **k** está determinada por el producto **E**x**H**. Si ahora planteamos la situación en que ε<0 y μ<0, de 7 se deduce que **E**, **H** y **k** forman un conjunto de vectores mutuamente perpendiculares izquierdo; es decir, dados los vectores **E** y **H**, la dirección del vector de onda está determinado por el producto –**E**x**H**.

Asimismo, el flujo de energía electromagnética está dado por el vector de Poynting **S**, como

$$\mathbf{S}=(c/4\pi)\mathbf{E}x\mathbf{H} \quad 8$$

El flujo de energía electromagnética está dado por el vector de Poynting S

el cual no se ve afectado por el signo de ε y μ. Entonces, si tenemos un sistema donde ε<0 y μ<0, la dirección del vector de onda se invierte y la dirección del flujo de energía se mantiene respecto al producto **E**x**H**.

Ahora analizaremos la situación de la transmisión de ondas electromagnéticas desde un medio caracterizado por ε_i y μ_i hacia otro medio con ε_t y μ_t[3]. En la figura 1 aparecen los parámetros que describen el problema: la interfase entre los dos medios es paralelo al plano xy y el vector normal **n** es paralelo al eje z; $\mathbf{k}_i$, $\mathbf{k}_r$ y $\mathbf{k}_t$ son los vectores de onda que describen las ondas incidente, reflejada y transmitida, respectivamente. Los campos eléctricos para cada caso tienen la forma

$$\mathbf{E}_i=\mathbf{E}_{0i}\exp[i(\mathbf{k}_i\bullet\mathbf{r}-\omega t)] \quad 9a$$
$$\mathbf{E}_r=\mathbf{E}_{0r}\exp[i(\mathbf{k}_r\bullet\mathbf{r}-\omega t)] \text{ y} \quad 9b$$
$$\mathbf{E}_t=\mathbf{E}_{0t}\exp[i(\mathbf{k}_t\bullet\mathbf{r}-\omega t)] \quad 9c$$

donde

$$\mathbf{k}_i=\mathbf{k}_r=\mathbf{k}=(\omega/c)(\varepsilon_i\mu_i)^{1/2}=(\omega/c)n_i \quad \text{y}$$
$$\mathbf{k}_t=(\omega/c)(\varepsilon_t\mu_t)^{1/2}=(\omega/c)n_t .$$

En la interfase, las fases de los campos en un punto arbitrario **r** y para cualquier

$$(\mathbf{k}_i\bullet\mathbf{r})_{z=0}=(\mathbf{k}_r\bullet\mathbf{r})_{z=0}=(\mathbf{k}_t\bullet\mathbf{r})_{z=0}. \quad 10$$

De la geometría de la figura 1 y desarrollando la ecuación 10 tenemos que $k_i r\cos(\pi/2-\theta_i)= k_r r\cos(\pi/2-\theta_r)= k_t r\cos(\pi/2-\theta_t)$

lo que se puede expresar finalmente como:

$$\mathbf{k}_i\text{sen}\theta_i=\mathbf{k}_r\text{sen}\theta_r=\mathbf{k}_t\text{sen}\theta_t. \quad 11$$

Como $\mathbf{k}_i=\mathbf{k}_r=\mathbf{k}$, de la primera igualdad en 11 se deduce que $\theta_i=\theta_r$, con la segunda igualdad se obtiene la ley de Snell:

$$n_i\text{sen}\theta_i=n_t\text{sen}\theta_t. \quad 12$$

Pero nuestro interés es conocer lo que sucede cuando el medio de transmisión tiene la característica que $\varepsilon_t<0$ y $\mu_t<0$; por lo que aplicamos la condición encontrada anteriormente de que la dirección del vector de onda $\mathbf{k}_t$ invierte su dirección en este medio (ver figura 1). La condición 10 para las ondas incidente y transmitida se transforma en

$$k_i r\cos(\pi/2-\theta_i)= k_t r\cos(\pi/2+\theta_t) \quad \text{ó}$$
$$k_i\text{sen}\theta_i=-k_t\text{sen}\theta_t$$

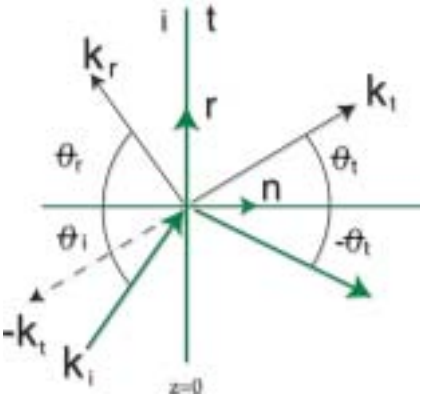


Figura 1. Proceso de refracción desde el medio i hacia el medio t, caracterizados por los parámetros ε_i, μ_i y ε_t, μ_t, respectivamente. Si los dos medios son derechos, el rayo refractado forma un ángulo θ_t respecto a la normal, pero si el medio t es izquierdo, el rayo se refracta a un ángulo $-\theta_t$ respecto a la normal.

y finalmente

$$n_i \text{sen}\theta_i = -n_t \text{sen}\theta_t = n_t \text{sen}(-\theta_t). \quad 13$$

La primera igualdad en 13 la podemos interpretar tomando el índice de refracción como negativo, y para el trazado de rayos en el proceso de refracción podemos considerar que para este sistema el ángulo de refracción es negativo. Es decir, para un material con $\varepsilon_t<0$ y $\mu_t<0$, tomamos el signo negativo de la raíz cuadrada y el índice de refracción queda definido como

$$n_t = -(\varepsilon_t \mu_t)^{1/2} \quad 14$$

y el ángulo de transmisión se calcula como

$$\theta_t = \text{arcsen}[(n_i/n_t)\text{sen}\theta_i]. \quad 15$$

Nótese que como el rayo reflejado se propaga dentro del material derecho, éste se comporta de la manera usual.

III. La placa de material izquierdo

Los resultados obtenidos para la transmisión de ondas en un material izquierdo tienen consecuencias inmediatas, efectos que no suceden en los materiales derechos. El sistema óptico más simple que nos podemos imaginar es una placa delgada de MI de grosor d. Por simplicidad, imaginemos que la placa está inmersa dentro del vacío ($n_0=1$) y con valores de $\varepsilon=-1$ y $\mu=-1$, por lo que según la relación 14 n=-1; además, pongamos una fuente puntual de radiación a una distancia l <d de una de las caras de la placa, tal como se muestra en la figura 2.

Siguiendo las reglas para el trazado de rayos presentadas en la sección II, no es difícil percatarse que el resultado es el mostrado en la figura 2. Es decir, aparece una primera imagen de la fuente en el interior de la placa, a una distancia l de la cara de incidencia y una segunda imagen fuera de la placa, a una distancia d-l de la segunda cara. Esto implica que una placa de MI tiene capacidad de enfoque, en este caso con la formación de dos imágenes; lo cual no sucede con un material ordinario. En un material ordinario (derecho), la capacidad de enfoque sólo se logra con el uso de superficies curvas. Aparte del poder de enfoque, Pendry ha propuesto que una placa de MI puede actuar como una lente perfecta.[4]

Sin pérdida de generalidad, supongamos que el plano de incidencia es paralelo al plano xz y que el eje óptico de la lente (placa de MI) es paralelo al eje z, entonces el campo eléctrico se puede expresar como:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = \int \mathbf{E}(k_x)\exp[i(k_x x + k_z z - \omega t)]dk_x \quad 16$$

donde, como $k^2 = k_x^2 + k_z^2 = (\omega/c)^2$ para el caso del vacío, entonces

$$k_z = [(\omega/c)^2 - k_x^2]^{1/2}. \quad 17$$

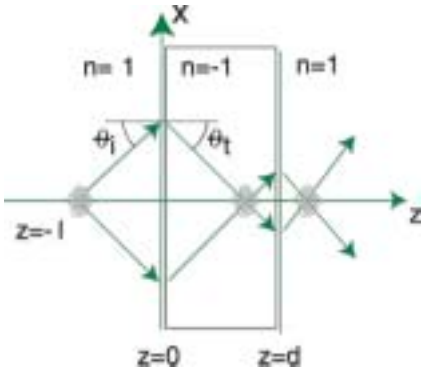


Figura 2. Proceso de transmisión a través de una placa de material izquierdo con $\varepsilon=-1$ y $\mu=-1$ y, por lo tanto n=-1, rodeado por vacío. De la relación 15 se puede concluir que para este caso $\theta_t=-\theta_i$.

El poder de resolución de una lente para formar una imagen está restringido a que el vector de onda tome valores tales que

$$k_x^2 < (\omega/c)^2. \quad 18$$

De otra manera, caso opuesto de la

En un material ordinario (derecho), la capacidad de enfoque sólo se logra con el uso de superficies curvas

La rama. Yolanda Gutiérrez, 2002. Alas de mariposas plastificadas y rama. (75 x 10 x 5 cm).

desigualdad 18, la componente k_z dada por 17 será imaginaria y las componentes de Fourier del integrando en 16 decaerán exponencialmente en la dirección z, a lo largo del eje de la lente. A este tipo de ondas se les llama evanescentes y no contribuyen a la formación de la imagen al emplear un material ordinario. No sucede lo mismo con un MI.

Se puede notar que, para el caso simple del sistema presentado en la figura 2, $n_0=1$ y $n=-1$, las ondas ordinarias se transmiten de manera perfecta a través de la placa; es decir, no hay reflexión de este tipo de ondas en ninguna de las caras de la placa. Entonces, en el proceso de transmisión a través de la placa se puede demostrar que el coeficiente de reflexión r=0 y el coeficiente de transmisión t está dado por:[5]

$$t=\exp(ik_z d) \qquad 19$$

donde k_z está determinado por 17, tomando el signo negativo de la raíz cuadrada.

Para el caso de las ondas evanescentes, el coeficiente de reflexión es nulo y el de transmisión t_e está dado por:[4]

$$t_e=\exp(-ik_z d) \qquad 20$$

donde

$$k_z=i[k_x^2-(\omega/c)^2]^{1/2} \quad \text{y} \quad k_x^2>(\omega/c)^2.$$

Efímeras. Yolanda Gutiérrez, 2002. Alas de mariposas plastificadas y espinas de henequén. (Medidas variables).

$k_x^2)^{1/2}]$, para las ondas ordinarias y $\phi_e=\exp[-(k_x^2-(\omega/c)^2)^{1/2}]$ para las ondas evanescentes[6]; así, para este caso se cumple la condición ideal para una lente perfecta, porque $t\phi=1$ y $t_e\phi_e=1$.

La conclusión es que para una placa de MI ($\varepsilon=-1$, $\mu=-1$ y $n=-1$), tanto las ondas ordinarias como las evanescentes;[6] contribuyen a la formación de la imagen, con lo que se obtiene una imagen perfecta.[4]

Lo expuesto para los materiales izquierdos y las otras propiedades esperadas para estos sistemas[1] serían especulación teórica si no fuera posible ponerlos en práctica. En la siguiente sección expondremos algunas propuestas teóricas para obtener materiales izquierdos y, lo más importante, la puesta en la práctica de uno de estos materiales.

MI, como la de poder ser una lente perfecta. Específicamente, en el límite electrostático, donde las dimensiones del sistema son más pequeñas que la longitud de onda de la radiación, los campos eléctricos y magnéticos se desacoplan y, para el caso de polarización p (campo eléctrico paralelo al plano de incidencia), los parámetros involucrados en el proceso de transmisión se vuelven independientes de μ. Materiales con $\varepsilon<0$ son ampliamente conocidos y el ejemplo más notable es el de los metales, en el que se puede tomar la aproximación de un gas de electrones libres.

En este caso

$$\varepsilon(\omega)=1-(\omega_p/\omega)^2 \qquad 21$$

donde ω_p es la frecuencia de plasma y

La aproximación más general para obtener materiales izquierdos es la de construir artificialmente sistemas compuestos, denominados cristales fotónicos

Por otro lado, la placa de MI se acercará a ser una lente perfecta si el cambio de amplitud de los campos (dados por 19 y 20) se compensa con la variación de la amplitud, ϕ, proveniente del cambio de fase al atravesar la placa; de tal manera que el producto $t\phi$ y $t_e\phi_e$ sea lo más cercano posible a la unidad.[6]

Se puede ver que $\phi=\exp[i((\omega/c)^2-$

IV. Algunas propuestas para materiales izquierdos

Materiales con $\varepsilon<0$

Recordemos que la condición para un MI es que $\varepsilon<0$ y $\mu<0$, pero Pendry[4] mostró que, bajo ciertas condiciones, si sólo se tiene $\varepsilon<0$, entonces se mantienen ciertas características de los

$\varepsilon(\omega)<0$ cuando $\omega<\omega_p$. Para metales como la plata, el oro y el aluminio, la región del espectro visible cumple con la condición de que $\varepsilon(\omega)<0$. Pendry propuso que una película delgada de plata puede actuar como una lente perfecta para la frecuencia en que $\varepsilon\approx-1$; aunque estrictamente hablando, la relación 21 tiene que sustituirse por otra más realista, que incluya una parte ima-

ginaria de la función dieléctrica, lo que finalmente limita la reconstrucción ideal de la imagen.

Para muchos materiales aislantes existen regiones en el espectro electromagnético donde $\varepsilon(\omega)<0$; en estos casos, la función dieléctrica se puede escribir como:[7]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty)[(\omega_L^2-\omega^2)/(\omega_T^2-\omega^2)] \qquad 22$$

donde ω_L y ω_T son dos frecuencias características de cada material y 22 se hace negativa cuando $\omega_T < \omega < \omega_L$. En particular, la función dieléctrica para el SiC se puede describir por una relación como 22 y ha sido propuesto como un material con propiedades de una lente perfecta.[8] Para este caso, se tiene que $\varepsilon \approx -1$ para una longitud de onda de $\lambda = 10.5$ μm. Se ha propuesto que este hecho puede tener repercusiones tecnológicas, pues al emplear películas delgadas de SiC con excelentes propiedades de enfoque y un láser a base de CO_2, cuya línea de emisión es cercana a la mencionada, se podrían usar para realizar nanolitografía o microscopia de campo cercano.

Sistemas compuestos con $\varepsilon<0$ y $\mu<0$

La situación ideal para un MI es tener ε y μ negativas en la misma región espectral, pero esto no sucede de manera natural en los materiales normales conocidos hasta la fecha; por eso los investigadores han enfocado su esfuerzo a diseñar sistemas compuestos con estas características.

El sistema más sencillo propuesto hasta la fecha consiste en dos bloques con $\varepsilon<0$; por ejemplo, materiales cuyo comportamiento se puede describir por 21 o 22, separados por una placa delgada de otro material con $\varepsilon>0$ (que puede ser simplemente vacío). Tratando a este sistema como una guía de ondas, Shvets[8] demuestra que se pueden definir una permitividad y una permeabilidad efectivas, que pueden tomar simultáneamente valores negativos. Si se usa SiC para los bloques, se encuentra que existe cierta frecuencia para la cual $\varepsilon \approx \mu \approx -1$, que corresponde a la condición ideal de un material izquierdo.

La aproximación más general para obtener materiales izquierdos es la de construir artificialmente sistemas compuestos, denominados cristales fotónicos. Un cristal fotónico (CF) consiste en un arreglo periódico de materiales con distintas funciones dieléctricas. Como un todo, un CF puede ser descrito por un índice de refracción $n(\mathbf{r})$ que es periódico en el espacio, y el paso de los fotones por este medio estará determinado por las variaciones de $n(\mathbf{r})$. El término de cristal fotónico se toma por analogía con un cristal electrónico, en el que la dinámica de los electrones estará determinada por la interacción con la red periódica generada por la base de átomos.

En un cristal electrónico aparecen bandas de energía permitidas y prohibidas para los electrones

En un cristal electrónico aparecen bandas de energía permitidas y prohibidas para los electrones; así también sucede para el caso de un CF, donde aparecen bandas de frecuencias permitidas y prohibidas para la transmisión de fotones. La analogía entre un cristal electrónico y un CF se puede llevar más lejos. En un cristal electrónico, las bandas importantes para el proceso de conducción eléctrica son las bandas de valencia y de conducción, donde, dentro de una aproximación de masa efectiva, se puede definir una masa efectiva para los portadores de carga en cada banda. Los portadores de carga asociados a la banda de conducción tienen carga eléctrica negativa y masa efectiva positiva; para la banda de valencia, la masa efectiva es negativa pero se interpreta para portadores de carga positivos, denominados huecos.

Ofrenda de familia. Yolanda Gutiérrez, 2002. 11 cocos, alas de mariposas plastificadas y hoja dorada. (40 x 40 x 10 cm).

Notomi[9] ha analizado la estructura de bandas de un cristal fotónico y propone una analogía con un cristal electrónico, dentro de lo que denomina una aproximación de índice de refracción efectivo (figura 3). Encontró que en la banda fotónica equivalente a la de conducción (masa efectiva positiva) se tienen estados con índice de refracción positivo; y para la banda de valencia (masa efectiva negativa) se tiene una banda fotónica con estados equivalentes a un índice de refracción negativo. Es decir, para un cristal fotónico existen regiones en el espectro electromagnético donde se puede tener índices de refracción positivos y negativos; por ello, en los casos de índices negativos un cristal fotónico tendrá las características de un material izquierdo.[8,9]

Se puede obtener un efecto especial en cierta región espectral con un CF si se eligen adecuadamente las funciones dieléctricas y las dimensiones de los materiales, así como la periodicidad del cristal; por ejemplo, se han logrado avances notables en la propuesta teórica de materiales izquierdos en la región de GHz (longitudes de onda de algunos centímetros). En un caso, haciendo mallas periódicas tridimensionales de alambres conductores (algunas micras de diámetro), donde la base de la red es un cubo cuyas aristas (formadas por los propios alambres) son de algunos milímetros, se ha demostrado que la función dieléctrica equivalente tiene la forma expresada por 21, pero la frecuencia de plasma equivalente cae en la región de los GHz. En este caso, se tiene $\varepsilon<0$, pero no existe efecto sobre μ[10]. En otro modelo más elaborado[11] se incluyen microestructuras en forma de cilindros concéntricos, láminas enrolladas en espiral, anillos planos, etcétera. La idea es que estas microestructuras posean características resonantes debido a sus propiedades capacitivas e inductivas; con ello se ha logrado demostrar que con estos modelos se puede tener simultáneamente ε y μ negativos. Es interesante hacer notar que en estos sistemas la respuesta magnética proviene del carácter resonante de las microestructuras y no porque los materiales constituyentes sean de naturaleza magnética.

También se ha propuesto un sistema compuesto por pares de nanoalambres metálicos, paralelos entre sí e inmersos dentro de una matriz dieléctrica. El carácter de MI de este sistema se puede controlar desde la región del cercano infrarrojo hasta el visible, variando parámetros geométricos, como el radio, la longitud y la separación de los nanoalambres.[12]

Un material izquierdo real

Basados en los modelos propuestos por el grupo de Pendry, Shelby y colaboradores[13] construyeron una estructura regular consistente en anillos resonantes y alambres metálicos, e hicieron experimentos de refracción en el rango de 8-12 GHz. El resultado experimental sorprendente consiste en que dentro de la región 10-11 GHz el proceso de refracción es anómalo, tal como ocurre en un material izquierdo. Lo anterior lo confirman con cálculos numéricos, demostrando que el índice de refracción es negativo para este sistema.

Finalmente, en un trabajo reciente se publicaron experimentos con un sistema similar al empleado por Shelby y colaboradores, pero en los que se ha mejorado el sistema experimental de detección de las señales.[14] Con estos experimentos queda confirmada la existencia del material izquierdo con el índice de refracción negativo, mostrando, además, la validez de la ley de Snell en el proceso de refracción. Incluso empleando una placa de este material, el poder de enfoque de la radiación también quedó demostrado experimentalmente.

Los sistemas que prometen tener futuro como materiales izquierdos son los denominados cristales fotónicos.

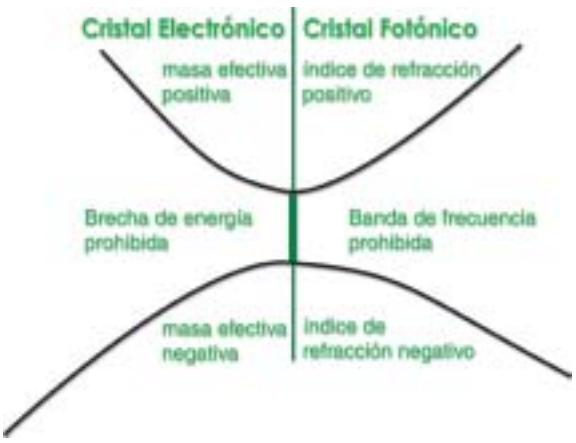


Figura 3. Analogía en la estructura de bandas entre un cristal electrónico y uno fotónico, dentro de las aproximaciones de masa efectiva e índice de refracción efectivo, respectivamente.

V. Conclusiones

No parece haber contradicción o violación de algún principio fundamental de la física al proponer materiales con permitividad eléctrica y permeabilidad magnética simultáneamente negativas. Como consecuencia, el índice de refracción en estos sistemas tiene que ser negativo y, de hecho, varios fenómenos o efectos ópticos se invierten respecto a

lo que se considera un material ordinario con índice de refracción positivo.

Los sistemas que prometen tener futuro como materiales izquierdos son los denominados cristales fotónicos. En la región de frecuencias de los gigahertz ya fue posible diseñar un sistema y demostrar su comportamiento como material izquierdo. Con el desarrollo de nuevos materiales y tecnologías para fabricar cristales fotónicos con componentes de dimensiones de nanómetros, se vislumbra muy cercana la posibilidad de tener materiales izquierdos actuando en la región del espectro visible.

Referencias

[1] V. G. Veselago. "The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ε and μ", *Sov. Phys. Usp.* **10** (1968), 509-514. El artículo original en ruso fue publicado en 1964.

[2] D. R. Smith and N. Kroll. "Negative refractive index in left-handed materials", *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), 2933-2936.

[3] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics,* John Wiley & Sons, New York, (1975), 2nd ed.

[4] J. B. Pendry. "Negative refraction makes a perfect lens", *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), 3966-3969.

[5] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics,* Cambridge University Press, Cambridge England, 1999, 7th ed. En la sección 1.6.4 de este texto aparecen expresiones de r y t para una placa. Si se sustituyen los parámetros adecuados de nuestro problema; es decir, n=-1 y $\theta_i=-\theta_t$, entonces se puede ver que r=0 y t es dado por la expresión 19.

[6] J. T. Shen and P. M. Platzman. "Near field imaging with negative dielectric constant lenses", *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002), 3286-3288.

[7] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics,* John Wiley & Sons, New York, 1986, 6th ed.

[8] G. Shvets. "Photonic approach to making a material with negative index of refraction", *Phys. Rev.* **B67** (2003), 035109-1, 8.

[9] M. Notomi. "Negative refraction in photonic crystals", *Optical and Quantum Electronics.* **34** (2002), 133-143.

[10] J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins and W. J. Stewart. "Low frequency plasmons in thin-wire structures", *J. Phys.:Condens. Matter* **10** (1998), 4785-4809.

[11] J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins and W. J. Stewart. "Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena", IEEE Trans. *Microwave Theory Tech.* **47** (1999), 2075-2084.

[12] V. A. Podolskiy, A. K. Sarychev, and V. M. Shalaev. "Plasmon modes in metal nanowires and left-handed materials", *J. Nonlinear Optical Phys.* & Mat. **11** (2002), 65-74.

[13] R. A. Shelby, D. R. Smith, and S. Schultz. "Experimental verification of a negative index of refraction". *Science.* **292** (2001), 77-79.

[14] A. A. Houck, J. B. Brock, and I. L. Chuang. "Experimental observations of a left-handed material that obeys Snell's law", *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003), 137401-1, 4.

Doroteo Mendoza es investigador del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.
doroteo@servidor.unam.mx

Infantil. Yolanda Gutiérrez, 2002. Alas de mariposas plastificadas, alambre y madera. (18 x 40 x 20 cm).

Instituto de Investigaciones en Materiales