



RASC

Real Academia
Sevillana de Ciencias

De los sólidos y sus superficies (reflexiones
sobre un espacio científico
multidisciplinar)
discurso pronunciado por el

Ilmo. Sr. D.

Guillermo Munuera Contreras

en el acto de recepción como académico numerario
el día 2 de febrero de 2005

y

contestación del académico numerario

Excmo. Sr. D.

José María Trillo de Leyva

DE LOS SÓLIDOS Y SUS SUPERFICIES (REFLEXIONES SOBRE UN ESPACIO CIENTÍFICO MULTIDISCIPLINAR)

*Discurso pronunciado por el
Excmo. Sr. D. Guillermo Munuera Contreras
en el Acto de su recepción como Académico Numerario
celebrado el día 2 de febrero de 2005*

*“Felix qui potuit rerum cognoscere causas”
Virgilio (Geórgicas, II, 489)*

Excmo Sr. Presidente, Excmos. Señores Académicos, Señoras y Señores.

Fué en el transcurso del curso académico 1957/58 cuando tomé la decisión de orientar mi vida hacia el estudio de las ciencias físico-químicas, y como ocurre con frecuencia en ese paso difícil y decisivo en la encrucijada que va de la enseñanza media a la universitaria a ello me ayudó un excelente profesor, D. Manuel López Hernández, Catedrático de Física y Química del “Instituto San Isidoro” de Sevilla en el que me hallaba matriculado como alumnos del curso Preuniversitario. D. Manuel López, un hombre algo taciturno y fumador empedernido, siempre embutido en una amplia bata blanca, que había sido mi profesor de Física y Química en los tres cursos precedentes del Bachillerato, definitivamente me cautivó con sus explicaciones sobre “el motor de explosión”, tema monográfico al que la asignatura de Física y Química estuvo dedicada aquel año, por imperativo de la programación del curso que daba acceso a la Universidad. D. Manuel, usándo el motor que Nikolaus Otto había diseñado en 1876 a modo de “template”, nucleó la mecánica, la termodinámica, la petroquímica, la catálisis y un largo etcétera de diversos aspectos de la Física y la de Química, y lo hizo de una forma magistral.

La elección no me fue fácil teniendo en cuenta los magníficos profesores que tuve en sus inmediatas competidoras; entre ellos quisiera mencionar aquí, por la influencia que ejercieron sobre mi formación científica y humana, a D. Agustín Peiró que me enseñó las leyes de Mendel y a identificar los minerales, y a D. Eduardo Jiménez que me introdujo en la estadística y el cálculo diferencial. Sin embargo, debo confesar que la elección final entre la Física ó la Química estuvo condicionada por la impartición

de la Licenciatura en Química como única opción posible en la entonces Facultad de Ciencias de la Universidad de Sevilla, donde me matriculé el curso 1959/60. No obstante, aunque no sintiese yo entonces una especial inclinación por ninguna de ellas, transcurridos los años, y a la vista de mi posterior orientación dentro de la química pudiera ser que yo sea un “físico frustrado” una duda que me ha surgido recientemente, al ver finalizar a mi hija mayor sus estudios de Física

Al rememorar mi estancia en el “Instituto San Isidoro” de Sevilla, me viene a la mente mi infancia en Marchena donde mi padre, maestro de escuela, había terminado impartiendo sus clases en una pequeña escuela unitaria, tras ser represaliado en la depuración que siguió a la guerra civil, perdiendo su destino en la “Escuela para Ambliopes” del Colegio Nacional de Ciegos en Madrid.

Junto a él y a mi madre, también maestra –inflexible con la gramática y el cálculo– y mi hermano, pasé allí los primeros diez años de mi vida que debo agradecerles, al igual que los enormes esfuerzos que hicieron para que tuviésemos una educación en medio de las penurias y condiciones impuestas por la cruda postguerra, especialmente al bando perdedor.

Volviendo a mi ingreso en la Universidad, la Facultad de Ciencias me ofreció un curso selectivo que colmó con creces mis ilusionadas expectativas y aunque se abrieron ante mí nuevos y, a veces, insospechados mundos debo decir que quedé fascinado por las clases de Química General impartidas por el Profesor González García en el Aula II de la entonces recién estrenada Fábrica de Tabacos; en ellas, los mas de ciento cincuenta alumnos que llenábamos el aula a diario, manteníamos un absoluto silencio lo que nos permitía seguir la voz, nunca excesiva de D. Francisco. Sus clases definitivamente reafirmaron mi interés por la química.

No obstante, por mucho que en aquel curso se cimentara, y así lo creo, una vocación que sigue arraigada, no pensaba yo que mas de treinta años después iba a ser elegido miembro de esta venerable Institución. Al iniciar mi discurso de ingreso os doy mi más sinceras gracias por esa inmerecida elección, os pido perdón por mi retraso en comparecer y al hacerlo os aseguro que dedicaré esfuerzo y entusiasmo a hacer un papel digno de vuestro ejemplo.

Es notorio que el Profesor González García ha sido, con el Profesor Gutiérrez Ríos del que fue colaborador en la Universidad de Granada, creador de una importante escuela en la Química española de la postguerra. De esta escuela, que el Profesor González García impulsó desde su incorporación a la Universidad de Sevilla en el año 1952 quedan realidades en forma de profesores que continúan impartiendo sus enseñanzas de la Química Inorgánica y otras disciplinas en varias universidades españolas y de investigadores que también han realizado, y en muchos casos aún realizan, una fructífera labor en varios centros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, en particular en el hoy Instituto de Recursos Naturales del CSIC en Sevilla que él creó con el nombre de Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto y del que fué su primer director. D. Francisco participó asimismo en los órganos de gestión del propio CSIC como Presidente del Patronato “Alonso de Herrera” y de la División de Ciencias, entre otros. En la Universidad, también ocupó puestos de responsabilidad importantes,

incluso mucho mas importantes que lo son ahora: Decano de la entonces Facultad de Ciencias en circunstancias difíciles..., Rector elegido en los albores de la democracia, Presidente de la Conferencia de Rectores de las Universidades españolas y por ello, miembro del Comité Permanente de la Conferencia de Rectores de Europa sin olvidar, en época mas reciente, su incansable y fructífera actividad como primer Presidente de esta Docta Casa.

A pesar de todo ello tuvo González García tiempo para crear una amplia escuela en la que surgieron varias líneas de investigación. Pero la propia investigación de D. Francisco fue esencialmente en química del estado sólido y sobre todo de caracterización térmica y estructural de silicatos laminares. Ciertamente que en los años cincuenta y sesenta la Química del Estado Sólido, se desarrollaba esencialmente en los silicatos, materiales naturales¹ a menudo tremendamente complejos sobre todo teniendo en cuenta la escasez de técnicas experimentales adecuadas, que se reducían a la difracción de rayos X, casi siempre por el método de polvo, al DTA* y al TGA y esporádicamente alguna tímida incursión de la espectroscopia infrarroja, a las que siempre acompañaban el complejo análisis de su composición química realizado con los métodos clásicos de la época; todo ello dentro de la penuria material de los laboratorios españoles de entonces. Asombra por ello ver la cantidad de cosas que se hicieron de la que tan sólo quiero resaltar, como botón de muestra, un artículo en el que González García² observaba por primera vez el hoy conocido como “efecto Hofmann-Klemen”³, la incorporación en condiciones térmica excepcionalmente suaves de iones Li⁺ a las láminas de la montmorillonita, un aluminosilicato laminar tricapa de la familia de las esmectitas, durante su deshidratación interlaminar; el tema, que no ha perdido interés a lo largo de los años, ha merecido recientemente la atención de J.M. Trillo^{4,5,6}, mi querido compañero y respetado académico, al incidir en el uso actual de estos aluminosilicatos laminares en el almacenamiento de residuos radiactivos⁷. J.M. Trillo ha aportando evidencias, con ayuda de MAS-NMR de ²⁹Si, ²⁷Al y ⁷Li, FTIR y XRD, sobre la ubicación de los iones Li⁺ en la estructura laminar colapsada y S. Stackhouse y P.V. Coveney⁸, muy recientemente, lo han estudiado usando métodos mecanocuánticos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Debo añadir aquí que aunque no me considero continuador de D. Francisco en su labor científica en el campo de los aluminosilicatos laminares, sino seguidor de una de las sendas científicas que él marcó, el interés intrínseco de la naturaleza del enlace en estos compuestos laminares también me ha

1. F. González García “Silicati naturali” en la Enciclopedia internazionale di chimica vol. IX, 141-217 (1975).

* La lista de acrónimos se incluye al final.

2. F. González García, An. Fis Quim 45, 1183, (1949).

3. U. Hofmann, R. Klemen, Z. Anorg. Allg. Chem. 226, 95 (1950).

4. J.M. Trillo, M.D. Alba, R. Alvero, M.A. Castro; Chem Comm. 24, 1899-1811 (1993).

5. R. Alvero, M.D. Alba, M.A. Castro, J.M. Trillo; J. Phys Chem B, 98(32), 7848-7853 (1994).

6. M.D. Alba, R. Alvero, A.I. Becerro, M.A. Castro, J.M. Trillo; J. Phys Chem B, 102(12), 2207-2213 (1998).

7. J.M. Trillo discurso de ingreso Academia Sevillana de Ciencias.

8. S. Stackhouse, P.V. Coveney, J. Phys Chem B, 106(48), 12470-12477 (2002).

cautivado en algún momento de mi vida científica⁹ aportando con ello mi agradecido homenaje a su magisterio.

El Profesor González García tenía además la vertiente docente bien arraigada. Como ya queda dicho, era un magnífico enseñante. Con el plan de estudios vigente en los años sesenta, las primeras clases de Química importantes eran las de Inorgánica que compartían con Matemáticas y Física el segundo curso (además de las “marías”!). Aún recuerdo con agrado sus clases en las que, sin transparencias ni diapositivas, iba desgranando rigurosa y ordenadamente sobre la pizarra el estudio de los elementos químicos, sus compuestos principales y sus reacciones más importantes a la treintena de alumnos matriculados aquel curso. Entre las cosas que debo agradecerle, querría destacar, al menos, el habernos enseñado el método científico y la importancia de los aspectos teóricos de la Química como soporte interpretativo de los hechos experimentales. Para mí las clases de González García en mis primeros años de universidad supusieron la reafirmación de la vocación que me había inculcado D. Manuel López en el instituto y la tranquilidad de ver que, efectivamente, la Ciencia y en particular la Química, era algo a lo que valía la pena dedicarse.

Y a ella, pues, me he dedicado.

Pronto comprendí que las circunstancias en que se desarrollaba la investigación en la década de los sesenta hacía imprescindible ampliar estudios fuera de España, lo que el propio D. Francisco propiciaba quizás influido por su propia experiencia en Braunschweig. Ello me llevó, becado por la Fundación Juan March, a desplazarme a la Universidad de Bristol donde pude conocer gentes interesantes, colegas entrañables y de la mano de maestros, que con el tiempo fueron lo uno y lo otro, comprender el largo camino que nos quedaba por recorrer, no sólo en la disciplina que yo comenzaba a cultivar y aun cultivo, sino para alcanzar el tren de Europa.

En esta nueva etapa el Profesor F. S. Stone, a la sazón *Senior Lecturer* en el Departamento de Química, me introdujo en la fotocatalisis sobre superficies¹⁰ de óxidos de titanio, un tema entonces novedoso que, curiosamente, él había iniciado años antes, durante una corta estancia postdoctoral del Dr. F. Romero Rosi tras su graduación en la Universidad de Sevilla; ello me permitió desarrollar algunos aspectos que habían sido sugeridos en mi tesis doctoral realizada en Sevilla¹¹. El Profesor Stone, al que debo agradecer su magisterio y la amistad con que me ha honrado durante todos estos años, ha constituido desde entonces un referente en mi actividad científica y a él debo mi definitivo interés por la catálisis heterogéneas, interés que ha ido evolucionando desde la reacción, generalmente usada como “sonda” para obtener información de la naturaleza de los “centros activos”, a su estudio mas directo mediante diversas espectroscopias FTIR EPR, NMR, XPS, LEIS, EXAFS... lo que ha supuesto mi implicación

9. A.R. Gonzalez Elipe, J.P. Espinós, G. Munuera, J. Sanz, J.M. Serratos; *J. Phys Chem* 92(12), 3471-3476 (1988).

10. G. Munuera, R.I. Bickley, F.S. Stone, “Photoadsorption and Photocatalysis at Rutile Surfaces-II. Photocatalytic Oxidation of Isopropanol”; *J. Catal.* 31, 398 (1973).

11. G. Munuera, F. González. “Photoadsorption of Oxygen on Titanium Oxides: Role of Superficial Oxygen”. *Rev.Chim Minerale* 4(1), 207, (1967).

creciente en la química de los sólido y, muy en particular de sus superficies, temas a los que voy a dedicar hoy mi discurso, en la convicción de su importancia en la Química Inorgánica actual.

En ese caminar, que me ha permitido aprender algunas cosas, no todas de química, y disfrutar de la satisfacción que produce el ver una idea intuita convertida en realidad, he tenido bastantes maestros y un buen número de discípulos, parte de ellos hoy en diversas Universidades y en Centros del CSIC, de los que algunos, al cabo del tiempo se han convertidos en mis maestros lo que me ha producido alegría y, porque no decirlo, un cierto punto de satisfacción. A todos ellos debo reconocer y agradecer su esfuerzo sin el cual mi labor de investigación sería sólo un pequeño porcentaje de lo que hoy es.

Aunque sólo sea como prueba ya sea modesta, aunque imperecedera, de mi gratitud hacia todos aquellos que de un modo u otro han contribuido en mi formación científica, quiero citar aquí a G. Madinabeitia, J.M. Trillo y J.M. Criado por su contribución a mi comprensión de la teoría electrónica de la catálisis y del efecto túnel, a P. Andréu, por estimular mi interés por la catálisis ácido-base cuando aún era un estudiante, a J.M. Serratos y A. Gómez-Sánchez por su ayuda y estímulo al abordar el uso de la espectroscopia infrarroja en la química de superficies y a J. Soria, J. Sanz y J.C. Conesa por su inestimable y fructífera colaboración a lo largo de muchos años, así como a aquellos colegas extranjeros que me han acogido, con cariño y paciencia, en sus laboratorios: R.I. Bickley (Univ. Bradford, UK), N. Shepard, (Univ. East Anglia, UK), G. A. Somorjai (Univ. Berkeley, USA), H. Knözinger (Univ. Munich, Alemania), R. W. Joyner (Univ. Liverpool, UK), G. L. Haller (Univ. Yale, USA), W. M. H. Sachler (Univ. Northwester, USA)...

Y para terminar, y que así quede en el recuerdo, a mi mujer, Mari, y las niñas, Carmen y Rocío, que sin duda se merecían mas horas de las que les he dedicado...

A todos ellos... gracias, muchas gracias.

INTRODUCCIÓN

"Chemist are rare kind of mortals, urged by a desire almost abnormal of finding their satisfaction between the smoke and the vapour, the flame, the poisons and the poverty. But among all this evilness it seems me to live so sweetly, that I rather die than exchange my place with King of Persia"

Juan Joaquín Becher
Spanish alchemist, 1669

A mediados de los años 80 Roeld Hoffmann, laureado con el Nobel de Química en 1981, señalaba en un artículo que tuvo un gran impacto¹², que la química del sólido no

12. R. Hoffmann, "How Chemistry and Physics Meet in the Solid State." Angew. Chem. Int. Ed., 26, 846, 1987.

precisa de una *apologia pro vita sua*, su importancia en campos de interés estratégico para el desarrollo social, como es por ejemplo la ciencia de los materiales, es evidente. Palabras claves como comunicación, información, transporte aeroespacial o terrestre, almacenamiento y uso de energía, medicina, electrónica, magnetismo, fotónica, etc., están asociadas a materiales o tipos de materiales sólidos específicos, y, tanto su evolución como su desarrollo, a la mejora de éstos¹³. Desde otra perspectiva, conceptos de jerarquía diversa, como valencia mixta, estructuras infinitamente adaptables, cerámicas conductoras o superconductoras, intercalatos, vidrios metálicos, microelectrónica, fibras ópticas, conductores orgánicos, etc. se materializan en sólidos cuyo diseño y síntesis supone un reto continuo para la química¹⁴.

La química del estado sólido actual se dirige, de modo esencial, hacia el desarrollo de nuevos métodos preparativos, nuevos modos de identificar y caracterizar materiales sólidos, a la descripción de sus estructuras y, sobre todo, a la concepción de nuevas estrategias de diseño de sólidos con propiedades deseadas y controlables, sean éstas electrónicas, magnéticas, dieléctricas, ópticas o catalíticas^{15,16}.

La *química del sólido* es por ello un área integradora que se extiende a través de los límites tradicionales de diversas disciplinas reconocidas, como la física de la materia condensada, la geología, la cristalografía o incluso la biología. Para realizar medidas, caracterizaciones y *tests*, utiliza técnicas que se asociaban anteriormente mucho más a otras disciplinas. Hoy resulta común encontrar a los químicos utilizando de modo habitual difracción de neutrones, radiación sincrotrón, resonancia magnética nuclear de ángulo mágico, microscopía electrónica de alta resolución o espectroscopias fotoelectrónicas¹⁷. No obstante, la gran aportación de los químicos al estado sólido consiste en el desarrollo de nuevos métodos para la síntesis de materiales complejos y en el conocimiento de su estructura.

Durante muchos años la química ha dedicado la mayor parte de su esfuerzo al estudio de compuestos moleculares. En particular, la Química Inorgánica ha crecido de modo desigual al centrarse a partir de la década de los 70 en los compuestos de coordinación y organometálicos de los elementos de transición, dedicando poca atención a los derivados de los elementos de los grupos principales y menos aun a los aspectos específicos de la química del sólido. En general, los aspectos electrónicos y de enlace, así como las propiedades relacionadas con éstos y con la estructura de la materia condensada, han sido considerados por los químicos como objeto de estudio de la Física.

13. Véase por ejemplo el volumen monográfico dedicado al tema del Scientific American, 255, 1986.

14. La actualidad e importancia de esta reflexión ha sido manifestada, tanto por Sociedades de Química como por equipos editoriales de revistas químicas de primera línea. Los ejemplos más significativos son la aparición en 1988 de la sección "Advanced Materials" en Angewandte Chemie y la de "Chemistry of Materials" (A.C.5) en 1989. También es especialmente significativo el contenido del primer número de Chemical Reviews de 1988.

15. C.N. Rao y J. Gopalakrishnan, "New Directions in Solid State Chemistry", Cambridge Univ. Press, London, 1986.

16. G. Munuera, "Tendencias Actuales en Ciencia de Materiales y en Química del Estado Sólido", en "Tendencias Actuales en Química," Universidad Menéndez y Pelayo, CSIC, Marzo 1988.

17. J.O. Williams, "Applied Solid State Chemistry", Chem. Britain, 713, 1983.

Sin embargo, en la década de los 80, se inicia en la química un creciente interés por las características de los sólidos que tienen que ver con sus propiedades electrónicas y su relación con el enlace químico. Este interés tiene en gran parte su origen en que muchos de los avances y descubrimientos en las últimas décadas han sido realizados por equipos de investigación multidisciplinarios formados por físicos y químicos. No obstante, a pesar de que con ello se han permeabilizado las barreras tradicionalmente existentes entre ambas disciplinas, siguen existiendo problemas de comunicación y ello se debe en gran parte a que el químico, por lo general, no posee la adecuada formación en física del sólido^{18,19}, pero también a la insuficiente apreciación por parte de los físicos de conceptos químicos intuitivos (como el del enlace o la electronegatividad) o de la utilización del método inductivo. La necesidad de tender puentes, de establecer un lenguaje común, se manifiesta hoy como perentoria y científicos como R. Hoffmann, P.A. Cox, ó A.K. Cheetham y P. Day²⁰ han venido insistiendo explícitamente en ello.

La implicación de los sólidos en la ciencia y la tecnología de materiales es una importante dimensión²¹ que, como indicaba J.A.Gladysz en la introducción al número especial *"The Solid State"* del Chemical Reviews de enero de 1988, "...ha llevado a una creciente concienciación de todo el mundo sobre la importancia de la química de estado sólido..." de modo que el reconocimiento de esta importancia de los sólidos en el ámbito de la química ha cambiado y, curiosamente, debido no tanto a las decisiones de política científica o educativa, sino a los dramáticos avances en muy diversos tipos de materiales simbolizados por el descubrimiento de los superconductores cerámicos Bednoz y Müller.

En lo que sigue se hacen una serie de consideraciones y reflexiones sobre aspectos de la Química que están incidiendo en su rápida evolución hacia esta nueva Química del Sólido que, en el umbral del siglo XXI, surge con fuerza creando nuevos paradigmas que sin duda influirán en el desarrollo futuro del conjunto de la Química y en particular de la Química Inorgánica...

SOBRE LA QUÍMICA ESTRUCTURAL

"Nature composes some of her loveliest poems for the microscope and telescope".

Thedore Roszak

"I had been present at the Creation, I would have given some useful hints for the better ordering of the universe".

Alfonso the Wise, King of Castille

18. P.A. Cox, "The Electronic Structure and Chemistry of Solids", Oxford University Press, Oxford, 1987.

19. H.F. Franzen, "Physical Chemistry of Inorganic Crystalline Solids", Springer, Berlin, 1986.

20. A.K. Cheetham and P. Day, "Solid State Chemistry: Techniques", Clarendon Press, Oxford, 1987.

Quizás, una de las conclusiones más interesantes y sorprendentes de la investigación en química estructural en la segunda mitad del siglo XX haya sido, mostrar que la falta de estequiometría no constituye un fenómeno extraño o inhabitual, como se creía. El tiempo ha convertido la victoria de Dalton sobre Berthelot en una victoria pírrica. Ya a mediados de los años sesenta C. S. G. Phillips y R.J.P. Williams escribían²²:

“La idea general, que aún hoy mantienen una buena parte de los químicos de que los compuestos son estequiométricos deriva del énfasis en la química orgánica y en la química física en las sustancias orgánicas en el periodo comprendido entre 1830 y 1930. En los estudios de esa época resultaba satisfactorio el postulado de que las propiedades del conjunto podían ser descritas como la suma resultante de las propiedades de un número muy grande de pequeñas unidades idénticas, las moléculas. Estas a su vez contenían un número relativamente pequeño de átomos, generalmente inferior a 100 y casi siempre inferior a 20. A partir del estudio de estos sistemas fueron enunciadas las leyes de la composición constante, de las proporciones simples y relaciones múltiples por Dalton. Estas leyes se aplican por igual a las moléculas inorgánicas pequeñas. La termodinámica y otras propiedades físicas de estos “conjuntos de átomos” en fase gaseosa se aproximan a las que cabe esperar si se ignoran las interacciones entre ellos, e incluso en fase condensada muchos de estos compuestos poseen propiedades físicas, tales como su estructura molecular, su espectro, o sus propiedades magnéticas casi idénticas a las de las propias moléculas individuales. Sin embargo, un examen desde la termodinámica de los tipos de compuestos estables que se forman en el intervalo completo de composiciones en sistemas tales como N_2/H_2 o C/O_2 muestra que los únicos sistemas relativamente estables corresponden en estos casos a composiciones simples, NH_3 , N_2H_4 ó CO , CO_2 (C_3O_2), para los que la energía libre varía con la composición química muy rápidamente. Las teorías generales de valencia que usamos los químicos fueron construidas para combinaciones de átomos que presentan esta propiedad, generando así el concepto de enlace químico a partir del cual las leyes de la composición constante, las proporciones múltiples, etc. pueden fácilmente explicarse”.

Ciertamente, aunque, a comienzos de siglo, su número en la Química Inorgánica, se limitaba a las combinaciones entre los elementos no metálicos de una pequeña zona de la Tabla Periódica que incluye H, C, N, O, F (P), S, Cl y (Br), el número de este tipo de combinaciones ha crecido de forma espectacular en la segunda mitad del siglo XX con el desarrollo, primero, de la química de coordinación, y después de la de los compuestos organometálicos de los elementos de transición, sin contar con los miles de ellas sintetizadas en el ámbito de la Química Orgánica^{23,24,25}. Es ésta la razón por la

21. “Opportunities in Chemistry”, NRC, National Academic Press, Washington DC, 1985.

22. C. S. G. Phillips y R.J.P. Williams en “Inorganic Chemistry”, Oxford Univ. Press, 1965.

que el punto de vista de la Química es local y su concepción se adecua más fácilmente a la descripción de estructuras de especies con un número de átomos limitado. A través de un entrenamiento continuo en el modo de razonamiento analógico la química ha adquirido la capacidad de relacionar la estructura de un compuesto problema con la de muchos otros ya conocidos. Mediante un esquema teórico relativamente sencillo y una enorme experiencia acumulada la química ha alcanzado así un buen nivel de comprensión de las causas y modos de agrupación molecular.

Sin embargo, cuando von Laue tuvo la inspiración de relacionar rayos X con los cristales al escuchar a un doctorando (P.P. Ewald) cuestiones relacionadas con su tesis sobre dispersión de la luz en cristales y realizó junto con dos colaboradores (Friedrich y Knipping) lo que Einstein calificó como "*el experimento mas bello de la Física*" no sólo probó de golpe que los rayos X eran radiación, la hipótesis reticular para los cristales y que la longitud de onda de estos rayos y las repeticiones en los cristales eran ambas del orden del Ångström (10^{-10} m) sino que además, al permitir a W.H. Bragg y W.L. Bragg (padre e hijo) iniciar el método para "ver" los átomos en la materia, ante la reticencia de los defensores del modelo al uso que razonaban en términos de "*moléculas NaCl*", llevó al descubrimiento de que tales moléculas no existían lo que enfrentó a la química con un nuevo e inesperado paradigma.

A mediados de los años 20 existían suficientes resultados de difracción como para tratar de comprenderlos de una forma generalizada. La primera revisión notable fué la de Goldschmidt cuya conferencia a la Faraday Society en Londres el 14 de Marzo de 1929²⁶, resulta aún muy instructiva. En ella Goldschmidt clasificó las estructuras en términos de tres factores: la relación de los componentes (i.e. la formula química), su relación de radios y el efecto de la polarizabilidad. La teoría de las estructuras fue posteriormente desarrollada por Pauling cuyo trabajo mas conocido sobre el tema se recoge en su libro *The nature of the Chemical Bond*²⁷, publicado por primera vez en 1940, y posteriormente reeditado incluyendo junto al título original "*...and the Structure of Molecules and Crystals; An introduction to Modern Structural Chemistry*"²⁸. Simultáneamente los trabajos sobre metales y aleaciones mostraron estructuras sorprendentes. Materiales de composicion KNa_2 ó Cu_5Zn_8 difícilmente podían predecirse y menos aún comprenderse. La nacionalización de los sistemas metálicos avanzó lentamente en las dos décadas siguientes fundamentalmente con los trabajos de Hume-Rothery recopilados en el libro "*Electrons, Atoms, Metals and Alloys*"²⁹ publicado en 1947 donde, de

23. K.C. Nicolau, D. Vourloumis, N. Winssinger, P.S. Baran, "The Art of Total Synthesis at the Dawn of the Twenty-First Century; Angew. Chem. Int. Ed. 39, 44-122 (2000).

24. F.H. Allen, "The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising", Acta Cryst., B58, 380-388 (2002).

25. Cambridge Structural Database (CSD). Cambridge Crystallographic Data Center, England.

26. V.M. Goldschmidt. Trans. Faraday Soc., 25, 253 (1929).

27. L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, 1940.

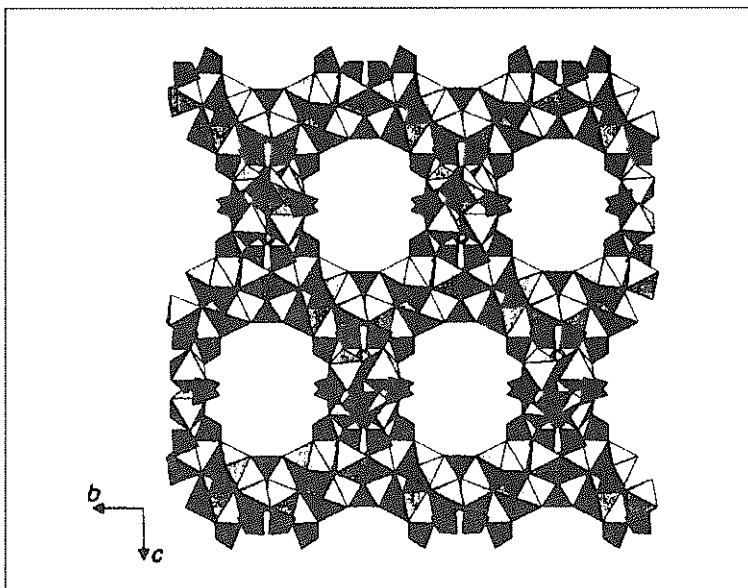
28. L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals; An introduction to Modern Structural Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, 3th ed. 1960.

29. W. Hume-Rothery, "Electrons, Atoms, Metals and Alloys" 3rd ed. Dover, New York, 1963.

nuevo, tres factores se consideran fundamentales en las estructuras de las aleaciones: el tamaño de los átomos, sus electronegatividades relativas y la concentración de electrones de valencia. En un esfuerzo por unificar la teoría de los sólidos, metálicos y no metálicos, Laves en un importante trabajo titulado "*Cristal Structures and Atomic Size*" publicado³⁰ en 1955 enunció tres principios generales: el uso eficiente del espacio, la máxima interconexión, y la máxima simetría como criterios estructurales básicos.

Desde entonces, miles de estructuras cristalinas no moleculares³¹ han sido determinadas y los científicos tienen ahora acceso a un importante conjunto de datos^{32,33}, constantemente actualizados, de los que pueden extraer coordenadas, distancias y ángulos de enlace, poliedros de coordinación, etc. Sin embargo, la comprensión de las razones por la que una determinada estructura se forma y la predicción de la estructura de estos sólidos es difícil, si no imposible al igual que sus propiedades. A pesar del desarrollo espectacular en el último tercio del siglo XX, la química ha avanzado lentamente en la comprensión de la estructura de los sólidos extensos.

ESTRUCTURAS MESOPOROSAS: FUOSFOSFATO DE GALIO



30. F. Laves en "Theory of Alloy Phases, American Society for Metals, Cleveland (Ohio), 1955.

31. En lo sucesivo omitiremos el adjetivo no moleculares al referirnos a los sólidos extensos.

32. Inorganic Crystal Data Base (ICSD), Fachinformationszentrum, Karlsruhe, Germany.

33. Metals Crystallographic Data File (CRYSTMET). National Research Council of Canada, Ottawa.

Los cristales reales, muchos de ellos no estequiométricos, además de los átomos, tienen como constituyentes esenciales los defectos y las impurezas, cuya existencia explican las leyes de la termodinámica. El cristal real está poblado de una multitud de los más diversos defectos y éstos se ordenan, adoptan disposiciones con topologías variadas, como clusters, líneas, planos y superestructuras, o desaparecen mediante la creación de planos de deslizamiento o estructuras de bloques, que sólo han podido ser desvelados con el desarrollo de la microscopia electrónica de alta resolución (HR-TEM) a partir de la década de los 70³⁴. En realidad una gran parte de las propiedades físicas y la reactividad química de los sólidos están estrechamente relacionadas con la naturaleza y la disposición (orden) de sus defectos. El comportamiento de los defectos varía desde el régimen de los defectos puntuales, controlados por la entropía, al de los planos de deslizamiento, pasando por el orden de las superredes y otros defectos complejos. La química del sólido actual se ocupa menos de los defectos puntuales que de los complejos, cuya comprensión se ha desarrollado más recientemente^{35,36}. De hecho, una gran parte de la literatura actual sobre química de los sólidos con defectos se refiere a superestructuras, estructuras en bloques o intercrecimientos. Estos sólidos no estequiométricos se definen hoy como compuestos de valencia mixta³⁷ con relaciones electrón/átomo fraccionarias. Muchos óxidos, sulfuros e hidruros de elementos de transición muestran este comportamiento³⁸. Operativamente pueden definirse como sistemas bivariantes en equilibrio termodinámico con su entorno³⁹ (monofásicos en un rango de composición química). El número de átomos por celda unidad no es equivalente al número de posiciones y uno de los subconjuntos es deficiente o excedentario. Las propiedades electrónicas de este tipo de compuestos dependen drásticamente de la naturaleza y magnitud de la desviación de su estequiometría.

A pesar de ello, por lo que se refiere a los sólidos no metálicos el concepto más significativo surgido de la química fué, sin duda, el de ión (catión y anión), una idea solo vagamente apreciada por los físicos e incluso puesta en entredicho por algunos químicos⁴⁰. Desde el punto de vista estructural, el *modelo iónico* describe las estructuras como formadas por conjuntos ordenados de tales iones con cargas definidas que poseen un tamaño, radio iónico, que permite una ocupación eficaz del espacio. La propia definición de los radios iónicos tuvo dos percepciones opuestas. La primera, ofrecida por el propio W. L. Bragg⁴¹ sólo con el fin de poder predecir las distancias interatómicas, sin atribuirle ningún significado físico, establecía un conjunto de ra-

34. J.M. Thomas, D.A. Jefferson, "Where is high-resolution electron microscopy taking us?"; Endeavour, 2, 127-130 (1979).

35. W. Hayes, A.M. Stoneham, "Defects and Defects Processes in Nonmetallic Solids", Wiley, New York, 1985.

36. R.J.D. Tilley "Defect Crystal Chemistry", Blackie, London, 1987.

37. D.B. Brown ed., "Mixed Valence Compounds", Reidel, Dordrecht, 1980.

38. O.T. Sorensen ed., "Nonstoichiometric Oxides", Academic Press, New York, 1981.

39. J.S. Anderson, Proc.Indian Acad. Sci. (Ctiem. Sci.), 93,861, 1984.

40. J.E. Huheey, "Inorganic Chemistry"; Harper and Row, London, 1975.

41. W.L. Bragg, "The arrangement of atoms in crystals", Phil. Mag. 40, 169-189 (1920).

dios atómicos empíricos, asignándoles radios grandes a los cationes y pequeños a los aniones, lo que proporcionaba diámetros atómicos que siguen una curva similar a la de volúmenes atómicos de Lothar Meyer; aunque, posteriormente, Slater⁴² mostró su buena coincidencia con los radios calculados para el máximo de la distribución radial de densidad de carga de las capas mas externas de los átomos. El segundo concepto, debido a Goldschmidt⁴³ y ampliamente popularizado por Pauling²⁸ consideraba los aniones grandes y los cationes pequeños. El método tradicional de describir las estructuras como formadas por un empaquetamiento pseudocompacto de aniones en el que los cationes ocupan los intersticios ha sido ampliamente utilizado en el contexto de los “sólidos iónicos” y corrientemente se entiende gobernada por la minimización del volumen ocupado por los aniones y modulada por la relación de radios. Sin embargo, este esquema, puramente geométrico, ha sido ampliamente contestado⁴⁴.

La forma equivalente, consistente en la descripción de las estructuras de los sólidos extensos como agregados ordenados de poliedros centrados en los cationes que pueden compartir vértices, aristas o caras con distinta conectividad, descrita por las “Reglas de Pauling” implica el concepto de número de coordinación del catión, correlacionado a su vez con la relación de radios que es esencial en este modelo pero su definición resulta en no pocos su casos arbitraria sin que exista herramienta alguna para establecer el orden a larga distancia. Este último aspecto es particularmente llamativo debido a que en los sólidos extensos, en contraste con los sólidos moleculares, las interacciones fuertes de enlace de largo alcance deben tener un papel importante como sugiere la termodinámica.

Sin embargo el éxito inicial del modelo electrostático en compuestos sencillos fundamentalmente binarios o ternarios condujo a su extensión incluso a la descripción de la estructura de sólidos con enlace de acusado carácter covalente^{45,46} mediante el concepto de polarizabilidad o el de “igualación de electronegatividades” introducido por Sanderson^{47,48} que conduce a la idea de “enlace polar”⁴⁹. Como ha señalado T.C. Waddington⁵⁰ la historia del desarrollo de la teoría de las energías reticulares es en buena parte un relato del desarrollo de las ideas acerca de las fuerzas no *electrostáticas*. Los conceptos clásicos de valencia y electronegatividad mantienen su vigencia en todos los ámbitos de la química inorgánica y en lo que concierne a la química

42. J.C. Slater, “Atomic radii in crystals”, J. Chem. Phys. 41, 3199-3204 (1964).

43. V.M. Goldschmidt, “Geochemical distribution laws of the elements.VIII. Researches on the structure and properties of crystals”. Skrifter Norkse Videnskaps-Akad. Oslo I: Mat.-Naturv, Kl., 1926, 7-156 (1927).

44. Ver la colección de trabajos: “Structure and Bonding in Crystals”, M. O’Keeffe and A. Navrotsky eds., Academic Press, New York, 1981.

45. R.C. Evans, “An Introduction to Crystal Chemistry”, Cambridge Univ.Press,London 1964.

46. H. Schäfer, B. Eisenmann,W. Muller, “Zintl-Phasen: Übergangsformen zwischen Metall und Ionenbindung”, Angew.Chem., 85,742, 1973 y referencias citadas.

47. R.T. Sanderson, Science, 114,670 (1951); ibid 116, 41 (1952); ibid. 121, 207 (1955).

48. R.T. Sanderson, “Chemical Bonds and Bond Energy”; Academic Press, New York, 1976.

49. R.T. Sanderson, “Polar Covalence”; Academic Press, New York, 1983.

50. T.C. Waddington, “Lattice energies and their significance in inorganic chemistry”; Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1, 157-221 (1959).

estructural⁵¹ donde aparecen asociados a los nombres de Pauling, Zachariasen, Baur y Brown, constituyen todavía una aproximación empírica a la estructura (y al enlace) de los sólidos valiosa aunque presenta algunas dificultades⁴⁴ especialmente en lo que se refiere a la correlación estructural⁵² respecto de parámetros como los radios iónicos⁵³, factores geométricos⁵⁴, la electronegatividad⁵⁵ o la ionicidad⁵⁶. Hoffmann⁵⁷, refiriéndose a esta aproximación de los químicos a los sólidos ha escrito: “...muchos químicos del estado sólido se han aislado a si mismos (con independencia de que sus colegas orgánicos o inorgánicos estén o no interesados en lo que hacen) al elegir no ver enlaces en sus materiales”.

Para Hoffmann, en efecto, el concepto mas relevante que ha surgido de la química del estado sólido en el siglo XX, lo constituye la idea introducida por Zintl⁵⁸, y posteriormente popularizada por Klemm⁵⁹, Busmann, y Schäfer, entre otros, de que en algunos compuestos binarios, A_xB_y , donde A es muy electropositivo respecto a un elemento de los grupos principales, B, se transfieren electrones desde A a los átomos B que este utiliza para formar enlaces. El modelo clásico considera que tales compuestos deberían estar formados por iones, sin embargo a juzgar por su composición algunos de ellos (e.g. CaSi_2 , NaTl , Mg_2Sn , Ba_3Bi_2 , ... etc.) violarían la simple “regla del octete”, que determina la formación de tales iones, por lo que no parecen responden a dicho criterio. Sin embargo las estructuras de estos compuestos, conocidos como *fases de Zintl*, pueden explicarse si se considera la posibilidad de enlaces anión-anión (B-B) cumpliendo dicha regla si se expresa de forma generalizada de acuerdo con Pearson⁶⁰, admitiendo la posibilidad de formación de enlace *homo* y *heteroatómicos* (B-B y A-A) en los compuestos. Ello ha permitido racionalizar un considerable número de estructuras⁶¹ en las que los datos de difracción sugieren la existencia de agrupaciones que formarían polianiones o policationes. Así, para el CaSi_2 la transferencia de los dos electrones de valencia del Ca a los silicios debe generar especies (Si^-) que, al ser isoelectrónicas con los elementos del grupo 15 ($s^2p^2 \rightarrow s^2p^3$), forman láminas aniónicas en el CaSi_2 con estructuras análogas a las de la variedad (alotropía) gris del As; Al igual que, en la fase NaTl , los átomos de Tl forman una estructura diamantina (i.e. Tl- isoelectró-

51. G. S. Rohrer, “Structure and Bonding in Crystalline Materials”; Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2000.

52. Muller, R. Roy, “The Mayor Ternary Structural Families”, Springer, Berlin, 1974.

53. R.D. Shanon, “Bond Distances in Sulfides and a Pretiminary Table of Sulfide Crystal Radii” y citas, en la referencia 4.

54. D.L. Kepert, “Inorganic Stereochemistry”, Springer, Berlin, 1982.

55. E. Mooser, W.B. Pearson, Acta Cryst., 12,1015, 1959.

56. J.C. Phillips, “Chemical Bonds in Solids”, Rev. Mod. Phys., 42,317, 1970; D.M. Adams, “Inorganic Solids: An Introduction to Concepts in Solid-State Structural Chemistry”, Wiley, London, 1974.

57. R. Hoffmann, “Solids and Surfaces. A Chemist’s View of Bonding in Extended Structures”; VCH, New York, 1988.

58. E. Zintl, Angew. Chem. 52, 1-6 (1939).

59. W. Klemm, Proc. Chem. Soc. pp 329-341 (1958).

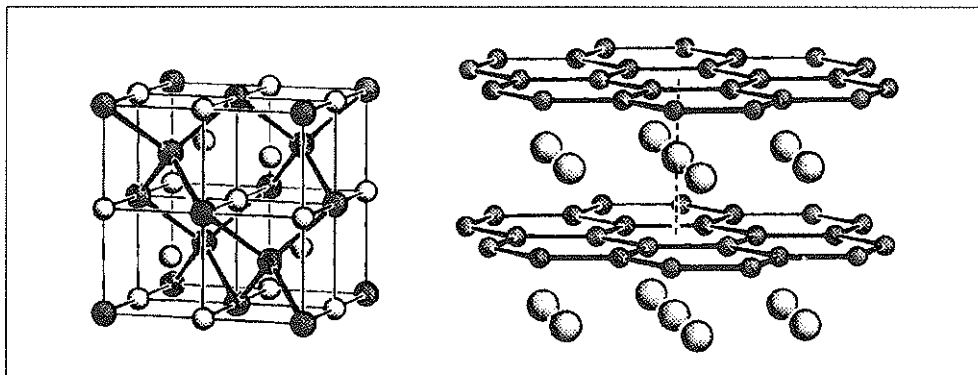
60. W.B. Pearson, “The Crystal Structures of Semiconductores and a General Valence Rule”; Acta Crystallogr. 17, 1 (1964); cf. A. Keskhus, T. Rakke, Structure and Bonding, 9, 45 (1974).

61. U. Müller, “Inorganic Structural Chemistry”, Wiley, New York, 1993.

nico con el Si), con la peculiaridad de que las distancias Tl-Tl son mucho mas cortas que en el Talio metálico (i.e. $3.24\text{\AA}$ vs. $3.43\text{\AA}$) y ello a pesar de haber disminuido su coordinación de 12 a 4!. El proceso se ha descrito como equivalente a una *distorsión de Peiers* que permite a estos sólidos evadirse del estado metálico, con electrones deslocalizados, a favor de electrones mas localizados en la subestructura aniónica..... en definitiva formar enlaces!!!.

En estas últimas décadas la química inorgánica ha hecho esfuerzos para ofrecer puntos de vista alternativos al modelo clásico conducentes a una mejor comprensión de las estructuras de compuestos binarios, ternarios y cuaternarios, cada vez más complejos. Las relaciones geométricas son muy importantes, pero es la topología más que la geometría la que parece determinar las posibilidades de correlacionar, ordenar y jerarquizar las estructuras.

FASES DE ZINTL: NATL (IZDA) Y SRGA2 (DCHA); SUBESTRUCTURAS DE TL (DIAMANTE) Y GA (GRAFITO)



Y así han surgido nuevos puntos de vista para comprender las estructuras de estos sólidos. Uno muy útil ha sido la noción de bloques estructurales como unidades fundamentales de estructuras más complejas⁶², que pueden obtenerse a partir de ellas por operaciones cristalográficas simples, como la traslación, las rotaciones y reflexiones o el intercrecimiento. Otras ideas topológicas modernas⁶³ para describir estructuras complejas se basan en el uso de empaquetamientos de retículos planos o de agregados cilíndricos⁶⁴. B.G. Hyde y S. Anderson⁶⁵ han presentado un magnífico desarrollo de la química inorgánica estructural, intuitivo en cierto grado, que se basa en el concepto

62. C.N.R. Rao, J.M.Thomas, "Intergrowth Structures: The Chemistry of Solid-Solid Interfaces", Acc.Chem. Res., 18,113, 1985.

63. J.V. Smith "Topochemistry of Zeolites and Related Materials", Chem Rev., 88,149, 1988.

64. M. O'Keeffe, B.G. Hyde, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A295,553, 1980.

65. B.G. Hyde, S. Anderson, "Inorganic Crystal Structures", Wiley, New York, 1988.

de "jerarquía de estructuras". El concepto de *superficies mínimas*^{66,67} constituye asimismo un esfuerzo importante para relacionar la estructura cristalina con los nuevos conceptos topológicos⁶⁸. Su planteamiento consiste en acotar el espacio en los sólidos cristalinos mediante superficies periódicas de potencial nulo que separan áreas de interacciones diferentes entre átomos, moléculas o clusters. Este modelo, además de su interés estructural, proporciona ayuda para comprender procesos dinámicos, como los caminos de "hopping" en conductores iónicos o los movimientos atómicos y las variaciones de su coordinación en las transiciones de fase de segundo orden. En su conjunto, las diversas descripciones anteriormente enunciadas proporcionan vías de comparación y relación entre estructuras y se fundamentan tanto en la cristalografía como en el concepto de enlace químico (cristaloquímica).

En la química estructural moderna, se observa una tendencia en la que lo "no clásico", "no estequiométrico", lo "no regular", "no usual", "no esperado", adquieren una importancia creciente⁶⁹. Esta situación, en lo referente a la simetría de la materia, había sido enunciada por A.L. Mackay⁷⁰ hace casi tres décadas en una serie de trabajos en los que señalaba las constricciones de la imposición de la simetría euclídea y proponía una lista de transiciones entre los conceptos de la cristalografía clásica y los de una ciencia moderna de la estructura.

Aunque todavía no se conoce un criterio canónico respecto de la "gran unificación" de los sólidos, desde los amorfos a los cristalinos, pasando por los diferentes tipos de cristales líquidos⁷¹, los cuasicristales y las fases incommensurables, los conceptos de ruptura de simetría (del orden traslacional y rotacional de los amorfos), parámetro y rango de orden (y las funciones de correlación asociadas)^{72,73} proporcionan una visión unificada y cuantificable experimentalmente de la materia condensada.

Una aproximación desde la química inorgánica especialmente atractiva y unificadora surge a mediados de los años 80, cuando O'Keeffe y Hyde⁷⁴ introducen el concepto de *eutaxia cationica* (ordenamiento catiónico) como criterio estructural básico al tratar de aplicar a los sólidos inorgánicos el concepto de contactos sin enlace entre segundos vecinos, desarrollado por Bartell⁷⁵ para explicar la geometría de las moléculas orgá-

66. S. Anderson, S.T. Hyde, K. Larsson, S. Lidin, "Minimal Surfaces and Structures: from Inorganic and Metal Crystals to Cell Membranes and Biopolymers", *Chem.Rev.*, 88, 221, 1988.

67. H.G. von Schnering, R. Nesper, "How Nature Adapts Chemical Structures to Curved Surfaces", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 26, 1059, 1987.

68. J.K.B. urdett, "Perspectives in Structural Chemistry", *Chem.Rev.*, 88,3, 1988; cf. C.N.R. Rao y J. Gopalakrishnan, "New Directions in Solid State Chemistry", Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1986.

69. I. Hargittai, M. Hargittai, "Symmetry through the Eyes of a Chemist", VCH, Weinheim, 1986.

70. A.L. Mackay, *Physics Bull.*, 495, 1976; *Krystallografiya*, 26,910, 1981, *Physica A*, 114,609, 1982.

71. H. Finkelmann, "Liquid Crystals: State of the Art", *Angew. Chem. int. Ed. Adv. Mat.*, 27,987, 1988.

72. G. Venkataraman, D. Sahoo, V. Balakrishnan, "Beyond the Crystalline State", Springer, Heidelberg, 1989.

73. R.M. White, T.H. Geballe, "Long Range Order in Solids", Academic Press, New York 1979.

74. M. O'Keeffe, B.G. Hyde "An alternative approach to the non-molecular Crystal Structures. With emphasis on the arrangement of Cations"; *Struc. Bond.* 61, 77-144 (1985).

75. L.S. Bartell, "On the effects of intramolecular Van der Waals forces"; *J. Chem. Phys.* 32, 827-831 (1969).

nicas. La existencia de un *radio geminal* (sin enlace) para los cationes que limita las distancias catión-catión en los cristales fue usado por O'Keeffe y Hyde⁷⁶ para justificar la estructura de la cristobalita (y otras estructuras tipo B9). Un hecho característico de las estructuras de la sílice y de los silicatos es el ángulo de en el átomo de oxígeno que une cada dos tetraédros SiO₄ (Si-O-Si) que en las dos formas (α y β) de la cristobalita es de $\sim 145^\circ$ aunque, en principio podría variar entre 180° y 109.5° . Una primera interpretación de este hecho en términos de interacciones d_π - p_π entre silicio y oxígeno, debe descartarse debido a que en el BeF₂, que también adopta la estructura cristobalita, el ángulo Be-F-Be es similar. La razón real podría ser la existencia de interacciones de no-enlace entre los silicios Si-O-Si al igual que ocurre en el modelo de Bartell para las moléculas orgánicas; los ángulos en estas estructuras "*tetraédricas*" deben estar determinados por el límite de contacto Si.....Si (T.....T) que en la mayor parte de los silicatos está a una distancia de $\sim 3.06 \text{ \AA}$ lo que conduce a un *radio geminal* (sin enlace) para el silicio de $R = 1.53 \text{ \AA}$ que contrasta con el radio iónico que le atribuye el modelo de Pauling ($0.40 \text{ \AA}$). Consideraciones similares han permitido obtener *radios geminales* para la mayoría de los átomos de los elementos de los grupos-p. La relación de estos radios a las distancias de enlace anión-catión en sus compuestos (Si-O $\sim 1.64 \text{ \AA}$ en la sílice y silicatos), proporcionan un cociente R/l ($R/l = 0.93$ para el Si), que permite hacer predicciones estructurales. Así, para una coordinación dos alrededor de anión, R/l debe ser menor que 1, ($< \sin 180/2$), lo que justifica la estructura de los silicatos, dado que una coordinación tres supondría un valor $R/l < 0.866$, ($< \sin 180/3$) menor que 0.93. En otras palabras el Si es demasiado grande, en términos de la relación R/l , para producir entornos OSi₃ para el anión y en consecuencia la coordinación del anión es dos. Sólo a muy altas presiones las repulsiones catión-catión pueden superarse dando lugar a la fase *stishovita*, tipo rutilo, con entornos OSi₃ y a un número, hoy creciente, de silicatos estables a presiones por encima de 8 GPa. El modelo constituye un puente entre la química orgánica y la química inorgánica de estado sólido. En él, las estructuras no se consideran determinadas por distribuciones compactas de aniones sino por distribuciones compactas de cationes aunque O'Keeffe y Hyde usaron el término "eutaxia catiónica" para indicar que los cationes no necesitan necesariamente estar en contacto sino simplemente dispuestos de una forma bien ordenada. Muchas estructuras se pueden describir así como distribuciones de máximo volumen (energía electrostática mínima) con la sola restricción de mantener la distancia anión-catión fija. El concepto de radio geminal, que limita la distancia intercatiónica, permite racionalizar la cristalografía de numerosas estructuras relativamente complejas que se entienden como determinadas por la repulsión intercatiónica y no por la relación de radios o la repulsión entre aniones⁷⁷.

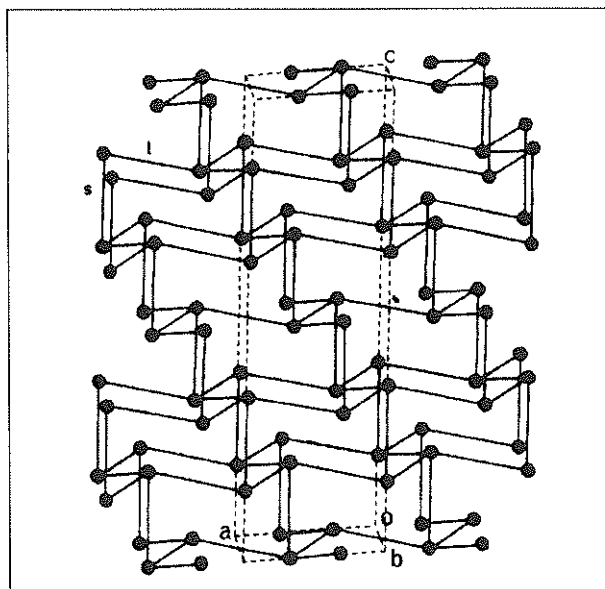
Los óxidos, después de los compuestos del carbono son el conjunto más numeroso de compuestos que existen en la naturaleza, por ello una de las observaciones más in-

76. M. O'Keeffe, B.G. Hyde, "The role of nonbonded forces in crystals"; Structure and Bonding in Crystals. Vol I, Wiley, New York, 1981.

77. A. Vegas, "Cations in Inorganic Solids", Crystallography Reviews, Vol. 7 pp. 189-283, 2000.

teresas hechas por O'Keeffe y Hyde⁷⁴ fuera que en algunos de los óxidos estudiados, la distribución de cationes era idéntica a la de los elementos que forman el óxido, tal es el caso del Si respecto a la forma de alta temperatura de la cristobalita, SiO_2 , o el Ca_2Si respecto al $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, o el Cu respecto a sus óxidos Cu_2O , Cu_3O_4 y CuO lo que les llevó a la expresión “*aleaciones rellenas de oxígeno*” (*oxygen stuffed alloys*) al poderse describir en estos casos las estructuras como el resultado de “rellenar de oxígeno” los elementos o compuestos binarios (no sólo aleaciones) como si los átomos de oxígeno que se incorporan ocupasen espacios intersticiales en sus estructuras sin modificar su volumen, ¿son los aniones óxido tan voluminosos como supone el modelo electrostático de Pauling o son pequeños como propusieron inicialmente Bragg y Slater?

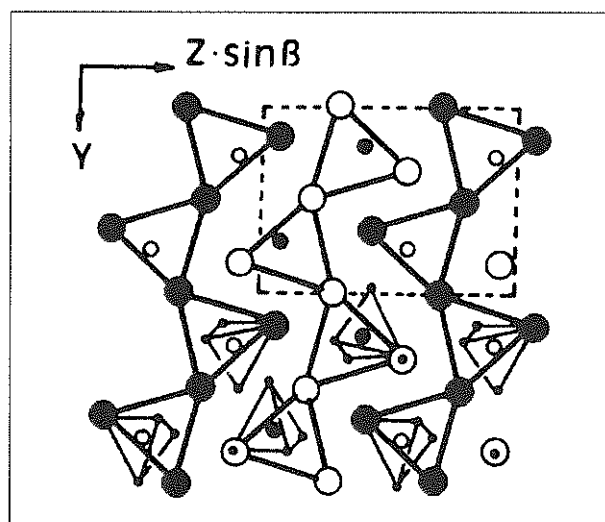
DISTRIBUCIÓN DE IONES AL EN $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; AL-AL A 2.79 Å (L) Y 2.66 Å (s)



La descripción de de la cristobalita ($\beta\text{-SiO}_2$) y el corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) en términos de “*eutaxia catiónica*” son ilustrativas; mientras en la primera los átomos de Si forman un ordenamiento cúbico tipo diamante en el que los oxígenos parecen haberse incorporado a las posiciones entre átomos de Si contiguos (i.e. $\text{Si}\dots\text{Si} \rightarrow \text{Si-O-Si}$) aunque ligeramente desplazados hasta formar el ángulo de $\sim 145^\circ$, manteniéndose las distancias $\text{Si}\dots\text{Si}$ y la topología del propio silicio. En el corindón la distribución de los aluminios corresponde a capas 2D alabeadas tipo diamante, paralelas al plano ab y apiladas siguiendo una secuencia ABCABC.... Los Al en las capas pueden conectarse entre si formando una estructura 3D hexagonal. Hay tres distancias mas largas Al-Al en las capas de 2.79 Å y la distancia entre cada Al y un cuarto vecino en una de las

láminas contiguas es de 2.66 Å, comparables a los 2.86 Å en el metal. La conclusión es que los átomos de Al, en el corindón también mantienen las distancias pero no la topología del metal mientras que en la cristobalita ambas se preservan. La estructura del corindón puede completarse suponiendo que el oxígeno se incorpora entre las láminas disponiéndose formando triángulos O3 en el punto medio de los contactos Al-Al entre láminas contiguas formando así las caras compartidas de los octaedros $[AlO_6]$ característica de su estructura hexagonal, cuya gran estabilidad contrasta con las previsiones de la tercera regla de Pauling.

PROYECCIÓN [100] DE LAS ESTRUCTURAS Ca_2Si Y β - Ca_2SiO_4 : TETRAEDROS SiO_4 ; CADENAS DE PRISMAS Ca_6 CON SI INSERTADOS (CIRCULOS RELLENOS Y VACIOS, Ca Y Si a $x = \frac{1}{4}$ y $\frac{3}{4}$)



La vieja idea de considerar los metales como electruros⁷⁸ con los electrones localizados en los huecos de la estructura 3D de los cationes, hace posible especular sobre la posibilidad de los átomos no metálicos (aniones) se incrusten allí donde están los electrones del metal y el análisis de las posiciones de los aniones en una estructura pueda usarse para inferir la distribución de los electrones en los compuestos intermetálicos⁷⁹, lo que está directamente relacionado con el modelo descriptivo de los óxidos como “aleaciones rellenas”.

Un paso importante en el desarrollo del modelo de O’Keeffe y Hyde ha surgido al observarse⁸⁰ que al oxidar la aleación BaSn a BaSnO₃ su estructura, tipo perovskita,

78. K. Schubert, “Kristallstrukturen Zweikomponentiger Phasen”; Springer Verlag, Berlin, 1964.

79. R. Nesper, “Bonding aspects of Intermetallic compounds”; Angew. Chem. Int. Ed. 30, 789-817 (1991).

80. L.A. Martínez-Cruz, A. Ramos-Gallardo, A. Vegas; J. Solid State Chem. 110, 397-398 (1994).

presenta una ordenación de los componentes metálicos tipo ClCs idéntica a la de la propia aleación BaSn pero a alta presión (tras sufrir una transición estructural CrB $\rightarrow$ ClCs⁸¹). De nuevo aquí los volúmenes de la celda unidad tanto de la fase de alta presión del BaSn como del compuesto oxidado BaSnO₃ son virtualmente idénticos; es como si los átomos de oxígeno que se incorporan fuesen muy pequeños y ocupasen espacios intersticiales en la estructura del BaSn. Este nuevo hecho amplía el sentido físico del modelo propuesto por O'keeffe y Hyde al extender la idea de "*aleaciones rellenas de oxígeno*" pero con ordenamientos de cationes que necesariamente no coinciden con los existentes en el metal o aleación originales, sino con alguna de sus fases de alta presión y sugieren que el proceso de oxidación podría equipararse a la aplicación de presión. Más de un centenar de ejemplos han sido propuestos recientemente⁸² de la identidad estructural entre la distribución de los cationes en óxidos ternarios y los compuestos binarios correspondientes, no necesariamente aleaciones: Haluros y sus halogenatos, sulfuros y sulfitos y/o sulfatos, seleniuros y seleniats, fosfuros y fosfatos muestran este comportamiento. En algunos casos la distribución del subconjunto catiónico corresponde a la estructura del compuesto binario en condiciones ambiente, pero en otros, los cationes estabilizan estructuras que corresponden a fases de alta presión del compuesto binario, lo que confirma una analogía entre la inserción de oxígeno y la aplicación de una presión. En este caso, los óxidos (oxosales) muestran polimorfismo con la temperatura y cuando se calientan la eutaxia catiónica del compuesto binario a presión normal se recupera, como si el calentamiento compensara el efecto de la presión. La comprensión de la termodinámica y los mecanismos de estas transformaciones de fase son parte de la investigación actual en la química inorgánica. Palabras como topotaxia, baja dimensionalidad⁸³, transición martensítica, fenómenos cooperativos⁸⁴, modos blandos, etc., están asociadas a compuestos químicos inorgánicos "*comunes*" tales como, haluros binarios, fosfatos, nitritos, sulfatos, perovskitas, sulfuros, etc.

De estos resultados se concluye que, en efecto, los cationes no parecen ser entidades aisladas, como supone el modelo iónico clásico, sino que tratan de reproducir las estructuras de los compuestos binarios o elementos de los que proceden. Los óxidos u oxosales pueden considerarse como "*compuestos rellenos de oxígeno*", un hecho que no parece casual sino que responde a un principio general: los cationes se reconocen entre si a pesar de estar inmersos en el oxígeno. Recientemente Liebau⁸⁵, que ha estudiado extensamente la estructura de silicatos, el conjunto de compuestos mas abundantes en la Química Inorgánica después de los óxidos, ha sugerido que la estabilidad de sus estructuras está esencialmente determinada por el potencial altamente simétrico generado por la distribución de los cationes.

81. H.P. Beck, G. Lederer, Z. Anorg. Allg. Chem. 619, 897-900, (1993).

82. A. Vegas, M. Jansen, "Structural relationships between cations and alloys; an equivalence between oxidation and pressure"; Acta Cryst. B58, 38-51 (2002).

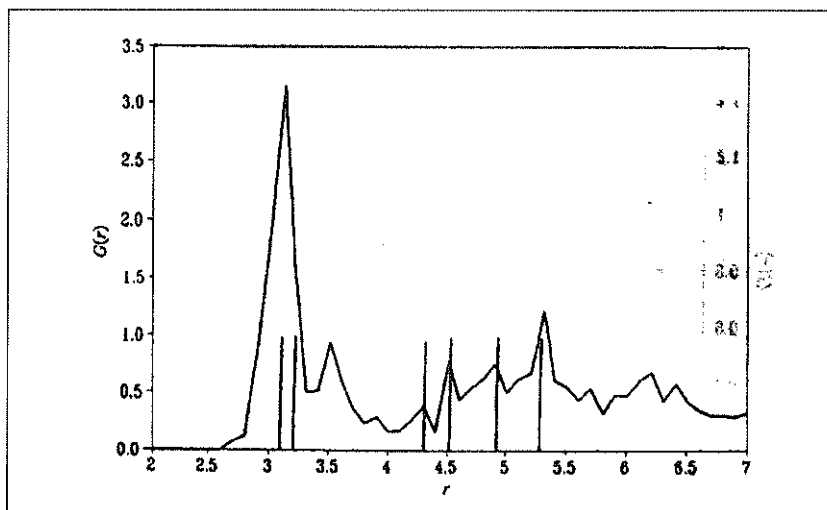
83. P. Delhaes, M. Drillon eds., "Organic and Inorganic Low-Dimensional Crystalline Materials", NATO-ASI vol. 168, Plenum Press, New York, 1987.

84. I.B. Bersuker, "The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry", Plenum Press, New York, 1984.

85. F. Liebau, "Structural Chemistry of Silicates" Springer, Berlin 1985.

La disponibilidad de datos estructurales de miles de compuestos en la base ICSD ha permitido comparar las distancias metal-metal representando su frecuencia (N_d) para distintos intervalos (r) de $d(\text{\AA})$ en forma de una función de distribución radial, $G(r) = N_d/4\pi r^2$. Para los compuestos binarios, ternarios y cuaternarios de Mg^{86} que contienen oxígeno (866), con 7304 distancias Mg-Mg en el intervalo 2-7 $\text{\AA}$, este análisis muestra un intenso máximo centrado a 3.12 $\text{\AA}$, ($\text{FWHM} \approx 0.3 \text{ \AA}$) un valor promedio entre las distancias Mg-Mg mas cortas en las dos estructuras (fcc y tipo-La) del Mg metálico (3.20 y 3.07 $\text{\AA}$, respectivamente) y máximos relativos a $r > 4 \text{ \AA}$ coincidentes con las sucesivas esferas de coordinación en el metal confirmando que en los compuestos examinados los iones Mg^{2+} presentan una eutaxia próxima a la de los átomos en el metal.

FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL, $G(r)$ ARA DISTANCIAS Mg-Mg EN SUS COMPUESTOS OXIGENADOS



El comportamiento es análogo para otros elementos estudiados (*i.e.* Al, In, Sc y Dy). Sin embargo, para los compuestos del Al⁸⁷ que contienen oxígeno (506) se observan dos máximos de intensidad muy similar, uno agudo ($\text{FWMH} \approx 0.2 \text{ \AA}$) a 2.90 $\text{\AA}$ y otro a 3.30 $\text{\AA}$, mas ancho ($\text{FWMH} \approx 0.5 \text{ \AA}$); el primero es coincidente con la distancia mas corta Al-Al en el metal (2.86 $\text{\AA}$, estructura fcc) y a el contribuyen el ya mencionado corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y compuestos como $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH (diaspora y boemita) y la espinela MgAl_2O_4 todos ellos con entornos de oxígeno para los iones de Al^{3+} pseudo-octaédricos (*i.e.* $[\text{AlO}_6]$) en los que la eutaxia catiónica refleja la de los átomos de Al en el

86. R. Isea, A. Vegas, "Distribution of Me-Me distances (Me= Mg, Ca, Sr) in their compounds" C.R. Acad. Sci. Paris, Série Iib, 320, 397-402 (142).

87. R. Isea, A. Vegas, A. Ramos-Gallardo, "Distribution of M-M distances in the oxides of the Group 13 elements and their spinels and delafossites", Acta Cryst. B54, 35-40 (1998).

metal. Así, por ejemplo, un examen de la subestructura de los iones Al^{3+} en la espinela MgAl_2O_4 permite concluir que, en efecto, en las espinelas normales MAI_2O_4 , los iones Al^{3+} reproducen exactamente la mitad de la estructura fcc del Al metálico de modo que la dimensión de la celda unidad de la espinela resulta el doble que la del Al metálico. No obstante, el segundo máximo a $\sim 3.30\text{\AA}$, en la distribución radial de distancias en los compuestos oxigenados del Al no parece relacionado con aquella.

Es bien conocido que el Al se presenta con frecuencia en coordinación tetraédrica, $[\text{AlO}_4]$, en numerosas estructuras de los llamados aluminosilicatos y aluminatos en los que las distancias Al...Al unidos por un único átomo de oxígeno (Al-O-Al) están próximas al segundo máximo observado en la distribución radial lo que permite atribuirlo a este tipo de estructuras y calcular un *radio geminal* de $1.62\text{\AA}$ para el Al tetraédrico. La razón por la que el Al adopta en estas estructuras una *eutaxia* que no responde a la del Al metálico ha sido recientemente desvelada⁸⁸ al estudiarse las estructuras de los aluminatos ternarios, $\text{M}_x\text{A}_y\text{O}_z$, y aplicarles el modelo de Zintl-Klemm considerándolos como aleaciones M_xAl_y que finalmente se “rellenan de oxígeno”. En estos aluminatos, en los que el Al presenta coordinación tetraédrica u octaédrica, la estructura depende esencialmente del átomo M que, solo cuando es muy electropositivo ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$, etc), aporta sus electrones al Al, (e.g. en NaAlO_2) transformándolo en un átomo de *pseudo-silicio* ($3s^2p^1 \rightarrow 3s^2p^2$) lo que, al incorporarse el oxígeno, genera un subconjunto aniónico formado ahora por tetraedros $[\text{AlO}_4]$ que comparten sus vértices formando estructuras análogas a la del SiO_2 . El principio Zintl-Klemm, efectivamente parece ser un concepto estructural muy relevante y podría dar cuenta de las estructuras de los silicatos MxSiyOz para las que Liebau⁸⁹, observa que cuando M es más electronegativo que el Si, este forma estructuras octaédricas $[\text{SiO}_6]$ como en el SiP_2O_7 , que se ven estabilizadas a alta presión, y cuando es electropositivo tetraédricas $[\text{SiO}_4]$ que constituyen la mayoría de los silicatos naturales.

Algunos de los viejos conceptos de la cristalquímica tales como el principio de Zintl-Klemm, el de electronegatividad de Pauling, o el de Hume-Rothery y algunos otros, muy simples, parecen estar lejos de ser obsoletos, incluso en una época en la que se pueden hacer cálculos sofisticados de Dinámica Molecular, Monte-Carlo o Mecánica Cuántica aplicando incluso los métodos llamados “*ab initio*”. Estos métodos computacionales sin duda resultan muy útiles para explicar una determinada estructura o comparar estructuras muy similares, mientras que aquellos son capaces de explicar y comparar clases mucho más amplias de estructuras, a veces muy distintas. Ambos tipos de tratamientos tienen su propio mérito y se complementan. Sin embargo, en el caso de los modelos hay que señalar que se trata de eso, modelos, y que diferentes modelos pueden describir por igual las estructuras, destacando en cada caso diferentes aspectos.

88. D. Santamaria-Pérez, A. Vega, “The Zintl-Klemm concept applied to cations in oxides. I. The structures of ternary aluminates” *Acta Cryst. B* 59 305-323 (2003).

89. F. Liebau, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 1733-1737 (1999).

DE LOS ELECTRONES EN LOS SÓLIDOS

"The electron is not as simple as it looks".

William Lawrence Bragg

"The underlying laws necessary for the mathematical theory of large parts of physics and the whole chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble".

Paul Dirac

La química tal como la conocemos hoy día podemos considerar que se inicia cuando Max Planck, en 1901, introdujo los quanta a partir de los cuales, en pocos años una constelación de grandes científicos (*i.e.* De Broglie, Bohr, Schrödinger, Heisenberg, Einstein, Dirac, Von Neumann, etc.) construyó uno de los más notables edificios de la historia de la humanidad, la mecánica cuántica, edificio que posiblemente seguirá siendo considerado excepcional durante el presente milenio. Es posible hacerse la pregunta retórica: ¿cómo sería hoy la química si Planck no hubiese enunciado la teoría cuántica?. Aunque para algunos químicos la impresión pueda ser que *"la química hubiese crecido torcida, pero hubiera crecido porque la química responde a las necesidades de los hombres y porque es una ciencia experimental"*⁹⁰, esta opinión no es compartida por la Fundación Nobel que al otorgar su galardón en Química a J.A. Pople y W. Kohn en 1998, refiriéndose a Pople, proclamaba:

".... ha desarrollado la química cuántica hasta convertirla en una herramienta que puede ser usada por cualquier químico y por lo tanto ha llevado a la química a una nueva era en la que experimento y teoría pueden ir juntas en la exploración de las propiedades de los sistemas moleculares. La Química ya no es una ciencia puramente experimental".

Ciertamente que desde el punto de vista químico los sólidos extensos, aún se suelen clasificar haciendo referencia al tipo de fuerza dominante que mantiene unidos entre sí sus átomos, de manera que las clases más importantes de sólidos simples son: iónicos, covalentes y metálicos^{91,92}. Estos modelos de enlace representan casos ideales extremos en el triángulo de Ketelaar. La mayor parte de los sólidos que interesan desde un punto de vista químico poseen, sin embargo, un enlace complejo, que generalmente combina varias de las características de los arquetipos anteriores⁹³ por lo que la correlación entre la estructura, propiedades y la reactividad de los sólidos precisa de la comprensión y la representación de su estructura electrónica en términos mecanocuánticos.

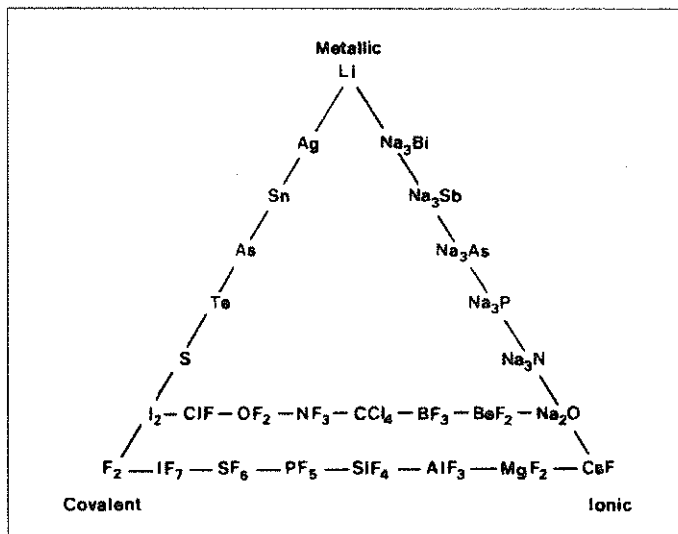
90. Elguero J. "La Ciencia en tus manos", O. Adeva ed., Espasa Calpe, 2000.

91. D.M. Adams, "Inorganic Solids", Wiley, New York, 1974.

92. G.S. Rohrer, "Structure and Bonding in Crystalline Materials"; Cambridge Univ. Press. Cambridge, 2001.

93. P.A. Cox en "Electronic Properties of Polar Solids", Chem. Brit., 352, 1985.

REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA VARIACIÓN DE LA NATURALEZA DEL ENLACE (TRIÁNGULO DE KETELAAR)



Compuestos binarios sencillos como el CuS_2 , MoO_2 , ReO_3 o el politiazilo, $(\text{SN})_x$, son conductores metálicos. También lo son el TiO y el CrO_2 , mientras que otros óxidos como MnO , CoO , Cr_2O_3 son semiconductores o aislantes. Hay otros, que se comportan como aislantes o conductores en rangos diferentes de temperaturas, tales como el VO_2 , NiS ó el EuO , y otros más, como el MgB_2 , que muestran transiciones superconductoras. Existen conductores iónicos sólidos, superconductores, compuestos que presentan transiciones ferromagnéticas. Se habla de microelectrónica, de sensores de gases, de luminóforos, de ferroeléctricos..... y los químicos que, en principio, poseen la habilidad de preparar y modificar estos compuestos, ¿lo podrán hacer sin comprender las causas de sus propiedades? Sin duda deben ser capaces de razonar respecto de la estructura electrónica de los compuestos que preparan, sean sólidos o moléculas, para comprender el modo en que sus estructuras y propiedades pueden ser controladas y modificadas⁹⁴.

La naturaleza de las fuerzas interatómicas, cualquiera que sea su origen, es el factor esencial que determina la estructura cristalina y la química ha tratado de racionalizar esta interrelación utilizando conceptos como electronegatividad, radio iónico, tendencia a formar enlaces covalentes o polares e ionicidad y ha establecido una estrecha correlación entre la naturaleza física de los sólidos y la posición de los elementos que los componen en la Tabla Periódica. Pero conceptos fundamentales que se refieren a la distribución de niveles y densidad electrónica en los sólidos, como "nivel de Fermi" o "zona de Brillouin" u otros más sofisticados como "aislante de Mott", "polarón", "fer-

94. R. Hoffmann, "How Chemistry and Physics Meet in Solid State", Angew. Chem. Int. Ed., 26,846, 1987.

mión pesado”, “superconductor”, “ferroeléctrico” etc., habituales en la física del estado sólido, que representan propiedades y están asociados a sólidos con importantes aplicaciones no forman parte del paradigma de la química, con el resultado de hacer difícil, si no imposible, en tales condiciones, un trabajo innovador y creativo en química del sólido. El contenido conceptual de la frase “*los vectores k representan las posiciones generales en el espacio recíproco. Desde la perspectiva del enlace químico los valores de k importantes son los que están incluidos en la primera zona de Brillouin*”⁹⁵ debería resultar familiar a cualquier químico de hoy. Sin embargo, la química,... molecular; los grupos,... puntuales; electrones localizados; el espacio de posiciones, constituyen el referente habitual de la química.

Como había indicado Roald Hoffmann, “*existe un distanciamiento entre los formalismos y los referentes de ambos colectivos científicos (químicos y físicos)*”. Es evidente que cuanto más numerosas sean las conexiones con los conceptos tradicionales referentes al enlace químico y el conjunto de nuevas ideas, más asequible, y seguramente más eficaz, será el camino de la integración.

En este contexto puede resultar ilustrativa la introducción a la teoría del enlace de los sólidos que hace Rao⁹⁶:

“La correlación de las propiedades físicas y la composición química de los sólidos exige una descripción de los electrones de valencia que enlazan los átomos. Existen dos teorías límite: la teoría del campo cristalino y la teoría de bandas. La teoría del campo cristalino (CFT) se basa en la hipótesis de que la interacción entre átomos vecinos es tan débil que cada electrón queda localizado en una posición atómica concreta, tanto en el estado fundamental como en los excitados. La teoría de bandas (BT) supone que la interacción entre átomos es tan fuerte que los electrones pertenecen por igual a todos los átomos de la misma naturaleza. La energía U , necesaria para transferir un electrón desde una posición a un orbital de otra posición equivalente, es pequeña en comparación con la anchura de la banda W . Los electrones localizados se caracterizan por valores de U elevados (del orden de la diferencia entre el potencial de ionización y la afinidad electrónica). Los electrones externos s y p , que son los responsables fundamentales del enlace químico en el cristal, interaccionan fuertemente con sus vecinos. Por ello se describen bien por un modelo colectivo (BT). Los electrones f externos que están fuertemente retenidos por sus núcleos respectivos y apantallados respecto de los átomos vecinos por los electrones s y p , se comportan de acuerdo con el modelo localizado (CFT). Los electrones d poseen un carácter intermedio y en algunos casos exhiben propiedades de electrones localizados y en otros de colectivos, mientras que en ocasiones parece que coexisten los dos tipos de electrones d .”

95. M.-H. Whangbo en “Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One- Dimensional Structures”, J. Rouxel ed., D. Reidel, Dordrecht, 1986.

96. C.N.R. Rao, J. Gopaiakrishnan, “New Directions in Solid State Chemistry”, Cambridge, Univ. Press, Cambridge, 1986.

Esta imagen "química" parece simple; la dificultad se presenta cuando se constata que la representación de las bandas consiste en diagramas en el espacio de momentos, E vs k , delimitado por la primera zona de Brillouin, un espacio recíproco en el que el químico, por lo general, no se siente demasiado cómodo.

El título de la monografía de J. K. Burdett dedicada al enlace químico en los sólidos: "*From Bonds to Bands and Molecules to Solids*"⁹⁷ o el de J.A. Duffy, "*Bonding, Energy Levels & Bands in Inorganic Solids*"⁹⁸ son de lo más sugestivo e indican el camino "natural" que está siguiendo la química para comprender el comportamiento de los electrones en los sólidos. En este campo cabe resaltar el esfuerzo realizado en la última década por la escuela de química teórica dirigida por Ronald Hoffmann en la Universidad de Cornell. Su aproximación, basada en la utilización de orbitales mono-electrónicos para describir los estados electrónicos (Hückel), resulta particularmente familiar y por tanto atractiva para los químicos, que están habituados a utilizarla en el estudio de las moléculas (LCAO). En realidad se trata del mismo método normalmente utilizado por los físicos (teoría de bandas de Bloch y Wilson; la aproximación llamada "tight-binding"), pero planteado desde un punto de vista que destaca sus relaciones con conceptos químicos como el enlace, las interacciones dador-aceptor y la actividad de los orbitales frontera (HOMO-LUMO) y basado en los de solapamiento, simetría y electronegatividad. Su aplicación a la química de superficies y a la catálisis heterogénea desarrolladas por estos investigadores aumenta si cabe su atractivo⁹⁹. El conjunto de publicaciones y libros del propio R. Hoffmann¹⁰⁰, H. Whangbo y M. Kerstesz, entre otros¹⁰¹, forman hoy un cuerpo de doctrina de gran valor, incorporada a la química del estado sólido¹⁰², y comienza a formar parte de la formación habitual del químico inorgánico.

¡Un avance importante en esta misma dirección, que permite una unificación a nivel mecanocuántico de la naturaleza del enlace en los sólidos infinitos desde la visión expresada en el triángulo de Ketelaar, ha sido realizado por W. A. Harrison¹⁰³ al examinar mediante el método LCAO la evolución de la estructura de bandas en sólidos binarios, AB, con los átomos tetraédricamente enlazados con estructuras tipo diamante cúbico o wurtzita que exhiben "*enlaces polares*" (i.e. compuestos formados por elementos de los grupos 13-15 y 12-16 isoelectrónicos con los elementos del grupo 14). La naturaleza del enlace en estos sólidos puede expresarse, de acuerdo con el cálculo LCAO, en

97. J.K. Burdett, "From Bonds to Bands and Molecules to Solids", *Progr. Solid State Chem.*, 15, 173, 1984.

98. J. A. Duffy, "*Bonding, Energy Levels & Bands in Inorganic Solids*"; Wiley, New York, 1990.

99. R. Hoffmann, "A Chemical and Theoretical Way to Look at Bonding on Surfaces", *Rev. of Modern Physics*, 60, 601, 1988.

100. R. Hoffmann, "Solids and Surfaces. A Chemist's View of Bonding in Extended Structures", VHC Pub. Inc. New York, 1988. El conjunto de referencias y los comentarios del autor sobre éstas constituyen una valiosa guía para acceder a una visión de los aspectos estructurales y electrónicos de la química del sólido.

101. T.A. Albright, S.K. Burdett, M-H. Whangbo. "Orbital Interactions in Chemistry", Wiley New York 1995.

102. U. Müller, "Inorganic Structural Chemistry"; Wiley, Chichester, 1993.

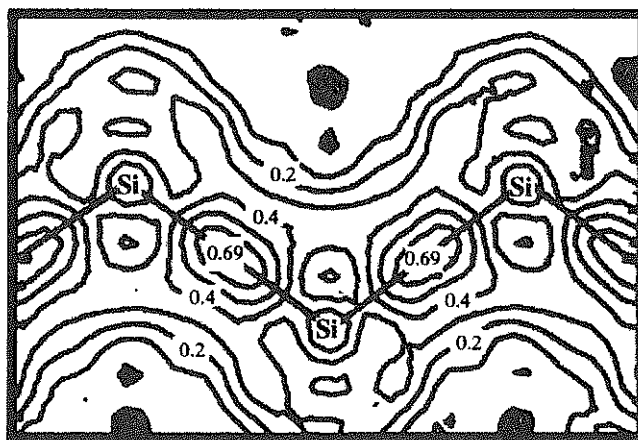
103. W.A. Harrison "Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond" Dover Publ. Inc, New York 1989. Este libro profundiza en la aplicación a los sólidos del método LCAO.

términos de tres energías básicas: la integral de transición intraatómica entre orbitales s y p del mismo átomo, $V_1 = (E_p - E_s)/4$, relacionada con la “*metalicidad*” (cuanto mayor sea $E_p - E_s$ menos probable es que se formen híbridos sp^3 y por tanto el material sería metálico); la integral de interacción entre orbitales de átomos vecinos, $V_2 = |\beta_{11}|$, una medida de la “*covalencia*” y la diferencia de la energía entre los orbitales-s de los átomos A y B, $V_3 = (E_s^A - E_s^B)/2$, una medida de la “*polaridad*” del enlace entre los átomos. Mientras que V_1 y V_3 dependen sólo el tipo de átomos que forman el compuesto, V_2 (que mide la covalencia) es por el contrario muy sensible a la estructura ($\propto 1/a^2$, a = distancia A-B) de modo que estos tres parámetros permiten definir cómo determinan la naturaleza y disposición de los átomos A y B en el cristal la “*ionicidad*” (α_i) y “*metalicidad*” (α_m) de los enlaces covalentes y calcularlas mediante las expresiones:

$$\alpha_i = V_3 / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2} \quad \text{y} \quad \alpha_m = V_1 / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$$

y así examinar su influencia en sus propiedades electrónicas, de enorme interés por las aplicaciones en microelectrónica de muchos de estos compuestos (*e.g.* Si, Ge, AsGa, SeZn, CdTe... etc.).

DENSIDAD ELECTRÓNICA: PLANO {110} DEL SILICIO



Mientras que las aproximaciones LCAO simples (*i.e.* Extended Hückel) como las mencionadas constituyen un modo de profundizar en el concepto químico de enlace, y establecer un puente entre la química molecular y la de los sólidos infinitos, es bien conocido que muchos de estos conceptos se diluyen cuando se usa un conjunto amplio de funciones base (atómicas o de otro tipo) y mas aún cuando la función de onda resultante es sistemáticamente optimizada mediante cálculos de interacción configuracional (no contemplados en la aproximación de Hückel).

Una aproximación alternativa denominada teoría cuántica de los “átomos en moléculas” (AIM) desarrollada originalmente por Bader^{104,105}, en el contexto de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) permite un análisis mas detallado del enlace químico extrayendo la información química de la propia función de onda o de propiedades derivadas de ella, como la densidad electrónica. Aplicaciones de esta aproximación, hoy ampliamente extendida al estudio de los sólidos cristalinos^{106,107}, permiten el análisis comparativo con las densidades electrónicas experimentales, medidas de forma muy precisa¹⁰⁸ con ayuda de técnicas de difracción de rayos X (usando frecuentemente un sincrotrón como fuente de rayos X) o en cálculos puramente teóricos¹⁰⁹ en minerales, cristales covalentes o moleculares, metales, aleaciones, fases intermetálicas y sólidos iónicos así como de impurezas y defectos en estos últimos y demuestran la validez general del concepto de “*enlace polar*” introducido hace décadas a través de los conceptos de polarización y de igualación de electronegatividades en la química inorgánica por Sanderson^{110,111}, y posteriormente por Huheey¹¹².

El impacto de la teoría del funcional de la densidad, DFT, en esta última década en la química, y en particular en el estudio del estado sólido, ha sido espectacular¹¹³. La concesión del Premio Nobel en 1998 a Walter Kohn “*por su desarrollo de la teoría del funcional de la densidad*” fué el reconocimiento al impacto que la DFT había tenido en el desarrollo de la mecánica cuántica en la década anterior, lo que se ha dado en llamar la segunda revolución en la mecánica cuántica. La formulación original de Kohn, basada en analogías con un gas electrónico homogéneo, funciona muy bien en los sólidos, campo en el que tuvo una aplicación inmediata.

Cuando se repasa la “*historia de la DFT*”, la idea básica de que la densidad electrónica, $\rho(r)$, en cada punto r determina las propiedades del estado fundamental de un sistema atómico, molecular ...o, sólido lleva a los trabajos de Thomas, Fermí, Dirac y Von Weiszäcker a finales de los años veinte y en los años treinta sobre el gas electrónico libre. Un paso importante hacia el desarrollo de la DFT se produjo en los años cincuenta al introducir Slater¹¹⁴ el método $X\alpha$ que hacia uso de un parámetro ajustable, α , para el funcional de la correlación de intercambio. La teoría DFT surgió

104. R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, *Adv Quantum Chem.* 14, 63-124 (1981).

105. R.F.W. Bader “*Atoms in Molecules: A Quantum Theory*”; Oxford Univ. Press, Oxford, 1990.

106. P.F. Zou, R.F.W. Bader, *Acta Crystallogr. A.* 50, 714-725 (1994); *ibid.* 51, 143-153 (1995).

107. A.M. Pendás, A. Costales, V. Luaña, *Phys Rev. B*, 55, 4275-4284 (1997).

108. T.S. Koritsanszky, P. Coppens, “*Chemical Applications of X-ray Charge-Density Analysis*”; *Chem. Rev.* 101, 1583-1627 (2001).

109. V. Luaña, A. Costales, P. Mori-Sánchez, A.M. Pendás, *J. Phys. Chem. B*, 107, 4912-4921 (2003) y referencias citadas.

110. R.T. Sanderson, *Science*, 114, 670 (1951); *ibid.* 116, 41 (1952); *ibid.* 121, 207 (1955).

111. R.T. Sanderson, “*Chemical Bonds and Bond Energy*”; Academic Press, New York, 1976; *ibid.* “*Polar Covalence*”; Academic Press, New York, 1983.

112. J.E. Huheey, *J. Phys. Chem.* 69, 3284 (1965); *ibid.* *Inorg. Chem.* 10, 1553 (1971).

113. W. Koch, M.C. Holthausen, “*A Chemist's Guide to Density Functional Theory*”, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

114. J.C. Slater, “*The Self-Consistent Field for molecules and Solids*”; McGraw Hill, New York, 1974.

definitivamente al formular Hohenberg y Kohn en 1964 los teoremas que hoy llevan sus nombres. La introducción de los orbitales en esta historia, con el formalismo de Kohn-Sham, abrió en 1965 finalmente el camino al cálculo y su incorporación en 1995 al programa GAUSSIAN, desarrollado por Pople, impulsó su uso como alternativa a otras técnicas, entre ellas el propio método de Hartree-Fock.

La aplicación de la DFT desde comienzos de los 80 a lo conceptos básicos de la química, lo que Parr¹¹⁵ ha venido en llamar "*DFT Conceptual*", es decir el uso de la DFT orientado a proporcionar definiciones a conceptos conocidos y de uso común durante muchos años en la Química, ha permitido el cálculo y uso cuantitativo de algunos de ellos, y ha llevado a iniciar la formulación de una teoría de la reactividad química que está recibiendo una creciente atención en esta última década¹¹⁶.

Uno de estos conceptos ha sido el de "*electronegatividad*" (χ) originalmente enunciado por Pauling¹¹⁷ y para la que existe una panoplia de escalas en la Química Inorgánica¹¹⁸; la electronegatividad ha sido identificada con la primera derivada de la energía respecto al número de electrones a potencial constante, $\chi = (\partial E / \partial N)_v$; otro concepto, el de "*dureza*" (η), enunciado por Pearson¹¹⁹ en 1963 en el contexto de las interacciones ácido-base de Lewis (principio HSAB), sobre la base de datos empíricos guiado por la intuición ha sido identificado¹²⁰ con la segunda derivada de la energía respecto al número de electrones a potencial constante, $\eta = \frac{1}{2}(\partial^2 E / \partial N^2)_v$, lo que equivale a la variación de la electronegatividad con el número de electrones, un concepto incluido en algunas de las escalas empíricas.

Una profundización en el significado físico o químico de la dureza química y su relación con la electronegatividad de un orbital, átomo, o grupo de átomos, incluido en una molécula o en un sólido puede establecerse escribiendo una expansión en serie de E alrededor de N_0 (los electrones del sistema neutro) a un potencial constante, resultando:

$$X(N) = \chi(N_0) - 2\eta(N-N_0) + \dots$$

lo que indica que la dureza modula la electronegatividad de un orbital, átomo, grupo... etc. de acuerdo con la carga del sistema: el aumento del número de electrones en un sistema disminuye su electronegatividad, su tendencia a atraer electrones de su entorno, y viceversa, como intuitivamente cabría esperar. Este resultado da cuenta del principio de "igualación de electronegatividades" enunciado originariamente por Sanderson¹¹¹ que permite establecer la distribución de carga en los átomos que forman molécula o

115. R.G. Parr, W. Yang, "Density Functional Theory of Atoms and Molecules"; Oxford Univ Press and Clarendon Press, New York y Oxford, 1989.

116. P. Geerlings, F. De Prof., W. L. Langenaeker, "Conceptual Density Functional Theory", Chem Rev. 103, 1793-1873 (2003).

117. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 54, 3570 (1932).

118. J. Mullay, "Electronegativity", en Structure and Bonding, 66, 1, Springer-Verlag, Berlin 1987.

119. R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963).

120. R.G. Parr, R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 105, 7512 (1983).

sólidos de una manera simple con la limitación de que todos los átomos del mismo elemento adquieren la misma carga. Aunque el método de Sanderson había recibido poca atención hasta finales de los años 70, la DFT ha aportado pruebas sólidas¹²¹ de su validez lo que ha impulsado su uso¹²² para obtener distribuciones de carga con un esfuerzo de cálculo relativamente pequeño. Nalewajski¹²³ ha sugerido la conveniencia de discutir la igualización de electronegatividades durante la formación de enlaces en términos del modelo AIM, teniendo en cuenta tanto la transferencia de electrones como efectos del potencial externo y el método ha sido extendido al estado sólido, donde cargas y potenciales externos se pueden generar de forma auto-consistente usando el método de Ewald para determinar el potencial de Madelung¹²⁴.

La identificación de electronegatividad y dureza con la primera y segunda derivada de la energía respecto al número de electrones ha abierto el camino para la introducción de muchas funciones de respuesta de la energía del sistema frente a perturbaciones en el número de electrones o el potencial externo. Aunque aun existen algunos problemas (*e.g.* el de discontinuidad o la validez del concepto de un número fraccionario de partículas) y las técnicas de cálculo aun requieren una optimización y sistematización, el número de trabajos con aplicaciones de estos descriptores es ya impresionante y continúa creciendo rápidamente. La generalidad de la definición de los descriptores de reactividad los ha convertido en útiles herramientas en una amplia variedad de campos de la química, entre los que se incluye la interpretación de la actividad catalítica de materiales complejos como las zeolitas^{125,126}.

Técnicas basadas en el Funcional de la Densidad están siendo asimismo cada vez mas usadas para dilucidar la estructura electrónica de los sólidos cristalinos sustituyendo a los métodos “*ab initio*” tipo Hartree-Fock, debido a su notable economía computacional. En estos cálculos que aplican la DFT las energías de correlación e intercambio se tratan mediante la aproximación de densidad local (LDA) o la de gradiente generalizado (GGA) o implementando la DFT mediante bases de ondas planas y el método de “*pseudopotenciales*” en el que éste representa la interacción entre los electrones de valencia y los resto positivo (*core*) que ya han sido incorporado a algunos paquete de programas comerciales de calculo (*e.g.* CASTEP).

Junto a estos métodos mecanocuáticos, los métodos atomísticos usados para compuestos iónicos, basados en cálculos de minimización de energía, mediante el uso de potenciales de interacción apropiados que generalmente incorporan la polarizabilidad, lo que permite abordar el estudio de los defectos y su efecto en la relajación de la red, y expresar la energía total del sistema en función de las coordenadas nucleares, así

121. R. A. Donnelly, R.G. Parr, H. Chem. Phys. 69, 4431 (1978).

122. G.S. Rohrer, “Structure and Bonding in Crystalline Materials”; Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2001.

123. R.F. Nalewajski, M.J. Koniski, J. Phys. Chem. 88, 6234 (1984).

124. K.A. Van Genechten, W. J. Mortier, P. Geerlings; J. Chem. Phys. 86, 5063 (1987).

125. A. Chatterjee, T. Iwasaki, E. Elbina, J. Phys. Chem. A 103, 9857 (1999); *ibid* J. Phys. Chem. A 105, 6187 (2001).

126. A. Chatterjee, T. Iwasaki, J. Phys. Chem. A 103, 2489 (1999).

como los métodos de dinámica molecular (MD), basados en una simulación dinámica del conjunto de partículas para las que las resuelven numéricamente las ecuaciones de Newton del movimiento, introduciendo con ello una notable información sobre detalles dinámicos del sistema (e.g. emigración de defectos) vienen siendo usados desde hace casi dos décadas en el estudio de las estructuras de los sólidos¹²⁷, y siguen siéndolo, muchas veces en conjunción con los propios cálculos mecanocuánticos antes citados (HF ó DFT)¹²⁸.

En definitiva, los desarrollos conceptuales basados en la DFT han venido a justificar el modo como la química contemplaba el enlace en los sólidos y se están transformando en una vía accesible para abordar la naturaleza del enlace al mismo tiempo que constituyen una poderosa herramienta para examinar con precisión el estudio de sus estructuras, sus defectos y su reactividad, poniendo en pie de igualdad la interpretación de los datos con su obtención.

UN DEFECTO SINGULAR, LA SUPERFICIE

“Many bodies.... have the property of exerting on other bodies an action which is very different from chemical affinity. By means of this action they produce decomposition in bodies, and form new compounds into the composition of which they do not enter. This new power, hitherto unknown, is common both in organic and inorganic nature...I shall...call it catalytic power”.

J.J. Berzelius

La superficie de los sólidos, constituye la frontera* con su entorno, puede considerarse como su “defecto” más importante y, al igual que los defectos puntuales (Schottky y Frenkel), constituye un “defecto ineludible” en los sólidos reales. Su topografía influye decisivamente en alguna de las propiedades mecánicas de los cristales. Las propiedades eléctricas de materiales con una relación superficie/volumen elevada, como los llamados nanomateriales o los semiconductores en dispositivos electrónicos miniaturizados, la emisión electrónica o el comportamiento magnético o electroquímico, dependen sensiblemente de la estructura electrónica superficial.

En muchas aplicaciones prácticas los sólidos se encuentran en contacto con gases o líquidos y las intercaras controlan la reacción entre diferentes especies. Los fenómenos de adsorción y la catálisis heterogénea¹²⁹, de tanta importancia industrial y tecnológica,

127. R.C.A. Catlow ed. “Computer Modeling in Inorganic Crystallography”; Academia Press, London, 1997.

128. J.C. Conesa, “Computer modeling of local level structures in (Ce, Zr) mixed oxide”; J. Phys. Chem. 107, 8840-8853 (2003).

* En lo sucesivo se usará intercara (interface) para describir esta frontera entre dos fases distintas (i.e. sólido-gas, sólido-líquido, sólido-sólido, líquido-líquido, etc.) y superficie cuando el sólido esté en ultra-alto vacío (UHV).

129. B.C. Gates, “Catalytic Chemistry”, John Wiley & Sons, 1992.

están estrechamente relacionados con la naturaleza y propiedades superficiales cómo también lo está la sinterización, esencial en los procesados cerámicos¹³⁰, y los procesos de corrosión en los metales¹³¹, aspectos, todos ellos, que configuran la química de superficies.

Hace ya mas de cincuenta años que Feynman¹³² predijo, que quedaba mucho que investigar a la Física de la materia condensada en la “zona de abajo”, vislumbrando muchas de las áreas en las que la materia nanoscópica podría revolucionar nuestra sociedad, al escribir en 1961:

“Deseo describir un campo en el que se ha hecho poco, pero en el que en principio puede hacerse mucho. Este campo se diferencia de otros en que no nos aportará mucho sobre la física fundamental (En el sentido de ¿Cuáles son esas sorprendentes partículas?) sino que se asemeja a la física del estado sólido en el sentido de que puede decirnos mucho de gran interés acerca de los peculiares fenómenos que ocurren en situaciones complejas. Además, el punto mas importante es que puede aportar un número enorme de aplicaciones técnicas...”.

A pesar de ello, el interés de la Física en el mundo nanoscópico no ha surgido hasta fechas mucho mas recientes^{133,134}, quizás por la falta de medios para sintetizar y manipular estos materiales. Al menos una parte de ese mundo lo forman las propias macromoléculas y no debe sorprender que, en la actualidad, uno de los apartados en los que el Journal of Physical Chemistry (B) clasifica sus artículos se titule “*from nanoparticles to macromolecules*” y que ambas estén contribuyendo en estos últimos años al desarrollo de nuevos y sorprendentes tipos de materiales mixtos^{135,136}.

La catálisis heterogénea, que dentro de la química se ha venido desarrollando desde tiempos de Berzelius¹³⁷, al hacer uso de “*fases activas*” nanodispersas, generalmente formadas por metales, aleaciones, óxidos ó sulfuros, constituye la aplicación comercial más antigua y una de las pocas realmente operativas en la llamada nanotecnología^{138,139}. Esta es la razón por la que el desarrollo del conocimiento de las superficies haya surgido del campo de la catálisis con nombres como G. Ertl, D. A. King, G. A Somorjai, V. E. Heinrich, M. A. Barteau, J. Maddix, que, entre otros, han permitido que ésta haya

130. W.C. Mackrodt, P.W. Tasker, “Surfaces and Interfaces in Oxides”, Chem.Brit., 21,361, 1985.

131. J. Oudar, “Physics and Chemistry of Surfaces”; Blackie & Sons, Glasgow, 1975.

132. R.P. Feynman “There’s Plenty of Room at the Botton” en “Minituarization”, Ed. H.D. Gilbert, Reinhold Publishing Corp N.Y. 282-296, 1961.

133. R.W. Cahn, Nature, 348, 389 (1990).

134. H. Gleiter, NanoStruct. Mat., 1, 1 (1992); *ibid.*, Adv. Mater. 4, 475 (1992).

135. R.M. Crooks, M.Z. Li Sun, V. Chechik, L.K. Yeung, Acc. Chem. Res. 34(3), 2001.

136. C.M. Niemeyer, “Nanoparticles, Proteins, and Nucleic Acids: Biotechnology Meets Materials Science”; Angew. Chem. Int. Ed. 40, 4128-4158 (2001).

137. J.J. Berzelius, Edimburgh New Phylsophical Journal, XXI,223 (1836).

138. J.R. Heath en “Nanoscale Materials”, Acc Chem. Res. 32(5), 1999.

139. G.A. Somorjai, Catalysis Letters, 76 (1-2),1-5 (2001).

pasado de ser un arte a ser una ciencia^{140,141}, Sin embargo, a los métodos preparativos convencionales bien establecidos en el campo de la catálisis (e.g. impregnación incipiente, precipitación homogénea, intercambio iónico, etc...) ¹⁴² que permiten producir desde hace décadas “*fases activas*” nanodispersas con una alta relación superficie/volumen, totalmente reproducibles a escala industrial, donde los catalizadores se usan hoy por miles de toneladas, la química ha incorporado en estas últimas décadas nuevos tipos de síntesis de nanopartículas¹⁴³: Microemulsiones, descomposición de clusters y organometálicos, técnicas electroquímicas, deposición fotoquímica, uso de tensioactivos, copolímeros de bloque,etc. constituyen sólo algunos ejemplos de un amplio abanico de nuevos métodos “*químicos*”, relativamente sencillos, que compiten con los costosos y técnicamente mucho mas complejos métodos “*físicos*” (e.g. sputtering, ablación láser, plasma, ... etc.) generando nuevas expectativas, incluso en el viejo campo de la catálisis heterogénea donde, en los últimos años, se asiste a una eclosión de catalizadores basados fundamentalmente en el desarrollo de nuevos tipos de tamices moleculares micro y mesoporosos^{144,145}. No obstante, la implantación de los nanomateriales en otras áreas tecnológicas aún no parece que haya alcanzado las previsiones hechas por Feynman, posiblemente debido a que las tecnologías existentes poseen un paradigma de producción bien establecido –conocido como “*de arriba a abajo*”– mientras que la nanociencia se basa en una aproximación de “*abajo a arriba*” aunque es previsible que este nuevo paradigma¹⁴⁶ permita en el siglo XXI la fabricación de arquitecturas tridimensionales, mesoscópicamente complejas y atómicamente precisas que suponga la producción a bajo coste de dispositivos electrónicos, sensores, motores, etc.

La química de superficies, como otras ramas de la ciencia, se ha desarrollado históricamente, durante estos últimos treinta años, mediante estudios macroscópicos sobre superficies metálicas bien definidas (monocristales) que incluían medidas de equilibrios de adsorción-desorción (isotermas de adsorción), formación de películas monoatómicas, disociación de moléculas diatómicas sencillas, estudios cinéticos de desorción y oxidaciones catalíticas de H₂ y CO, con una filosofía basada en la aproximación a la catálisis heterogénea formulada por Langmuir en 1922¹⁴⁷:

“la mayoría de los catalizadores finamente divididos deben poseer estructuras de una gran complejidad. A fin de simplificar nuestras consideraciones teóricas sobre las reacciones en superficies, dirijamos nuestra atención a su-

140. G.A. Somorjai, “Surface Chemistry and Catalysis” Wiley, New York, 1994.

141. “Impact of Surface Science on Catalysis” ed. B.C. Gates, H.Knözinger; Acad Press, 2000.

142. J.A. Schwarz, C. Contesco, A. Contescu, “Methods or preparation of Catalytic Materials”; Chem. Rev. 95(3), 477-510 (1995).

143. U. Schubert, N. Hüsing, “Synthesis of Inorganic Materials”, Wiley-VCH, 2000.

144. A. Corma, Chem. Rev. 97, 2373 (1997); ibid Anal Quim. 99(2), 99-106 (2003).

145. W. Zhang, T.J. Pinnavaia, Chem. Commun. 1185 (1998).

146. M.J. Zaworotko, “Nanoporous Structures by Design”, Angew. Chem. Int. Ed. 39(17), 3052-3054 (2000).

147. I. Langmuir, Trans. Faraday Soc. 17, 607 (1922).

perfiles planas. Si comprendemos los principios en este caso, debe ser posible extender la teoría al caso de los sólidos porosos”.

El enorme progreso en el conocimiento de las superficies de los sólidos en los últimos quince años (estimulado por la miniaturización de la tecnología de los dispositivos semiconductores^{148,149,150}, y en esta última década por el impulso de los nuevos nanomateriales^{151,152,153}) se ha basado en técnicas capaces de detectar propiedades de un número muy reducido de átomos en la superficie (10^{15} cm^{-2}) en presencia de un gran número de ellos en la masa (10^{22} cm^{-3}), cuyo desarrollo tuvo lugar a partir de la década de los 60¹⁵⁴. Mediante estas técnicas que hacen uso de la dispersión de electrones, fotones e iones (*i.e.* LEED, XPS, UPS, AES, LEIS, etc.) es casi cierto que hoy puede ser determinada la estructura estática a *nivel atómico* de cualquier superficie metálica en condiciones de ultra-alto vacío ($\text{UHV} < 10^{-10} \text{ torr}$) e investigar su estructura electrónica y la dinámica de sus movimientos con una sensibilidad de $\sim 1\%$ de una monocapa, lo que ha proporcionado resultados cuantitativos sobre procesos de segregación superficial en aleaciones, que minimizan así la energía libre de su superficie¹⁵⁵; el descubrimiento del fenómeno de reconstrucción en superficies limpias y su inducción por adsorbatos¹⁵⁶ y la singular reactividad química de determinados planos cristalinos, de superficies corrugadas y/o con defectos (*steps & kinks*) lo que ha confirmado la idea, formulada en 1925 por Taylor¹⁵⁷, de la existencia de “*centros*” químicamente reactivos en las superficies cuya caracterización y optimización ha sido, y sigue siendo, un objetivo primordial de la Catálisis. Paradójicamente, la mayoría de las técnicas citadas, al hacer uso de electrones e iones, están limitadas al estudio de las superficies en condiciones de UHV, por tanto alejadas de las condiciones catalíticas que normalmente suponen la presencia de una fase gaseosa a alta presión ($\geq 1 \text{ bar}$) en equilibrio con la superficie; a pesar de ello ha sido posible modelizar la cinética de muchas reacciones¹⁵⁸ y así, Stoltze y Nørskov¹⁵⁹ a partir del estudio de la fijación disociativa de N_2 en la superficie de un monocristal de Fe(111), promovida con potasio, han extrapolado los resultados

148. H.N. Waltenburg, J.T. Yates Jr, “Surface Chemistry of Silicon” Chem. Rev. 95(5),1589-1693 (1995).

149. C.B. Duke, “Semiconductors surface Reconstruction: The Structural Chemistry of Two-Dimensional Surface Compounds”; Chem. Rev. 96(4), 1237-1260 (1996).

150. F. Seker, K. Meeker, T.F. Kuech, A.B. Ellis, “Surface Chemistry of Prototypical Bulk II-VI and III-V Semiconductors and Implications for Chemical Sensing”; Chem. Rev. 100(7), 2505-2536 (2000).

151. J.R. Heath, ed. “Nanoscale Materials”, Acc. Chem. Res. 32(5), 387-454 (1999).

152. E.A. Chandross, R.D. Miller, eds. “Nanostructures”, Chem. Rev. 99(7), 1641-1990 (1999).

153. R.C. Haddon ed. “Carbon Nanotubes”; Acc. Chem. Res. 35(12), 997-1118 (2002).

154. E.W. Plummer, “New Ways of Looking at Surfaces”, en “Advancing Material Research”, National Acad. Press, Washington DC, 1987.

155. G. Kemerly ed., “Surface Analysis of High Temperature Materials: Chemistry and Topography”; Elsevier, London 1984.

156. S. Titmuss, A. Wander, D.A. King, “Reconstruction of Clean and Adsorbate-Covered Metal Surfaces”; Chem. Rev. 96(4), 1291-1306 (1996).

157. H.S. Taylor, Proc. R. Soc. (London) A, 108,105 (1925).

158. H. Chuan Kang, W.H. Weinberg, “Modeling the Kinetics of Heterogeneous Catalysis” Chem. Rev. 95(3), 667-676 (1995).

159. P. Stoltze, J.K. Nørskov, Phys. Rev. Lett., 55, 2502 (1985); P. Stoltze Phys. Scripta, 36, 824 (1987).

microcinéticos obtenidos a bajas presiones y calculado velocidades para la síntesis del amoníaco ($\text{N}_2/\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$) coincidentes, con un factor dos, con los obtenidos para el catalizador industrial, que reproducen además los efectos de la temperatura, la presión y el recubrimiento con potasio, así como el efecto del agua, un veneno para el catalizador industrial. Este trabajo, constituye sin duda la predicción más rigurosa de la cinética de una reacción superficial, tecnológicamente importante, mostrando la posibilidad de obtener información de la actividad catalítica, a pesar de la diferencia de presiones (el llamado “*pressure gap*”) entre las técnicas de superficie y las condiciones en que habitualmente ocurre una reacción catalítica, que en el proceso *Haber-Bosch*¹⁶⁰, tiene lugar a una presión de ~200 bares, sobre un catalizador formado por partículas de hierro de ~30 nm con un promotor químico y otro textural (K_2O , 1%, Al_2O_3 , 3%), que se mantiene activo durante años empleando una relación H_2/N_2 estequiométrica y una velocidad espacial de 8.000-60.000 h^{-1} . Resultados similares han sido obtenidos para esta misma reacción comparando los datos de absorción de N_2 sobre $\text{Ru}(0001)$ ¹⁶¹ promovido con cesio con los de un catalizador formado por nanopartículas de este metal soportadas sobre MgO usando idéntico promotor químico¹⁶². En ambos catalizadores el paso determinante de la reacción es la disociación de la molécula N_2 para formar una fase nitrurada en la superficie del metal fácilmente detectable por espectroscopia de fotoemisión (XPS). Otras reacciones como la de metanación sobre Ni y la síntesis de metanol sobre Cu ¹⁶³, han sido asimismo reproducidas, demostrando con ello la posibilidad de extrapolar los resultados microcatalíticos desde condiciones de UHV a las condiciones reales, siempre que se den determinadas condiciones de estabilidad de los precursores de la reacción en UHV¹⁶⁴.

Los óxidos a pesar de su papel en catálisis heterogénea donde son ampliamente usados como catalizadores, soportes, modificadores o promotores, han recibido mucha menos atención que los metales en las primeras etapas de la ciencia de superficies¹⁶⁵; pero ahora las técnicas para caracterizar sus superficies (y las de otros sólidos semiconductores o aislantes) en ultra-alto vacío (UHV) están bien desarrolladas¹⁶⁶ de modo que se esta produciendo una rápida profundización en el conocimiento de la reactividad superficial y catálisis por óxidos proporcionando conexiones entre la química de la superficie de los óxidos en forma de polvos nanocrystalinos y las superficies monocristalinas. Hay que señalar que si se elimina un átomo de la superficie de un óxido, se altera su composición superficial (en un sentido u otro, dependiendo de si se elimina un

160. P.H. Emmett en “The Physical Basis for Heterogeneous catalysis” Plenum, New York, 1975.

161. H. Shi, K. Jacobi, G. Ertl, J. Chem. Phys. 99(11), 9248-9254 (1993).

162. H. Dietrich, P.Geng, K. Jacobi, G. Ertl, J. Phys Chem. 104, 375 (1996); F. Rosowski, A. Hornung, O. Hinsrichsen, D. Herein, M. Muhler, G. Ertl, Appl. Catal. A151,443 (1997).

163. G. Ertl en “Dynamic of Reaction at Surfaces”, Advances in Catalysis, 45, 1 (2000).

164. B.E. Bent, “Mimicking Aspects of Heterogeneous Catalysis: Generating, Isolating, and Reacting Proposed Surface Intermediates on Single Crystals in Vacuum”; Chem. Rev. 96(4), 1361-1390 (1996).

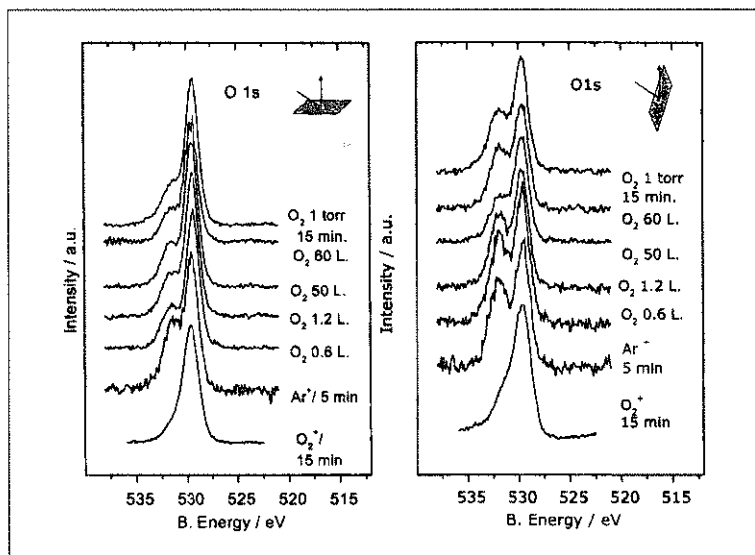
165. V.E. Henrich, P.A. Cox “The Surface Science of Metal Oxides” Cambridge Univ. Press Cambridge U.K. 1996.

166. H. Idriss, M.A. Barteau en “Active Sites on Oxides: From Single Crystals to Catalysts”, Advances in Catalysis, 45, 262 (2000).

centro metálico o un oxígeno) y la carga local así como la coordinación de sus vecinos. Teniendo en cuenta que la coordinación del metal y del oxígeno son mucho menores en los óxidos que en los metales, la creación de vacantes de coordinación en la superficie de un óxido debe esperarse que tenga efectos mucho mas dramáticos en el entorno local de coordinación que en los metales y por tanto en su reactividad.

Los datos de caracterización de óxidos en forma de películas delgadas orientadas, crecidas a partir de monocristales o láminas metálicas, por oxidación controlada, como alternativa a monocristales, están permitiendo profundizar en la química de su superficie debido a que en muchos casos la superficie de estas películas de óxido presentan reactividades casi coincidentes con las de los propios óxidos y permiten el uso de espectroscopias de fotoemisión de electrones (*i.e.* XPS/UPS) sin que se acumule carga sobre ellas. Estas mismas películas soportadas están siendo usadas para depositar sobre ellas metales en forma de clusters o pequeñas partículas metálicas o de otros óxidos o sulfuros^{167,168}, modelizando así catalizadores soportados con la ventaja de poder realizar su análisis mediante espectroscopias de haces de electrones o iones¹⁶⁹.

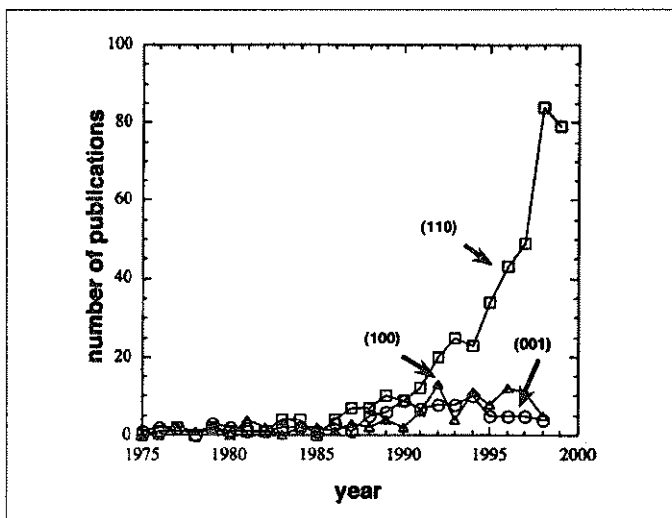
ESPECTROS XPS DE O(1s) EN LÁMINAS DELGADAS CeOx/Si(111)



167. B.C. Gates, "Supported Metal Clusters: Synthesis, Structure, and Catalysis"; Chem. Rev. 95(3), 511-522 (1995).

168. P. Serp, P. Kalck, R. Feurer, "Chemical Vapor Deposition Methods for the Controlled Preparation of Supported Catalytic Materials"; Chem. Rev. 103(9), 3085-3128 (2002).

169. H.J. Freund, M. Bäumer, H. Kuhlenbeck, "Catalysis and Surface Science: What Do We Learn from Studies of Oxide-Supported Cluster Model Systems?"; Adv. Catal. 45, 333 (2000).

PUBLICACIONES SOBRE SUPERFICIES (110), (100) Y (001) DE TiO_2 , RUTILO

Aunque hoy existen numerosos trabajos sobre diversas superficies monocristalinas de MgO , ZnO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , TiO_2 , entre otros óxidos, el TiO_2 ha sido el más estudiado de todos ellos¹⁷⁰ tanto en su variedad rutilo como, mas recientemente, su forma metaestable anatasa; éste interés sin duda está relacionado con sus múltiples aplicaciones tecnológicas incluido su uso, hoy generalizado, como fotocatalizador en fase heterogénea^{171,172} en procesos muchas veces relacionados con la descontaminación ambiental^{173,174}; pero también, con aspectos fundamentales en el estudio de la reactividad de las superficies de los óxidos. Un ejemplo de esto último lo constituyen los numerosos estudios realizados, usando monocristales de TiO_2 (fundamentalmente sobre los planos (110), (100) y (001) del Rutilo), de la adsorción/descomposición del ácido fórmico (HCOOH), una reacción usada profusamente desde los años sesenta¹⁷⁵ como “test” para discernir entre la naturaleza de los “centros activos” capaces de dirigir la reacción hacia una deshidratación ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$) en óxidos aislantes como la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o hacia una deshidrogenación ($\text{H}_2 + \text{CO}_2$) en metales finamente divididos como el Pt, y para la que los óxidos de metales-3d, de carácter semiconductor, presentan una selec-

170. U. Diebold, “The surface science of titanium dioxide”, Surface Science Reports 48, 53-229 (2003).

171. M.A. Fox, M.T. Dulay, “Heterogeneous Photocatalysis” Chem. Rev. 93(1), 341-351 (1993).

172. A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, “Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results”; Chem. Rev. 95(3), 735-758 (1995).

173. O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, “Photochemical processes for water treatment”; Chem. Rev. 3(2), 671-698 (1993).

174. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis”; Chem. Rev. 95(1), 69-96 (1995).

175. J.M. Trillo, G. Munuera, J.M. Criado “Catalytic Decomposition of Formic Acid in Metal Oxides” en Catalysis Reviews 7,51, (1972).

tividad, $S = [H_2O/(H_2 + H_2O)]$ variable. Los resultados de estos estudios^{170,176} indican que la adsorción del HCOOH es disociativa en todos los planos cristalinos estudiados, dando lugar a iones formiato (HCCO-) y grupos hidroxilo que conducen, en el plano TiO₂(110) mas estable, exclusivamente a la formación de H₂O y CO ($S \approx 1$), desorbiéndose el agua a temperaturas mas bajas. Estos resultados coinciden con lo observado en muestras policristalinas¹⁷⁷ usando IR y TPD, aunque los datos de difracción de fotoelectrones (XPD) han permitido ahora establecer^{178,179} un mapa para la geometría de la adsorción de los iones formiato sobre la superficie estequiométrica TiO₂(110) que indica que estos están unidos de forma bidentada a dos iones Ti pentacoordinados (Ti⁴⁺_{5c}) que forman hileras en esta superficie siguiendo la dirección [001]. Estudios similares han sido realizados usando diversos alcoholes (*e.g.* metanol, etanol, n-propanol, 2-propanol, etc.)¹⁶⁶ observándose la coexistencia de adsorción molecular y disociativa de los alcoholes, tal como los datos de IR/TPD mostraban en muestras policristalinas¹⁸⁰, encontrándose que, al igual que en las muestras policristalinas, las especies alcóxido adsorbidas sobre el plano TiO₂(110) estequiométrico se eliminan de la superficie de dos formas distintas; recombinándose con los grupos OH formando de nuevo el alcohol y, a temperaturas mas elevadas (> 550K), descomponiéndose parcialmente en los correspondientes aldehídos y alquenos con una relación $[H_2O/(H_2 + H_2O)] \approx 0.6-0.7$. Sin embargo, la creación de defectos¹⁸¹ (vacantes de oxígeno), por bombardeo con electrones, aumenta la proporción de alcóxido y desplaza la distribución de productos hacia la formación de alquenos (deshidratación) lo que sugiere que la diferencia para los dos “canales” de reacción debe estar asociada a iones Ti con una menor coordinación y por tanto con distinta energía de enlace para los iones alcóxido. La alta selectividad hacia la deshidratación de alcoholes observada en muestras policristalinas¹⁸⁰ ($S \approx 1$) se explicaría así por la presencia, en general, de un mayor número de defectos en los planos (101) y (110) para las formas Anatasa y Rutilo respectivamente, que al ser los mas estables son los mas probablemente expuestos en estas muestras.

Aunque estos planos en condiciones estequiométricas sólo presentan en ambos polimorfos iones Ti⁴⁺_{5c} expuestos, los estudios de la adsorción de H₂O sobre muestras policristalinas de ambas variedades¹⁸² han mostrado un comportamiento ligeramente diferente respecto a la disociación y formación de grupos hidroxílicos (*i.e.* OH_a/OH_b) en ambas superficies^{183,184}, un hecho relevante en relación con las propiedades foto-

176. M.A. Barteau en D.P. Woodruff eds “The Chemical Physics of Solids Surfaces”. Vol 9. Oxide Surfaces. Elsevier, Ámsterdam, 2001.

177. G. Munuera, “A study of the mechanism of formic acid dehydration on TiO₂”; J. Catal. 18, 19 (1970).

178. S.A. Chambers, S. Thevuthasan, Y.J. Kim, G.S. Herman, Z. Wang, E. Tober, R. Ynzunza, J. Morais, C.H. F. Peden, K. Ferris, C.S. Fadley, Surf. Rev. Lett. 267, 51 (1997).

180. I. Carrizosa, G. Munuera, “Study of the Interaction of Aliphatic Alcohols with TiO₂” Part I; J. Catal. 49, 174 (1977); *ibid.* Part II; J. Catal. 49, 189 (1977).

181. E. Farfan-Arribas, R.J. Madix, J. Phys. Chem. B 106, 10680-10692 (2002).

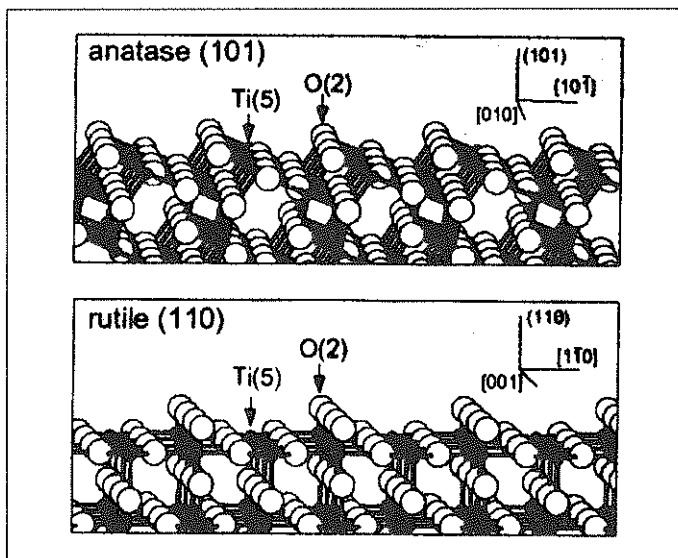
182. G. Munuera, “Étude de la Surface du Rutile”; Rev. Chim. Mineral, 7, 1021 (1979).

183. G. Munuera, F.S. Stone, “The Adsorption of Water and Organic Vapours on hydroxylated Rutile”; Discussion of the Faraday Society 52, 205 (1971).

184. G. Munuera, F. Moreno, J.A. Prieto “Temperature Programmed Desorption of Water Adsorbed on Anatase Surfaces”; Zeit Phys. Chem. N.F. 78, 113 (1972).

catalíticas del TiO_2 que además, en muchas de sus aplicaciones, se usa en forma de suspensiones del óxido en medio acuoso. Los datos de TPD e IR indican que mientras que la adsorción del agua ocurre en forma no disociativa en muestras policristalinas de Anatasa y Rutilo, en este último una forma molecular débilmente preadsorbida puede producir una cierta disociación por activación térmica¹⁸⁵. Los numerosos resultados obtenidos recientemente empleando superficies estequiométricas $\text{TiO}_2(110)$ de Rutilo^{186,170} confirman que las moléculas H_2O no se disocian al adsorberse coordinativamente sobre los iones Ti^{4+}_{5c} en este plano excepto en sitios defectuosos, que podrían identificarse con los centros en los que se observa la disociación activada en las muestras policristalinas aunque no puede excluirse que esta se produzca sobre superficies $\text{TiO}_2(001)$, minoritariamente expuestas en las muestras policristalinas, donde los estudios realizados indican que la adsorción ocurre simultáneamente de ambas formas, disociada y sin disociar. La interacción de diversos adsorbatos con el plano $\text{TiO}_2(101)$ de la Anatasa no ha sido tan profusamente estudiada, debido a la dificultad para producir estas superficies por el carácter metaestable del polimorfo, aunque en un trabajo reciente G.S. Herman¹⁸⁷, usando TPD y XPS, concluye que las moléculas de agua se adsorben en ella sólo en estado molecular sobre los centros Ti^{4+}_{5c} sin que exista evidencia de disociación.

IONES Ti^{4+}_{5c} EN SUPERFICIES (101) DE ANATASA Y (110) DE RUTILO



185. P. Malet, G. Munuera, "Temperature-programmed Desorption Study of Activated Chemisorption Involving a Precursor State: Desorption of Water from TiO_2 "; JCS Faraday Trans. I, 85(12), 4157-4166 (1989).

186. M.A. Henderson, Surf. Sci. Rep. 46, 1 (2002).

187. G.S. Herman, Z. Dohnálek, N. Ruzicki, U. Diebold, "Experimental Investigation of the Interaction of Water and Methanol with Anatase - $\text{TiO}_2(101)$ "; J. Phys. Chem. B, 107, 2788-2795 (2003).

La fotoactividad del TiO_2 es desde el punto de vista tecnológico¹⁸⁸ una de sus propiedades más atractivas en la actualidad de la que existen numerosas revisiones sobre varios aspectos concretos^{171,172}. Las reacciones posibles incluyen oxidaciones, rupturas oxidativas, reducciones, isomerizaciones, sustituciones, condensaciones y polimerizaciones¹⁷⁰. De especial interés es actualmente el uso del TiO_2 , generalmente en su forma anatasa, en procesos de descontaminación, en la atmósfera y en las aguas residuales, en los que se requiere una completa mineralización de los compuestos orgánicos (*i.e.* su transformación en H_2O y CO_2). En todos ellos una etapa crucial es la rápida interacción del par *hueco-electrón*, generado al irradiar con fotones de energías próximas al “*band gap*” del óxido (~ 3.2 eV), con los grupos hidroxilo¹⁸⁹ de su superficie que capturan el hueco y conducen a la liberación de electrones y a la formación de radicales $\text{OH}^\bullet$ que inician los diversos procesos de reacción. Por citar algún ejemplo del uso de muestras monocristalinas en estos estudios de fotocatalisis la reacción de fotooxidación del 2-propanol a acetona y agua, una de las primeras estudiadas con muestras policristalinas¹⁹⁰, ha sido examinada recientemente por Brinkley y Engel¹⁹¹ sobre la superficie $\text{TiO}_2(110)$ del Rutilo concluyendo que sólo la forma adsorbida mas estable participa en la deshidrogenación fotocatalítica, sin que se produzca reacción en ausencia de O_2 . A partir de experiencias de TPD usando haces moleculares se concluye que solo 0.08% de los sitios superficiales (*i.e.* Ti^{4+}_{5c}) son activos y que su número aumentan hasta el 0.15% en presencia de vacantes de oxígeno sugiriendo que estos defectos que pueden fotoadsorber O_2 , atrapando fotoelectrones¹⁹², son muy activos en la reacción fotocatalítica.

Junto a las técnicas de superficie que requieren condiciones de UHV, un amplio conjunto de técnicas espectroscópicas que utilizan fotones (*i.e.* IR/DRIFS, UV/Vis, MAS-NMR, EPR, EXAFS/XANES, etc.) y, por tanto, permiten examinar las superficies en contacto con una fase gaseosa, y otras basadas en la desorción y/o reacción de especies previamente adsorbidas en condiciones térmicas programadas en un flujo de un gas inerte (*i.e.* TPD, TPR, TPO, TPS, etc.), han venido usándose en Catálisis¹⁹³ desde la década de los 60; estas técnicas permiten el estudio “*in situ*” de la superficie de catalizadores convencionales, generalmente en forma de polvos policristalinos o amorfos con altas superficies específicas. Entre ellas, la espectroscopia infrarroja, que el trabajo pionero de Eischens y Pliskin¹⁹⁴ incorporó al estudio de las superficies, se ha

188. “Photocatalysis” informe EUR 18131 EN del Institute for Prospective of Technological Studies, UE, 1998.

189. G. Munuera, V. Rives-Arnau, A. Saucedo, “Photo-adsorption and Photo-desorption of Oxygen on Highly Hydroxylated TiO_2 Surfaces. I. The Role of Hydroxyl Groups in Photo-adsorption”; JCS Faraday I, 75, 736 (1979).

190. G. Munuera, R.I. Bickley, F.S. Stone, “Photoadsorption and Photocatalysis at Rutile Surfaces. II. Photocatalytic Oxidation of Isopropanol”; J. Catalysis 31, 389 (1973).

191. D. Brinkley, T. Engel, Surf. Sci. 415, L1001 (1998); *ibid.* J. Phys. Chem. B 102, 7596 (1998); *ibid.* J. Phys. Chem. B 104, 9836 (2000).

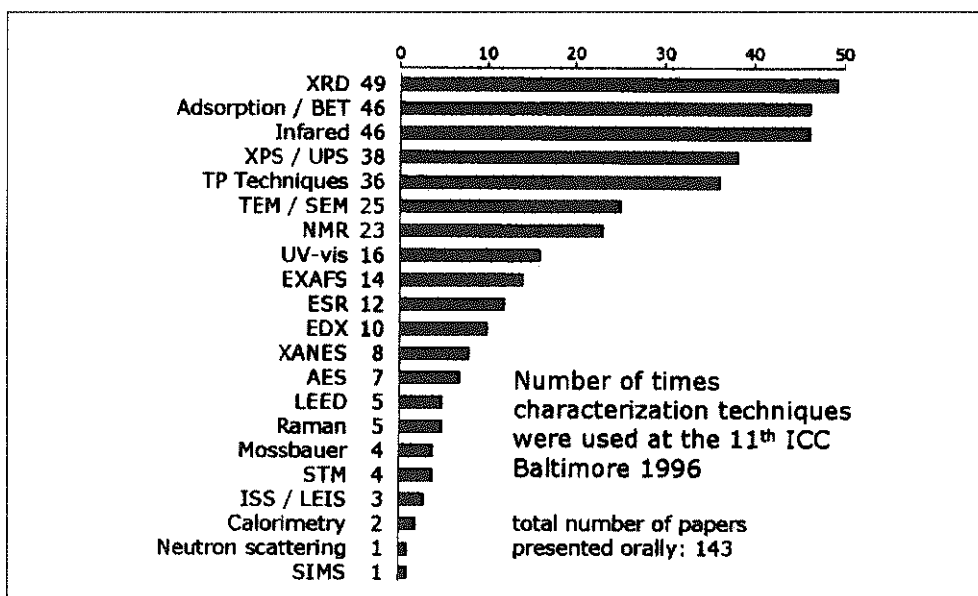
192. G. Munuera, A.R. Gonzalez-Elipse, J. Soria, “EPR Study of Oxygen Adsorption on X-ray irradiated Anatase”; Chem Phys Letters 57, 265 (1978).

193. J.W. Niemantsverdriet, “Spectroscopy in Catalysis”, Wiley-VCH, 2000.

194. R.P. Eishens, W.A. Pliskin, Adv. Catal. 10, 1 (1958).

convertido en la técnica espectroscópicas de caracterización más usada al permitir la identificación de especies adsorbidas en óxidos y metales en condiciones catalíticas o *cuasi*-catalíticas, tanto si están en forma de polvos, nanocristalinos o amorfos, o incluso en superficies de monocristales¹⁹⁵ mediante técnicas de reflectancia difusa (DRIFTS) que han sustituido los métodos convencionales de transmisión, inicialmente usados en el caso de los muestras pulverulentas. Su utilización durante estas tres últimas décadas en combinación con las técnicas de superficie antes citadas^{196,197} y con la difracción de rayos X (XRD) y la microscopia de alta resolución (HRTEM) permiten actualmente el diseño de nuevos catalizadores heterogéneos cuyo ejemplo mas paradigmático es el desarrollo de los “Catalizadores de Tres Vías” (TWC) cuya compleja composición actual, $\text{Pt-Rh/Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{2-x}\gamma\text{-Al}_{2-y}\text{La}_y\text{O}_3$, ha llevado a la eliminación de > 95% de la contaminación atmosférica producida por los vehículos a comienzos de los años 70.

USO DE TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

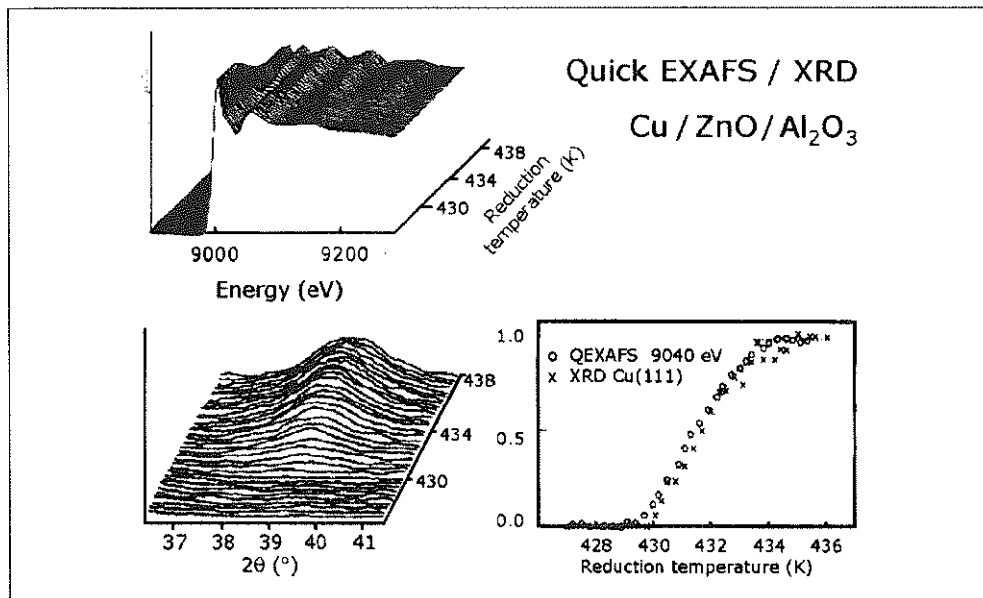


195. N. Sheppard, T.T. Nguyen en “Advances in Infrared and Raman Spectroscopy” Vol. 5 R.J.H. Iark, R. Hester Eds. Heyden, London 1978.

196. J.P. Holgado, G. Munuera, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, “XPS study of oxidation processes of CeOx defective layers”; Appl. Surf. Sci. 158, 164-171 (2000).

197. A. Martinez-Arias, M. Fernandez-García, A.B. Hungria, J.C. Conesa, G. Munuera, “Spectroscopic characterization of heterogeneity and redox effects in Zirconium-Cerium (1:1) mixed oxides prepared by microemulsion methods”; J. Phys. Chem. 107, 2667-2677 (2003).

**COMBINACIÓN DE EXAFS RÁPIDO (QEXAFS) Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD):
REDUCCIÓN DE CATALIZADORES DE COBRE DURANTE LA SÍNTESIS DE METANOL**



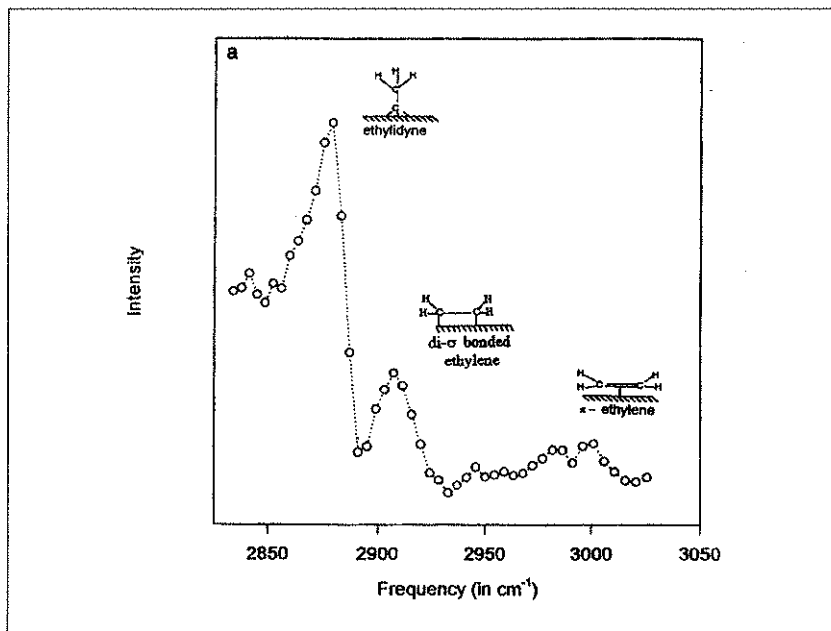
Recientemente una nueva espectroscopia vibracional denominada de Generación de Frecuencias Suma (SFG)^{198,199} se ha incorporado al estudio de las intercaras; en ella un haz de longitud de onda constante, producido por un láser de luz visible, se solapa con otro haz de un láser de barrido, que emite en el infrarrojo. Los dos fotones de frecuencias ν_1 y ν_2 al incidir sobre la muestra producen un nuevo fotón de frecuencia suma ($\nu = \nu_1 + \nu_2$); haciendo variar la frecuencia en el infrarrojo (ν_2), es posible excitar los modos vibracionales¹⁹³. Este proceso, sin embargo, está prohibido en medios centrosimétricos (*i.e.* medios que poseen un centro de inversión), lo que supone que sus reglas de selección requieren que el modo vibracional excitado produzca un cambio simultáneo en el momento dipolar y en la polarizabilidad; ello sólo se cumple en superficies e intercaras, con una respuesta espectral procedente de un grosor de ~ 1 nm. lo que permite observar, a nivel molecular, las intercaras enterradas: sólido-gas (a alta presión), sólido-líquido y, un campo nuevo..., las intercaras sólido-sólido y líquido-líquido, sin que se produzcan interferencias de los modos vibracionales de las fases másicas. Su aplicación al estudio de procesos catalíticos ha sido de nuevo pionera, al ser una de las pocas técnicas de superficie que permiten un seguimiento a escala atómica de las especies superficiales durante la reacción catalítica a alta presión (~ 1 bar) y a altas temperaturas. Usando superficies de monocristales la velocidad de reacción, *e.g.* C₂H₄/

198. Y.R. Shen, Nature, 337, 519 (1989); *ibid*, Surf. Sci. 299/300, 551 (1994).

199. J.C. Conboy, M.C. Messmer, G.L. Richmond, J. Phys. Chem. 100, 7617 (1996).

H_2 y CO/O_2 sobre $\text{Pt}(111)^{200,201}$, puede seguirse de forma convencional, usando cromatografía de gases, y establecer correlaciones con las especies presentes en la superficie. Dado que la espectroscopia SFG puede usarse en un amplio margen de presiones, desde 10^{-10} (UHV) a 10^3 torr (1 bar), además permite examinar el efecto del “*pressure gap*” característico de las técnicas de superficie que utilizan electrones o iones. Quizás el resultado más interesante de estos primeros estudios en Catálisis Heterogénea sea el haber identificado que los intermedios clave de las reacciones catalíticas estudiadas a alta presión no están presentes en la superficie del $\text{Pt}(111)$ en condiciones de muy baja presión (UHV).....lo que no es incompatible con los resultados anteriormente citados Stoltze y Nørskov¹⁵⁹ para la síntesis del amoníaco, pero indican la participación en algunos procesos catalíticos de especies débilmente adsorbidas, en equilibrio con la fase gaseosa, tal como se postulaba en el modelo clásico de Langmuir-Hinshelwood²⁰², aplicado por Hougen y Watson²⁰³ para el desarrollo de procesos a escala industrial desde 1947.

ESPECTRO VIBRACIONAL SFG: REACCIÓN $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ SOBRE $\text{Pt}(111)$ a 295K
($\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{He} \approx 100:35:15$ torr)



200. G.A. Somorjai, *CaTech*. 3, 84 (1999).

201. G.A. Somorjai, K.R. McCrea, *Adv. Catal.* 45, 385-438 (2000).

202. C. Hinshelwood, “Kinetics of Chemical Change”; Oxford Univ. Press, Oxford, 1940.

203. O.A. Hougen, K.M. Watson, “Chemical Process Principles. Vol 3. Kinetics and Catalysis”, Wiley, New York, 1947.

Aunque posiblemente su elevada complejidad y coste, impida una rápida popularización de la nueva espectroscopia vibracional SFG, su aplicación a la química de polímeros²⁰⁴ es ya relevante en la comprensión de sus estructuras moleculares superficiales, en contacto con el aire o con agua, en el comportamiento de mezclas de polímeros, transiciones de fase, modificaciones generadas por plasmas, irradiación UV, sputtering, etc. y las aplicaciones en el estudio de interfases liquido-liquido son ya numerosas^{205,206} aunque sus potenciales campos de aplicación incluyen el estudio de superficies de electrodos “*in situ*”, sometidos a diversos potenciales externos, intercarras en materiales para microelectrónica y biomateriales, nanoclusters producidos por medios químicos o litografía de haces de electrones... y, sin duda, un largo etcétera.

Un cambio cualitativo importante en la capacidad para estudiar las superficies e intercarras²⁰⁷ tuvo lugar a comienzos de la década de los 80 cuando G. Binning²⁰⁸, laureado junto con H. Rohrer con el Premio Nobel de Física en 1986, introducen las nuevas microscopías de barrido de efecto túnel y de fuerzas (STM y AFM). Desarrolladas hoy a su máxima capacidad con una resolución vertical del orden de 0.01 nm y horizontal de 0.1-0.2 nm gracias a la disponibilidad de electrónicas extraordinariamente estables, han abierto la posibilidad de “*ver*” directamente los átomos –lo que ha tenido siempre un romántico atractivo para científicos y no científicos– proporcionando imágenes en espacio real de la estructura a nivel atómico de la superficie de los sólidos, sea o no conductor y, lo que resulta aún mas importante, sin las limitaciones del requerimiento de ultra-alto vacío de las técnicas de superficie antes citadas; Ello ha hecho posible el estudio de las intercarras sólido-gas y sólido-liquido. Sin embargo, la interpretación de sus resultados, especialmente los de STM²⁰⁹, donde se mide las características de la densidad de estados electrónicos en la superficie de un metal o semiconductor mediante la densidad de corriente de los electrones que emigran desde su nivel de Fermi a una punta de wolframio a una diferencia de potencial dada, requiere una considerable experiencia al ser las imágenes una mezcla de resultados espectroscópicos y de microscopía.

Aunque la técnica AFM también puede obtener imágenes a nivel atómico, en el llamado modo de no-contacto (NC-AFM) o en el llamado “*tapping mode*”²¹⁰, un híbrido

204. Z. Chen, Y.R. Shen, G.A. Somorjai, “Studies of polymers by sum frequency generation vibrational spectroscopy”; *Ann. Rev. Phys. Chem.* 55, 437-465 (2002).

205. K.B. Eisenthal, “Liquid Interfaces Probed by Second-Harmonic and Sum-Frequency Spectroscopy”; *Chem. Rev.* 96(4), 1343-1360 (1996).

206. G.L. Richmond, “Molecular Bonding and Interactions at Aqueous Surfaces as Probed by Vibrational Sum Frequency Spectroscopy”; *Chem. Rev.* 102(8), 2693-2724 (2002).

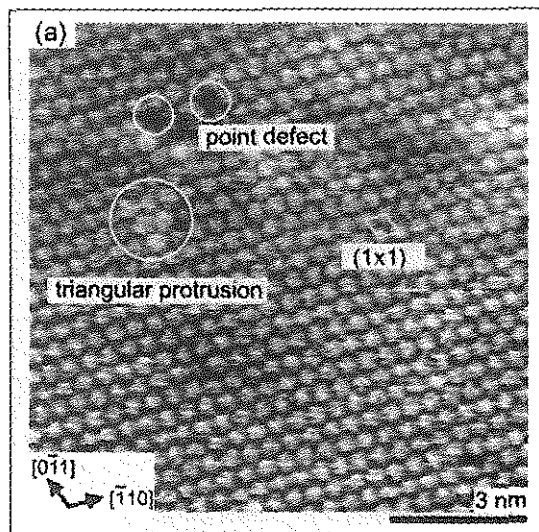
207. J.A. Golovchenko, “The Tunneling Microscope: A New Look at the Atomic World”, *Science* 232,48, 1986.

208. G. Binning, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta*, 55,726 (1982); G. Binning, C.F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56,930 (1986).

209. P. Sautet, “Images of Adsorbates with the Scanning Tunneling Microscope: Theoretical Approaches to the Contrast Mechanism”; *Chem. Rev.* 97(4), 1097-1116 (1997).

210. R. Wiesendanger, “Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy”, Cambridge Univ. Press, Cambridge 1994.

IMAGEN NC-AFM CON RESOLUCIÓN ATÓMICA DE LA SUPERFICIE $\text{CeO}_2(111)$ CUASI-ESTEQUIOMÉTRICA



entre los modos de contacto/no-contacto actualmente de uso habitual, permite obtener fácilmente la morfología superficial a una escala nanométrica²¹¹ y así examinar *in situ* superficies de electrodos²¹², monocapa orgánicas autoensambladas²¹³ o pequeñas partículas metálicas²¹⁴ o de óxidos depositadas sobre sustratos planos, usados como modelos de catalizadores^{215,216}, si bien el modo de contacto se usa generalmente para examinar la nanomorfología de zeolitas, polímeros o cerámicas lo que ha permitido examinar, combinando AFM con técnicas de difracción (XRD), la dinámica de formación de intercaras cristalinas²¹⁷ o incluso hacer estudios de tribología a nivel atómico²¹⁸. Aunque el modo de contacto es la alternativa preferible si se requiere resolución atómica al ser las fuerzas entre la punta y el material en estas condiciones ~ 2-4 órdenes de magnitud mayores (del orden de nano-Newtons), Iwasawa²¹⁹ ha obtenido usando NC-

211. R.M. Nyffenegger, R.M. Penner, "Nonometer-Scale Surface Modifications Using the Scanning Probe Microscope: Progress since 1991"; Chem. Rev. 97(4), 1195-1230 (1997).

212. A.A. Gewirth, B.N. Niece, "Electrochemical Applications of *in situ* Scanning Probe Microscopy"; Chem. Rev. 97(4) 1129-1162 (1997).

213. G.E. Poirier, "Characterization of Organosulfur Molecular Monolayers on Au(111) using Scanning Tunneling Microscopy"; Chem. Rev. 97(4), 1117-1128 (1997).

214. D.A. Chen, M.C. Bartelt, K.F. McCarty, Surf. Sci. 450, 78 (2000).

215. H.J. Freund, Angew. Chem. Int. Ed. 36, 452 (1997).

216. M. Bäumer, H. J. Freund, Progr. Surf. Sci. 61, 127 (1999).

217. M.D. Ward, "Bulk Crystals to Surfaces: Combining X-ray Diffraction and Atomic Force Microscopy to Probe the Structure and Formation of Crystal Interfaces"; Chem. Rev. 101(6), 1697-1726 (2001).

218. R.W. Carpick, M. Salmeron, "Scratching the Surface: Fundamental Investigations in Tribology with Atomic Force Microscopy"; Chem. Rev. 97(4), 1163-1194 (1997).

219. K. Fukui, H. Onishi, Y. Iwasawa. Phys. Rev. Lett. 79, 4202 (1997).

AFM imágenes atómicamente resueltas de la superficie del $\text{TiO}_2(110)$ que muestran la topografía de este plano, con filas de átomos de oxígeno actuando de puente entre dos átomos de Ti, y detectado las posiciones individuales de los iones HCOO^- en esta superficie²²⁰ y muy recientemente²²¹, usando STM, ha examinado la superficie $\text{TiO}_2(001)$, mucho mas compleja que la anterior con los iones Ti expuestos en coordinación cinco y cuatro (Ti^{4+}_{5c} y Ti^{4+}_{4c}) observando que mientras que el ácido fórmico se adsorbe sobre ambos, el metanol lo hace preferentemente sobre los centros Ti^{4+}_{4c} permaneciendo la estructura estable durante la descomposición térmica de ambas moléculas. La técnica de STM, ampliamente usada en el caso de superficies metálicas²²², ha permitido filmar secuencias en las que pueden verse individualmente los átomos reaccionando en estas superficies durante la catálisis²²³. Por fin, se han podido ver los “centros activos”,... incluso en plena actividad!!!. Pero, la observación²²⁴ de reestructuraciones dinámicas de las superficies al adsorberse los reactantes indica que muchos centros catalíticos se crean durante la propia reacción química, un hecho que es bien conocido en catálisis enzimática. La alta movilidad, tanto de los átomos metálicos como de las moléculas adsorbidas durante los procesos catalíticos supone la naturaleza dinámica de tales centros con una vida media finita para su formación y desaparición.

Quedaría incompleto, este breve panorama de las inmensas posibilidades actuales en el estudio de la superficie de los sólidos sin mencionar, aunque sea brevemente, la enorme incidencia que la química computacional está teniendo en su estudio. Dos aproximaciones distintas se han desarrollado para la descripción de las interacciones entre moléculas y superficies. La primera procede de la química y considera el sistema molécula-superficie como una gran molécula, es el llamado “método del cluster”. La otra procede de la propia ciencia de superficies y utiliza simetría traslacional para generar un “*substrato infinito*”. Los métodos empíricos o semiempíricos que en el pasado jugaron un papel importante en la comprensión de los procesos superficiales²²⁵ han sido desplazados o complementados en esta última década por la aplicación cada vez mas frecuente de métodos mecanocuánticos *ab initio* con un uso creciente de la DFT con mucha menor demanda computacional²²⁶. Las aplicaciones van desde estudios de adsorción contrastados con medidas calorimétricas muy precisas, realizadas sobre monocristales²²⁷, al estudio de defectos en óxidos complejos²²⁸ o de procesos de adsorción

220. K. Fukui, H. Onishi, Y. Iwasawa. Chem.Phys. Lett. 280, 296 (1997).

221. R. Tero, K. Fukui, Y. Iwasawa, J. Phys. Chem. B 106, 10680-10692 (2002).

222. S. Chiang, “Scanning Tunneling Microscopy of Metals on Metal Epitaxy”; Chem. Rev. 97(4), 1083-1096 (1997).

223. J. Wintterlin, “Scanning Tunneling Microscopy Studies of Catalytic Reactions”, Adv. Catal. 45, 131-206 (2000).

224. G.A. Somorjai, K.R. McCrea, J. Zhu, Topics in Catálisis, 18(3-4), 157-166 (2002).

225. R.A. van Santen, “Theoretical Heterogeneous Catalysis”; World Scientific, Singapore, 1991.

226. B. Hammer, J.K. Nørskov, “Theoretical Surface Science and Catalysis- Calculations and Concepts”, Adv. Catal. 45, 71-126 (2000).

227. Q. Ge, R. Kose, D.A. King, “Adsorption Energetics and Bonding from Femtomole Calorimetry and from First Principles Theory”; Adv Catal. 45, 207-260 (2000).

228. M.S. Islam, G. Balducci, “Computer Simulations Studies of Ceria-based Oxides” en “Catálisis by Ceria and Related Materials”; A. Trovarelli ed. Imperial College Press, London, 2002.

y catálisis en zeolitas. De nuevo aquí los cálculos teóricos y los datos experimentales están alcanzando un extraordinario nivel de precisión y coincidencia.

NUEVAS ESTRATEGIAS PREPARATIVAS

"First Comes the Synthesis".

J.D.Corbett

"Chemistry takes a unique position among the natural sciences for it deals not only with material from natural sources but creates the major parts of its objects by synthesis. In this respect, as stated many years ago by Marcelin Berthelot, chemistry resembles the arts, the potential of creativity is terrifying".

Vladimir Prelog

¿Cómo pueden combinarse determinados elementos para producir un sólido con propiedades específicas?. Esta cuestión no tiene una respuesta simple y puede a su vez desglosarse en otras. La primera sería, ¿Cuándo unos determinados elementos bajo unas condiciones prefijadas, serán inmiscibles o se disolverán unos en otros o reaccionarán para formar un compuesto? y, si este se forma, ¿en que proporciones atómicas lo hacen?. Una segunda cuestión sería ¿Cuál es la estructura (a diversas escalas) que tiene el compuesto? y, finalmente, dada la fase o fases del sólido preparado, ¿cuales son sus propiedades?. Responder a estas cuestiones fundamentales de una forma sistemática requiere cierta familiaridad con el uso principios establecidos en la termodinámica, la cinética, la propia química y la física y sin duda en la cristalografía.

La actitud moderna frente a la síntesis se basa en el concepto de diseño, que von Hippel²²⁹ introdujo en 1962 con su definición de *"Ingeniería Molecular"* como filosofía de trabajo consistente en la sustitución de la actividad preparativa desordenada por la dirigida (enlace-estructura-propiedades-aplicaciones). Desde entonces la clave de la orientación del trabajo de síntesis ha sido el binomio estructura-propiedades²³⁰ que con el tiempo ha emergido como un paradigma para el diseño y síntesis de nuevas fases sólidas debido a su precepto fundamental de que la mayoría de las estructuras pueden ser consideradas como un conjunto de entidades autoacopladas llevando al convencimiento actual de que *la química, actuando sobre las estructuras, es capaz de modular las propiedades de los materiales*^{231,232,233,234} tal es el caso de la zeolitas^{235,236},

229. A. Von Hippel, "Molecular Engineering", Science, 138,91, 1962.

230. R.E. Newnham, "Structure-Properties Relations", Springer, Berlin, 1975.

231. J.M. McBride, "Symmetry Reduction in Solid Solutions: A New Method for Materials Design", Angew. Chem.Int., 28,377, 1989.

232. R. Schollhorn, "From Electronic Conductors to Superconductors: Control of Materials Properties", Angew. Chem. Int. Ed. Adv. Mat., 27,1392, 1988.

233. R. Roy, "Synthesizing New Materials to Specification", en Reactivity of Solids, North-Holland, Amsterdam 1989 (Solid State Ionics, 32133,3, 1989).

los nuevos materiales mesoporosos o los cuasicristales cuyo desarrollo en esta última década han sido espectaculares.

La posibilidad de caracterización, analítica y estructural, es fundamental en el proceso preparativo, tanto en el seguimiento de la reacción, como de los reactivos y los productos resultantes de ésta. Por ello, la evolución de la síntesis de sólidos ha estado estrechamente ligada a la información obtenida a partir de un amplio abanico de técnicas físicas²³⁹. El binomio síntesis-caracterización es el fundamento de cualquier estudio posterior y la disponibilidad de las técnicas físicas adecuadas es una condición *sine qua non* para el desarrollo de la química preparativa, sea de sólidos o molecular. Composición (homogeneidad e impurezas), estructura (local y cristalina), microestructura, naturaleza y distribución de los defectos, superficie, distribución de energía y densidad electrónica, propiedades... Todo ello constituye el modo de describir los sólidos, caracterizarlos y modelizarlos.

Galileo enunció el principio: “*medir lo que es medible y tratar de hacer medible lo que todavía no lo es*”. El progreso en la segunda mitad del siglo XX en técnicas de caracterización ha sido extraordinario especialmente tras la incorporación de potentes fuentes de radiación (*i.e.* sincrotrones y fuentes de neutrones) lo que ha hecho posible el control de la síntesis. La descripción de la *estructura espacial* de un sólido requiere, si es cristalino, la determinación de sus coordenadas atómicas y de la distribución de la densidad electrónica, alrededor de los átomos mediante los métodos de difracción²⁴⁰ (de rayos X, de electrones o de neutrones). Si el sólido es amorfo su estructura local (orden a corto alcance) puede describirse mediante diversas técnicas espectroscópicas de absorción como la de EXAFS²⁴¹, que proporciona información respecto a las longitudes de enlace y el entorno de coordinación del átomo absorbente y/o XANES que además de aportar datos muy precisos sobre la estereoquímica del entorno del átomo absorbente proporciona información sobre su estado de oxidación y que en el modo de registro rápido (QXANES ó QEXAFS) permiten estudiar los aspectos dinámicos de reacciones complejas per se o en combinación con medidas de XRD resueltas en el tiempo usando detectores apropiados²⁴².

234. M.J. Zaworotko, “Nanoporous Structures by Design”; *Angew. Chem Int. Ed.* 39(17),3052-3054 (2000).

235. S.T. Hyde, S. Ramsden, T. Di Matteo, J.J. Longdell, “Ab-initio construction of some crystalline 3D Euclidean Networks”; *Solid State Scien.* 5(1), 35-45 (2003).

236. M. O’Keeffe, S.T.Hyde, “Vertex symbols for zeolite nets”; *Zeolites*, 19(5/6),370-374 (1997); *ibid*, *Microporous & Mesoporous Materials*, 25(1/3), 231-233 (1998).

237. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck; *Nature*, 359, 710 (1992).

238. A. Tsai, “Back to the Future: An Account Discovery of Stable Quasicrystals”; *Acc. Chem. Res.* 36, 31-38 (2003).

239. E.A.V. Ebsworth, D.V.H. Rankin, S. Cradok, “Structural Methods in Inorganic Chemistry”, Blackwell Sci.Pub., Oxford, 1986.

240. P. Coppens, J. Penner-Hahn eds. “X-ray in Chemistry”; *Chem. Rev.* 101(6), 1567-1868 (2001).

241. D.C. Konigsberger, R. Prins eds., “X-Ray Absortion.Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES”, Wiley, New York, 1988.

242. J.A. Rodríguez, J.C. Hanson, J.Y. Kim, G. Liu, A. Iglesias-Juez, M. Fernández-García; *J. Phys. Chem.* 107, 3535-3543 (2003).

La síntesis de sólidos monocristalinos es difícil. En la mayor parte de las ocasiones los productos de una reacción son amorfos o policristalinos, formando muestras pulverulentas con un grado variable de sinterización. Por esta razón han sido de especial relevancia el desarrollo de procedimientos que permiten la obtención de información estructural a partir de ellas, ya sea de un único microcristal –difracción de electrones y microscopía electrónica de transmisión (TEM)– o deconvolucionando el resultado promedio de las intensidades difractadas por el conjunto de microcristales orientados al azar. En este caso las variantes evolucionadas del método de análisis del perfil de difracción (de rayos X o neutrones) elaborado inicialmente por Rietveld²⁴³ proporcionan actualmente resultados excelentes²⁴⁴ a partir de datos de difracción de rayos X hasta el punto de que se pueden alcanzar soluciones *ab initio* de estructuras absolutamente desconocidas por este procedimiento con un equipo de rayos X convencional. La difracción de electrones, que utiliza corrientemente energías en el rango correspondiente al espaciado interatómico en el cristal, conduce a imágenes de difracción instantáneas de regiones extensas de la esfera de Ewald lo que hace posible el estudio del orden de defectos y las superestructuras²⁴⁵.

Junto a las técnicas de difracción, la microscopía electrónica en sus diferentes variantes se ha convertido en la instrumentación más versátil para el estudio de la *ultraestructura* de los sólidos, para identificar fases nuevas o conocidas y para, simultáneamente, proveer información respecto de su composición²⁴⁶. La microscopía de alta resolución, HRTEM, ha sido durante mucho tiempo la única técnica capaz de proporcionar una imagen directa de la estructura local, en contraposición con las técnicas de difracción habituales cuya información representa un promedio estructural. Su impacto en la química del estado sólido ha sido inmenso en numerosos aspectos^{247,248} aunque quizás su mayor capacidad está en permitir la observación en el tiempo además del espacio, con lo que su aplicación al estudio de mecanismos de reacción es extremadamente atractiva. Sin embargo, dado que las imágenes son una proyección de la estructura en la dirección del haz, su interpretación no resulta inmediata y requiere el uso de modelos (simulación) y una buena dosis de intuición.

La mayoría de los químicos que hacen síntesis molecular tienen cierta habilidad para diseñar, especialmente los orgánicos, ya que las unidades moleculares con las que trabajan permanecen relativamente intactas en el transcurso de la reacción, por lo que su principal objetivo es unir una molécula con otra o realizar cambios específi-

243. H.M.J. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2,65, 1969.

244. M.S. Lehmann, "Structure Analysis from Powder Patterns", ILL Report 88LE170, y referencias citadas.

245. S. Amerlinckx, R. Genevers, J van Landurt eds., "Diffraction and Imaging Techniques in Material Science", North Holland Pub., Amsterdam, 1978.

246. H. Bethge, J. Heydenreich eds., "Electron Microscopy in Solid State Physics", Material Science Monographs, 40, Elsevier, Amsterdam, 1987.

247. L. Eyring en, "High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques", P. Bussek, J. Cowley, L. Eyring eds., Oxford Univ. Press, Oxford, 1988.

248. J.M. Thomas, O. Terasaki, P.L. Gai, W. Zhou, J. Gonzalez-Calvet, "Structural Elucidation of Microporous and Mesoporous Catalysts and Molecular Sieves by High-Resolution Electron Microscopy"; *Acc. Chem. Res.* 34, 583-594 (2001).

cos en grupos funcionales. Los químicos de estado sólido son mucho menos capaces de diseñar, excepto en casos muy simples. Al contrario que el objetivo de la síntesis molecular, que puede ser alcanzado por pasos a través de intermedios estables, las estructuras *cuasi*-infinitas de los sólidos casi siempre hay que construirlas en un único “paso”. Sin embargo, esta comparación, que habitualmente se hace, entre unos y otros no es apropiada. Una comparación mas correcta sería entre la habilidad del químico molecular en predecir como van a orientarse y cristalizar sus moléculas al formar un sólido, lo que constituye la base del desarrollo de la *química supramolecular*²⁴⁹, frente a la habilidad del químico de estado sólido para construir estructuras extensas. En este caso no hay ninguna diferencia.

El desafío de predecir en química del estado sólido tiene dos aspectos distintos. El primero es cómo sintetizar una cierta fase evitando la formación de otras fases; el segundo, es como predecir nuevas composiciones y estructuras que sean potencialmente de interés. El primer problema que surge son las altas temperaturas que se requieren (> 700° C) en las síntesis convencionales de estado sólido (métodos cerámicos o directos). Debido a que los reactivos de partida son a su vez sólidos, estas son necesarias para producir suficiente movilidad (difusión) para que la reacción tenga lugar. El uso de altas temperaturas y tiempos prolongados aumenta la velocidad de reacción y el rendimiento de las reacciones entre sólidos pero generalmente conlleva la pérdida de la posibilidad de un control cinético riguroso de la reacción. A pesar de ello, es obvia la importancia de la dinámica, ya que una de las dificultades específicas de la reactividad de los sólidos radica en su lentitud. Sin embargo, la aún incompleta comprensión de los fenómenos de difusión y nucleación^{250,251}, conduce a que los químicos del estado sólido se refieran casi exclusivamente a conceptos termodinámicos²⁵² para controlar y modificar la reactividad, más que a un análisis cinético o mecanístico²⁵³. En este sentido, el papel de los defectos, dislocaciones e impurezas en la reactividad de los sólidos es esencial así como su control o generación (“historia química” de los reactivos, etc.)²⁵⁴.

Conviene recordar aquí las tres “leyes” de la química de altas temperaturas, enunciadas en los años 70 por Searcy y Margrave²⁵⁵: i) “*a temperaturas elevadas cualquier cosa reacciona con cualquier otra*”. ii) “*cuanto mayor es la temperatura mejor se cumple la primera ley*”. iii) “*los productos pueden ser cualquier cosa*”. En un estudio crítico digno de mención, H. Schafer²⁵⁶, escribía en 1971 respecto de la problemática

249. J.M. Lehn, “Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives”; VCH, Weinheim, 1995.

250. A. Chetham and P. Day eds., “Solid State Chemistry Techniques”, Clarendon Press, Oxford, 1987.

251. R.J. Borg, G.J. Dienes, “An Introduction to Solid State Diffusion”, Academic Press, San Diego, 1988.

252. C.N.R. Rao, K.J. Rao, “Phase Transitions in Solids”, McGraw-Hill Inc. New York, 1978.

253. V.V. Boldyrev, M. Bulens, B. Delmon, “The Control of the Reactivity of Solids”, Elsevier, Amsterdam, 1979.

254. A.R. West, “Solid State Chemistry and its Applications”, Wiley, Chichester, 1984.

255. K.L. Spear, “High Temperature Reactivity”, en N.B. Hannay ed., “Treatise on Solid State Chemistry”, vol. 4, Plenum Press, New York, 1976.

256. H. Schäfer, “Preparative Solid State Chemistry: the Present Position”, Angew. Chem. Int. Ed., 10,43, 1971.

del trabajo preparativo en química del sólido de la época, refiriéndose esencialmente a los métodos directos, en comparación con la síntesis de compuestos moleculares: “*no cabe duda que el uso de métodos de preparación primitivos conducen a perder muchos aspectos importantes de la química*” y destacaba algunas de las dificultades y errores a que tales métodos conducen, que enumeraba como sigue: a) no es posible controlar o explotar una reacción sin conocer su mecanismo; b) las reacciones entre sólidos difícilmente producen compuestos puros. Existen efectos incidentales (evaporación, reacción con el contenedor, etc.) que las perturban al alterar las proporciones deseadas de los reactivos de modo imprevisto; c) no es fácil obtener monocristales aptos para estudios cristalográficos; d) la utilización de métodos fisicomatemáticos para corregir errores provenientes de preparaciones incorrectas no tienen sentido; e) la química de los compuestos que sólo son estables a bajas temperaturas y la de los metaestables es inaccesible. En la síntesis a altas temperaturas de sólidos actual todavía subsiste al menos uno de los problemas señalados por Schafer: la deficiente comprensión de los mecanismos de reacción que hace difícil predecir, controlar o explotar una reacción con cierto grado de sofisticación.

En principio, se suelen distinguir²⁵⁷ cuatro categorías de preparación de sólidos:

- i) Preparación de miembros desconocidos de una clase de sólidos relacionados estructuralmente, para extender o extrapolar una relación concreta entre la estructura y las propiedades.
- ii) Preparación de compuestos con el fin de investigar una propiedad concreta.
- iii) Preparación de sólidos, conocidos con especificaciones concretas.
- iv) Síntesis de nuevas clases de compuestos.

Las tres primeras tienen en común el poseer una referencia muy concreta de la dirección del trabajo, que se realiza dentro de un marco relativamente conocido.

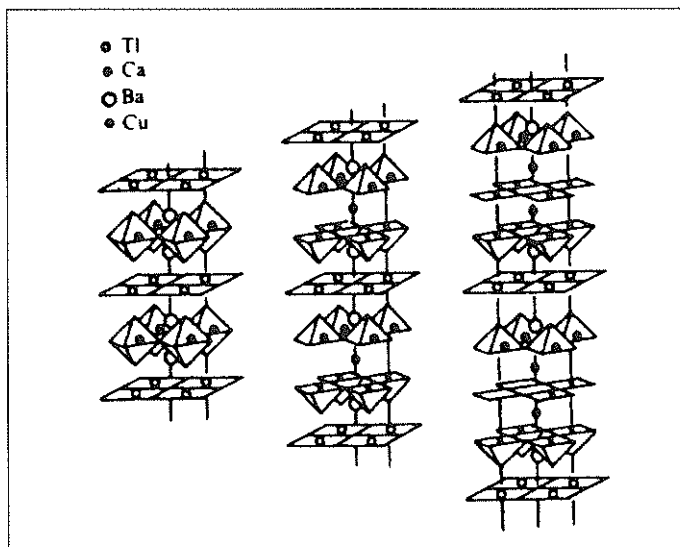
Así, el uso del concepto de “*homologías de fase*” para diseñar nuevos compuestos identificando “*series homologas*”, que tal como las definió Magnèli²⁵⁸, pueden expresarse por una formula matemática común que es capaz de reproducir cada uno de sus miembros, en las que el tipo de bloques y los principios que definen cómo se combinan se preservan y únicamente el tamaño de los bloques se incrementa, permiten su sistematización bajo un común denominador que acota la mayor parte de compuestos existentes y potenciales lo que ha sido ampliamente usado para el diseño de nuevos superconductores de alta temperatura y otros óxidos y compuestos (*e.g.* series de Aurivillius, Kobellita, Pavonita, etc.) y a veces en sistemas extraordinariamente complejos²⁵⁹ cómo, por ejemplo, compuestos cuaternarios del tipo $A/M'/M''/Q$ ($A = K, Rb, Cs, Sr$,

257. C.N.R. Rao and J. Gopalakrishnan, “New Directions in Solid State Chemistry”, Cambridge University Press, Cambridge, 1986.

258. A. Magnèli, “Structure of the ReO_3 type with recurrent dislocations of atoms; “homologous series” of molybdenum and tungsten oxides”; *Acta Crystallogr.* 6, 495 (1953).

259. A. Mrotzek, M.G. Kanatzidis, “Design in Solid-State Chemistry Based on Phase Homologies”; *Acc Chem Res.* 36, 111-119 (2003).

SERIE HOMÓLOGA $\text{TiCa}_{n-1}\text{Ba}_2\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ DE SUPERCONDUCTORES DE TALIO



Ba,; $M' = \text{Pb}, \text{Sn}$; $M'' = \text{Sb}, \text{Bi}$; Q = Se, S) en los que es posible definir “megaseries”, $A_m[M'_{1+l}Se_{2+l}2m][M''_{2l+n}Se_{2+3l+n}]$, en la que los compuestos están formados por bloques que representan distintos fragmentos de estructuras tipo NaCl y los tres números enteros independientes, l, m y n, determinan la anchura, altura y forma de los bloques unitarios y por tanto la evolución estructural de la serie homologa en tres dimensiones diferentes lo que ha permitido diseñar, de forma modular, numerosos nuevos compuestos de la serie.

La última categoría –la síntesis de nuevos tipos de compuestos– es sin duda la más creativa pero también la más abstracta, aunque quizás sea la más atractiva y la que valora mejor la competencia en el trabajo de síntesis, y posibilita que de sus resultados se abran campos nuevos; pero también implica un esfuerzo mayor, ya que, a las dificultades normales se añade un requisito sutil, y es que se precisa una amplia información sobre lo establecido para dirigirse con garantía hacia lo nuevo.

En la última década se han desarrollado una serie de modelos fenomenológicos, basados en observaciones experimentales, que poseen una capacidad predictiva impresionante para reproducir los datos conocidos y predecir con precisión datos desconocidos²⁶⁰. Tales modelos, aunque no están formulados a partir de principios fundamentales, son parte importante del proceso científico porque por lo general preceden al conocimiento avanzado de los fenómenos. La disponibilidad de miles de datos es-

260. K.R. Rabe, “Theory and Practice in the Prediction of New Materials”; MRS Bulletin, February pp 31-37, 1993.

tructurales en las bases cristalográficas (*i.e.* ICSD y CRYSTMET) ha sido fundamental para su desarrollo. Un ejemplo lo constituyen los “*diagramas cuánticos*” elaborados por Villars²⁶¹, cuyo objetivo es tratar de sistematizar la relación entre composición y estructura de los compuestos incluidos en las bases de datos, representándolos gráficamente para identificar secuencias y correlaciones entre ellos. Ello es posible usando sólo tres variables, que representan propiedades atómicas cuidadosamente elegidas para conseguir la mejor separación de las diversas estructuras en campos distintos de la representación tridimensional resultante. Los tres parámetros seleccionados con dicho criterio en los llamados “*Diagramas Estructurales Cuánticos*” (QSD) para compuestos binarios AB son la suma de los electrones de valencia, $\Sigma N_v = N_{vA} + N_{vB}$, el valor absoluto de la diferencia de las sumas de los radios definidos por los pseudopotenciales de Zunger²⁶², $|\Delta R| = |R_A - R_B|$, y la magnitud de la diferencia de electronegatividades, $|\Delta \chi| = |\chi_A - \chi_B|$ usando la escala definida por Martynov-Batsanov²⁶³, (obtenida a partir de potenciales de ionización); estos parámetros, equivalentes a los propuestos por Hume-Rothery, definen respectivamente los electrones de la capa de valencia que participan en el enlace, el tamaño del “*core*” de los átomos y las diferencias de densidad electrónicas entre ellos (polaridad del enlace) lo que en definitiva indica que la estructura del cristal está relacionada con la distribución de sus electrones; así es posible desglosar las estructuras de estos compuestos binarios, AB, un total de 998 fases con 20 estructuras distintas, con una extraordinaria precisión (error <2.2%), observándose superposición de dominios definidos por las tres variables indicativas de la existencia de polimorfismo y zonas en las que no aparecen compuestos; Villars ha extendido el análisis a compuestos AB₂, AB₃ y A₃B₅ con idéntica precisión y, mediante el concepto de “*tipo estructural generalizado*”, que etiqueta las estructuras por el número y tipos de entornos de coordinación local, y una redefinición apropiada de los tres parámetros citados, extenderlo a más de 7.000 compuestos ternarios y cuaternarios que aparecen así incorporados a los diagramas QSD. Un conjunto distinto de tres coordenadas, que incluye las temperaturas de fusión de los componentes en lugar de las diferencias de electronegatividad, ha sido usado para definir “*Diagramas Cuánticos de Formación*” (QFD) que sistematizan la relación entre la composición y la formación de aleaciones identificando secuencias entre más de 22.000 compuestos intermetálicos.

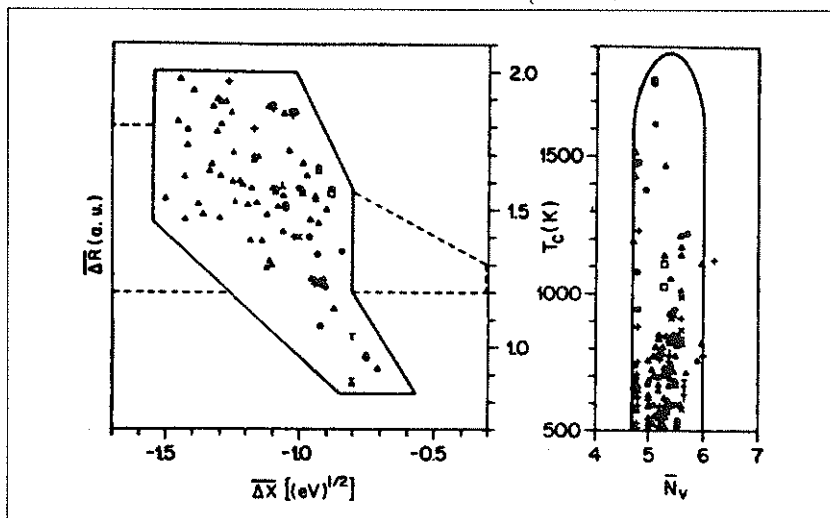
Estos Diagramas Cuánticos proporcionan un resumen sumamente preciso de la información contenida en las bases de datos cristalográficos de una forma accesible y muy útil para hacer predicciones. Dado que las propiedades de interés (*e.g.* superconductividad, ferroelectricidad, ferromagnetismo, etc.), que presentan algunos compuestos están asociadas a sus estructuras, se pueden hacer predicciones sobre nuevos compuestos que las posean, seleccionando elementos en la Tabla Periódica con parámetros apropiados de modo que los compuestos estén en el espacio acotado por los

261. P. Villars, J. Less-Common Met. 92, 215-238 (1983); *ibid* 99, 33-43 (1984); *ibid* 102, 199-211 (1984).

262. A. Zunger en “Structure and Bonding in Crystals”; M. O’Keeffe, A. Navrotsky eds. Acad. Press, New York, 1981.

263. A.J. Matynov, S.S. Batsanov, Russ. J. Inorg. Chem., 25, 1737 (1980).

QSD PARA FERROELÉCTRICOS Y ANTIFERROELÉCTRICOS TERNARIOS Y CUATERNARIOS DE ALTA T_c (>500K)



compuestos estructuralmente análogos que poseen la propiedad deseada. Así ha sido posible explorar sistemáticamente²⁶⁴ pequeños grupos de compuestos como los cuasicristales, ferroeléctricos o superconductores de alta temperatura de los que aún existen pocos conocidos, lo que impide un análisis estadístico independiente. Los resultados han proporcionado estrategias prácticas para la predicción de nuevos compuestos con las referidas propiedades que han servido de orientación para su síntesis.

No obstante, los resultados nuevos no siempre se obtienen a través de este tipo de estrategias. La síntesis frecuentemente posee características de “*exploración*” en el sentido más real de la palabra. El descubrimiento de algunos de los nuevos materiales con potencial interés tecnológico ha ocurrido a través de un mecanismo casual como el caso reciente del superconductor MgB_2 ²⁶⁵, en el contexto de investigaciones rigurosas que perseguían otro objetivo que estaba fundamentada en presupuestos verosímiles pero distintos o en algunos casos equivocados²⁶⁶, una de las características más positivas del trabajo innovador sigue siendo por ello la actitud discriminatoria y perceptiva de los resultados inesperados, propios o ajenos.

El desarrollo de las diferentes técnicas y métodos experimentales y las estrategias para la preparación de sólidos, han cambiado de forma sustancial en estas dos últimas décadas; quizás la característica más significativa de los métodos modernos, que resuel-

264. K.M. Rabe, J.C. Phillips, P. Villars, I.D. Brown, “Global multinary structural chemistry of stable quasicrystals, high- T_c ferroelectrics, and high- T_c superconductors”; *Phys. Rev. B* 45, 7650-7676 (1992).

265. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, A. Akimitsu, *Nature*, 410 (2001).

266. C.J. Hannan, J.F. Cristman, R. Roy en AAAS Simposium on “The Role of Chance in Scientific Discovery”, *Chemtech*, January, 18, February, 80; July, 401, 1988.

ven en parte las críticas anteriormente citadas, ha sido la recuperación de la química a bajas temperaturas. Un indudable "*Santo Grial*" en la síntesis de los sólidos es alcanzar la habilidad de diseñar sólidos cristalinos con estequiometrías, composiciones y estructuras definidas. Una parte importante de la investigación en el pasado reciente ha estado motivada por acelerar el progreso en el diseño y predicción de nuevos materiales. Este gran desafío es de importancia primordial en química, y de hecho, en parte ya se está alcanzando. La utilización de vías de síntesis alternativas, en las que la reacción transcurre a temperaturas moderadas, está permitiendo sortear las dificultades de los métodos directos y además posibilita el acceso a fases completamente nuevas (estables sólo a bajas temperaturas). Esta aproximación denominada con el término "*chimie douce*", acuñado por J.Rouxel y J.Livage a mediados de los setenta^{267,268}, constituye hoy día un método habitual. Con este mismo objetivo han adquirido gran relevancia modificaciones del método cerámico, como las técnicas de sol-gel^{269,270}, la liofilización²⁷¹, la coprecipitación de precursores²⁷² o el "*spray drying*"²⁷³. La necesidad de preparar materiales con textura o distribución de tamaño de partícula controlados (en particular homodispersos²⁷⁴) ha dado lugar a un renacimiento importante de la investigación en la química de los coloides²⁷⁵. De acuerdo con A.L. Robinson²⁷⁶ "*el secreto para mejorar un material cerámico consiste en controlar su estructura a una escala muy baja en la primera etapa de su fabricación y la química parece ser el camino para alcanzar este fin*". Son particularmente significativos en esta área el conjunto de trabajos de Matijevic²⁷⁷ cuyo estudio es fuente inagotable de sugerencias y no permite olvidar la importancia que tiene un buen conocimiento de la química inorgánica en disolución para la síntesis de sólidos. Otros métodos que, como los anteriores, permiten la síntesis a temperaturas moderadas y dan lugar a productos de pequeño tamaño de partícula y gran superficie específica (muy importante, por ejemplo, en la preparación de soportes de catalizadores), se fundamentan en un buen conocimiento de la química estructural y la reactividad de los sólidos²⁷⁸. Así sucede con la química de intercalación²⁷⁹, y la de

267. Ver el número monográfico de Rev.Chimie Miner., 21, 383-588, 1984; también M. Figiarz, "Chimie Douce. A New Route for the Preparation of New Materials", *Chemica Scripta*, 28,3, 1988.

268. J. Solid State Chem., 64, 242-386, 1986, que corresponden al Simposio "Synthesis in Solid State Chemistry": Frontier Structures and Novel Results", ACS Meeting, Chicago, 1985.

269. R. Roy, *Science*, 238,1664, 1987; L.C.Klein ed., "Sol-Gel Technology", Noyes Pub., New Jersey,1988.; J. Fricke ed., "Aerogels". Springer,Berlin, 1986.

270. L.L. Hinch, J.K. West, "The sol-gel process"; *Chem. Rev.* 90(1),33-72 (1990).

271. S.M. Johnson, M.L. Gusman, D.J. Rowcliffe, T.H. Geballe, J.Z. Sun, en *Advanced Ceramic Mat. Pub.* Vol. 2, 3B, 1987.

272. K. Vidyasagar, J.Gopaiakrishnan, C.N.Rao, "Synthesis of Complex Metal Oxides Using Hydroxide, Cyanide and Nitrate Solid Solution Precursors", *J. Solid State Chem.* 58,29, 1985.

273. M.J. Ruthner, "Industrial Production of Multicomponent Ceramic Powders(Metal Oxides) by Means of Spray Roasting Technique", P. Vicentini ed. Elsevier, Amsterdam, 1983; T.T.Kodas, "Generation of Complex Metal Oxides by Aerosol Process", *Angew. Chem. Int. Adv. Mat.*, 28,794, 1989.

274. M. Haruta, B. Deirnon, "Preparation of Homodisperse Solids", *J. Chiff. Phys.(Fr)*, 83, 859, 1986.

275. G. Schmid, "Large clusters and colloids. Metals in the embrionic state"; *Chem. Rev.* 92(8), 1709-1727 (1992).

276. A.L. Robinson, "A Chemical Route to Advanced Ceramics", *Science*, 233,25, 1986.

277. E. Matijevic, "Colloid Science of Ceramic Powders", *Pure & Appl.Chem.*, 60,1479, (1988).

canje iónico^{280,281}, basada en reacciones topoquímicas (topotactismo), o el método de los precursores, que hace uso de la química organometálica y/o de coordinación^{282,283}, o los métodos hidrotermales profusamente usados en la síntesis de zeolitas²⁸⁴, en los que el agua o el vapor de agua sirve como agente transmisor de presión y ello, unido a su actividad química, permite el desarrollo de reacciones que en otras condiciones transcurrirían a temperaturas mucho mayores y los mas recientes basados en el uso de fluidos supercríticos²⁸⁵.

Otra característica destacable de la química preparativa actual es su implicación en el desarrollo de métodos físicos sofisticados. Así, los métodos en fase vapor (evaporación térmica, "*sputtering*", técnicas asistidas por iones, etc.)²⁸⁶, los reactores de altas presiones estáticas²⁸⁷ o dinámicas²⁸⁸ (ondas de choque) y el acceso a altas temperaturas²⁸⁹ (hornos solares, láser de potencia), permiten hoy guiar procesos de síntesis a través de rutas antes inalcanzables y esto es sólo una pequeña muestra de la variedad de posibilidades, limitada tan sólo por la imaginación de los químicos... y por su formación.

Algunos de estos métodos son aplicables al crecimiento de monocristales, imprescindibles tanto para los estudios fundamentales de propiedades físicas (e.g. anisotropía) como por sus múltiples aplicaciones. El tamaño, forma, pureza y perfección, son características importantes y determinantes de las aplicaciones industriales. Aunque la teoría del crecimiento cristalino se conoce relativamente bien²⁹⁰, la preparación de monocristales se basa todavía en métodos empíricos, en los que el disolvente (o fundido), la temperatura y los aditivos juegan un papel determinante del resultado. La cristalización de muchos compuestos es extremadamente difícil y ello se debe a la ausencia de núcleos estables de tamaño superior al crítico. El aprovechamiento de superficies

278. J.A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, "Methods of preparation of Catalytic Materials"; Chem. Rev. 95(3), 477-510 (1995).

279. M.S. Whittingham, A.J. Jacobson eds., "Intercalation Chemistry", Academic Press, New York, 1982.

280. A. Clearfield, "Preparation Characterization and Properties of Synthetic Layered Inorganic Ion.

281. A. Clearfield, "Role of Ion Exchange in Solid State Chemistry", Chem. Rev., 88,125, 1988.

282. C.N. Rao, J. Gopalakrishna, "Synthesis of Complex Metal Oxides by Novel Routes", Acc. Chem. Res., 20,228, 1987.

283. S.S. Sunshine, D.A. Keszler, J.A. Ibers, "Coordination Chemistry and the Solid State", Acc. Chem. Res., 20,395, 1987.

284. S.C. Cundy, P.A. Cox, "The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time"; Chem. Rev. 103(3), 663-702 (2003).

285. A. Baiker, "Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis"; Chem. Rev. 99(2),453-474 (1999).

286. H.K. Pulker, "Coatings on Glass", Thin Films Science and Technology, 6, Elsevier, Amsterdam, 1984.

287. G. Demazeau, "New Problems in Solid State Chemistry Solved by High Pressure Conditions: an exciting perspective for preparing new materials", Chémica Scripta, 28,21, 1988.

288. G.A. Adaduroy, "Experimental Study of Chemical Processes under Dynamical Compression Conditions", Russ. Chem. Rev., 55,282, 1986., S.S. Batsanov, "Inorganic Chemistry of High Dynamic Pressures".

289. H. Muller-Buschbaum, "Production of High Temperatures in the Chemical Laboratory", Angew. Chem. Int. Ed. 20, 23, (1981).

290. A.A. Chernov, "Modern Crystallography III: Crystal Growth", Springer, Berlin, 1984; B.R. Pamplin, "Crystal Growth"; Pergamon, Oxford, 1980; A. W. Vere, "Crystal Growth: Principles and Progress", Plenum Press, New York, 1987.

preexistentes (gérmenes, paredes o polvo) para disminuir la energía de activación del proceso de nucleación es un procedimiento en el que se basa, por ejemplo, el crecimiento epitaxial de capa delgada, pero la elección del sustrato adecuado no es trivial. Muchas de las técnicas más investigadas actualmente intentan reproducir procesos naturales, como la cristalización en geles²⁹¹ o la biomineralización²⁹².

La evolución de la química está cada vez mas supeditada al desarrollo de las ciencias de la vida y de los materiales. Todas las divisiones clásicas de la química están hoy implicadas en estas dos áreas de alta demanda y, poco a poco, puede observarse cómo se produce un cambio hacia una mayor interacción entre las distintas subdisciplinas, requerido por estos dos nuevos objetivos; así, tanto la química del estado sólido como la de polímeros han adoptado, e incluso creado, métodos propios de la química-física, el desarrollo de nuevos catalizadores implica a la química y física de superficies, y a la química organometálica.

La química molecular, que fué el resultado de la confluencia entre la química orgánica y la de los elementos de los grupos principales en el siglo XIX, posiblemente crecerá en el siglo XXI hasta transformarse en la química de la elaboración de compuestos de interés farmacológico y de los precursores para la síntesis de nuevos materiales.

CIENCIA ET ACADEMIA

"Knowledge is one. Its division into subjects is a concession to human weakness".

H. J. Mackinder

En un artículo titulado *"Whatever happened to Chernistry?"*²⁹³ John Maddox, editor de Nature, escribía en 1985:

"la esencia del químico estriba en su conocimiento de la tabla periódica y de la relación de sus miembros con las propiedades. Este conocimiento, posesión privilegiada hasta hace poco menos de medio siglo de los profesores universitarios y sus alumnos, está hoy más ampliamente compartido. Quien hace láseres ha debido aprender el lenguaje; también los que diseñan nuevos semiconductores o aleaciones ternarias magnéticas y superconductoras. Incluso el conocimiento específico de las reacciones químicas, la intuición para discernir entre una reacción de primer y segundo orden, por ejemplo, ha sido casi hurtado por los astrofísicos, ansiosos de conocer lo que sucede a los elementos de la tabla periódica en el espacio interestelar".

291. H.K. Henisch, "Crystal Growth in Gels", Pennsylvania State Univ. Press, 1970.

292. S. Mann, B.R. Heywood, "Crystal Engineering at Interfaces", Chem. Brit., 25,698, 1989.

293. J. Maddox en "Whatever happened to Chemistry?", Nature, 317, 763, 1985.

La Ciencia se ha desarrollado a través de la historia del hombre que la ha dotado de una estructura jerárquica que se basa en los conceptos de principios, leyes, modelos y teorías. De este modo el conocimiento científico aparece como un sistema ordenado en el que los nuevos hechos y las nuevas ideas se incluyen, tras un análisis comparativo, en lo ya aprehendido o generan nuevas subestructuras. Por otra parte posee las características de toda institución: estructura, tradición y disciplina, lenguaje y modos de comunicación.

La transmisión de conocimiento está cuantitativamente condicionada por su extensión y cualitativamente por su complejidad. Estas son primeras razones de que esté organizada en áreas y disciplinas. Tal organización refleja en cierta medida la propia estructura jerárquica de la ciencia, pero mucho más frecuentemente se acomoda al ejercicio práctico de los conocimientos adquiridos. Es la interacción con el entorno social la que define el parcelamiento disciplinar que caracteriza el funcionamiento académico.

La Academia, estructurada a través de las universidades, evoluciona sin embargo con la lentitud propia del carácter conservador de todas las estructuras sociales. Quizás con una inercia aún mayor, originada precisamente por su función. En nuestro tiempo este hecho contrasta claramente con la rapidez vertiginosa con la que se acumula el conocimiento científico, paradójicamente obtenido en gran medida en las propias universidades. La compartimentación funcional obliga a insertar las novedades en las disciplinas definidas en primera instancia, posteriormente a la definición de disciplinas híbridas y, en ocasiones, a la definición de nuevas²⁹⁴.

Este es en definitiva el origen del fenómeno, tan actual, por el que se caracteriza de interdisciplinares a muchas de las disciplinas clásicas, sin caer en la cuenta de la contradicción formal que esto supone. En realidad esta noción de interdisciplinaridad supone la constatación de que la división previa del conocimiento tiene orígenes académicos, por lo tanto sociales, y carece por el contrario de naturaleza científica.

El proceso de generación de nuevos conocimientos, la investigación, se caracteriza actualmente por la necesidad de interacción entre diversos especialistas. Adquiere así un carácter multidisciplinar desde el punto de vista académico. Tal necesidad tiene un origen objetivo que es obviamente la amplitud y complejidad de la ciencia actual. No obstante, el desarrollo de la investigación (multidisciplinar) tropieza con una dificultad importante, lo que podríamos llamar las jergas, que tienen su origen en la división por disciplinas. Esta, tan útil cuando se dirige a la formación profesional, establece al tiempo lenguajes y concepciones de la misma realidad específicas de cada una de ellas. Esta situación conduce a falta de permeabilidad entre diversas ramas incluso de una misma disciplina. Son patéticas las actitudes que defienden a ultranza la pureza e identidad de las disciplinas, sin tener cuenta que con ello se retarda el progreso y se contradice la propia esencia de la Ciencia. Por el contrario, la capacidad integradora de

294. Este fenómeno se refleja en los nombres "mixtos" de las nuevas publicaciones periódicas que han aparecido en estas últimas décadas.

la investigación debería ser utilizada como el medio natural de modificación del rígido cuadro disciplinar académico

Cualquier esfuerzo dirigido a traducir, si no a unificar y compartir, los diversos lenguajes adquiere una especial relevancia como posible cauce de comunicación efectiva entre especialistas que investigan un mismo fenómeno.

Es evidente pues que el profesor universitario, en tanto que investigador, no debería limitar su actividad a aquellos campos que le corresponden de modo "*natural*" por razón de su definición académica, ni mucho menos restringir aquella al de su especialización. Esta actitud liberadora es fuente de creatividad y tiene como subproducto esencial la vitalización de su propia actividad docente e investigadora.

La aparición de zonas de intersección entre disciplinas no debería mirarse con sorpresa ni conducir a una valoración equívoca de cualquiera de ellas por separado. Es en realidad un fenómeno natural, índice de progreso, e indicativo de la conveniencia de reconsiderar la validez científica del esquema previo desde una perspectiva integradora. Estas zonas de intersección constituyen las áreas de crecimiento cualitativamente novedosas en el contexto académico. Poseen un cierto carácter ecléctico y su juventud les permite un crecimiento más rápido y menos constreñido. Con frecuencia se presentan entre disciplinas de un mismo nivel jerárquico, por ejemplo el científico, como es el caso de la bioquímica (química/biología) pero adquieren un sentido más completo en los casos que implican disciplinas de diversa jerarquía, como es el de la ciencia de materiales, que participa de aspectos diversos de la ciencia, la ingeniería y la tecnología²⁹⁵.

LISTA DE ACRÓNIMOS

AES	Auger Electron Spectroscopy
AFM	Atomic Forces Microscopy
AIM	Atoms in Molecules
BT	Band Theory
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package
CFT	Crystal Field Theory
DFT	Density Functional Theory
DRIFS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Spectroscopy
DTA	Deferential thermal Analysis
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FTIR	Fourier Transformed Infrared
GGA	Generalized Gradient Approach
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital

295. R. Roy, en "Frontiers in Materials Education", MRS Symposia Procc. vol. 66, Pittsburgh, 1986.

HRTEM	Heigh Resolution Transmission Electron Microscopy
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LDA	Local Density Approach
LEIS	Low Energy Ion Scattering
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
NC-AFM	Non-Contact Atomic Forces Microscopy
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
MAS-NMR	Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance
QEXAFS	Quick EXAFS
QFD	Quantum Formation Diagrams
QSD	Quantum State Diagrams
QXANES	Quick XANES
SFG	Sum Frequency Generation
STM	Scanning Tunnel Microscopy
TGA	Thermo- Gravimetric Analysis
TPD	Temperature Programmed Desorption
TPO	Temperature Programmed Oxidation
TPR	Temperature Programmed Reduction (or Reaction)
TPS	Temperature Programmed Sulphidation
UHV	Ultra High Vacuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
UV/Vis	Ultraviolet/Visible
XANES	X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction

DISCURSO PRONUNCIADO POR EL EXCMO. SR. D. JOSÉ MARÍA TRUJILLO DE LEYVA

*Académico Numerario,
en contestación al leído por el
Excmo. Sr. D. Guillermo Munuera Contreras
en el Acto de su recepción como Académico Numerario
celebrado el día 2 de febrero de 2005.*

Excmo. Rector Magfco., Excmos. e Ilmos. Académicos, y Autoridades, Señoras y Señores:

SEMBLANZA DEL NUEVO ACADÉMICO

La personalidad y los méritos científicos del Profesor Munuera auguran, con su incorporación, un aumento del potencial de esta Academia en su tarea de promoción de la Ciencia.

De una parte, sus méritos trascienden a la comunidad científica internacional. De otra, la personalidad que ostenta el nuevo Académico acredita la influencia de su formación y conocimientos al desarrollo de su entorno académico. Así lo expresan su influencia sobre la calidad de las enseñanzas de Química Inorgánica y el nivel de su investigación en Catálisis Heterógena, lo cual, no sólo se ha traducido en la formación de alumnos de reconocido prestigio, sino, además, en su contribución a la creación de un Centro Mixto, Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad de Sevilla, el Instituto de Ciencias de Materiales, del cual fue su primer Director. Con anterioridad, había sido miembro del Comité nombrado por la Presidencia del C.S.I.C. para impulsar el desarrollo de la Ciencia de los Materiales en España, una de cuyas decisiones fue crear un Instituto en Sevilla, a la vez que otros en Madrid, Zaragoza y Barcelona.

Todas sus actividades académicas se han derivado siempre de la realización de una tarea propia de investigación de calidad, la cual ha producido artículos de un impacto internacional elevado, según refleja, entre otros parámetros, el número elevado de citas concretas de sus resultados en revistas de un gran relieve.

El carácter perseverante en el estudio del Profesor Munuera se cimentó, posiblemente, desde sus primeros años en Marchena, bajo el cuidado de sus padres, maestros de escuela firmes y rigurosos en sus enseñanzas e ideas. Su padre, represaliado desde

un Colegio Nacional de Madrid a una pequeña escuela unitaria, halló en ella un escenario muy digno para su trabajo, resultando una referencia muy positiva. Con respecto a las mujeres de su entorno familiar, el nuevo académico ha sido igualmente afortunado. Su madre, una maestra inflexible con el cálculo y la gramática, como él mismo reconoce, contribuyó a la modulación del carácter mencionado. Asimismo, Mari Carmen, Carmen y Rocío le han prestado un apoyo fundamental, desde la admiración, la bondad y la comprensión.

La mención por el Profesor Munuera, en su discurso, del efecto túnel, refiriéndose a sus primeros pasos en la comunidad universitaria, me trae el recuerdo de las prolongadas discusiones científicas que mantuve durante la década de los años sesenta con el nuevo académico y un doctorando brillante, el actual Profesor de Investigación del Consejo José Manuel Criado Luque, en aquél sólido edificio, donde la Ciencia, el Derecho y las Letras eran defendidas por un profundo foso. En el Consulado de Portugal, después de haberse recibido, por aquél entonces, un proyectil desde nuestra Facultad de Ciencias, consecuencia de un experimento de Física fallido, se pensaría que la luz encendida de nuestro laboratorio por la noche, en circunstancias de ahorro energético, era otra muestra de nuestra falta de civismo.

Las prolongadas jornadas de estudio y discusión no se relacionaron con la finalidad directa de producir artículos, sino meramente con la del acercamiento a los complejos modelos aplicados en Catálisis Heterogénea. Ello nos condujo al intento de comprensión, entre otros fenómenos, del que menciona el Profesor Munuera, el "efecto túnel", en ese caso para interpretar el incumplimiento ocasional de la ecuación de Arrhenius en mecanismos controlados por la transferencia de electrones.

No puedo olvidar una de mis frustraciones de juventud entre los muros de aquel edificio. Habiendo regresado de la Universidad Politécnica de Zurich otro alumno del profesor González García, mi compañero de curso Francisco Martín Martínez, ambos nos expusimos el verano de 1963 a emplear diborano para comprobar una conclusión de mi tesis, la importancia de los grupos OH superficiales del óxido de cromo en la determinación de su selectividad catalítica. Al mismo tiempo, aspirábamos a introducir un procedimiento novedoso para el análisis cuantitativo de OH superficiales. En lugar de entretenernos construyendo un sistema de seguridad, nos protegimos abriendo una de las inmensas ventanas de la antigua Fábrica de Tabacos. El trabajo fue un éxito, pero cuando nos disponíamos a sorprender a nuestros colegas desde las páginas de *Journal of Catalysis*, se publicó el nuevo procedimiento, ¡no obstante nuestras prisas y nuestro riesgo!. En cualquier caso, obtuvimos una confirmación poco usual del mecanismo propuesto para la descomposición del ácido fórmico sobre los óxidos de los elementos de la primera serie de transición de la Tabla Periódica, pues los experimentos se extendieron del óxido de cromo al de titanio, sobre el cual investigaba el profesor Munuera y, finalmente, al resto.

El actual Profesor de Investigación del C.S.I.C. Francisco Martín Martínez habría de convertirse con el tiempo en una referencia obligada en el campo de los humus.

La actitud del profesor Munuera de estudiante permanente de los tratados de Química y Física, modernos y clásicos, generales y especializados, no se ha modificado con

el paso del tiempo y le distingue de aquellos para los cuales la producción de artículos ha sustituido a la curiosidad científica como motivación principal.

No obstante, el tiempo transcurrido ha permitido al nuevo académico la acumulación de un número considerable de artículos en revistas específicas de su campo, tal como *Journal of Catalysis*, usualmente la primera clasificada internacionalmente en su área, o bien otras prestigiosas de carácter general, por ejemplo *Journal of Physical Chemistry*, cuya estrategia editorial es la de admitir sólo aportaciones aplicables, por su amplia significación, a campos multidiversos de la Química y la Física.

De la financiación por instituciones nacionales e internacionales de los numerosos proyectos y dotaciones de infraestructura concedidos al profesor Munuera, se han beneficiado la Universidad y el Consejo, así como el trabajo de calidad de sus colaboradores. Un ejemplo lo constituye el actual Servicio General de Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) de la Universidad de Sevilla, financiado inicialmente por la Fundación Ramón Areces, del cual es Director desde su creación en 1984. En dichos proyectos y dotaciones de infraestructura, el Profesor Munuera ha ejercido usualmente de Investigador Principal.

De la relevancia internacional de la investigación llevada a cabo por el nuevo académico, da cuenta su participación, por invitación, en una serie de organismos científicos de evaluación externa y normalización, asociados al Consejo de Europa, al Comité Internacional de Catálisis, a la Unión Europea y otras instituciones. Su grupo de investigación ha sido el único español que ha formado parte del EUROCAT, un conjunto de 25 laboratorios europeos de referencia en el campo de Catálisis. De hecho, trajo a España una de las reuniones anuales auspiciadas por el Consejo de Europa, habiéndola organizado en La Rábida, Huelva, cuando dicho lugar pertenecía al distrito universitario de Sevilla, en el año 1982.

Asimismo, el Profesor Munuera ha merecido diversos premios, estrictamente de investigación científica, concedidos por instituciones estatales, tal como el Alfonso X, o por Fundaciones, como la Vicente Mendieta y Lambarri de Álava.

Todos los hechos mencionados han ocurrido, según afirma el propio interesado, como consecuencia de su actitud, resultado, a su vez, de la influencia ejercida por un grupo reducido, pero decisivo, de profesores, compañeros y alumnos.

LA ESCUELA DEL PROFESOR FRANCISCO GONZÁLEZ GARCÍA

Las comunidades de estudiantes universitarios e, incluso, de enseñanza secundaria han sido muy exiguas en el pasado, de manera que los escenarios donde se ha desarrollado la vida académica del profesor Munuera, a partir del curso Preuniversitario, fueron esencialmente los míos, con sólo tres años de anticipación. Las coincidencias, según infero del contenido de su discurso de entrada en la Academia, se extienden a la admiración por una serie de profesores comunes. En primer lugar, por Don Francisco González García, el cual propuso inicialmente al profesor Munuera para miembro de esta Academia y habría sido un protagonista de excelencia en este solemne acto. A él

dedico los ejemplos que ilustran el desarrollo de las reflexiones de mi intervención, refiriéndolos a la evolución en el Departamento de Química Inorgánica del conocimiento sobre el capítulo de los silicatos, su tema propio, a través de la investigación realizada exclusivamente por alumnos de su escuela integrantes del Grupo de Investigación “Química del Estado Sólido”. En la actualidad, dicho Departamento universitario ha sido denominado “Profesor González García”, nombre que usaré en adelante para referirme al mismo.

En la década de los años sesenta, el profesor González García elevó el nivel de la investigación y enseñanza de Química Inorgánica en Sevilla a un grado muy elevado. Si se analiza comparativamente la calidad de otros Departamentos españoles del área, sólo hallo a otro análogo en esa época, en singular. La personalidad del profesor, le permitía compartir su tarea universitaria con colaboradores de ideologías marcadamente diferentes, seleccionados por él mismo. Así, no puedo olvidar su defensa de un grupo de nosotros, incluido el nuevo académico, bajo la acusación del Decano de Filosofía de sostener ideas demasiado avanzadas.

Las características de la Escuela creada por D. Francisco González García, portadas por quienes han tenido la sensibilidad para aprehenderlas, son el respeto a la investigación creativa, la preocupación por la calidad y la atención continua hacia la formación básica. Un ejemplo de la última característica, fue el encargo que me hizo en su día el Prof. González García, dada mi inclinación hacia las matemáticas, acerca de la introducción de las aplicaciones químicas de la teoría de grupos. Hace unos meses, cuarenta años más tarde, esta Academia ha dedicado a ese tema unas jornadas, organizadas por la Sección de Matemáticas, dirigidas a físicos, químicos y matemáticos de los ciclos segundo y tercero de los estudios universitarios con la misma finalidad de entonces.

Entre las aportaciones del profesor González García en su otra actividad universitaria, la investigación, el nuevo académico ha mencionado el hallazgo de aquél, interpretado por “Hofmann-Klemen”, referido al capítulo de los silicatos. Estos son los compuestos inorgánicos de mayor importancia cultural y técnica.

El silicio es el elemento más abundante en la corteza terrestre, tras el oxígeno, siendo, además, el enlace Si-O considerablemente más fuerte que el formado entre el oxígeno y cualquier otro elemento químico de la Tabla Periódica. La conectividad entre unidades $[\text{SiO}_4]$ que menciona el profesor Munuera en su discurso de recepción viene flexibilizada, de acuerdo con los cálculos teóricos realizados por Gibbs, por el valle alargado de energía potencial que se extiende en el intervalo de ángulos Si-O-Si desde 120° hasta 180° grados, implicando cambios muy pequeños en la distancia media de enlace Si-O. La abundancia de los elementos oxígeno e hidrógeno, la fuerza del enlace silicio-oxígeno y la capacidad de conexión entre unidades $[\text{SiO}_4]$, son argumentos complementarios que justifican la importancia y diversidad, a nivel básico y aplicado, de los silicatos, utilizados por el género humano desde siempre.

El grado de desarrollo de la cerámica era ya considerable hace 25.000 años, cuando se realizó, mediante la técnica de cocción de la arcilla, la Venus de Vêstonice, encontrada en la República Checa en 1920. La plasticidad de la arcilla húmeda, o barro, no fue sólo una propiedad aprovechada con anterioridad al Calcolítico y, aún, al Neolítico,

sino que las mitologías más antiguas la implican en la propia creación del hombre. El contenido del libro sagrado Génesis no es ajeno a dicha leyenda, situando en el sexto día de la Creación la realización del primer hombre, dándole forma al barro. Es de hacer constar que la palabra para barro, suelo, polvo o tierra es, en lengua hebrea, “*adamah*”.

De una parte, resulta razonable, dados los materiales disponibles en épocas remotas, se asociara la única posibilidad de lograr la topología humana a la arcilla húmeda. De otra, los nuevos materiales no han logrado conferir a las figuras humanas el aspecto fantasmal de las construidas de barro. Los comentarios surgidos de la contemplación de los Guerreros Chinos de Terracota, en las trincheras donde fueron enterrados hace unos 2000 años, en el corazón de la República Popular China, o bien en los museos donde han sido exhibidos, así lo demuestran. Sin embargo, el bloque de mármol de Carrara que los florentinos entregaron a Miguel Ángel, mil quinientos años más tarde, para esculpir la figura de un joven pastor hebreo, David, unido a los conocimientos de anatomía y genialidad del artista, originó una figura de belleza extraordinaria, llena de armonía y movimiento, pero de una naturaleza pétrea, inanimada. El arte de humanar a sus figuras de barro, por parte de la legión de artesanos que construyeron los guerreros chinos de terracota, no ha sido posible con otros materiales.

El profesor González García realizó un hallazgo novedoso, publicado el año 1949, consistente en la eliminación del comportamiento plástico de las arcillas conteniendo iones de cambio con un elevado potencial iónico, tras un tratamiento térmico suave. De esa forma, se evita la formación de barro, a través de un proceso distinto del clásico de cocción a una temperatura superior a 400° C. En dicho hallazgo se basó, posteriormente, el ensayo mineralógico de Greene-Kelly, de uso generalizado desde su propuesta en 1953. La revista *Journal of Physical Chemistry* (Volumen 98, Número 32, página 7848) ha mostrado, en el año 1994, el mecanismo correcto del hallazgo experimental del profesor González García, descubierto por un grupo de sus alumnos de segunda generación, Rafael Alvero y otros. Ello ha modificado esencialmente la interpretación anteriormente denominada de Hofmann-Klemen, generalizada desde su publicación en 1950, habiendo resultado un artículo muy citado en la bibliografía.

LOS ÚLTIMOS 25 AÑOS. DE LA “BIG SCIENCE” A LA “HOBBY RESEARCH”

En relación con el hecho mencionado, el profesor Munuera expresa en su discurso de ingreso el desarrollo extraordinario de los estudios estructurales sobre los silicatos, como una parte notable de la química del estado sólido, durante los años cincuenta y sesenta, no obstante la ausencia de las numerosas técnicas experimentales introducidas posteriormente. Se trata de una consideración de interés, si se contemplan los logros científicos en el siglo XX. Estudiosos prestigiosos de Historia de la Ciencia opinan que el tránsito desde las décadas centrales del siglo pasado a las posteriores significa la evolución de la “*big science*” a la “*hobby research*”. Es decir, el cambio desde la preocupación por ampliar el conjunto de conocimientos obtenidos mediante la obser-

vación y el razonamiento, estructurado en principios y leyes, a la simple recreación en el acervo heredado. De forma casi exclusiva y, tal vez, exagerada, se aduce como causa de ello el desmantelamiento parcial de las investigaciones no rentables, hostigadas por tópicos como el inicio de *un milenio de nuevas tecnologías*.

Es un hecho trivial que la aplicación sucede al desarrollo y éste, a su vez, a la investigación. Así, el alumbramiento de la mecánica cuántica por Max Planck puede formalmente fijarse en el año 1900 y, cien años más tarde, una vez transcurridas las décadas centrales del siglo pasado para su desarrollo y aplicación, se estima que el 30 % del producto interior bruto de los Estados Unidos depende, actualmente, de dispositivos basados en dicha teoría.

Coincido con el nuevo académico en que si se frenara la investigación fundamental, ello podría ser inadvertido por algunos sectores sociales, pero más adelante, de manera ineludible, afectaría negativamente al desarrollo, en primer lugar, y a las aplicaciones finalmente. Hoy, la lectura de las revistas mejor clasificadas en el SCI revelan un lenguaje marcado por el uso abusivo de nuevos términos y acrónimos, los cuales derivan del empleo de unos recursos experimentales de estudio muy diversos y enmascaran frecuentemente la ausencia de nuevas ideas que eviten una paralización en el desarrollo tecnológico a medio plazo.

Una solución para evitar la financiación de proyectos de utilidad nula puede consistir en la eliminación de las denominaciones: “investigación básica” e “investigación aplicada”, haciéndose uso, exclusivamente de los conceptos: “investigación” y “desarrollo”. Los estudios que no aportan verdaderas innovaciones en alguno de los dos últimos campos incumplen el objetivo de servicio a la Sociedad por parte de la Ciencia. La estrategia que propongo de eliminación del término investigación aplicada, contribuiría a la detección de trabajos que, bajo la excusa de referirse a problemas de interés actual, sobre el medio ambiente, los recursos o los residuos, no contribuyen al progreso de la investigación, aun a la escala más humilde, ni representan desarrollo alguno.

El fenómeno social de agotamiento creativo no se ha observado por primera vez en los últimos 25 años, pero la complejidad del mismo dificulta un análisis preciso de su etiología. Ahora bien, el positivismo exagerado que implica la devoción por la innovación tecnológica no debería ser una causa, pues un nivel de ésta lo más elevado posible debe ser positivo para la Sociedad.

LA INTERDISCIPLINARIEDAD

En las circunstancias actuales, la interdisciplinariedad que argumenta en su discurso el profesor Munuera merece aplicarse entre científicos experimentalistas y teóricos, lo cual exige una colaboración complicada, pero de un rendimiento potencial elevado. En general, la interacción entre campos diversos del Estado Sólido, de la Química y de la Física, es un hecho, si bien suele limitarse a experimentalistas, de una parte, y teóricos, de otra, pero separadamente, debido a la dificultad del lenguaje actual.

La preocupación por dicho tipo de colaboración ha motivado un editorial reciente de *Journal of Solid State Chemistry* (176,2003, 285-287), bajo el título "*The impact of Theoretical Methods on Solid-State Chemistry*", el cual se basa en el avance habido en los recursos de computación durante las décadas de los años ochenta y noventa para aconsejar la colaboración mencionada. El temor que se vierte en el editorial, motivado por la dificultad de romper las barreras de lenguaje y cultura, se halla justificado, pues la interacción entre campos claramente diferenciados, aunque generalmente recomendada, es difícil de llevar a cabo y, a veces, los resultados mal recibidos.

A este último respecto, resulta ilustrativa la interpretación histórica de Plutarco sobre el estado de trance de los oráculos de Delfos en el *adyton*, lugar del templo de Apolo en el paraje montañoso de Delfos, cuando eran consultados por generales del ejército, gobernantes o particulares. En un ejercicio de interdisciplinariedad extrema, entre la religión y la ciencia, Plutarco aludió, para explicar dicho estado de trance, a un efecto sinérgico entre la inspiración profética y gases emanados desde las entrañas del templo. Los sacerdotes del mismo no le creyeron y, aún en el año 1950, el prestigioso antropólogo francés Pierre Amandry negó la posibilidad de las emanaciones. No obstante, el desarrollo posterior de un proyecto financiado por la ONU sobre el cruce de las fallas de Kerna y Delfos, sitúa en el lugar que ocuparía el *adyton* la emanación de gases que el toxicólogo Spiller ha identificado como generadores del estado de trance de los oráculos de Delfos, atribuido, de forma interesada por los sacerdotes del templo, a un origen divino.

No es más sencillo el solapamiento hoy día entre teóricos y experimentalistas, pudiendo distinguirse dos tipos de colaboraciones. La de menor rango consiste en el análisis de resultados experimentales "a posteriori" por los primeros, mediante la aplicación de modelos físicos avanzados. De este tipo, se encuentran algunos ejemplos. Uno de ellos lo constituye, precisamente, los cálculos realizados recientemente por Ragnar Larsson, de la universidad sueca de Lund, (*J. Molecular Catalysis A: Chemical* 129, 1998, 41-45), para justificar los valores de energía de activación obtenidos por los profesores Munuera, Criado y yo mismo, en una revisión monográfica publicada veinticinco años antes, a instancia del editor norteamericano de la serie *Catalysis Reviews* (Vol. 7, 1973, 51-86). Los cálculos se basan en el formalismo de los estados de energía excitados de un vibrador anarmónico.

La colaboración de rango superior entre teóricos y experimentalistas es, sin embargo, la que conduce a la elaboración conjunta de hipótesis, susceptibles de ser comprobadas experimentalmente, o desechadas, en una aplicación ortodoxa del método científico. En este caso, se halla un trabajo iniciado por miembros del Grupo *Química del Estado Sólido*, del Departamento Profesor González García, y el de *Física No Lineal*, Jesús Cuevas y Juan Archilla, ambos grupos de la Universidad de Sevilla. El hecho de haberse observado procesos reconstructivos de transformación, en la síntesis de fases silicato de alta temperatura, a partir de minerales de la arcilla, en condiciones hidrotérmicas suaves, no explicados, se pretende relacionar con la existencia de modos localizados de vibración, o *breathers* discretos, asociados al retículo bidimensional constituido por los cationes interlaminares. Durante la aplicación de un modelo no

lineal para el denominado potencial “*on site*”, se ha formulado la hipótesis de la extensión de la síntesis a baja temperatura a silicatos laminares no expandibles, tal como el mineral muscovita, habiéndose observado experimentalmente. La comprobación de la hipótesis no es una prueba suficiente, pero si necesaria, e invalida nuestra idea primitiva, publicada en la revista *Inorganic Chemistry*, acerca de la necesidad de utilizar silicatos expandibles como reactivos.

El resultado experimental mencionado y la conjetura llevada a cabo respecto de su interpretación afectan a los fundamentos de los métodos de preparación de nuevos materiales sólidos.

LAS NUEVAS ESTRATEGIAS PREPARATIVAS

El nuevo Académico, en su ilustrado discurso, dedica una sección monográfica al tema de las nuevas estrategias preparativas. En relación con las mismas, es cierto que se observa un avance notable en los dispositivos experimentales disponibles para alcanzar condiciones extremas de temperatura y presión, habiéndose extendido, por ejemplo, el intervalo de utilización de la última desde megapascuales a gigapascuales, aproximándonos por vez primera al estudio de lo que realmente ocurre en el manto interior de la Tierra. Asimismo, las propiedades fisicoquímicas de sistemas complejos se conocen mejor, resultando sorprendente hechos tales como el aumento de solubilidad en agua del cuarzo y otros sólidos aún más insolubles, cuando las condiciones se aproximan a las presiones y temperaturas críticas.

Entre los nuevos sistemas de medidas desarrollados, merecen mención especial los dirigidos al estudio estructural del orden a largo y corto alcance, facilitados por la construcción de las denominadas grandes instalaciones, a nivel internacional, así como las instalaciones de tipo medio en centros universitarios y del Consejo. Las fuentes europeas de neutrones y los Servicios Generales de resonancia magnética nuclear de sólidos, MAS-NMR, son buenos ejemplos de ello. La relación Universidad-C.S.I.C., propiciadas hace medio siglo por el profesor González García, ha generado hoy, entre otros hechos muy positivos, un servicio general de resonancia magnética nuclear de sólidos, cuya responsable, la Científica Titular María Dolores Alba Carranza, junto a Pablo Chain, viene ejerciendo una labor innovadora en el seguimiento de estrategias preparativas orientadas a la síntesis de fases silicatos de alta temperatura.

Los estudios estructurales avanzados han influido en logros importantes respecto de las estrategias preparativas, tales como la síntesis de una serie muy completa de micas expandibles con alta carga, lograda por M.A. Castro y M. Naranjo, o la de disoluciones sólidas de fases disilicato de alta temperatura por A.I. Becerro y A. Escudero, todos ellos miembros del Grupo Química del Estado Sólido del Departamento Profesor González García.

No obstante, el incremento notable habido en la diversidad de recursos experimentales accesibles, los avances científicos relevantes son más bien producto de la capacidad creadora del hombre que de su simple laboriosidad. ¡Cuántos descubrimientos

habrán dejado de producirse por falta de capacidad creativa de los investigadores, sobre todo referido a nuevos compuestos entre los elementos químicos que la Tabla Periódica contiene!

LOS COMPUESTOS QUE LA TABLA PERIÓDICA OCULTA

La contemplación de la Tabla Periódica de los elementos químicos despierta en el espectador la curiosidad por las soluciones ocultas, en forma de compuestos de interés, muchos de ellos relativamente simples, la síntesis de los cuales no depende del desarrollo de métodos sofisticados, sino del acierto en la naturaleza y proporción de los elementos a combinar, unido a una estrategia preparativa adecuada.

¿Algún investigador puede creer que la alta tecnología puesta a disposición de la denominada "*Química Combinatoria*", procedente mayoritariamente de la poderosa industria farmacéutica, puede aportar soluciones verdaderamente innovadoras? Un primer argumento es la verdadera dimensión de las, aparentemente, inmensas "*quimiotecas*" ya existentes, expresado a través del hecho de que si se construyen proteínas de una masa molecular moderada, constituidas por sólo 60 aminoácidos de entre los 20 naturales, la masa total resultante sería del orden de 10^{55} kg, muy superior a la de nuestra Galaxia. A pesar del tamaño inmenso del almacén requerido, la dificultad más importante estriba en que el esfuerzo realizado deja intacta, prácticamente, todas las posibilidades combinatorias ocultas en la Tabla Periódica. El segundo argumento se refiere a la ausencia de resultados verdaderamente significativos en los diez años transcurridos desde que el procedimiento, de interacción aleatoria, se ha generalizado y consume un presupuesto muy alto de la industria farmacéutica.

El nivel de las ideas que puede alumbrar la inteligencia humana, basadas en los conocimientos previos, no ha sido todavía superado por el automatismo. Se ha publicado, recientemente, el logro por miembros de un instituto alemán de investigación del pigmento rojo vivo en cerámicas y porcelanas. Es inútil la búsqueda de dicho color en las bellísimas piezas acumuladas en los museos, pues hasta iniciado el siglo XX no se descubrió un sulfoseleniuro de cadmio como pigmento rojo vivo, pero hubo de descartarse por la toxicidad del componente metálico. Una solución del problema ha consistido en un simple oxinitruro de tántalo, oculto hasta ahora en el panel de la Tabla Periódica y desvelado mediante el conocimiento acumulado, en este caso sobre disoluciones sólidas. Los innumerables ensayos para la obtención en cerámica del pigmento idóneo habían resultado negativos a lo largo de miles de años, con el perjuicio para la policromía en el Barroco, hasta el hallazgo actual dirigido por el conocimiento básico adquirido.

LA PROMOCIÓN DE LA CIENCIA

No puede negarse que la evolución del conocimiento sobre los silicatos, como medio para ilustrar las opiniones personales vertidas en este discurso de contestación, es apropiado, además de como vínculo entre los protagonistas de este acto académico, por ser un capítulo singular de la Química Inorgánica. No obstante, la consideración de la evolución de otros temas científicos, también hubiese servido para ilustrar tales ideas.

Así ocurre con otro óxido de estequiometría más determinada que los silicatos, el de titanio, sobre el cual se ha centrado la exposición oral resumida del nuevo académico y, asimismo, sus aportaciones más importantes. En un artículo muy reciente de revisión de los avances en Catálisis, contemplados desde las páginas de *Journal of Catalysis*, se comprueba este hecho. Actualmente, se observa un progreso acelerado en el tratamiento general de las aguas mediante procesos de fotocatalisis heterogénea. Para ello, se vienen utilizando un grupo reducido de óxidos y sulfuros de: cerio, cadmio, zinc y titanio. El óxido de titanio, en sus diversas fases, se comporta como un catalizador de oxidación completa bajo radiación ultravioleta. La causa fundamental se basa en la generación de radicales OH por neutralización de grupos hidroxilos superficiales mediante foto-agujeros positivos de la banda de valencia del sólido. En el volumen primero de la reciente publicación *Catalytic Science Series*, J.M. Herrmann examina dicho mecanismo como esencial en las nuevas Tecnologías Avanzadas de Oxidación, AOT.

Las aplicaciones del óxido de titanio son hoy posibles debido al esfuerzo realizado previamente por investigadores, tal como el profesor Munuera, acerca del conocimiento de sus propiedades de superficie. A su vez, representa una referencia más de la evolución del conocimiento científico durante la segunda mitad del siglo XX. En su primera parte se produjo, aún utilizando óxidos policristalinos, el conjunto de ideas que constituyen el modelo de superficie del óxido de titanio. Durante los últimos 25 años, el progreso de las tecnologías ha permitido extender los experimentos a caras seleccionadas de monocristales, habiéndose logrado establecer verdaderos mapas de distribución de centros activos, pero en torno a las ideas creativas surgidas en las décadas centrales del siglo XX.

Un cambio de milenio es un hecho puramente formal, pero que invita a la sociedad a hacer balances. Hechos formales menores han provocado en pensadores destacados posiciones personales de esa naturaleza, pero menos influyentes, precisamente por el carácter personal y no social de los mismos.

Tres afirmaciones distanciadas unos treinta años, una de otra, hasta llegar a nuestros días, provocadas por sucesos formales en la Historia de la Ciencia, pueden servir para cerrar e ilustrar estas reflexiones. En el año 1929, formulado el modelo de la mecánica cuántica, Paul A. M. Dirac expresó que ya se disponía de las leyes necesarias para “matematizar” toda la Física y la Química. Más tarde, el éxito de la aplicación de la mecánica cuántica relativista al desarrollo de la electrodinámica cuántica, impulsó a Richard Feynman a predecir el final de la Física fundamental, con un símil geográfico: América sólo puede descubrirse una vez.

La tercera, y última, afirmación tuvo lugar en 1997: John Horgan publicó la obra polémica *"El fin de la Ciencia: los límites del conocimiento en el declive de la era científica"*. La confusión entre lo esencial y la moda observado en la obra de Horgan motivó la publicación de *"Lo que queda por descubrir"*, por parte del editor de *Nature* John Maddox, utilizando lo alejado que se hallaba el pensamiento científico a finales del siglo XIX de la revolución científica que llegaría poco más tarde, para referirse a la situación actual como presagio de un despertar de la ciencia básica difícil de predecir.

El pensamiento de John Maddox y de otros muchos científicos actuales alienta e inspira a instituciones, como esta Real Academia Sevillana, en la tarea de promoción de la Ciencia, al servicio de la sociedad y abierta aún a los más trascendentes descubrimientos.

La actitud de nuestra sociedad en el comienzo del tercer milenio, con la exaltación de carácter prácticamente exclusivista de la cienciometría y el avance tecnológico, exige que instituciones como la Real Academia Sevillana de Ciencias perseveren en las recomendaciones que ya fueron formuladas por el pensador Linus Pauling, único merecedor en dos ocasiones del Premio Nobel no compartido, una vez finalizada la Segunda Guerra Mundial. Habiendo sido nombrado Presidente de la Sociedad Americana de Química, llevó a cabo una intensa campaña acerca de la necesidad de promoción de la investigación científica en su vertiente más pura, como fuente de un desarrollo futuro de la industria. Sus recomendaciones fructificaron con la creación, el año 1950, de la National Science Foundation.

La Sección de Química de nuestra Academia alberga la esperanza de contribuir a la tarea de promoción de la Ciencia, continuando la tarea desarrollada por Linus Pauling y otros, con la incorporación de científicos como el profesor Munuera, a quien expresamos una bienvenida muy cordial.