

Esta sección recoge artículos de revisión de un campo de frontera de la química, que sean útiles para la actualización docente.

# Retos y oportunidades en la química del estado sólido

*Francis J. DiSalvo\**

## Resumen

Por el momento estamos muy lejos de ser capaces de predecir la composición y la estructura cristalina de nuevos compuestos de estructura extendida, a pesar de que consideramos que mientras los materiales sean más complejos en estructura y estequiometría, presentarán fenómenos nuevos, interesantes y, quizá, útiles. Así, este trabajo discute la necesidad de mejores enfoques experimentales y teóricos para aprovechar más rápido las oportunidades inherentes de su complejidad.

## Introducción

Vivimos en un mundo de más y más materiales y, sin embargo, permanecemos más ignorantes de las posibilidades que presenta la tabla periódica de los elementos. Un ejemplo notable es el área de la Química dedicada a los sólidos no moleculares (también llamados sólidos con estructura extendida) donde es prácticamente imposible predecir aun aspectos básicos como la composición y la estructura cristalina de nuevos sólidos. Como estos datos son información necesaria para predecir sus propiedades, es más común descubrir por suerte materiales con propiedades mejoradas o novedosas que diseñarlos. Todavía practicamos una ciencia química muy empírica o “edisoniana”; en especial, en la síntesis de fases novedosas, es marcadamente “accidental”. Y a pesar de que muchos descubrimientos excitantes han surgido de este enfoque, uno espera que surja y se desarrolle una estrategia más racional para lograr un progreso significativo en la exploración del inmenso número de combinaciones posibles en la tabla periódica.

Los científicos han descubierto la composición y, frecuentemente, la estructura de cerca de 20 millones de diferentes compuestos. Más del 95% de ellos están formados por moléculas orgánicas basadas en la química del carbono y de otros pocos elementos como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. Muchos de éstos se conocen como resultado de procesos biológicos en plantas o animales, pero cada vez un mayor número de moléculas se sintetizan sólo en el labora-

torio. Una proporción pequeña contiene uno o más de los elementos metálicos, a pesar de que éstos son la mayoría en la tabla periódica. De este grupo, la mayor proporción de estos compuestos metálicos, que se reconocen como inorgánicos, poseen una estructura molecular. Y la minoría del grupo, que serían como el 1% del total de compuestos conocidos, son inorgánicos y exhiben una estructura no molecular. En tales compuestos los enlaces químicos se extienden de un átomo al siguiente a lo largo de la dimensión macroscópica del material. Ejemplos de estos compuestos son materiales familiares como el diamante, el óxido de hierro y la sal de mesa. A pesar de su número relativamente limitado, estos materiales inorgánicos de estructura extendida son la base de muchas de las tecnologías esenciales en la economía y el bienestar mundial, como los materiales cerámicos, los metales, sus aleaciones y los semiconductores. Claro que los materiales orgánicos, en especial los polímeros, también se explotan en muchas tecnologías pero su discusión no se presenta en esta oportunidad.

Si nos enfocamos en sólidos de estructura extendida podemos dividirlos en dos grupos: compuestos de valencia y compuestos intermetálicos. La figura 1 muestra la electronegatividad de cada elemento en la tabla periódica: a mayor valor de electronegatividad mayor es el tamaño del tipo usado. Los compuestos de valencia están formados por la combinación de elementos electropositivos (aquellos cerca de o a la izquierda de la línea metaloide, la de forma de escalera en la figura) con elementos electronegativos, a la derecha de la línea metaloide. Ejemplo de estos compuestos son los sólidos NaCl, NbN y SiO<sub>2</sub>. Los intermetálicos sólidos se forman con elementos cercanos a la línea metaloide como CsAu, NiZr, CrBr<sub>2</sub> y V<sub>3</sub>Si.

## Retos “simples”: composición y estructura

En general, los estados de oxidación son útiles y fácil de asignar en compuestos de valencia, especialmente en compuestos entre metales y los elementos más electronegativos: N, O, F, S, Cl, Se, Br y I. La composición de tales compuestos es normalmente consistente con números enteros de estados de oxidación, que pueden determinarse simplemente con el número de electrones de valencia. La composición de compuestos de valencia binarios puede así “predecirse” en función de los estados de oxidación. Por supuesto, ya han sido preparados esencialmente todos estos compuestos binarios, así que ya sabemos la respuesta. Pero para compuestos de

\*Department of Chemistry and Chemical Biology, Cornell University, Ithaca, NY 14853 USA.

Artículo publicado en la revista *Pure Appl. Chem.*, 72[10] 1799-1807 (2000). La traducción al español de Luis Miguel Trejo se publica en esta revista con el permiso de la IUPAC.

H 2.1																	He
Li 1.0	Be 1.6											B 2.0	C 2.6	N 3.0	O 3.4	F 4.0	Ne
Na 0.9	Mg 1.3											Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2	Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.4	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.7	Mn 1.6	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.7	Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.6	Br 3.0	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.3	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.3	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.8	Sn 2.0	Sb 2.1	Te 2.1	I 2.7	Xe 2.6
Cs 0.8	Ba 1.0	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.3	Au 2.5	Hg 2.0	Tl 2.0	Pb 2.3	Bi 2.0	Po 2.0	At 2.2	Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1															
Ce 1.1	Pr 1.1	Nd 1.1	Pm 1.1	Sm 1.2	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.2	Ho 1.2	Er 1.2	Tm 1.3	Yb 1.1	Lu 1.3				
Th 1.3	Pa 1.5	U 1.4	Np 1.4	Pu 1.3	Am 1.3	Cm 1.3	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.3				

**Figura 1.** La electronegatividad de cada elemento en la tabla periódica se muestra con un tipo de un tamaño proporcional a su valor numérico. Excepto por los metales preciosos, los metales poseen una electronegatividad menor que 2.0 y se denominan “electropositivos”, mientras que aquellos con electronegatividad mayor que 2.5 se ubican a la derecha de la línea de trazo oscuro en zig-zag (línea metaloide) y se llaman “electronegativos”. Los elementos metaloides son aquellos cercanos a la línea metaloide y su conducta química depende del elemento con que se combina.

valencia ternarios las reglas de los estados de oxidación a menudo no son de utilidad. Como ejemplo, considere los compuestos ternarios que pueden prepararse de la reacción de  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{MoO}_3$ . En este caso, fijamos el contenido de oxígeno de manera que los estados de oxidación de Li (+1) y de Mo (+6) permanecen fijos. Existen tres compuestos conocidos:<sup>1</sup>  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  ( $\text{Li}_2\text{O}:\text{MoO}_3::1:1$ ),  $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  (1:4), y  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$  (2:5). Si uno combina estos reactivos en otras proporciones se obtienen mezclas de estos compuestos ternarios y/o un exceso de compuestos binarios sin reaccionar. ¿De qué manera la naturaleza escoge la proporción de estos compuestos ternarios? Podemos decir que porque representan el mínimo en la energía libre a tal composición, pero este argumento no es *predictivo*. Por otro lado, si conocemos la composición y estructura de los compuestos binarios y ternarios, entonces podemos calcular con cierta certeza su diagrama de fases. Pero este dato no es útil cuando queremos predecir posibles nuevos compuestos, especialmente aquellos con estructuras cristalinas desconocidas.

La situación es aún más difícil cuando se emplean compuestos intermetálicos, ya que las reglas de los estados

de oxidación no se pueden aplicar útilmente cuando la diferencia en electronegatividad es pequeña. Consideremos los productos de hacer reaccionar Ni y Zr en diferentes proporciones:  $\text{Ni}_5\text{Zr}$ ,  $\text{Ni}_7\text{Zr}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{Zr}$ ,  $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ ,  $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ ,  $\text{Ni}_{11}\text{Zr}_9$ ,  $\text{NiZr}$ , y  $\text{NiZr}_2$ .<sup>2,3</sup> ¿Qué composiciones extrañas y maravillosas son éstas! Cada una posee su propio arreglo ordenado de átomos. Algunas de ellas existen sobre un intervalo de composición:  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zr}_x$ , donde  $x$  puede variar en un pequeño porcentaje atómico, mientras que los otros permiten sólo una mínima variación en composición. Pero, de nuevo, no tenemos reglas *a priori* para predecir estas composiciones o sus estructuras. De esta manera, consideremos ahora qué sabemos de nuestra investigación reciente en síntesis.

Claro que la composición de materiales elementales no es un asunto crucial. Las estructuras comúnmente se han derivado de aplicar el máximo empaquetamiento y de considerar la mayor simetría (como cúbica centrada en la cara, cúbica centrada en el cuerpo, o hexagonal). Existen algunas

<sup>2</sup> Ver, por ejemplo, *The Handbook of Binary Phase Diagrams*, Genium Publishing Co.

<sup>3</sup> Para información cristalográfica sobre compuestos intermetálicos y compuestos normales de valencia (excluyendo los óxidos y los haluros), ver: *Pearson's Handbook Of Crystallographic Data For Intermetallic Phases*, vols. 1-4. P. Villars, and L.D. Calvert (Eds.), ASM International (1991).

<sup>1</sup> Ver, por ejemplo: *Phase Diagrams for Ceramists*, vol. 111, p. 88, The American Ceramic Society.

pocas sorpresas aún, por ejemplo, la existencia de sustancias metaestables como los fullerenos ( $C_{60}$ ), pero en esencia sabemos ya la respuesta aquí y a menudo enseñamos algunas de sus estructuras comunes en los primeros cursos de Química en la universidad.

Los compuestos binarios han sido muy explorados. Podemos simplemente calcular el número de combinaciones que necesitamos estudiar. Para este propósito utilizamos una tabla periódica truncada: desechamos los elementos no reactivos como He y Ne, y desechamos también elementos radioactivos porque sólo se han investigado en muy pocos lugares y porque tienen poco uso comercial. Esta tabla periódica contiene como 80 elementos. Así, para compuestos binarios tenemos 80 elementos a seleccionar para el primer elemento y 79 para el segundo, lo que da  $80 \times 79/2 = 3,160$  combinaciones (divida por 2, porque el orden en que uno escoge los elementos es irrelevante). La mayoría de estos compuestos binarios ha sido examinado de alguna forma y ya sabemos que fases de equilibrio se presentan en el diagrama de fases.<sup>2,3</sup> [Los diagramas de fase muestran más que la composición de los diferentes compuestos binarios, como lo es el intervalo de estabilidad térmica (datos como puntos de fusión y descomposición) y otros eventos termodinámicos importantes como función de la composición, temperatura y/o presión.] El grupo de trabajo de Villars (1983, 1984a y b) ha analizado a este grupo de compuestos (del orden de 30,000 compuestos binarios) y ha publicado algunas observaciones importantes.<sup>4</sup> Primero, que cerca del 90% de ellos poseen una estequiometría simple:  $MX$ ,  $MX_2$ ,  $MX_3$ , o  $M_3X_5$  (donde M y X son los dos elementos en el compuesto). También se presentan algunas estequiometrías extrañas, como las mencionadas antes en el sistema Ni-Zr, pero que son poco comunes.

Sin embargo, el número de tipos de estructura adoptados por los compuestos binarios comunes es pequeño, con cerca de 80 tipos. Por ejemplo, para compuestos de composición  $MX$  existen más de 20 tipos de estructura común. Es decir, muchos compuestos diferentes cristalizan en el mismo arreglo estructural. Si uno sabe la estructura del NaCl difícilmente se sorprendería de saber que el KCl tiene la misma estructura. Pero BaO, LaN, LaSb, NbC, ReC, y otros 200 compuestos más adoptan la misma estructura<sup>3</sup>, que se conoce como “tipo estructura cloruro de sodio” (es de notarse que este tipo de estructura la adoptan compuestos con muy diferentes enlaces, desde el iónico hasta el covalente-metálico). El pequeño número de tipos de estructura simplifica mucho el estudio de fases binarias. Además, muchos inves-

tigadores han construido “reglas” empíricas que “explican” la adopción de una estructura particular en función de pocas variables. Éstos incluyen los trabajos iniciales de Hume-Rothery,<sup>5</sup> Mooser y Pearson (1959), Miedema (1976), y Brewer (1967, 1990). Recientemente, con ayuda de un banco de datos más extenso, el grupo de Villars (1995) ha encontrado que la adopción de una estructura particular puede “predecirse” (con un intervalo de confianza del 95% desde el punto de vista retrospectivo). Esta predicción está basada en sólo tres parámetros atómicos que caracterizan a los dos elementos: la cuenta total de electrones de valencia, la diferencia de electronegatividad y la diferencia en el radio de sus orbitales de valencia.

Estas aproximaciones son principalmente empíricas. Aunque son mayormente retrospectivos, el método de Villars (1995), en particular, puede tener alguna utilidad en la predicción de posibles estructuras en los pocos diagramas binarios de fases que aún están incompletos. Uno podría desarrollar un acercamiento más básico y tratar de emplear la química cuántica para predecir la composición y estructura de nuevos compuestos. Este reto se encuentra actualmente más allá de las posibilidades de los algoritmos y computadoras más avanzadas. Tal vez en la siguiente década o décadas se realizará el progreso suficiente para tales cálculos teóricos, pero esto no es una certeza. Sin embargo, los métodos presentes son capaces de responder a preguntas más sencillas, tales como, “conociendo la composición, ¿cuál de las estructuras conocidas al momento para esa composición es la que presenta la mínima energía?”. Claro que si una nueva estructura es la preferida, el cálculo no podrá generar esta respuesta. Tales métodos son útiles en casos especiales. Por ejemplo, la estructura de muchos compuestos binarios sólidos cambia de un tipo de estructura conocida a otra cuando se modifica la presión. Los cálculos que se pueden hacer, por el momento, permiten predecir la presión (o presiones) necesarias para las transformaciones así como las estructuras obtenidas. Pero, ¿puede este conocimiento empírico o teórico utilizarse en la predicción de fases de compuestos ternarios?

### La frontera actual: compuestos ternarios

Existen muchas más combinaciones posibles de compuestos formados por tres elementos:  $80 \times 79 \times 78/6 = 82,160$ . En cada uno de los 82,160 casos debemos construir los diagramas de fases ternarios, un proyecto mucho más amplio que el de los diagramas binarios. Ya que menos del 10% de estos ha sido explorado en forma parcial (Cohen, 1998), ésta debe ser considerada como la frontera en la Química del estado

<sup>4</sup> Una revisión de métodos empíricos puede encontrarse en *MRS Bulletin*, vol. 18, núm. 2, February 1993, Materials Research Society.

<sup>5</sup> Ver, por ejemplo: *The Structure of Metals and Alloys*, 4th ed., Institute of Metals, London (1962).

sólido. Esto no significa que los compuestos cuaternarios, quaternarios o de mayores elementos se desconocen, sino que se conoce aún menos de las posibilidades inherentes de mezclar cuatro, cinco o más elementos que en el caso de los compuestos ternarios. De los ternarios que se conocen (cerca de 30,000 de ellos ya se conocen, a pesar de que la mayoría de ellos aún no se han estudiado) se ha podido saber los problemas que se producen al extrapolar la información de los compuestos binarios conocidos. Primero, que hay ahora cerca de 1000 diferentes estructuras ternarias conocidas, y que esta lista está aumentando rápidamente. Aquí quiero enfatizar que éstas son estructuras ternarias verdaderas, lo que significa que la estructura completa no se observa si sólo dos elementos están presentes. En algunos casos existen muchos ejemplos representativos de algunos tipos de estructura, como que aproximadamente 500 compuestos adoptan el tipo de estructura del  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ . Segundo, que las correlaciones empíricas de tipos de estructura con parámetros atómicos son difíciles de aplicar dado que al menos existen siete parámetros posibles basados en la cuenta de electrones de valencia, en pares de electronegatividades y en diferencias de radios. Y aún más, la utilidad de tales correlaciones empíricas se basa generalmente en un banco de datos que está incompleto. Como aún estamos descubriendo muchos nuevos tipos de estructuras en compuestos ternarios suponemos que el banco de datos actual es muy rudimentario para hacer predicciones.

Supongo que ahora es buen tiempo para preguntar: si ya existen muchos materiales de estado sólido, ¿por qué necesitamos más? ¿por qué requerimos materiales de una composición y estructura más complicada?, ¿no podemos solamente modificar los materiales conocidos al manipularlos en el nivel de nanoescala o en otro proceso conveniente para obtener la conducta deseada? Claro que la respuesta de los científicos (porque queremos saber qué pasa) es suficiente para los otros científicos, pero no para el público en general, que proporciona los fondos de los proyectos de investigación y desarrollo. Así que una mejor respuesta es: a medida que los materiales se hacen más complejos en composición y, particularmente, en estructura, existe evidencia que indica, al menos en algunos casos, que pueden surgir propiedades mejoradas o aún novedosas. Por ejemplo, consideremos el caso de los superconductores de óxido de cobre. El material con la mayor  $T_c$  es del orden de 40 K cuando se trata de tres elementos ( $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ ), pero sube por encima de 90 K cuando hay 4 elementos presentes ( $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ), y es de cerca de 165 K bajo condiciones de presión en  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Co}_3\text{O}_x$  (Gao *et al.*, 1994). Cada uno de estos compuestos adopta un tipo de estructura sólo vista (¡hasta el momento!) cuando se juntan tres, cuatro o cinco elementos, respectivamente. ¿Por qué la  $T_c$  tiene esta conducta compleja? Parece ser que los

grados de libertad en estructura y composición que se presentan en estructuras más complicadas permiten la “sintonía” de los factores electrónicos que favorecen las interacciones responsables para la presencia de una alta  $T_c$ . Hasta el momento sabemos que esta conducta no puede ser (o al menos no ha sido) obtenida al modificar las dimensiones de la muestra (*i.e.* vía la nanotecnología) o vía variables del proceso (como al introducir defectos puntuales o extendidos). Mientras que es claro que algunas propiedades y fenómenos dependen críticamente de su escala o de su proceso, otros dependen de la complejidad del compuesto. Pero aún no es claro qué fracción de las estructuras complejas permitirá fenómenos mejorados o novedosos o sólo serán un “ladrillo” poco interesante más en la construcción del conocimiento, ni tampoco somos aún capaces de predecir o seleccionar cuáles de éstas son las más interesantes.

### Más allá de los compuestos ternarios

Supongamos que queremos compuestos más complejos desde el punto de vista de su composición y estructura. ¿Cuántas diferentes composiciones de elementos necesitamos explorar cuando trabajamos con sistemas mayores que los ternarios? La tabla 1 muestra los resultados de los cálculos de estas combinaciones.

Es fácil ver que el número de combinaciones a estudiar se hace muy grande, muy rápidamente. Si, por ejemplo, hacemos la extrapolación simplista de la  $T_c$  para los óxidos de cobre *vs.* el número de elementos esenciales para hacer

Tabla 1. Combinaciones de 80 elementos.

Número de elementos	Combinaciones
2	3,160
3	82,160
4	$1.58 \times 10^6$
5	$2.40 \times 10^7$
6	$3.00 \times 10^7$
7	$3.18 \times 10^8$
8	$2.90 \times 10^{10}$
9	$2.32 \times 10^{11}$
10	$1.65 \times 10^{12}$
15	$6.64 \times 10^{15}$
20	$3.45 \times 10^{18}$
30	$8.87 \times 10^{21}$
40	$1.07 \times 10^{23}$

esa estructura, podemos concluir que necesitaríamos ocho elementos para tener un compuesto con una *Tc* a temperatura ambiente. Y así existe un inmenso número de combinaciones a considerar dentro del total de 29 mil millones. Aún si nos concentramos en compuestos que poseen ocho elementos pero que dos de ellos son el cobre y el oxígeno, tendríamos que examinar 300 millones de diagramas de fases para lo que sería sólo un caso especial de fenómeno! Dado el progreso que la ciencia ha alcanzado al explorar los compuestos binarios y algunos ternarios, y manteniendo el ritmo de trabajo actual, nos llevaría tiempos geológicos para considerar todas estas posibilidades. Claramente debemos contemplar nuevas formas de resolver estos problemas.

Antes de considerar algunas posibles opciones para este enorme reto preguntémosnos algo más. ¿Qué tanto más podrían llegar a ser las estructuras de los compuestos? El factor dominante que produce fases múltiples generalmente se torna menos importante cuando se incrementa el número de elementos. Así, por ejemplo, cuando queremos hacer compuestos con cinco elementos esenciales a menudo hacemos una mezcla de un compuesto binario y uno ternario, o trabajamos con varios compuestos ternarios. Para tener una estructura única se requiere, por ejemplo, para *N* diferentes elementos, primero asumir que cada elemento ocupa un lugar cristalográfico distinto (posición). Los compuestos en los que ciertos elementos están mezclados al azar en un sitio dado (como en aleaciones o en materiales dopados) adoptan usualmente estructuras que son típicas de compuestos con *N*-1, *N*-2, etcétera elementos. Los elementos prefieren ocupar diferentes sitios cuando esos elementos poseen propiedades atómicas diferentes, como tamaño, electronegatividad o número de electrones de valencia.

Todos los 80 elementos en nuestra tabla periódica reducida no son los suficientemente diferentes para ocupar sitios distintos. Así, si nos preguntamos de nuevo, ¿qué tan complicados se pueden obtener los compuestos? Tal vez podemos ayudarnos con la información sobre minerales. Aquí, la naturaleza ha tenido algún tiempo para sintetizar compuestos de aquellos elementos disponibles en el manto terrestre, y restringido por su concentración y su distribución. La tabla 2 enlista una selección obtenida de un banco de datos cristalográfico.<sup>6</sup>

Primero se presentan dos compuestos que poseen el mayor número de cationes en sitios cristalográficos distintos en un óxido puro. No pude encontrar uno con siete cationes distintos por lo que, tal vez, seis cationes está cerca del límite

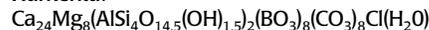
**Tabla 2.**

Minerales con multicationes y un solo anión:

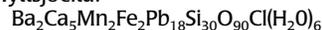


Minerales con multicationes y multianiones (incluyendo aniones poliatómicos):

Harkerita:



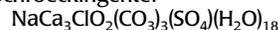
Hyttsojeita:



Arrojdiita:



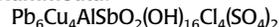
Schroekingente:



Traskita:



Mammotita:



real en compuestos de valencia. Si permitimos diferentes aniones (incluyendo aniones poliatómicos), entonces son posibles compuestos más complicados, seis de los cuales están en la tabla 2. El límite aquí parece ser de ocho a nueve elementos o de un total de 10 cationes simples con aniones simples o poliatómicos. ¿Seremos capaces de vencer a la naturaleza sólo porque podemos variar las concentraciones de todos los compuestos así como las condiciones de su preparación en un intervalo mayor que el posible en el medio ambiente? Pasará mucho tiempo antes de que se tenga la respuesta experimental a esta pregunta. En cualquier caso, parece poco probable que se adopten estructuras únicas cuando se hacen combinaciones de 20 o más elementos, así que las inmensas posibilidades reales de combinar 40 elementos (del orden del número de Avogadro) son muy improbables de realizar. Aún así, yo creo (como si fuera una esperanza!) que las posibles combinaciones de hasta ocho a 10 elementos incluyen compuestos que son superconductores a temperatura ambiente.

### Comprendiendo la tabla periódica y aumentando la velocidad de descubrimiento

Ahora regresamos al reto inicial. Dado el enorme número de posibilidades y el relativamente pequeño número de sistemas investigado hasta ahora, ¿cómo podemos mejorar nuestra velocidad de descubrimiento? Lo más probable es que tengamos que aprender a ser mucho más inteligentes sobre qué seleccionamos preparar y también, al mismo tiempo, mucho más rápidos en preparar y examinar los nuevos materiales. ¿Podemos hacer esto? El ser más inteligentes es un reto mayor que hacer las cosas más rápido. Los químicos de estado sólido se han guiado por la experiencia y de la intuición para lograr el progreso actual. Y esto ha

<sup>6</sup> Las estructuras de óxidos y haluros pueden encontrarse en la *Inorganic Crystal Structure*, Database publicada por FIZ Karlsruhe y el Gmelin Institute.

funcionado razonablemente bien, sin sorpresa, en áreas donde colectivamente se posee la mayor experiencia, como los materiales óxidos. Aquí, existen conjuntos de reglas empíricas razonablemente buenas e, incluso, algunos apoyos computacionales (como en el campo de la química de zeolitas). Existen, sin embargo, muchos fenómenos en estos compuestos que aún son comprendidos muy poco o en forma incompleta, como la superconductividad de alta temperatura, las transiciones metal-aislante y la alta conductividad iónica. Aún no sabemos cómo diseñar mejores óxidos (o, incluso, cualquier otro material) que pueda mejorar las propiedades de cualquiera de estas áreas. Necesitamos generar un esfuerzo más organizado para mover el límite de los métodos computacionales en la espera que se desarrollen estrategias predictivas. Para esperar éxito en esto necesitaremos probablemente involucrar al menos a matemáticos, físicos y químicos. El problema principal es encontrar el mínimo absoluto de la energía libre al variar las posiciones de una colección de átomos diferentes. Mientras algunos pasos se han dado en esta dirección (Krack y M. Parrinello, 1999; Lippert, *et al.*, 1999), aún estamos muy alejados de tener una estrategia útil. Este “problema de minimización global” no es único de la química de materiales, sino también de otros campos importantes, como en la estructura de proteínas. Tal vez, si el problema se resuelve en un campo, la solución puede aplicarse a la mayoría de los otros.

Mientras tanto, podemos aumentar la velocidad con la que exploramos la tabla periódica. Incluso si desarrollamos estrategias computacionales predictivas, todavía necesitamos explorar variaciones muy rápidas para optimar las propiedades. Aún más, los cálculos computacionales por sí solos son poco probables de predecir nuevos fenómenos. Entonces necesitamos resultados químicos que guíen nuestros pensamientos, porque las combinaciones a probar pronto son tantas que a cualquier velocidad que trabajemos no podremos ni deberemos de tratar de hacer todo. Sin embargo, mientras casi todos ven la necesidad de incrementar la velocidad del proceso, no todos están seguros de cómo hacer esto (especialmente en el ámbito académico). Existen diferentes formas de resolver este reto. El acercamiento depende del objetivo y de la disposición de “herramientas” experimentales.

En un extremo podríamos querer comprender los aspectos científicos del diseño de estructuras más complejas. Yo podría decir que ésta es la ruta académica. Entonces claramente necesitamos no sólo hacer materiales a una mayor velocidad, sino también determinar sus estructuras más rápido. Con el uso de haces de rayos X muy intensos provenientes de sincrotrones y de estaciones de trabajo más rápidas, uno puede imaginar un centro donde un patrón de difracción pueda ser obtenido e interpretado en un minuto

o menos y dentro de unas pocas décadas (posiblemente en un segundo o menos! Claro, también necesitamos disponer de las herramientas para sintetizar muestras interesantes a la misma velocidad. De hecho, en muchos laboratorios la velocidad actual de síntesis de nuevos compuestos es más lenta que la velocidad en que se determinan las estructuras, esto gracias a los avances en detectores de carga acoplada (*charge-couple device* o CCD en inglés), en el control de cómputo y en el análisis. Y aún necesitamos acumular, comunicar y digerir toda esta información. Pero poco se gana si este esfuerzo sólo nos provee de un catálogo de compuestos y sus estructuras. Se necesita también calcular y/o medir las propiedades de, al menos, algunos de éstos a una velocidad mayor que la actual. Si no medimos en todos ellos, ¿cómo podemos escoger cuáles estudiar? Estos aspectos conforman varios retos enormes.

El otro extremo podría llamarse el industrial o Edisoniano. Uno no se preocupa al principio por la estructura u otros detalles, sino que es guiado por la conducta de alguna propiedad que sea de interés y que pueda ser medida rápidamente. Cuando aparece una conducta interesante o mejorada entonces uno puede invertir algún tiempo para comprender la ciencia base de ese caso: la composición, su estructura y cómo se produce tal conducta de interés. Esta información puede entonces utilizarse para seleccionar rápidamente variaciones del mismo tema.

Claro, también existe la ruta intermedia. De hecho, unas pocas compañías comerciales como Symyx Technologies en Santa Clara, California, están tratando ahora de instrumentar tecnologías que agilicen esta búsqueda (su enfoque es cercano al “industrial” que se ha comentado). Tal ruta se conoce actualmente como “química combinatorial”.

No es claro cómo el grupo académico tradicional de un profesor, unos pocos estudiantes de posgrado y algunos postdoctorados pueden implementar la tecnología de la química combinatorial. Sin embargo, en unos pocos casos especiales, los laboratorios académicos han desarrollado estrategias que siguen el enfoque combinatorial, como las de las referencias de Reddington *et al.* (1998) y de Knigge *et al.* (1997). Sin embargo, deben crearse posibilidades para que los químicos en la academia interactúen en formas productivas en compañías industriales o en laboratorios gubernamentales y así explotar y desarrollar mejor los enfoques combinatoriales.

Aún con estos enfoques las posibilidades parecen casi inalcanzables. Sería simple arrogancia asumir que todos los fenómenos y materiales de interés o utilidad tecnológica ya han sido descubiertos. Es más acertado pensar que apenas hemos investigado la superficie de lo posible. Y en esta pequeña presentación espero haber entusiasmado al lector con esta posibilidad y no haberlo abrumado con todos los retos.

### Notas extras

Claro, existen aún muchos temas importantes que no se han explorado en esta presentación. Por ejemplo, ¿qué hay de nuevo en los vidrios y los materiales cristalinos metaestables? Estos materiales se preparan al controlar la cinética de reacción y estos aspectos se relacionan a la química orgánica, donde los productos se determinan principalmente por un control cinético de la interacción de los diferentes grupos funcionales. Si sólo se prepararan compuestos orgánicos con la mínima energía libre para cierta composición, habría pocos de éstos. Por mucho, la química de estado sólido se refiere sobretudo a la química de los productos termodinámicos. Apenas tengo tiempo para referirme a la gran ciencia del vidrio, en especial a la de los silicatos vítreos. La ciencia del vidrio es tecnológicamente muy importante, aunque sólo se estudia en unos pocos laboratorios académicos. ¿Habrán en el futuro una gran ciencia de sólidos cristalinos metaestables? Esto añade más complejidad a los retos presentados.

En muchas propiedades de los materiales la microestructura es tan importante (o más importante) como su composición o estructura. Así que, ¿qué hay de los defectos puntuales, las dislocaciones y las fronteras de grano? Y ya que estos aspectos son afectados por el proceso, ¿cómo exploraríamos su rol?, ¿qué decir de las variaciones en composición o del estructurado intencional, como, por ejemplo, en dispositivos de pozo cuántico?, ¿serán las estructuras en nanoescala tan interesantes para estos nuevos materiales como parecen ser para los relativamente pocos materiales que se han estudiado al momento? Éstos son sólo algunos de los aspectos que no se han mencionado en este texto y que vienen inmediatamente a la reflexión.

También, es importante que los educadores tomen tiempo en explicar a los jóvenes estudiantes que no entendemos cómo se combinan los elementos en la tabla periódica. Entendemos mucho sobre las especies moleculares basadas en el carbono y poseemos información suficiente en algunos otros casos. Enseñamos a los estudiantes en sus primeros semestres de Química como si todo lo que deberían de saber para ser unos químicos es este tema que es, tal vez, 100 años viejo. Y presentamos este material en forma aburrida sin enfatizar los retos y el futuro. ¡Es de sorprenderse cómo logran sobrevivir este paso importante en su formación! Pero si confesamos nuestra vasta ignorancia y señalamos los retos y las oportunidades desde ahora, tal vez podremos atraer a la Química a más de los mejores y más brillantes estudiantes. Ellos son probablemente los que podrían resolver este gran rompecabezas embebido en la tabla periódica. De hecho yo creo que éste es uno de los pocos grandes retos por resolver en la ciencia. ▀

### Agradecimientos

Muchos colegas han comentado en forma constructiva este manuscrito. Les agradezco por sus sugerencias, pero cualquier error o confusión es culpa mía. En especial quiero mencionar a Peter Battle, Simon Clarke, John Corbett, Miguel Alario Franco, Martha Greenblatt, Arthur Mar, Donald Murphy, y Mike O'Keeffe. Y como estoy seguro de haber olvidado a otros involuntariamente pido su comprensión.

### Breve biografía

Francis DiSalvo se tituló de físico en el MIT en 1966, obtuvo el grado de doctor (Física Aplicada) en Stanford y después se unió al grupo de investigación de los laboratorios AT&T Bell. Desde 1986 se mudó a Cornell donde actualmente es el director del Centro de Investigación en Materiales. Ha publicado más de 300 artículos y registrado ocho patentes. Su objetivo general en la investigación es el descubrimiento y la comprensión de nuevos fenómenos químicos y físicos en sólidos, en particular la síntesis de nuevos compuestos y la caracterización de sus propiedades estructurales, térmicas, eléctricas y magnéticas.

### Referencias

- Brewer, L., en: *Battelle Geneva Colloquium on Phase Stability in Metals and Alloys*, P. Rudman, J. Stringer, R.L. Jaffee (eds.), McGraw-Hill, NY (1967), p. 39-61.
- Brewer, L., *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 1196 (1990).
- Cohen, M. L., *Solid State Comm.*, **107**, 589 (1998).
- Gao, L., Y.Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R.L. Meng, D. Ramirez, C.W. Chu, J.H. Eggert, H.K. Mao, *Phys. Rev.* **B50** 4260-4263 (1994).
- Knigge, B., A. Hoffmann, D. Lederman, D.C. Vier, S. Schultz, I. K. Schuller, *J. Appl. Phys.*, **81**, 2291 (1997).
- Krack, M. y M. Parrinello, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2105 (2000).
- Lippert, G., J. Hutter, M. Parrinello, *Theor. Chem. Acc.*, **103**, 124 (1999).
- Miedema, A.R., *J. Less Common Met.*, **46**, 67 (1976).
- Mooser, E., and W.B. Pearson, *Acta Crystallogr.*, **12**, 1015 (1959).
- Reddington, E., A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswantathan, S. Sarangapani, E.S. Smotkin, I. Mallouk, *Science*, **280**, 1735 (1998).
- Stringer, R. L. Jaffee (eds.), p. 3961, McGrawHill, NY (1967).
- Villars, P.J., *Less Common Met.* **92**, 215-238 (1983).
- Villars, P.J., *Less Common Met.* **99**, 33-43 (1984a).
- Villars, P.J., *Less Common Met.* **102**, 199-211 (1984b).
- Villars, P., A. Prince, H. Okamoto, *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, Vols. 1-10, ASM International, Materials Park, OH (1995).