

**REAL ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES**

**LAS FRONTERAS DE LA MATERIA:
EL DISCRETO ENCANTO DE LAS
SUPERFICIES**

DISCURSO LEÍDO EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN
COMO ACADÉMICO DE NÚMERO POR EL

EXCMO. SR. D. JUAN MANUEL ROJO ALAMINOS

Y CONTESTACION DEL

EXCMO. SR. D. ANTONIO HERNANDO GRANDE

EL DÍA 30 DE ENERO DE 2013



MADRID
Domicilio de la Academia
Valverde 22

*Para Rosa,
Jaime, Monika, Enrique y Esther*

INDICE

1. Introducción	7
2. La ciencia de superficies	9
El tamaño no siempre importa	12
Bosquejo histórico	13
3. Las herramientas del oficio	17
STM (Microscopía túnel de barrido)	17
AFM (Microscopía atómica de fuerzas)	18
Simulaciones de dinámica molecular	19
4. Superficies reales	21
Defectos en cristales	22
Defectos en volumen vs defectos de superficie	23
Control y caracterización de defectos de superficie	25
5. Superficies y propiedades mecánicas	27
Nanoindentación y propiedades mecánicas	29
Defectos de superficie y propiedades mecánicas	34
6. Superficies y reactividad química	39
Defectos de superficie y reactividad química	39
Un ejemplo: metanol sobre metales	41
Las superficies y el problema del origen de la vida	43
7. Epílogo	48
CONTESTACION DEL EXCMO SR. ANTONIO HERNANDO	49

“It is characteristic of science that the full explanations are often seized in their essence by the percipient scientist long in advance of any possible proof”

John Desmond Bernal, *The Origin of Life*, 1967

Excelentísimo Señor Presidente de la Academia,

Excelentísimos Señores Académicos,

Señoras, Señores,

Queridos amigos,

1. Introducción

Es un gran honor ingresar hoy en esta Academia, sobre todo por la admiración que en mí despiertan los logros científicos de sus componentes. A la vez que un gran honor, es también una gran responsabilidad. Responsabilidad que me abrumba cuando veo algunos de los nombres que antaño tuvieron esta medalla, figuras por mí tan admiradas como Blas Cabrera, Miguel Catalán o Arturo Duperier. Y responsabilidad muy especial por la dimensión de la figura de la persona a quien sucedo en dicha medalla, el Profesor Francisco Ynduráin. Desde el punto de vista científico, el Profesor Ynduráin ha sido una de las figuras más importantes de la física de los últimos años. De su extensa obra se pueden citar libros como *Quantum Chromodynamics* (1983), *The Theory of Quark and Gluon Interactions* (1993 y 1999) o *Relativistic Quantum Mechanics with an Introduction to Field Theory* (1996). Aparte del peso de esta obra, para vislumbrar lo mucho que influenció la investigación en la física teórica de altas energías podrían enfatizarse sus nombramientos en la New York Academy of Sciences o la American Association for the Advancement of Science. Aunque para constatar el índice de reconocimiento que su investigación posee, quizás bastase consultar a cualquiera de sus colegas en el CERN.

Pero el Profesor Ynduráin tenía también otras dimensiones, por ejemplo fue un excelente divulgador científico no solo en su propio terreno (recordemos libros como *Electrones, neutrinos y quarks*, 2001) sino en incursiones a campos aparentemente lejanos como el de las posibles civilizaciones extraterrestres (*Quien anda ahí*, 1997), mostrando que es posible tratar todos estos temas atractivamente a la par que con absoluto rigor científico. A la vez el Profesor Yndurain tenía una propiedad singular: en cualquier tema que trataba dejaba una impronta valiosa llena de originalidad y relevancia. Así podrían atestiguarlo los rectores que escucharon sus intervenciones sobre los problemas de la universidad española en su etapa de pertenencia al Consejo de Universidades aunque me temo que quizás no todos celebraran sus opiniones. Es posible que todas estas actuaciones en campos tan diversos tuvieran que ver con su extraordinaria inteligencia que, debo decir, no he visto duplicada por nadie.

Todo lo antedicho tal vez me conceda una ventaja: a la hora de suceder a alguien las comparaciones son inevitables. Comparaciones negativas con personas de nivel análogo puede conducir a frustración pero en el caso del Profesor Ynduráin la distancia entre nosotros dos es tan grande y tan obvia que sólo me queda intentar no desmerecer excesivamente de su memoria durante mi trabajo en esta institución. Soy de los que creen que en la Academia hay todavía un amplio espacio que rellenar en lo que se refiere al análisis científico de problemas de la sociedad actual, en los que la esta institución puede utilizar su independencia de los poderes políticos, económicos y hasta mediáticos. Me gustaría pensar que a partir de hoy pueda yo contribuir a cimentar este papel de referencia de la Academia en la sociedad.

Aparte del ejemplo del Profesor Ynduráin, no quisiera terminar esta introducción sin reconocer y agradecer la mucha ayuda recibida a lo largo de mi carrera profesional hasta culminar en la incorporación a esta Academia. Para empezar quiero agradecer a José Elguero, Antonio Hernando y Carlos Sánchez del Río el haberme presentado a la misma. Además a Antonio Hernando le agradezco especialmente que haya aceptado contestar a mi discurso. A mis colaboradores, especialmente a mis doctorandos, quiero reconocerles lo mucho que aprendí de ellos, señalando particularmente a los miembros pasados y presentes del Laboratorio de Ciencia de Superficies de la Universidad Complutense (UCM) así como a los del Laboratorio de Física de Superficies de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) en la década de los setenta. En lo que se refiere a la investigación original reseñada aquí quiero dar las gracias muy especiales a Oscar Rodríguez de la Fuente, Esther Carrasco, Juan de la Figuera, Miguel Angel González, Arantzazu Mascaraque, Violeta Navarro e Irene Palacio; ellos son los que realmente merecen el crédito de los resultados de dicha investigación.

Quiero tener ahora un recuerdo particular para mis maestros, para los que me atrajeron a la investigación como Luis Brú y Salvador Velayos y muy especialmente para Nicolás Cabrera, quien me enseñó sobre todo a valorar la importancia de la intuición física en la investigación científica y de quien también aprendí cómo en un mundo muy competitivo se podía ser un científico de primera sin renunciar a ser un caballero.

Una etapa muy importante de mi vida estuvo dedicada a la gestión de la investigación científica. Recuerdo esta etapa con gran satisfacción, sobre todo porque me dio la posibilidad de conocer a personas que me abrieron la mente a otros mundos y me crearon un ambiente de trabajo envidiable. A todos ellos mi agradecimiento y muy especialmente a los que tuve más cerca, Ana Crespo, Elías Fereres, Roberto Fernández de Caleyá (in memoriam), Luis Oro y Javier Solana.

También quiero agradecer a mi familia y a mis amigos más cercanos, muchos presentes aquí, su apoyo y su contribución a procurarme un entorno vital interesante y, ¿por qué no decirlo?, divertido.

2. La Ciencia de Superficies

A la hora de elegir el tema de mi discurso de ingreso he considerado distintas opciones. Soy consciente de que, en lo que concierne a mi elección a la Academia, se ha valorado de forma importante mi actuación en el terreno de la política científica. Por tanto, podía muy bien haber elegido un tema en este ámbito, por ejemplo el del impacto económico de la investigación básica, tema que me preocupa actualmente y al que me gustaría dedicar alguna de mi actividad futura en esta Academia. No obstante, he considerado finalmente que el tema de la ciencia de superficies tiene en la actualidad un interés científico tan grande que justifica sobradamente su adopción. Además, el haber sido capaz de contribuir, siquiera sea modestamente, al conocimiento en este campo me permite analizar críticamente desde dentro algunos problemas todavía no resueltos. Y como valor añadido, la ciencia de superficies me faculta una incursión atrevida en un terreno tan aparentemente lejano como el origen de la vida en la tierra que, en un marco muy especulativo, incluyo al final.

La superficie es en último término una frontera. No solamente la frontera con el exterior de un cuerpo, también puede aplicarse a la frontera entre dos partes del mismo¹. Las fronteras no siempre han tenido buena prensa: pensemos en la expresión “un mundo sin fronteras” generalmente asociada a un mundo idílico

¹ Una pequeña complicación se deriva del hecho que en inglés existen dos palabras: *interface* e *interphase* (que además suenan casi igual) que se aplican a las distintas superficies de separación. Aunque lo he oído alguna vez, me resisto a utilizar la palabra “intercara”.

donde cada individuo podría realizarse en todas sus dimensiones. También en el ámbito académico se hace una apología de la investigación y enseñanza interdisciplinarias, criticando la existencia de fronteras, por ejemplo entre la física y la química.

Sin embargo las fronteras también tienen su lado positivo. Por ejemplo, sería muy difícil imaginar la biología de los seres vivos de nuestro planeta si las células de los mismos no tuviesen una frontera de separación con el exterior, la membrana celular. De hecho la formación de membranas en las primeras formas de la vida es uno de los problemas todavía no resueltos en la biología evolutiva. Me pregunto si los avances que se llevan a cabo en ciencia de superficies, especialmente en sus facetas fisicoquímicas, podrán contribuir a resolverlos. Recuerdo el caso análogo de un problema biológico, la herencia, que no se resuelve definitivamente hasta que se identifican las unidades elementales químicas del código genético, identificación que curiosamente se lleva a cabo en un Departamento de Física, el de la Universidad de Cambridge. Mayor interdisciplinariedad es impensable.

La física de superficies es una rama de la física del estado sólido, aunque quizás debiera usar aquí el término física de la materia condensada, denominación ésta más general y que a algunos les puede parecer incluso más elegante. Aunque quizás otros, con un mayor sesgo hacia las aplicaciones, preferirían hablar de física de materiales (al fin y al cabo el subtítulo de la revista *Physical Review B* es "Condensed Matter and Materials Physics"). Pero es que además, como algún colega me ha hecho notar con cierto humor, física de materiales es, y me temo que va a ser cada vez más, el único nombre apropiado de los tres para solicitar financiación.

Una palabra ahora sobre la relevancia de la física de superficies dentro la generalidad de la física. Tomando como referencia de actividad en física fundamental el índice de la revista *Physical Review Letters*, y analizando las dos secciones dedicadas a la física del estado sólido en la misma, se constata que en torno al 15% de su contenido está dedicado a trabajos sobre física de superficies. Esta actividad se debe en parte a las muchas propiedades de interés de los sólidos que dependen de procesos en sus superficies pero, no en menor medida, a la aparición de fenómenos físicos novedosos asociados a la distinta dimensionalidad de las superficies.

Las propiedades físicas de los materiales están directamente relacionadas con su estructura cristalina. En último término, el que un material dado posea una u otra estructura cristalina es consecuencia de un delicado equilibrio de cada átomo (ó ion) del material con sus vecinos. Resulta sorprendente constatar cuán pequeñas son las variaciones de energía entre una u otra configuración que se traducen en estructuras cristalinas estables distintas. Por ejemplo, la energía del cobalto en la

configuración habitual hexagonal compacta no difiere de la que tendría si fuera cúbica centrada en las caras en más de un 0.01%. Siendo esto así, no es de extrañar que la existencia de una superficie modifique drásticamente tan frágiles equilibrios energéticos ya que aproximadamente la mitad de los vecinos de un átomo superficial o bien no existen, o bien cambian de posición respecto al volumen. Por consiguiente, no sorprende que una lámina de cobalto de unas pocas capas atómicas de espesor pueda tener estructura cúbica o, yendo ahora a propiedades de tipo cooperativo, que una lámina muy fina de paladio, contrariamente a lo que ocurre en una muestra volúmica de material, resulte ser ferromagnética. A estos efectos que pudiéramos denominar “de proximidad” se le añaden otros derivados de la diferente dimensionalidad. La influencia de la dimensionalidad en los problemas físicos ha sido siempre un tema que ha fascinado a muchos investigadores, no solamente en lo que se refiere a los abstractos espacios multidimensionales de algunas teorías modernas de partículas y campos, sino en el más modesto dominio de las dimensiones reales de los sistemas materiales. Aunque ha habido mucha especulación teórica acerca de sistemas materiales de dimensión menor que tres, particularmente en lo que se refiere a transiciones de fases en los mismos, experimentalmente no ha sido fácil conseguir sistemas que pudieran describirse en buena aproximación como tales. Las superficies pueden constituir una buena aproximación a tales sistemas. Sin ir más lejos, tenemos el reciente ejemplo del grafeno como paradigma de la bidimensionalidad. De hecho, en el grafeno ideal todo es superficie aunque es verdad que, en buena parte de los sistemas considerados en la práctica como “grafeno”, se pone de manifiesto una cierta influencia de la tercera dimensión.

El ámbito científico que cubre el estudio de las superficies sólidas se suele denominar *ciencia* de superficies. La revista de referencia en el campo tiene como título *Surface Science*. Quiero subrayar que el título es *ciencia de*, no *física de* ni *química de*. Un reciente análisis de los artículos publicados en esta revista mostraba que las instituciones a las que pertenecían los autores se repartían casi al 50% entre departamentos de física y de química. Me interesa llamar la atención sobre esto porque vivimos en una época de continua exaltación de la llamada ciencia pluridisciplinar. Exaltación que no siempre se corresponde con la realidad, ya se mida esta realidad en porcentaje de grupos interdisciplinarios o en euros de financiación. Sin embargo la ciencia de superficies es verdaderamente un campo de actuación que requiere la colaboración de especialistas de distintas disciplinas: químicos, físicos, ingenieros y, cada vez más, biólogos. Ello requiere, para empezar, la puesta a punto de un lenguaje científico común, tarea todavía pendiente en buena medida. No cabe menospreciar las barreras que resultan de la utilización de términos distintos para diseñar una misma realidad por científicos provenientes de una u otra rama de la ciencia. Basta recordar los estremecimientos de los físicos ante palabras como “fugacidad” o “potencial electroquímico” o los sobresaltos de los químicos ante términos como “densidad local de estados en el nivel de Fermi”. A

veces, el mismo concepto recibe nombres distintos en las varias disciplinas, lo que no ayuda precisamente a la colaboración: por ejemplo, para un átomo adsorbido sobre una superficie la “densidad local de estados electrónicos”, término al uso de los físicos, no difiere significativamente de la “carga electrónica en el enlace” terminología del gusto de los químicos

El tamaño no siempre importa

La influencia de las superficies en las propiedades fisicoquímicas de los sólidos es mucho mayor de lo que cabría esperar en función de su tamaño. En efecto, el número de átomos en la superficie de un sólido es en general muchos órdenes de magnitud menor que el número de átomos en el volumen. Para un cristal esférico de radio 1 cm, menos de un átomo por cada diez millones está en la superficie. Sin embargo esa pequeña proporción de átomos es capaz de controlar un buen número de propiedades importantes del sólido. Por ejemplo, la reactividad química de los sólidos en medios gaseosos o líquidos prácticamente solo depende de las características de las superficies de los mismos: los átomos del volumen en número millones de veces superior no actúan significativamente.

Por otra parte, un sencillo argumento geométrico muestra que la fracción de átomos del cristal en la superficie frente al volumen crece cuando el tamaño del cristal disminuye. Es algo análogo a las naranjas, cuanto más pequeñas más proporción de piel tienen. Ni que decir tiene que en determinadas geometrías el tamaño relativo de la superficie puede aumentar drásticamente. Ya hemos señalado el caso extremo del grafeno pero el mismo argumento conduce de forma natural a reconocer materiales en los que la concentración relativa de átomos en la superficie es muy elevada; mencionaré dos de ellos. Por una parte los nanomateriales, que al estar constituidos por partículas muy pequeñas, tienen una fracción de átomos superficiales muy alta. No es necesario insistir en la importancia actual de estos nanomateriales, se diría que hoy día es arriesgado solicitar fondos para proyectos de investigación en ciencia de materiales sin la presencia del prefijo *nano*. Nótese que este “mundo nano” empieza a extenderse también ahora al terreno de la biología. En relación con esto quiero aquí simplemente subrayar que, por el argumento anterior, el análisis de un material nanoestructurado requiere ineludiblemente el lenguaje y las técnicas de la ciencia de superficies. El otro tipo de materiales que por su gran interés actual quiero resaltar lo constituyen las *multicapas*. Se trata de materiales formados por una sucesión alternada de láminas muy delgadas de dos elementos (a veces de más de dos), de unas pocas capas atómicas cada una. Estas especies de sándwiches de muchos pisos, donde también una elevada proporción de átomos están en la superficie de separación entre capas, han mostrado propiedades inesperadas. El ejemplo más notable son las propiedades de magnetorresistencia gigante de multicapas binarias que fueron descubiertas por Fert y Grünberg y por lo que recibieron el Premio Nobel de Física

de 2007. Por cierto, este descubrimiento, del más alto interés científico, es un excelente ejemplo de la importancia de la investigación básica: en menos de 10 años (el descubrimiento tuvo lugar al final de los años ochenta), los dispositivos basados en la magnetorresistencia gigante pasaban a constituir el elemento básico de las cabezas lectoras magnéticas de la mayoría de los sistemas informáticos que hoy utilizamos.

Me gustaría mencionar aquí un argumento que me atrevo a identificar como característico de la metodología de los físicos. Es evidente que una superficie es un sistema donde el número de partículas que interactúan es gigantesco. A la hora de entender el comportamiento de un tal sistema esta complejidad hace, a primera vista, que un sistema así parezca intratable. Para abordar esta dificultad, por otra parte común a toda la física del estado sólido, hay que llevar a cabo una serie de aproximaciones inteligentes (al fin y al cabo, como decía Fermi “La física es el arte de bien aproximar”). Un punto crucial, a veces ignorado, es que tales aproximaciones no deben ser contempladas como una solución de emergencia, propia de aquéllos que no se atreven a abordar el problema “exacto”, sino como el *verdadero método físico* de plantear el problema y obtener información. En efecto, al introducir las diversas aproximaciones se hacen “visibles” los distintos mecanismos que determinan las propiedades del material, abriendo a la vez la posibilidad de modificarlas a voluntad y sintetizar materiales a medida (“tailoring materials”). En este terreno, viene a cuento recordar el argumento de Anderson en su discurso de recepción del premio Nobel de Física²: “Después de todo, un cálculo perfecto simplemente reproduciría la naturaleza, pero no la explicaría”.

Bosquejo histórico

La historia de la ciencia de superficies es relativamente corta. Es verdad, no obstante, que cuando ese nombre aun no había sido acuñado, existía investigación que ahora se catalogaría sin duda como ciencia de superficies. Podemos distinguir tres etapas fundamentales.

Definimos una primera etapa (hasta aproximadamente los años sesenta) en la que la ciencia de superficies podía considerarse como subsumida en la fisicoquímica (o en la química-física). Un nombre que brilla con luz propia es el de Langmuir. Este investigador, nacido en Brooklyn, estudia en la Universidad de Columbia y trabaja toda su vida en los laboratorios de General Electric en Schenectady obteniendo el Premio Nobel en 1932. Ya antes de los años treinta, estudia la cinética de las interacciones adsorbato-superficie y propone la isoterma que lleva su nombre, que es el punto de partida de estudios semiempíricos de la adsorción de gases por

² P.W.Anderson, *Local moments and localized states*, Rev. Mod. Phys. **50**, 191 (1978)

superficies. En el campo experimental, Langmuir desarrolla la primera bomba de difusión para alto vacío y abre así el camino para el estudio experimental de superficies en condiciones de limpieza controlada. A finales de los mismos años 30, se llevan a cabo los primeros estudios teóricos de superficies: Bardeen publica la primera teoría de estados electrónicos de superficie y Gurney un modelo de la estructura electrónica de un adsorbato sobre una superficie. A principio de los años 50, Siegbahn en Uppsala construye el primer espectrómetro de electrones para fotoemisión por lo que recibió el premio Nobel años después. El análisis del espectro de electrones secundarios emitidos por una superficie es todavía hoy día una herramienta fundamental para el análisis de las superficies sólidas. Los electrones secundarios, excitados por fotones o por electrones externos proporcionan información tanto sobre la composición química de la superficie como sobre su estructura electrónica o vibracional. También en este mismo período de tiempo, Landau y Lifshitz publicaron el volumen *Física Estadística* de su famosa colección. Al decir de algún colega “todo lo que es realmente importante en física está en el Landau”. Pues bien, aun en años tan distantes del “boom” posterior, y en un libro de física de carácter tan general, ya Landau reservaba un capítulo para las superficies.

Una segunda etapa, que se inicia en los años sesenta viene dominada por la disponibilidad de la técnica denominada de ultraalto vacío (UHV). En realidad, lo que sucedió es que la posibilidad alcanzar el UHV pasó de ser una especialidad de algún laboratorio aislado a constituir un equipamiento que se podía adquirir comercialmente a precios razonables. Parece ser que la utilización profusa por parte de la NASA de estas tecnologías motivó el descenso rápido de sus precios y permitió a laboratorios medios equiparse con dichas técnicas. Se denomina UHV, a vacíos mejores de 10^{-8} Pa y su consecución es esencial para poder experimentar en superficies en condiciones de limpieza razonable³. A la vez que se consigue disponer de vacíos elevados se van poniendo a punto una serie de técnicas espectroscópicas que permiten analizar la composición química de la superficie (espectroscopía Auger), su cristalografía (difracción de electrones de baja energía, LEED), su estructura electrónica (espectroscopías de fotoemisión) o el espectro vibracional de átomos de superficie o adsorbatos (espectroscopías de pérdidas ELS, scattering de átomos neutros, infrarrojo de reflexión). Con todas estas herramientas, y otras que se fueron desarrollando sucesivamente, ya era posible caracterizar una superficie mantenida en UHV y analizar los procesos que tenían lugar en ella por

³ Para visualizar necesidad del ultraalto vacío, considérense los siguientes órdenes de magnitud: sobre una superficie expuesta a un gas de masa media a una presión de 10^{-4} Pa (10^{-9} atmósferas), en un segundo incide aproximadamente un átomo de gas por átomo de superficie. Basado en esto, se utiliza como unidad de *exposición* a un gas el Langmuir (L) que corresponde aproximadamente a una presión de 1.3×10^{-4} Pa (10^{-6} torr) durante 1 segundo. Si todos los átomos de gas incidente quedasen adheridos a la superficie, para una exposición de 1 L tendríamos toda la superficie cubierta por una monocapa de gas adsorbido.

interacción con gases u otros agentes externos. Al principio de los años 70, pudimos disponer en la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) de equipos de investigación en superficies de estas características.

Ya en esa segunda etapa muchos investigadores comprendieron que se había abierto una nueva vía para investigar reacciones químicas en superficie, particularmente en la denominada fisico-química del estado sólido. Cabía la posibilidad ahora de que procesos tan importantes económicamente como la catálisis heterogénea pudieran estudiarse con una metodología mucho más científica. Preciso es reconocer que las grandes expectativas así abiertas no se han cumplido aun del todo. En parte esto es debido una objeción proveniente de los profesionales del mundo de la catálisis que viene a decir: “los procesos catalíticos reales tienen lugar generalmente a presiones muy altas y a temperaturas elevadas. Los físicoquímicos de superficies, trabajan en ultraalto vacío y a temperatura ambiente o incluso menor. Sus resultados puede que sean científicamente interesantes pero ¿Qué pueden aportar al conocimiento de la catálisis real?”. A veces este “desencuentro” se denomina “pressure gap”. La respuesta a esta objeción es la siguiente: en sistemas complejos (como las reacciones de catálisis en superficie), se puede obtener información muy valiosa procediendo de lo simple a lo complejo, tratando de entender primero los procesos elementales en condiciones *bien caracterizadas* e introduciendo paso a paso los elementos de complejidad de la vida real. Esta estrategia (ciertamente contestada por quienes siguen considerando que la mejor estrategia es la de “prueba y error”) ha llevado en los últimos años al desarrollo de catalizadores con mejores prestaciones. Además, esta nueva vía para abordar viejos problemas no resueltos recibió el espaldarazo del Premio Nobel de Química de 2007 otorgado al Profesor Ertl de Berlín, quien había preconizado durante mucho tiempo la aplicación de la metodología de la fisico-química de superficies a problemas reales de catálisis o similares.

La tercera etapa, mucho más reciente, corresponde fundamentalmente al desarrollo de las microscopías y espectroscopías denominadas de campo cercano, que permiten la visualización *a escala atómica* de los procesos en superficie y la obtención de información espectroscópica, por ejemplo vibracional, con resolución espacial también a escala atómica. La primera de ellas, y quizás la que más impacto ha tenido, fue la microscopía túnel de barrido (STM) con la que se pueden visualizar los átomos en la superficie. Esta técnica fue desarrollada por Rohrer y Binnig en los laboratorios IBM de Zurich que recibieron por ello el premio Nobel de Física en 1986. La idea de Rohrer y Binnig es un buen ejemplo de cómo la inteligencia es más importante que la tecnología sofisticada: en efecto el STM es una gran idea pero técnicamente muy sencilla; a título de ejemplo, el microscopio túnel de nuestro laboratorio ha sido construido enteramente en los talleres mecánicos de nuestra universidad (UCM) y de la UAM. A la vez que estas técnicas microscópicas, otras técnicas espectroscópicas se han reforzado con la utilización generalizada de

la radiación sincrotrón. Con esta última es posible estudiar la estructura electrónica superficial con mucha más sensibilidad y resolución que con las fuentes de luz convencionales e incluso se abre la posibilidad de estudiar procesos en tiempo real.

Quiero terminar esta nota histórica añadiendo un breve apunte sobre la historia de la ciencia de superficies en España. El origen de esta disciplina en nuestro país coincide con la llegada a España de Nicolás Cabrera y con la fundación del Departamento de Física de la UAM en 1970. Aunque ya había actividad anterior en el Instituto Torres-Quevedo, es en los laboratorios de la UAM donde se concentra la primera investigación experimental en el campo de las superficies, al tiempo que se desarrollan grupos teóricos, el del propio Cabrera y el de García Moliner. Más hacia el lado de la química hubo también desarrollos importantes sobre todo en Sevilla tanto en la Universidad como en el CSIC. Desde entonces, han proliferado grupos experimentales y teóricos en distintos puntos de España pero no es exagerado decir que los dos laboratorios actuales de la UAM (y uno de sus descendientes el IMDEA de Nanociencias) continúan siendo punto de referencia obligado.

¿Dónde están en este momento los grandes interrogantes de la Ciencia de Superficies? ¿Cuáles son los campos de esta ciencia en los que son presumibles descubrimientos de más impacto? A la hora de enfrentarse con estas preguntas hay que ser muy precavido. Como alguien dijo con razón “Hacer previsiones es muy arriesgado, sobre todo cuando se refieren al futuro”. Por otra parte es fácil caer en el tópico: pocas dudas pueden existir de que en un futuro próximo asistiremos a continuos avances en el área de la nanotecnología, en la descripción de la catálisis a escala atómica, en la comprensión de las superficies e interfases de materiales biológicos y un largo etcétera. Aunque con un evidente sesgo personal en la elección, citaré algunas líneas menos obvias. Una primera, la identificación, y posible emulación, de mecanismos de autorreplicación. Aparte de su interés en la fabricación de nanoestructuras cristalinas, en su reparación y, quizás, en su mejora, esta línea de investigación podría llevar a una mejor comprensión de los mecanismos evolutivos celulares. En segundo lugar, mencionaría la físico-química de excitación de superficies con impulsos electromagnéticos muy cortos, del orden de los tiempos de relajación electrónicos. Esta técnica se empezó a aplicar a la química con los trabajos del premio Nobel Zewail y podría extenderse a los procesos superficiales con ayuda de láseres de pulsos muy estrechos y alta intensidad. Esto nos abriría la puerta a la visualización directa de los famosos “estados intermedios” de muchas reacciones catalíticas, tantas veces conjeturados (e incluso publicados con esquemas energéticos) y rara vez demostrados de manera fehaciente. Una tercera posibilidad sería la de explorar el fascinante mundo de la bi- y unidimensionalidad. Ahora tenemos la posibilidad real de explorar experimentalmente sistemas que en buena aproximación pueden considerarse de dos o de una dimensión. El análisis de estos sistemas, que durante mucho tiempo han sido terreno reservado para teóricos, se halla ahora abierto a la indagación

empírica; el estudio de los fenómenos cooperativos tales como magnetismo, superconductividad, transiciones de fase estructurales etc podía ser de enorme repercusión. Como cuarta y última línea quiero citar la identificación de posibles regiones especialmente activas en las reacciones superficiales y de los mecanismos físicos subyacentes. Hoy día disponemos de técnicas capaces de estudiar estas reacciones en el entorno de un átomo y se abre la posibilidad de analizar la participación del entorno de dicho átomo en la reacción, por ejemplo de un átomo en un escalón superficial. En los apartados siguientes me extenderé algo más en esta última línea en conexión con nuestro propio trabajo.

3. Las herramientas del oficio

De las muchas técnicas que se han desarrollado a lo largo de los últimos tiempos para caracterizar una superficie, me referiré aquí brevemente a los dos tipos que hemos utilizado sistemáticamente en nuestro laboratorio para obtener los resultados a que hago referencia después: las técnicas experimentales de microscopía túnel (STM) y de fuerzas (AFM) y la simulación por dinámica molecular.

STM (Microscopía túnel de barrido)

Es la más conocida de las denominadas microscopías de campo cercano. La técnica STM está basada en el efecto túnel, efecto paradigmático de comportamiento cuántico como lo atestigua su presencia en los primeros capítulos de cualquier texto de mecánica cuántica. En la STM se acerca, sin tocar, una punta extremadamente fina a la superficie de la muestra, hasta una distancia de unos pocos angstroms, a la vez que se establece una diferencia de potencial del orden del voltio entre punta y muestra. Si la punta no toca la muestra es obvio que clásicamente la resistencia debida al “gap” entre punta y muestra será infinita y la corriente nula. Pero, como es bien sabido, si la anchura del “gap” (o barrera) es pequeña, puede haber túnel cuántico de electrones a su través.

Si la punta se desplaza paralelamente a la superficie, los átomos de esta última actuarán como protuberancias que harán la anchura de la barrera menor, al contrario de los intersticios entre átomos que la aumentarán. Los correspondientes cambios de corriente pueden convertirse electrónicamente en contraste de grises, lo que conduce a una imagen topográfica⁴. Como ejemplo de esta capacidad analítica

⁴ Más frecuentemente se usa el modo “de corriente constante”: durante el barrido se mantiene fija electrónicamente la corriente túnel acercando o alejando la punta de la superficie. Este movimiento de la punta debidamente amplificado proporciona el contraste topográfico.

muestro en la figura 1 una imagen obtenida en nuestro laboratorio⁵ de una superficie de oro orientada (001). La superficie está reconstruida, a la manera de un tejado de uralita, de forma que aparecen dos periodicidades nuevas en direcciones compactas perpendiculares de 5 y 26 distancias atómicas respectivamente. Nótese especialmente que es posible “ver” los átomos individuales⁶. Más adelante en esta Memoria describiré cómo este mecanismo permite estudiar defectos de superficie.

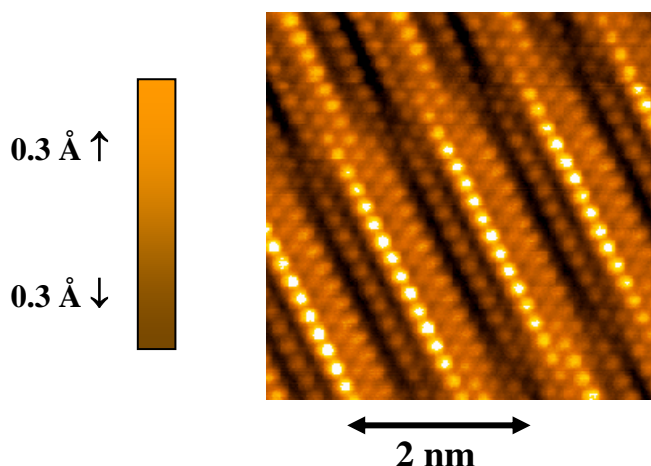


Figura 1. Imagen STM de una superficie de oro (001) reconstruida. El color representa la coordenada perpendicular al plano de la figura con una tonalidad que barre el intervalo desde +0.03 nm en el color blanco a -0.03 nm en el color más oscuro. Nótese las dos periodicidades perpendiculares en las direcciones compactas del cristal, una de ellas de periodo 5 y la otra aproximadamente 26. (Laboratorio de Ciencia de Superficies UCM).

AFM (Microscopía atómica de fuerzas)

La microscopía atómica de fuerzas (AFM) es ya de uso muy generalizado y no procede describirla aquí. Sin embargo, merece la pena insistir en una utilización poco habitual que ha sido la que hemos desarrollado en nuestro laboratorio, a saber, la combinación de imágenes microscópicas con medidas mecánicas en la misma zona efectuadas *con la propia punta* en procesos de nanoindentación.

Recordemos que la indentación macroscópica constituye una técnica bien establecida en ingeniería de materiales. Por ejemplo, a partir de la medida de la fuerza ejercida por un indentador (macro) y el diámetro de la huella se define

⁵ Juan de la Figuera et al., *STM characterization of extended dislocation configurations in Au(001)*, Phys. Rev. B **58**, 1169 (1998)

⁶ Algún purista preferiría sustituir el término “ver” por el de “detectar la densidad electrónica local”, pero esto eliminaría la componente un poco mágica de “ver” esos átomos cuya existencia nos enseñaron desde pequeños. Como exclamó recientemente al ver una imagen de este tipo un joven estudiante de nuestra Facultad “¡Pero es que los átomos son de verdad redondos!”

convencionalmente un índice de dureza.⁷ Conviene recalcar que el proceso de indentación tiene lugar en la zona de deformación plástica del material, en la que las dislocaciones preexistentes en este último dan lugar al mecanismo de fácil deslizamiento (“easy glide”). Al ser la punta macroscópica, el volumen de la muestra activado en el proceso también lo es, lo que asegura en un material normal la existencia de un elevado número de dislocaciones previas en el mismo.

Aunque la nanoindentación que se realiza con la punta del AFM involucra dimensiones varios órdenes de magnitud inferiores a las de la indentación macroscópica, bastantes de los conceptos y procedimientos utilizados en esta última pueden extenderse en buena aproximación al dominio nanoscópico⁸. Por ejemplo la teoría de Hertz⁹ muestra que para pequeñas penetraciones, en las que una punta puede aproximarse por una esfera de radio R , la relación entre fuerza F y penetración h en el rango elástico viene dada por una ley del tipo $F = \alpha h^{3/2}$ donde α es función de R y del módulo de Young reducido. Nótese que hay una correspondencia cualitativa entre una curva esfuerzo-deformación, respuesta a la deformación de un sólido en volumen, y la correspondiente curva fuerza-penetración correspondiente a una nanoindentación en la superficie de dicho sólido. Conviene advertir que la linealidad entre esfuerzo y deformación típicas de la zona elástica en un ensayo volúmico no se traduce en una dependencia lineal entre fuerza y penetración en nanoindentación sino en una ley de potencia 3/2.

Simulaciones de dinámica molecular

Las simulaciones de dinámica molecular complementan la información experimental y abren una vía para *comprender* los fenómenos que tienen lugar en las superficies. Las simulaciones toman como base la existencia de un potencial de interacción tanto entre los átomos de la superficie (y del volumen subyacente) como entre un posible átomo que proceda del exterior y un átomo de la superficie. Este último caso es relevante, en nuestro caso, para el estudio de los efectos del bombardeo iónico. Asimismo, en el caso de estudios de nanoindentación puede simularse mediante un potencial adecuado la interacción entre un átomo de la punta y otro de la muestra.

⁷ En ingeniería se definen distintos índices de dureza en función de la geometría de la punta. Físicamente puede pensarse que la dureza es simplemente la fuerza ejercida por el indentador dividida por la superficie de la huella.

⁸ Una excelente referencia en este campo es K.L. Johnson, *Contact Mechanics*, (Cambridge University Press, 1985, reimpreso 2003)

⁹ Hertz es más conocido por su contribución al conocimiento de las ondas electromagnéticas. Parece ser que la teoría de Hertz para la deformación elástica la desarrolló en unas vacaciones de verano.

La tipificación de los potenciales no es una tarea fácil, particularmente en el caso de los metales donde los efectos de muchos cuerpos son muy importantes. De forma análoga a otros cálculos, el procedimiento habitual basado en la filosofía de Kohn y Sham es el de definir un potencial *local* que tenga en cuenta esos efectos. Un potencial de este tipo denominado “embedded atom” ha sido el empleado en las simulaciones de nuestro laboratorio¹⁰. Se han puesto a punto diversos potenciales que, en general, dejan libre algunos parámetros que posteriormente se ajustan a los valores de ciertas magnitudes del material, por ejemplo la energía de formación de una vacante o la distancia interatómica.

El procedimiento general consiste en establecer unas condiciones iniciales; un caso que hemos manejado con frecuencia es el de simular una nanoindentación representando la interacción punta-superficie por una geometría adecuada y el potencial correspondiente entre átomos de la punta y átomos de la muestra. A continuación el programa resuelve las ecuaciones dinámicas correspondientes a ese potencial y esa geometría para cada átomo lo que da lugar a una nueva distribución atómica al cabo de un tiempo Δt . A partir de esta última posición, se vuelven a resolver las ecuaciones dinámicas, se obtiene una nueva distribución y se continúa iterando de esta manera. En cada instante, la posición de los distintos átomos aparecen en el programa en forma de coordenadas. Si, como es habitual, se desea tener una imagen, es preciso definir un criterio de representación adecuado ya que no tendría sentido el tratar de representar la imagen de millones de átomos. Este criterio es diferente dependiendo del sistema que se quiera estudiar. Para el estudio de defectos, hemos utilizado sistemáticamente el protocolo de representación gráfica denominado *atom-eye*, en el que el programa representa únicamente la imagen de los átomos que están desplazados respecto a su posición de equilibrio por encima de una cierta cota prefijada¹¹. En epígrafes siguientes se mostrarán ejemplos de estas simulaciones.

En la práctica, las computaciones de simulación presentan una serie de dificultades. Las ecuaciones diferenciales dinámicas se resuelven por elementos finitos. Por ello es deseable que el intervalo de integración Δt sea lo menor posible pero es obvio que el tiempo de computación aumenta rápidamente cuando Δt disminuye. Por otra parte, para que la simulación sea realista es preciso que el número de átomos de la muestra sea muy elevado. Si se fija Δt de forma que el error de computación sea aceptable, está claro que el tamaño del cristal modelo viene limitado por la capacidad operativa del ordenador utilizado. El número de pasos temporales

¹⁰ S.M.Foiles, *Application of the embedded atom method to liquid transition metals*, Phys.Rev.B **32**, 3409 (1985)

¹¹ El *atom-eye* compara la posición de cada átomo con el promedio de sus vecinos próximos, por ello los átomos de la superficie, a los que le faltan la mitad de sus vecinos, aparecen coloreados como pertenecientes a un defecto.

computados N es, por supuesto, proporcional al tiempo total de cálculo. En las condiciones de cálculo habituales (ejemplos de las cuales se muestran después) el producto $N \Delta t$, que representa el tiempo total de los procesos físicos simulados, a partir del instante inicial, no suele ser superior a unos pocos nanosegundos. Aunque estos tiempos, del orden de 10^{-9} s, pueden ser suficientes para describir los procesos dependientes de fonones, cuyos tiempos de relajación son del orden de 10^{-12} s, o de reordenación electrónica, del orden de 10^{-15} s, son claramente insuficientes para procesos que involucren difusión atómica. Esta es una limitación sustancial de las simulaciones porque es sabido que los procesos reales que se producen después de una perturbación del tipo de una nanoindentación, conducen a movimientos atómicos que evolucionan durante tiempos varios órdenes de magnitud más largos. En el momento presente, hay una serie de grupos intentando romper este denominado “time-gap” utilizando, por ejemplo, métodos tipo Montecarlo pero todavía es pronto para asegurar su éxito. Una alternativa viable es la de simular procesos a temperaturas elevadas donde todos los tiempos involucrados se acortan. Esto no es difícil de realizar porque la temperatura se incorpora a la simulación a través de la energía cinética media de los átomos del cristal pero la temperatura elevada puede no adecuarse a una situación real de interés.

4. Superficies reales

En los últimos años, la investigación de nuestro laboratorio de ciencia de superficies de la UCM ha estado centrada en la caracterización de superficies reales, esto es superficies con defectos, y al análisis de la influencia de éstos en las propiedades físico-químicas de dichas superficies. Con este fin, hemos desarrollado procedimientos y metodologías para introducir los defectos de superficie de forma controlada, caracterizarlos y estudiar su evolución; a ello me referiré en la presente sección. En las secciones sucesivas 5 y 6 pasaré a la discusión del papel de tales defectos en las propiedades físico-químicas del material sólido. Entre estas propiedades analizaré con cierto detalle dos ejemplos escogidos del trabajo de nuestro laboratorio en los que la presencia de los defectos se muestra determinante, uno en relación con propiedades mecánicas y otro en relación con la reactividad química. Prescindiré de ofrecer resultados detallados y discusiones minuciosas, que pueden consultarse en las publicaciones a las que se hace referencia; más bien trataré de concentrarme en las ideas físicas subyacentes.

Defectos en cristales

Se suelen caracterizar los sólidos por la periodicidad de la disposición de sus unidades atómicas estructurales. En el capítulo inicial de su conocido libro sobre Teoría de Sólidos, Ziman marca la pauta para los sólidos cristalinos con la cita epigráfica “again, again, again...”. Cualquier perturbación en la mencionada periodicidad constituye un *defecto* en el sólido. En mi opinión tal terminología no es muy afortunada. La palabra defecto evoca error o insuficiencia y, sobre todo los jóvenes, pueden tender a pensar que los defectos en los cristales son fruto de la inexperiencia o la impericia de los investigadores que los preparan o, en su caso, de los pequeños desperfectos de la naturaleza¹². Nada más lejos de la realidad: es imposible, incluso si así se quisiera, eliminar todos los defectos de un sólido. En efecto, aunque la mayor parte de los defectos no están en equilibrio su cinética de recuperación puede ser tan extremadamente lenta (para recuperar a temperatura ambiente las vacantes introducidas en un metal típico en un proceso de templado, se requeriría un tiempo superior a la edad del universo) que en la práctica pueden considerarse estables. Pero, además, la termodinámica exige que una parte de los defectos esté en equilibrio. La razón es que aunque al crear un defecto aumenta la energía U del cristal, también lo hace la entropía S , pero mientras la energía crece linealmente con la densidad de defectos, la entropía lo hace logarítmicamente. Por tanto, la energía libre $F=U-TS$ es mínima para una concentración de defectos distinta de cero.

Además, en lo que se refiere a sus aplicaciones los defectos no solamente no son nocivos sino más bien lo contrario. Sin ir más lejos, si los metales estuviesen exentos de dislocaciones no sería posible doblar chapas ni estirar hilos metálicos ni mucho menos mecanizar piezas en el taller. Tampoco sería posible crecer cristales de semiconductores ni fabricar semiconductores extrínsecos. En una palabra, la tecnología que conocemos no sería viable.

Posiblemente la mala prensa asociada al nombre de defecto tenga una componente singular en nuestro país, tan dado al desarrollo del formalismo abstracto y al cultivo de la perfección platónica. A veces he pensado que, al menos entre los jóvenes estudiantes de mi entorno, hubiera valido la pena acuñar un nombre más atractivo. Un nombre parecido a *rotura local de la invariancia traslacional* podría haber tenido mucho éxito y, no digamos, un acrónimo del mismo, algo así como “rolit”. De todas formas, quizás sea tarde para cambios de este tipo y, en lo que sigue, seguiré refiriéndome al indigno término de *defecto*.

¹² En la inolvidable obra de García Márquez *El Otoño del Patriarca*, los aduladores del Dictador le hacían creer que era capaz de corregir “los pequeños errores de la Providencia”, como los terremotos, los volcanes o los años bisiestos. Bien pudieran haber añadido los defectos en los cristales.

Defectos en volumen vs defectos de superficie

Los defectos en el *volumen* de los sólidos han sido estudiados con profusión en los últimos años y existen sobre ellos excelentes monografías¹³. Dichas monografías tratan tanto de la caracterización de estos defectos como de su influencia en las distintas propiedades de los materiales sólidos. En particular, sabemos hoy día que las propiedades mecánicas no solamente están influenciadas, si no que están *controladas*, por un cierto tipo de defectos que existe en el *volumen* de los sólidos: las dislocaciones cristalinas.

Por el contrario, en el campo de los defectos de superficie nuestro conocimiento actual es todavía muy insatisfactorio. Una razón para esta carencia es la de la inexistencia hasta hace muy poco tiempo de técnicas capaces de aunar la formación de imágenes a escala atómica con la sensibilidad específica a la superficie. Felizmente, las técnicas de STM y AFM antes aludidas hacen posible hoy día la correlación de propiedades físico-químicas y estructura atómica superficial.

Como ejemplo de la potencia de las nuevas técnicas para el estudio de los defectos de superficie, mostramos en la figura 2a una superficie de Pt, en la que es posible observar defectos de tipo monovacante superficial¹⁴. Asimismo en la figura 2b se muestra una imagen STM¹⁵ donde se observan los puntos de emergencia en la superficie de dislocaciones helicoidales ('screw'). En este último caso, en la imagen de falso color de la figura, se observa claramente la "escalera de caracol" típica en torno al punto de emergencia.

La ciencia de superficies ha alcanzado ya su mayoría de edad¹⁶ y comienza a desvelar algunos de los interrogantes planteados en el pasado en áreas tales como la catálisis. Ahora ya es posible empezar a responder a nivel fundamental a preguntas tales como ¿Por qué el platino cataliza la reacción del hidrógeno con el oxígeno para formar agua y no lo hace el cobre? También hay serios indicios de que algunos de estos importantes procesos están controlados por los defectos en la superficie de los catalizadores.

¹³ Véase por ejemplo, F.Agulló-Lopez, C. R.A. Catlow, P. D. Townsend, *Point Defects in Materials* (Academic, N.York 1988); J.P.Hirth y J.Lothe, *Theory of Dislocations*, (Krieger, Malabar 1992); En esta misma Academia, véase la presentación de M.Elices, *Discurso de recepción: Sobre la necesidad de las imperfecciones* (RAC, Madrid 1994)

¹⁴ Imagen del grupo de Anne Borg, Universidad de Trondheim.

¹⁵ Cortesía de J. de la Figuera, Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, Madrid

¹⁶ G.Somorjai, *"Introduction to surface chemistry and catalysis"*, (Wiley, N.York 1994)

Para tener una explicación intuitiva del papel de los defectos recordemos el concepto de *reconstrucción superficial*. Imaginemos que cortamos un sólido en dos mitades a lo largo de un plano¹⁷. Si los átomos de una y otra superficie “descubierta” permanecen en las mismas posiciones que tenían antes de cortar, se dice que la superficie no está reconstruida pero si se desplazan respecto a dichas posiciones se habla de *reconstrucción*. Al fin y al cabo hay buenos motivos para esos desplazamientos ya que a los átomos de la cara descubierta le faltan ahora los de la otra mitad y, por tanto, no es de extrañar que busquen nuevas posiciones de equilibrio. Es fácil comprender que una superficie sin reconstruir sea muy reactiva químicamente: si consideramos un semiconductor, con sus correspondientes enlaces tetraédricos, al cortar por un plano superficial muchos de estos enlaces estarán no-saturados ya que carecerán de vecinos por ese lado (en inglés “dangling bonds”). Es evidente que esos enlaces serán proclives a saturarse mediante adsorción de átomos o moléculas del gas circundante. Por el contrario, si la superficie se relaja mediante la reconstrucción, esos enlaces estarán ya saturados mediante interacción con los propios vecinos del sólido y la reactividad con el medio gaseoso exterior disminuirá sustancialmente. El concepto de enlace no-saturado nos lleva de forma natural a considerar la influencia de los posibles defectos existentes en una superficie. En efecto, alrededor de tales defectos, los átomos superficiales tienen en general un número más bajo de vecinos que los átomos del volumen, poseen enlaces no-saturados y son, por tanto, candidatos natos a una reactividad acrecentada.

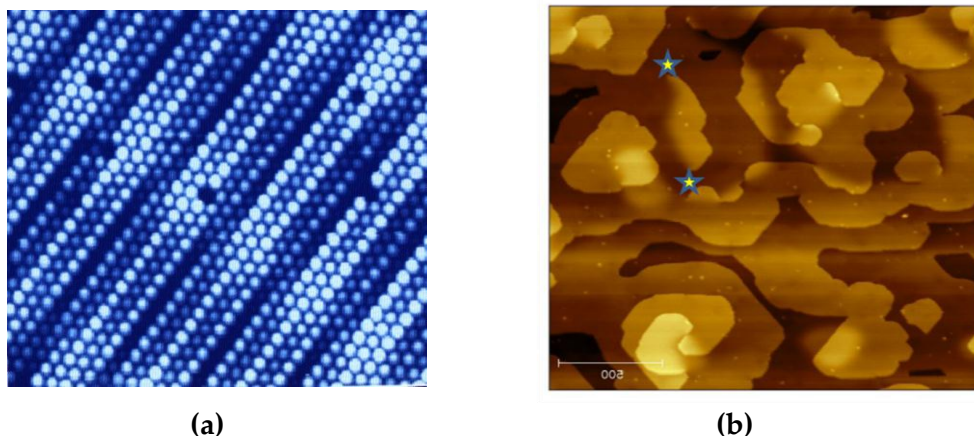


Figura 2. Observación de defectos de superficie con la técnica STM: (a) Vacantes en una superficie de Pt (001), se ven claramente posiciones atómicas vacías (de la referencia 13), (b) Dislocaciones tipo helicoidal en una lámina delgada de Mg (véase nota 14). Sus puntos de emergencia están señalados una estrella: nótese la simetría helicoidal en torno a dicho punto de emergencia.

¹⁷ Aunque el cristal puede presentar cualquier forma externa su superficie siempre será poliédrica (incluso aunque a nivel macroscópico parezca una esfera) y estará constituida por elementos planos que denominamos facetas. A nivel local, siempre podemos pues hablar de “plano superficial”.

Control y caracterización de defectos de superficie

Como hemos indicado antes, es posible introducir de forma controlada defectos de superficie. Para ello, en nuestro laboratorio de la UCM hemos desarrollados dos técnicas distintas: el bombardeo iónico y la nanoindentación. Nos referiremos aquí brevemente a la primera de ellas. Más adelante, trataremos los defectos introducidos por nanoindentación en la sección de propiedades mecánicas.

La interacción de iones con superficies sólidas es un tema de investigación que, desde hace años, ha recibido una gran atención¹⁸. Aparte de su interés intrínseco, tiene al menos dos vertientes aplicadas de gran relevancia: una, la interacción plasma-pared como problema fundamental en futuros reactores de fusión y, otra, la alternativa a la difusión para el dopaje controlado en semiconductores y similares. Además, no hay que olvidar que el bombardeo con iones es una de las técnicas más favorecidas para la limpieza de las muestras en el campo de la físico-química de superficies y es necesario conocer los posibles cambios que un tal proceso efectúa en la muestra, a la vez que se ponen a punto procedimientos que recuperen el daño cristalino causado. En el pasado se han clarificado muchos de los mecanismos involucrados en los complejos procesos que tienen lugar en las colisiones ion-sólido pero falta aún una adecuada descripción a escala atómica de los defectos creados, defectos éstos que pueden perdurar largo tiempo en la superficie de los materiales.

En nuestro laboratorio, introducimos defectos en la región superficial por bombardeo con iones Ar⁺. Para conseguir un bombardeo “a medida”, hemos incorporado a un cañón de iones comercial con bombeo diferencial de gases una jaula de Faraday y un dispositivo de barrido del haz que homogeneiza el flujo y proporciona una medida precisa de la dosis (flujo × tiempo). Como ejemplo de los resultados que se obtienen, muestro en la figura 3 la evolución de los defectos introducidos en el material a dosis de iones sucesivamente crecientes de iones Ar⁺ para flujos iónicos del orden de 0.01 Θ^+/s ¹⁹. Como material se ha utilizado la superficie reconstruida del Au(001). Esta es una superficie bastante estable, relativamente inerte y de interés para posibles aplicaciones en microelectrónica o biotecnología. No entraré aquí en los detalles más técnicos de esta investigación²⁰ pero me referiré a algunos aspectos de interés más general.

¹⁸ Véase, por ejemplo: M.S.Nastasi, J.W.Mayer & J.K.Hirvonen, *Ion-Solid Interactions*, (Cambridge University Press, 1996)

¹⁹ En la notación empleada, $\Theta^+=1$ representa 1 ion por átomo de superficie plana

²⁰ O.Rodríguez de la Fuente, M.A.González & J.M.Rojo, *Ion bombardment of reconstructed metal surfaces: from 2-D dislocation dipoles to vacancy pits*, *Phys.Rev.B*, **63**, 085420 (2001)

Para una dosis relativamente baja de $\Theta^+ = 0.05$, en la figura 3 se observa la aparición de defectos alargados de dos tipos: (B) dislocaciones individuales y (A) “depresiones” interpretadas éstas como dipolos de dislocación. Se comprueba que en uno y otro caso se trata de dislocaciones *bidimensionales* ya que la última capa reconstruida de la superficie del Au puede considerarse “flotante” sobre el resto del cristal. Un estudio más detallado muestra que estos defectos tienen su origen en la coalescencia y posterior colapso de filas de vacantes en la capa superficial reconstruida. La confirmación de la existencia de dislocaciones y dipolos *bidimensionales* es interesante, toda vez que ha habido no poca especulación teórica sobre el posible comportamiento de estos sistemas (incluidas sus posibles transiciones de fase). A lo largo de diversos experimentos hemos podido averiguar que las dislocaciones bidimensionales pueden llevar a cabo los mismos movimientos, tales como deslizamiento (“glide”), escalada (“climb”), formación de dipolos etc. y en general tener análogo comportamiento, que el de sus parientes en el volumen.

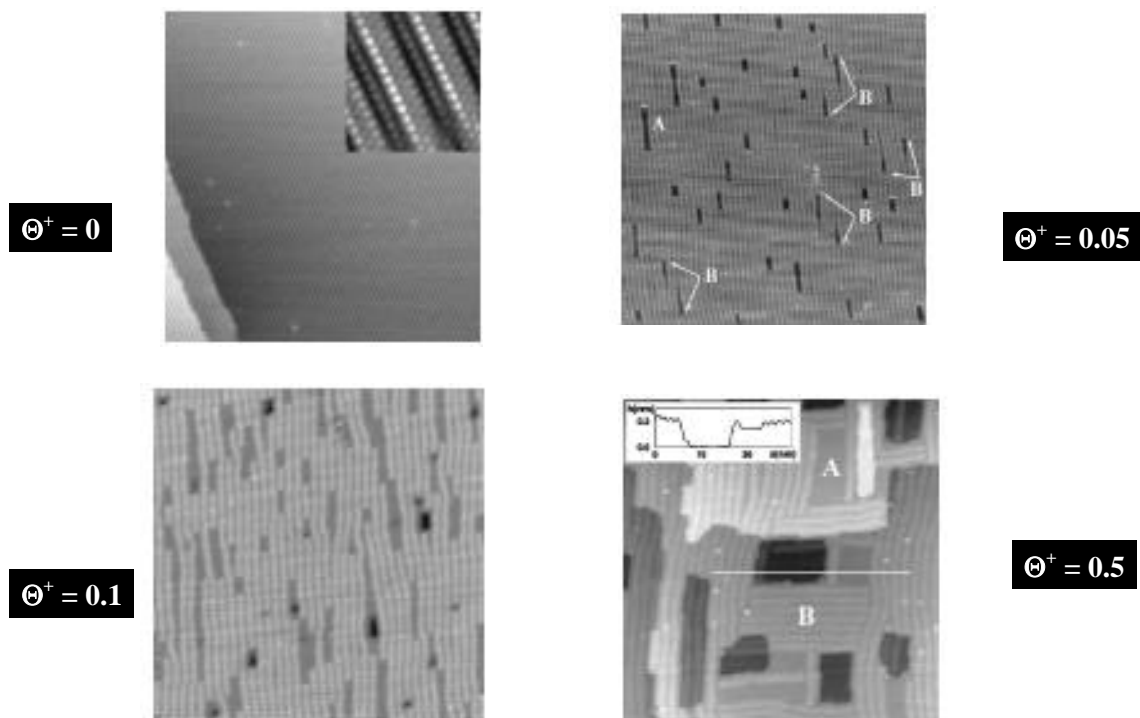


Figura 3. Imágenes de microscopía túnel de defectos inducidos en una superficie de Au(001) por bombardeo con dosis crecientes (indicadas) de iones Ar^+ , aproximadamente de 1 keV de energía. En el recuadro de la primera imagen se incluye una imagen de resolución atómica de la misma área. En el último recuadro se incluye un perfil de profundidad a lo largo de la línea blanca de la imagen. (Ref. 19)

En la misma figura 3 anterior, después de una situación intermedia para $\Theta^+ = 0.1$, se observa para $\Theta^+ = 0.5$ la aparición de grandes islas de vacantes, cuya profundidad es de una sola distancia interatómica, a la vez que zonas no reconstruidas. Si aumentamos sustancialmente la dosis, se obtiene la configuración cuasi-periódica de pozos de varias alturas interatómicas que se muestra en la figura 4. Esta es una nanoestructura particularmente interesante, que incluso tiene posibilidades de actuar como molde ("template"). A efectos de discusiones posteriores, nótese que, desde el punto de vista de los defectos superficiales, esta configuración puede describirse sin pérdida de generalidad en función solamente de escalones monoatómicos.

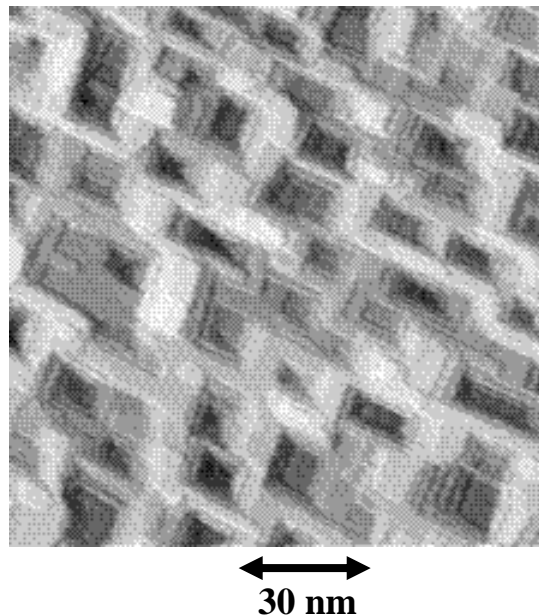


Figura 4. Superficie de Au(001) después de una dosis de $\Theta^+ = 70$. Nótese los pozos de varios "pisos" cuyos bordes son escalones monoatómicos (véase ref.19).

5. Superficies y Propiedades Mecánicas

Que los distintos materiales difieren en su comportamiento mecánico está fuera de toda duda. Todos sabemos que se puede doblar una chapa de cobre pero no una placa de vidrio. Y que si ese mismo cobre se cae al suelo no pasa nada grave, mientras que el vidrio se rompe en mil pedazos. Este diferente comportamiento se explica basándose en la existencia de unos determinados defectos denominados dislocaciones cuya presencia es ubicua en los materiales.

Como es bien conocido, por encima de un esfuerzo crítico²¹, denominado límite elástico, los metales se deforman irreversiblemente por deslizamiento, caracterizado éste por el desplazamiento, uno sobre otro, de planos atómicos contiguos. En este proceso juegan un papel básico las dislocaciones preexistentes que hacen que dicho deslizamiento tenga lugar con esfuerzos mucho menores que los que serían teóricamente necesarios si tales dislocaciones no existieran. Para recordar el papel de este tipo de dislocación en la ductilidad de los metales, en lugar de dar definiciones formales, considero preferible comentar una imagen debida a Mott. Si en el centro de una gran habitación hay una alfombra muy pesada y deseamos desplazar la alfombra, por ejemplo un metro hacia un lado, pueden considerarse dos estrategias diferentes: La primera es hacer venir a una cuadrilla de forzudos que se sitúen en el borde de la alfombra, colocados digamos de metro en metro, y a la voz de ¡ya! levanten en vilo la alfombra y después se muevan acompasadamente un metro hacia el lado en cuestión para finalmente dejarla caer. La segunda estrategia, mucho más eficaz, es la de empujar ligeramente un borde de la alfombra hasta crear una arruga de 50 cm de altura. Después, con una leve presión sobre la arruga se va desplazando ésta sin gran esfuerzo. Es obvio que cuando la arruga llegue al otro extremo de la alfombra, esta último se habrá desplazado un metro. La estrategia de los forzudos sería la que corresponde a un cristal perfecto y la de la arruga a un cristal con defectos siendo la arruga la imagen de la dislocación.

Desde un punto de vista tradicional el papel de la superficie en las propiedades mecánicas se considera a priori poco relevante ya que, en pura ortodoxia, las propiedades mecánicas de los sólidos están controladas por las ya mencionadas dislocaciones que son defectos en volumen. No obstante, como veremos, el papel de la superficie puede ser mucho más importante que el que le otorga esa pretendida ortodoxia.

Aunque la interpretación a nivel atómico todavía dista mucho de ser satisfactoria, siempre ha habido indicios de que la superficie podía desempeñar algún papel en las propiedades mecánicas de los materiales. Las primeras investigaciones sobre la mecánica de la fractura, realizadas por Griffith en el Reino Unido, ya habían puesto de manifiesto el asombroso aumento de la fragilidad de un vidrio cuando había rayaduras previas en su superficie²². Más adelante, Rehbinder²³ descubrió el efecto

²¹ Utilizamos el término *esfuerzo* (en inglés “stress”), denominado por otros autores *tensión*, para las componentes del tensor que mide la fuerza por unidad de superficie en un sólido.

²² A A Griffith, *The phenomena of rupture and flow in solids*, Philos. Trans. Roy. Soc. (London) **A221**, 163-198 (1920).

²³ P.A.Rehbinder, *New Physico-Chemical Phenomena in the Deformation and Mechanical Treatment of Solids*, Nature (London) **159**, 866 (1947).

que lleva su nombre, relativo a la variación de la resistencia mecánica de un material en contacto con un medio fluido. Este efecto se refiere tanto a una mayor facilidad para la fractura frágil, como, en lo casos pertinentes, a un aumento de la plasticidad. Este último fenómeno se explicó tentativamente en función de una actividad preferencial de las fuentes de dislocación que operaban en (o cerca de) la superficie. En uno y otro caso, no se desvelaron los mecanismos a nivel atómico responsables de estos comportamientos.

Las técnicas de microscopía de campo cercano desarrolladas en los últimos años permiten ahora una exploración a nivel atómico de los procesos subyacentes en estos fenómenos y, más particularmente, un análisis del posible papel de la superficie. Para una interpretación teórica de los fenómenos observados, estas técnicas pueden además complementarse con simulaciones de dinámica molecular, del tipo de las antes descritas, que actualmente pueden llevarse a cabo en condiciones bastante realistas. Como ejemplo de esta metodología, discutiré a continuación un resultado reciente de nuestro laboratorio: hemos demostrado que la existencia previa de escalones en la superficie de un metal modifica sus propiedades mecánicas haciendo más dúctil el material y, en conjunción con simulaciones dinámicas, hemos propuesto un mecanismo para explicar este comportamiento a escala atómica. Nótese que la existencia de escalones en la superficie es un fenómeno muy común ya que aquéllos aparecen espontáneamente en múltiples procesos tales como la acomodación de pequeñas desorientaciones de las caras del cristal respecto a orientaciones compactas, la aglomeración de defectos superficiales, tales como vacantes o el deslizamiento plástico en la superficie.

Nanoindentación y propiedades mecánicas

Para estudiar las propiedades mecánicas en el entorno de la superficie hemos utilizado sistemáticamente una aplicación de la técnica de nanoindentación, en la que propia punta del microscopio STM ó AFM se utiliza para llevar a cabo la nanoindentación y, acto seguido, para visualizar la disposición atómica en torno al punto de contacto. Si se utiliza un microscopio AFM las imágenes de la superficie, aun con menor resolución que las de STM, pueden así suplementarse con medidas mecánicas cuantitativas efectuadas *con la propia punta*.

En este último caso para llevar a cabo la nanoindentación se presiona sobre la superficie del sólido con la punta de un microscopio de fuerzas atómicas (AFM, véase sección 3)) y se va midiendo la penetración, h , de esa punta afilada en función de la fuerza, F , que la punta ejerce sobre la superficie. Caracterizamos el valor del esfuerzo crítico mediante la detección del primer salto o discontinuidad en la curva $F-h$. Una importante observación es la de que el esfuerzo crítico detectado en la *nanoindentación* es varios órdenes de magnitud superior al mismo esfuerzo crítico observado en una *indentación macroscópica* clásica siendo aquél del orden del

esfuerzo crítico de cizalla teórico, a saber, el que se necesitaría en un sólido ideal para hacer deslizar un plano compacto sobre otro. La primera observación de este valor elevado del esfuerzo crítico en nanoindentación fue realizada en un experimento pionero llevado a cabo hace pocos años por el grupo de Suresh en el M.I.T. de Boston²⁴. En la curva fuerza frente a penetración en Al, este grupo observó una serie de saltos discretos que sus autores interpretaron como debidos a la generación de dislocaciones “nuevas” debajo de la punta. Por otra parte, estos investigadores observaron que el primer salto no tenía lugar hasta que los esfuerzos aplicados excedían en varios órdenes de magnitud al límite elástico (esfuerzo crítico) macroscópico. Hay que tener presente que en nanoindentación el diámetro de la punta es de algunas decenas de nanómetros, un factor 10^5 inferior al de la indentación macroscópica ordinaria. Por ello, la explicación más razonable de la discrepancia entre el esfuerzo crítico en los dominios macroscópicos y nanoscópicos está basada en el hecho de que el volumen activado en torno a una nanoindentación es muy pequeño, lo que hace extremadamente improbable que haya dislocaciones preexistentes en el mismo. Por consiguiente, para pasar de la región elástica a la región plástica no cabe sino *crear nuevas dislocaciones* lo que, por supuesto, requiere esfuerzos muy superiores al esfuerzo crítico en el cristal masivo, más bien en la región de esfuerzo crítico de un material ideal. Para constatar la importancia de este resultado baste indicar que aparte de su publicación en Nature, fue motivo de una rueda de prensa específica del MIT y recogido como logro singular por el New York Times.

¿Qué tipo de dislocaciones son éstas que se generan mediante nanoindentación en las superficies planas? El grupo del M.I.T. solamente midió las curvas de deformación pero no obtuvo imágenes experimentales de los defectos generales cuando se producían los saltos en las curvas. En un experimento similar al del M.I.T., llevado a cabo en Au(001) por STM, nuestro grupo ha podido identificar el tipo de dislocación generada en los estadios iniciales de plasticidad correspondientes a los saltos de la curva fuerza-penetración en una nanoindentación. Se observa la generación de dos tipos novedosos de dislocaciones: una configuración que hemos denominada *mesa* y un segundo tipo de configuración que hemos llamado *lazo helicoidal* (“screw-loop”). Aunque los detalles pueden consultarse en la referencia original de nuestro trabajo²⁵, voy a reseñar aquí algunos aspectos destacables de estos nuevos tipos de dislocaciones.

²⁴ Ju Li, Krystyn J. Van Vliet, Ting Zhu, Sidney Yip and Subra Suresh, *Atomistic mechanisms governing elastic limit and incipient plasticity in crystals*, Nature (London) **418**, 307 (2002)

²⁵ O.Rodríguez de la Fuente, J.A.Zimmerman, M.A.González, J. De la Figuera, J.C.Hamilton, W.W.Pai & J.M.Rojo, *Dislocation Emission around Nanoindentations on a FCC Metal Surface studied by STM and Atomistic Calculations*, Phys.Rev.Lett., **88**, 036101 (2002)

En la figura 5a mostramos imágenes STM de *mesas* cuyas imágenes son los cuadriláteros de color claro señalados en la figura. En la figura, se observa claramente que estas *mesas* están alineadas a lo largo de direcciones compactas que interpretamos como direcciones de deslizamiento de las correspondientes dislocaciones. Un análisis detallado²⁵ permite proponer un modelo de *mesa* que contiene dislocaciones de Shockley una dislocación “stair-rod” y dos faltas de apilamiento. También se incluye como figura 5b una imagen con resolución atómica de una *mesa* análoga a las anteriores en una muestra de Ag. En ella se observan sin ambigüedad alguna las discontinuidades en las filas de átomos debidas a las dislocaciones.

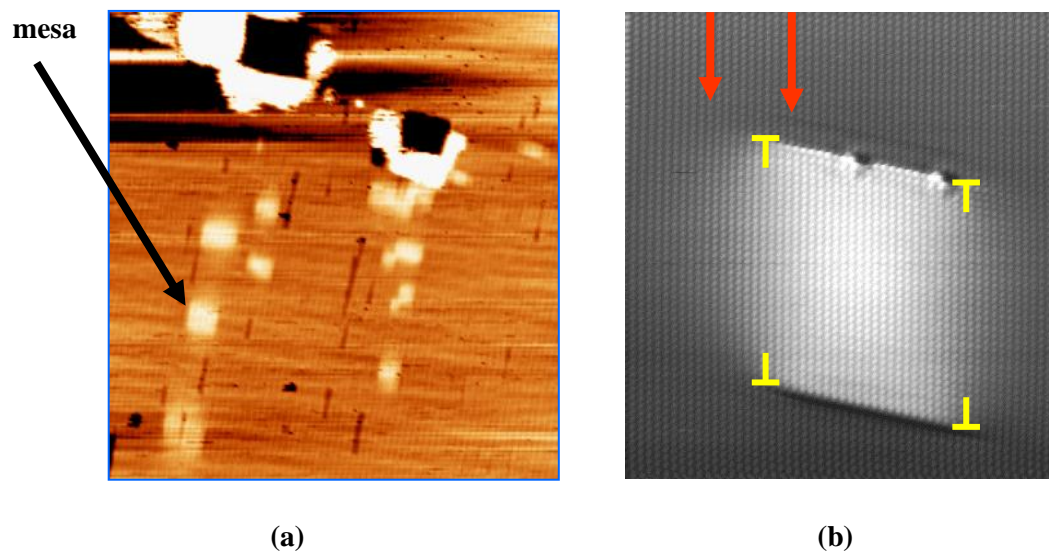


Figura 5. (a) “Mesas” generadas por dos nanoindentaciones (huellas de éstas son los rectángulos negros) en Au(001). Nótese las alineaciones de mesas a lo largo de las direcciones compactas $\langle 110 \rangle$ de la superficie. En (b) se muestra una imagen STM de alta resolución donde se observan claramente las dislocaciones parciales señaladas por su símbolo en letra T. Se muestran filas de átomos a un lado y otro de la dislocación parcial; adviértase la existencia o carencia de escalón a uno y otro lado de la dislocación

El modelo inspirado en las observaciones anteriores que identifica las características de las dislocaciones que constituyen la *mesa*, tales como el vector de Burgers, recibe una confirmación concluyente con las simulaciones de dinámica molecular como la que se muestra en la figura 6. En esta figura se observa cómo es posible reproducir la creación de una *mesa* mediante simulaciones. La simulación (figura 6a) de la *mesa* puede compararse directamente con la imagen experimental de la figura 5a mostrándose un excelente acuerdo entre experimento y simulación. Por su parte, el esquema de la derecha, basado en la representación *atom-eye* ya comentada (que, recordemos, solo muestra los átomos “fuera de sitio”, bien sea en entorno de una

dislocación o en el de un defecto de apilamiento) está también en excelente acuerdo con el esquema propuesto. Efectivamente, en la simulación se aprecia con claridad la generación de las dislocaciones parciales y las dos faltas de apilamiento, cada uno de estos defectos con su correspondiente parámetro de desviación respecto a las posiciones de cristal perfecto. Los lectores que tengan familiaridad con la teoría de dislocaciones no dejarán de reconocer la analogía de las *mesas* con defectos del volumen tales como los tetraedros de falta de apilamiento.

El otro tipo de defecto creado por la nanoindentación es el que hemos denominado lazo helicoidal²⁶. Por la geometría de su propia definición un lazo de dislocación no puede estar rodeado solamente por una dislocación helicoidal pero, con abuso de lenguaje, hemos denominado así a este tipo de configuración para resaltar que el carácter helicoidal de dos de sus brazos es fundamental para poder llevar a cabo el proceso de deslizamiento cruzado (“cross-slip”) característico de su comportamiento.

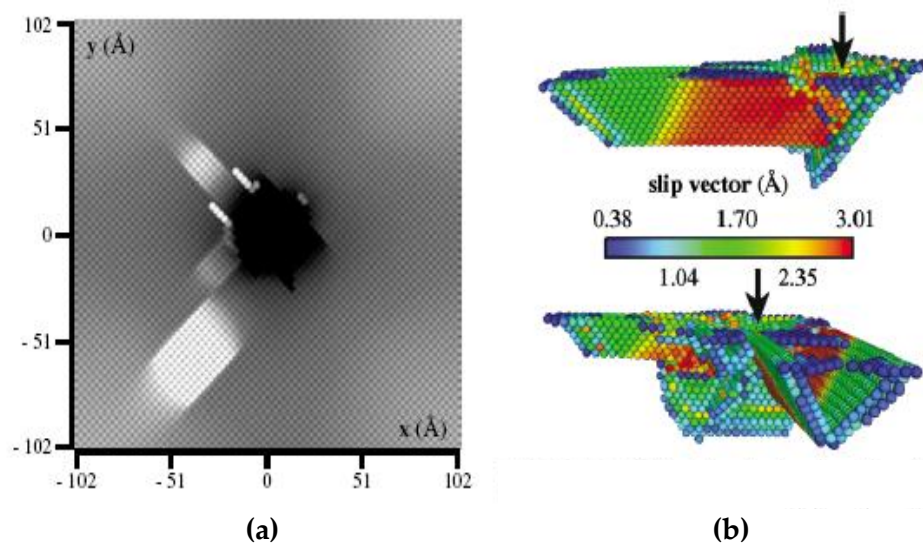


Figura 6. (a) Simulación de la formación de una mesa por dinámica molecular. Compárese esta imagen simulada con las imágenes experimentales de la figura 5a. (b) Dos vistas de la imagen de la “mesa” por “atom-eye” (véase texto). En este tipo de imagen solo se imprimen los átomos en torno a un defecto. La paleta de grises se refiere a la desviación de los correspondientes átomos respecto a su posición ideal en el cristal perfecto.

El mecanismo concreto que hemos propuesto²⁶ para la nucleación y crecimiento de un lazo de este nuevo tipo ha tenido una atractiva confirmación experimental. En la figura 7 (a-d) pueden observarse imágenes por STM de dos nanoindentaciones realizadas sucesivamente sobre el mismo punto de la superficie de Au(001). En la

²⁶ E.Carrasco, O.Rodríguez de la Fuente, M.A.González & J.M.Rojo, *Dislocation Cross-Slip and Formation of Terraces around Nanoindentations in Au(001)*, Phys.Rev B (Rapid Communications), **68**, 180102(R) (2003).

primera de ellas (a ó c) se observa que el extremo de un lazo helicoidal s desliza (“glides”) en su plano de deslizamiento y posteriormente cambia de plano de deslizamiento mediante un proceso de deslizamiento cruzado (“cross-slip”) dando lugar como resultado a una sucesión de terrazas. En la segunda (b ó d), el (probablemente) otro extremo del mismo lazo se activa y produce terrazas con el

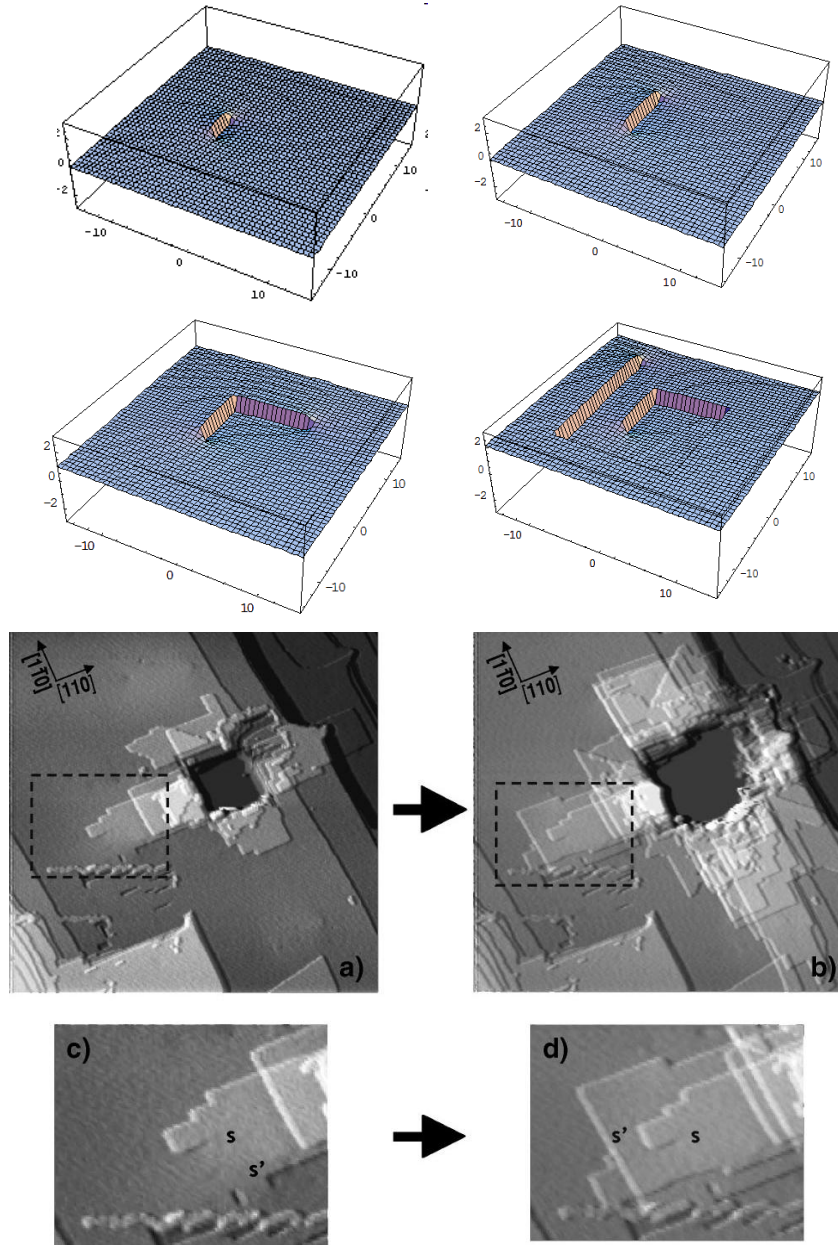


Figura 7 Imágenes STM de dos nanoindentaciones sucesivas (a) y (b) en una superficie de Au(001) y sus correspondientes imágenes de mayor resolución (c) y (d). Las letras s y s' muestran las terrazas activadas después de cada nanoindentación. Los cuatro esquemas de arriba muestran el modelo propuesto en el que el deslizamiento (“glide”) de un primer “lazo helicoidal” va seguido de deslizamientos cruzados (“cross-slip”) en planos de la forma $\{111\}$.

sentido de giro contrario al anterior como sería de esperar en los dos brazos antiparalelos del lazo helicoidal. La letra s' señala las terrazas generadas por este segundo giro. Véase la concordancia con los dibujos de la parte superior que muestra el esquema de generación y movimiento de dislocaciones propuesto en nuestro modelo y que hace intervenir de manera fundamental el fenómeno de deslizamiento cruzado.

Conviene recordar que ambos tipos de configuración pueden generarse no solamente por deformación bajo la nanoindentación sino mediante procesos de difusión y aglomeración de defectos puntuales, como los que se crean por bombardeo iónico. Señalemos como dato adicional que el grupo de Valbusa en Génova ha detectado “mesas” en superficies de plata bombardeadas con iones Ar^+ .

Defectos de superficie y propiedades mecánicas

Discuto aquí brevemente el resultado quizás más importante, y desde luego el más sorprendente, de nuestros estudios en el dominio de las propiedades mecánicas en superficie, a saber, la influencia de los *defectos preexistentes* en la superficie, particularmente escalones, en el inicio de la plasticidad en el proceso de deformación superficial. Ya hemos indicado anteriormente que la consideración exclusiva de defectos de tipo escalón no significa ninguna pérdida de generalidad ya que la mayor parte de los defectos existentes en una superficie pueden describirse en términos de escalones con una geometría adecuada.

El tipo de experimento básico realizado es el de comparar curvas de nanoindentación de la fuerza aplicada, F , frente a la penetración, h , en superficies “ideales” y en superficies escalonadas²⁷. En nuestro caso, la superficie “ideal” es la de Au(111) y la escalonada la Au(788). El resultado novedoso e inesperado²⁸ se muestra en la figura 8a: el esfuerzo crítico característico del inicio de la plasticidad (donde se produce el primer salto, o discontinuidad, en la curva $F-h$, punto A de la figura) ocurre en el cristal escalonado para un esfuerzo umbral mucho menor que en una superficie plana. Además, y esto es sumamente sorprendente, se observa que aunque se supere ese umbral la curva $F-h$ no presenta histéresis: si se retira la punta se recupera el punto $F = 0$ y $h = 0$ y *no queda huella alguna en la superficie* detectable con el AFM. Nótese que aunque la curva fuerza-penetración presente un salto, típico del inicio de una zona plástica, la deformación asociada a la

²⁷ Este tipo de superficies escalonadas se denominan “superficies vecinales” y están caracterizadas por índices de Miller altos. Se suelen generar cortando en cuña una superficie compacta con un ángulo pequeño.

²⁸ V. Navarro, O. Rodríguez de la Fuente, A. Mascaraque, J. M. Rojo, *Uncommon Dislocation Processes at the Incipient Plasticity of Stepped Gold Surfaces*, Phys.Rev.Lett. **100**, 105504 (2008)

penetración se recupera enteramente, análogamente al caso de la zona elástica. Si, más allá de ese valor umbral, se continúa presionando con la punta cada vez con una fuerza cada vez mayor, en la curva fuerza-penetración se observa un segundo salto (una especie de segundo esfuerzo umbral), para una penetración superior correspondiente al punto B de la figura. Además, y esto es lo más llamativo, si se retrae la punta, la curva $F-h$ ahora presenta histéresis y sobre la superficie queda una huella de deformación permanente.

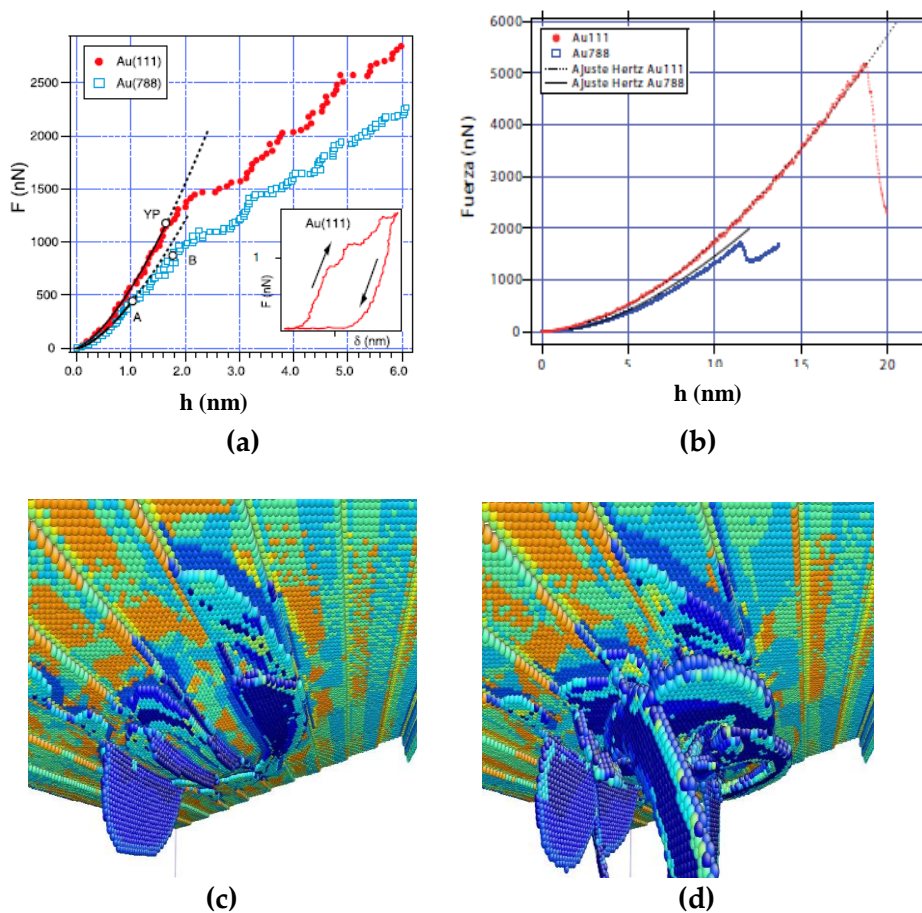


Fig.8 (a) Curvas *experimentales* fuerza (F) –penetración (h) para una nanoindentación en una superficie plana Au(001) y escalonada Au(788). En el recuadro, se observa la histéresis del proceso, (b) *Simulaciones* de dinámica molecular de curvas fuerza-penetración, similares a las experimentales anteriores (c) *Simulaciones* de posiciones atómicas en superficie de oro escalonada para indentaciones en la región cuasiplástica, entre los puntos A y B de la figura 10, Los lazos de dislocación se generan solamente debajo de los escalones y el proceso es reversible, (d) Lo mismo, para la región plástica (deformaciones superiores a la del punto B en la figura (a)). Se observan procesos de “cross-slip” entre lazos. La configuración de dislocaciones resultante es irreversible (como es habitual en teoría de dislocaciones). Véase Ref. 27.

¿Qué procesos tienen lugar a escala atómica que justifique un comportamiento tan singular para cada uno de los dos umbrales antes reseñados? Las simulaciones realizadas en uno y otro tipo de superficies, y que se recogen en los cuadros (b) a (d) de la misma figura 8, nos permiten responder a esta pregunta. El primer resultado corresponde a la *simulación* de la curva de fuerza-penetración. Se obtiene el resultado mostrado en la figura 8b: es muy gratificante comprobar que, en excelente acuerdo con la curva experimental y contrariamente a lo que ocurre en la simulación de la superficie plana, en la superficie escalonada se observa la aparición de los dos umbrales *plásticos*, el primero de ellos para un esfuerzo netamente inferior al umbral de la superficie plana.

Si con la misma simulación, se muestran ahora las posiciones atómicas, se obtienen las imágenes de las figuras 8c y 8d que permiten explicar el origen del doble umbral en las superficies escalonadas. En efecto, en estas últimas cuando se alcanza el primer esfuerzo umbral (punto A en la figura 8a), se observa la generación de lazos de dislocación nucleados preferencialmente *debajo de los escalones preexistentes* (figura 8c). Una simulación análoga (figura 8d) muestra claramente que el segundo umbral de plasticidad (punto B en la figura 8a) está asociado a procesos de deslizamiento cruzado ("cross-slip") entre planos de deslizamiento diferentes, por ejemplo (111) y $(\bar{1}\bar{1}1)$. Este último tipo de proceso da lugar a configuraciones de dislocación complejas que ya son estables y no se modifican cuando se retrae la punta. Las características de este segundo umbral son de hecho análogas a las de la indentación sobre una superficie plana.

Son pues los escalones preexistentes en la superficie los que hacen más dúctil el material mediante la generación bajo los mismos de lazos de dislocación con relativamente poco coste energético. Las simulaciones permiten también una imagen atómica asociada a los datos de reversibilidad de la curva $F-h$ en este intervalo. Efectivamente, si el proceso de nanoindentación se interrumpe y la punta se retrae después de haber alcanzado el primer punto crítico A, y antes del segundo B, los lazos generados bajo los escalones se retraen dejando el cristal tan perfecto como al inicio²⁹.

Con ser inesperada la existencia de los dos umbrales mencionados, quizás el fenómeno más llamativo sea el descubrimiento de la propia reversibilidad de las dislocaciones generadas en el intervalo entre las dos discontinuidades (saltos A y B) de la figura 8a. En efecto, la teoría de dislocaciones ortodoxa considera que las dislocaciones una vez introducidas en un cristal son defectos muy estables. Cuando se deforma un cristal en la zona plástica, por ejemplo por tracción, el deslizamiento ("slip") producido por las dislocaciones no es reversible y permanece

²⁹ Hemos realizado películas del proceso que pueden consultarse en: EPAPS Document E-PRLTAO-100-024811

indefinidamente cuando se retira el esfuerzo deformador. No cabe imaginar el concepto de *dislocación reversible*. Sin embargo, en contraposición a esta idea ortodoxa, hemos identificado sin ambigüedad dislocaciones de estas características generadas bajo los escalones. Estos lazos retráctiles se expanden posteriormente para esfuerzos superiores al primer umbral y pueden eliminarse totalmente al retraer la punta por un proceso de deslizamiento opuesto al responsable de su generación.

Uno puede preguntarse si el primer estadio de deformación descrito anteriormente para la superficie escalonada debe denominarse plástico o elástico. Tiene, por una parte, atributos elásticos, especialmente su carácter reversible pero posee también carácter plástico puesto que se generan dislocaciones y hay deslizamiento de un plano compacto sobre otro. Por estas razones la hemos denominado región “cuasiplástica”. Resultados como los anteriores muestran que ignorar el papel de las superficies, y de los defectos en ellas existentes, puede conducir a errores muy importantes a la hora de explicar las propiedades mecánicas de un sólido, presuntamente características de su volumen. No hay duda de que se requieren más estudios en este terreno para dilucidar los detalles de estos comportamientos novedosos.

La generación heterogénea de lazos de dislocación en los escalones superficiales tiene otras posibles implicaciones de interés. A título de ejemplo, Beatriz Martínez y Oscar Rodríguez de la Fuente, en nuestro laboratorio, han mostrado recientemente mediante simulaciones de dinámica molecular que un orificio macroscópico en el centro de una lámina metálica genera dipolos de dislocación *en los escalones* que constituyen el borde microscópico de dicho orificio. El deslizamiento de estos dipolos es precisamente el mecanismo responsable del inicio de la deformación plástica (y ductilidad) en este sistema. Se observa que las dislocaciones se generan precisamente en el borde de los escalones que forman el orificio³⁰. Nótese que el potencial utilizado, del tipo de los denominados “glue” incluye efectos de muchos cuerpos debidos a electrones itinerantes. Es interesante subrayar que si en lugar de este potencial, se utiliza un potencial a dos cuerpos que no incluye electrones itinerantes, por ejemplo tipo Lennard-Jones, se observa que ni se generan dislocaciones ni aparecen fenómenos de deslizamiento; en su lugar se abren grietas en puntos del interior del sólido, grietas que fracturan finalmente el material. El distinto comportamiento de los defectos en superficie a la forma del potencial, y en particular las peculiaridades del potencial de Lennard-Jones en este contexto, había sido ya puesto de manifiesto³¹.

³⁰ Aunque a baja resolución el orificio tiene forma circular, a nivel atómico su perímetro está formado por escalones a la manera de una superficie vecinal.

³¹ B. Joos and M. S. Duesbery, *Self-Repair of Monolayers with Vacancy Damage*, Phys. Rev. Lett. **70**, 2754 (1993)

Es posible explicar cualitativamente el hecho de que las dislocaciones se creen más fácilmente cerca de la superficie usando la misma imagen de la alfombra de Mott. Basándonos en nuestro razonamiento anterior, diremos que ahora hemos creado la arruga empujando el extremo de la alfombra proceso, sin duda, menos costoso que crear una arruga en la mitad de dicha alfombra. Si nos atreviésemos a continuar con la analogía, concluiríamos que parece más fácil generar una dislocación cerca de la superficie que en el interior del cristal. Ese era nuestro hilo conductor cuando iniciamos la serie de experimentos antes reseñada encaminados a analizar si la superficie era efectivamente una fuente “barata en energía” de dislocaciones.

Permítaseme ahora una especulación un tanto atrevida. Las dislocaciones son defectos cuya energía de formación es elevada y que, por consiguiente, se encuentran fuera de equilibrio. No obstante, su cinética de recuperación es tan lenta (debido en buena parte a las barreras asociadas a los anclajes entre ellas y en defectos de todo tipo) que prácticamente son estables. Cabe plantear la pregunta siguiente: si la generación de dislocaciones es un proceso de tan alto coste energético ¿Por qué están ahí? Desde que, en la primera mitad del siglo XX, se plantearon las ideas fundamentales de la teoría de las dislocaciones³², se han propuesto mecanismos, tal como el de las fuentes de Frank-Read³³, para tratar de explicar el origen de las dislocaciones en los cristales. No obstante, cuando se intentan cuantificar tales mecanismos, aun con las muchas incertidumbres inherentes a la estimación, da la impresión de que hay en la realidad muchas más dislocaciones de las justificables con los mencionados mecanismos. Me permito sugerir que probablemente muchas de esas dislocaciones se han originado en la superficie. Hay, al menos, dos argumentos que sustentan esta hipótesis. En primer lugar, la generación de un lazo de dislocación en la superficie requiere mucha menos energía que en el volumen por efecto de la denominada *fuerza imagen*. Esta fuerza de tipo elástico es del todo análoga a la bien conocida fuerza imagen electrostática que tiene lugar entre una carga y una superficie de separación. En segundo lugar, recordemos que las superficies reales contienen defectos, muchos de tipo escalón, y los resultados de nuestra investigación en superficies escalonadas muestran que la creación de lazos de dislocaciones debajo de esos defectos es favorable energéticamente. A pesar de lo razonable de los argumentos, no cabe duda de que se requieren muchos más estudios para verificar la hipótesis en cuestión.

³² Puede verse una breve pero cuidada referencia histórica al inicio de esta teoría en el libro de uno de los principales contribuyentes a la misma, F.R.N.Nabarro, *Theory of Crystal Dislocations*, (Cambridge University Press). Edición en rústica en (Dover, Nueva York 1967) pp. 1-8

³³ Es verdad que algunos de tales mecanismos explican, más que la generación de dislocaciones, la multiplicación de las mismas.

6. Superficies y Reactividad Química

Defectos de superficie y reactividad química

Como ya hemos apuntado, la ciencia de superficies constituye una frontera verdaderamente permeable entre la física y la química. En un momento como la actual, donde están tan de moda los cánticos a la interdisciplinariedad, he aquí un ámbito científico que por su propia naturaleza armoniza a las dos ciencias. Por otra parte, es a nivel de superficie donde suceden algunos procesos de reactividad química del más alto interés científico y práctico, por ejemplo la catálisis. Recordemos que la catálisis es la base una parte sustancial de la industria química por lo que su importancia económica es enorme³⁴. Adviértase que en la mayor parte de los procesos de catálisis heterogénea sobre una superficie sólida, el primer paso del proceso catalítico viene dado por la *adsorción* de una, o más, especies gaseosas sobre la superficie por lo que la comprensión a nivel atómico de la adsorción de átomos o moléculas en la superficie es un paso imprescindible.

Muchos de los catalizadores utilizados en la industria son metales raros de elevado costo, tales como Os, Pd, Pt, Ru. Por otra parte, como es bien sabido, los datos existentes apuntan a que solamente pequeñas zonas del catalizador son verdaderamente activas. Hace más de 80 años, Taylor³⁵ conjeturó la existencia de unos “centros activos” en la superficie del catalizador que, según su criterio, eran los verdaderos centros de reactividad. Esta conjetura no fue confirmada hasta hace muy pocos años en que Ertl³⁶ estudiando la adsorción de NO y CO sobre rutenio identificó un cierto tipo de defectos de superficie (escalones) como los misteriosos centros activos de Taylor. Este descubrimiento abre la vía a la modificación controlada la superficie de un catalizador introduciendo en ella defectos de forma regulada y, tal vez, incluso a la posibilidad de sustituir los materiales catalizadores tradicionales por otros de menor costo. Conviene también recordar, a estos efectos, que las nanopartículas suelen ser ricas en defectos por lo que los catalizadores formados por nanopartículas pueden tener una reactividad muy superior a los constituidos por partículas de tamaño del orden de micras. Este posible valor

³⁴ Hace algunos años se estimaba que la catálisis está presente en aproximadamente un 15% de toda la producción de bienes en los Estados Unidos: D.W.Goodman y J.E.Houston, *Catalysis: new perspectives from surface science*, Science, **236**, 403 (1987)

³⁵ H.S.Taylor, *A theory of the catalytic surface*, Proc.Roy.Soc.London **A108**, 105 (1925)

³⁶ J. Wintterlin, S. Völkening, T. V. W. Janssens, T. Zambelli & G. Ertl, *Atomic and Macroscopic Reaction Rates of a Surface-Catalyzed Reaction*, Science, **273**, 1688 (1996)

añadido justifica la investigación de las propiedades catalíticas de nanopartículas y, en particular, de los defectos que se encuentran en ellas.

Uno de los experimentos pioneros sobre el papel de los defectos superficiales en procesos de catálisis fue realizado en la Universidad de Berkeley por Somorjai y colaboradores a mitad de los años setenta. Estos investigadores compararon el rendimiento de una reacción sencilla³⁷ realizada sobre una superficie plana de Pt(111) y otra escalonada del mismo metal. Aunque hubo ciertas dificultades en la reproducción cuantitativa de sus resultados iniciales por parte de otros grupos, el mensaje fundamental quedó establecido: las superficies escalonadas aumentaban el rendimiento catalítico. Posteriormente, entre los estudios de superficies con defectos, se ha dedicado una atención especial al papel de las vacantes (cargadas) sobre la superficie de óxidos. En particular, se ha dedicado considerable esfuerzo al estudio de la disociación del agua por luz activada por un catalizador de óxido. Los catalizadores más frecuentemente utilizados han sido óxidos binarios, muy especialmente el TiO₂, y perovskitas tales como TiO₃Ba. En los últimos años una gran cantidad de trabajos han relacionado cualitativamente variaciones de reactividad con la presencia de uno u otro tipo de defectos³⁸ aunque justo es subrayar que no existe hasta el presente un estudio cuantitativo y sistemático de comparación del comportamiento macroscópico de la reactividad, por ejemplo el rendimiento de una reacción catalítica ("yield"), con el tipo y densidad de defectos en la superficie.

A pesar de que, sin mayor evidencia, en muchos trabajos se invoca la existencia de los defectos de superficie en procesos de reactividad, a veces da la impresión de que se trata de un cajón de sastre que se utiliza para justificar anomalías observadas incapaces de una explicación basada en observaciones fehacientes. Es verdad, no obstante, que en algunos casos aislados, se ha conseguido obtener evidencia sobre el papel de tales defectos superficiales: por ejemplo, sobre superficies de Pd, se ha puesto de manifiesto sin ambigüedad la gran importancia de los escalones superficiales en la adsorción de oxígeno³⁹. Parece necesario, no obstante, un estudio sistemático acerca del posible rol de los defectos existentes en las superficies de las partículas catalizadoras sobre los procesos de formación y evolución de moléculas

³⁷ La reacción elegida fue $H_2 + D_2 = 2HD$ donde D=deuterio. Véanse los resultados iniciales revisitados en, R. J. Gale, M. Salmerón, and G. A. Somorjai, *Variation of Surface Reaction Probability with Reactant Angle of Incidence: A Molecular Beam Study of the Asymmetry of Stepped Platinum Crystal Surfaces for H-H Bond Breaking*, Phys. Rev. Lett. **38**, 1027 (1977)

³⁸ Entre los muchos trabajos en TiO₂, el que sigue muestra específicamente el papel de las vacantes en superficie, O. Bikondoa, Chi L. Pang, C.A. Muryn, H. Onishi & G. Thornton, *Direct visualisation of defect-mediated dissociation of water on TiO₂ (110)*, Nature Materials, **5**, 189 (2006)

³⁹ S. Schauer mann, J. Hoffmann, V. Johánek, J. Hartmann, J. Libuda & H.J. Freund, *The Molecular Origins of Selectivity in Methanol Decomposition on Pd Nanoparticles*, Catalysis Lett. **84**, 209 (2002)

sobre dichas superficies. Como he indicado antes, por haber desarrollado técnicas en nuestro laboratorio capaces de introducir defectos de forma controlada en superficies así como de caracterizar tales defectos a escala atómica, estamos en condiciones de efectuar dichos estudios sistemáticos. A título de ejemplo, comento ahora sucintamente algunos resultados que hemos obtenido recientemente para la reacción catalítica de deshidrogenación del metanol sobre rutenio, concretamente sobre la cara Ru(0001). Me referiré sobre todo a la coadsorción de oxígeno y metanol sobre dicha cara.

Un ejemplo: metanol sobre metales

Aparte de su interés científico, el estudio de la adsorción y posterior evolución del metanol sobre el Ru ha estado fuertemente impulsado por el interés de las celdas de combustible que utilizan aleaciones de Ru. En nuestro grupo hemos intentado contestar a la pregunta siguiente: ¿Qué papel desempeñan los defectos introducidos controladamente en la superficie de Ru(0001) en la adsorción y evolución del metanol (CH₃OH)? Para ello, aparte de las técnicas convencionales antes aludidas hemos utilizado asiduamente la espectroscopia de reflexión infrarroja (IRRS) incorporada a unos de nuestros equipos de ultra alto vacío.

Trabajos anteriores de distintos grupos han demostrado que la evolución del metanol adsorbido parece seguir preferentemente una ruta de deshidrogenación donde tras perder sus cuatro hidrógenos se obtiene como producto final CO. Paralelamente, aunque este punto ha generado considerable polémica, parece existir otra ruta catalítica, más lenta, que incluye la rotura del enlace C–O. Aunque no entro aquí en la discusión detallada⁴⁰, los datos de Palacio y Rodríguez de la Fuente apoyan la existencia de esta segunda ruta toda vez que muestran que tras sucesivas exposiciones crecientes a metanol, el pico de CO resultante, disminuye después de alcanzar un máximo. Estos resultados sugieren que existe un bloqueo paulatino de los sitios de descomposición de las moléculas de metanol adsorbidas sucesivamente. El bloqueo se atribuye a la formación de C grafitizado sobre la superficie siendo los átomos de C provenientes de la rotura del enlace C–O. Unos primeros resultados parecen sugerir también que los defectos superficiales desempeñan efectivamente un papel relevante en ambas rutas.

Aunque los defectos superficiales parecen modificar el balance entre los procesos anteriores, quiero insistir aquí en un resultado mucho más llamativo obtenido en experimentos de coadsorción (o adsorción sucesiva) de O₂ y CH₃OH siempre sobre Ru(0001). En este último sistema, hemos podido demostrar que los defectos superficiales, introducidos de forma bien caracterizada por bombardeo iónico

⁴⁰ I. Palacio, O. Rodríguez de la Fuente, *Methanol decomposition on Ru(0001) during continuous exposure at room temperature*, *Surface Sci.*, **606**, 1152 (2012)

(véase la sección 4 anterior) no solamente modifican la cinética sino que *activan nuevas* rutas de reacción dando lugar a productos finales distintos de los obtenidos sobre una superficie plana. En efecto, en procesos de coadsorción tanto sobre la superficie plana como sobre la escalonada se detectan picos asociables a ciertas especies intermedias del proceso de deshidrogenación tales como formaldehído (CH_2O) metoxi (CH_3O) o formil (CHO) pero solamente en la superficie bombardeada, rica en escalones superficiales, se observa oxidación selectiva con la formación de una gran cantidad de formiato a partir de la oxidación del formaldehído. Este último proceso es muy significativo, e incluso puede ser importante en el contexto del problema del origen de la vida que discutimos después, porque el formiato juega un papel importante en las rutas metabólicas de los protoorganismos de nuestro planeta⁴¹.

¿Por qué los escalones abren nuevos caminos de reacción y modifican la reactividad, particularmente la oxidación de especies intermedias? Recientemente varios grupos han llevado a cabo cálculos cuánticos muy fiables de las variaciones de la energía de adsorción del oxígeno sobre superficies metálicas planas y con defectos (escalones o vacantes). Por ejemplo grupos de Harvard y de Cambridge⁴² han calculado que en superficies de oro, la energía de adsorción crece en varias décimas de eV en los escalones o en las vacantes con respecto a las superficies planas. Como argumento intuitivo, ya hemos indicado (sección 4) que se trata de un problema de enlaces no-saturados, estrechamente relacionado con el número de vecinos próximos que alrededor de los defectos es menor que para un átomo en el volumen del cristal.

No obstante, cabe objetar que en superficies como las resultantes de nuestros bombardeos existen terrazas relativamente grandes, de forma que si se supone que los átomos del gas circundante inciden uniformemente sobre la superficie, no serán muchos los que lo hagan cerca del escalón. Recientemente, aun a título algo especulativo, hemos propuesto que los átomos que “vuelan” hacia la superficie tienen una probabilidad más alta de incidir cerca de los escalones por el denominado efecto de “*steering*”. Recibe esta denominación el efecto, en virtud del cual las moléculas dipolares (como, por ejemplo, las de metanol) en su vuelo hacia la superficie todavía en fase gas, curvan sus trayectorias y tienden a “aterrizar”

⁴¹ G. D. Cody, N. Z. Boctor, T. R. Filley, R. M. Hazen, J. H. Scott, A. Sharma and H. S. Yoder Jr., *Primordial Carbonylated Iron-Sulfur Compounds and the Synthesis of Pyruvate*, *Science* **289**, 1337 (2000)

⁴² Thomas A. Baker, Cynthia M. Friend y Efthimios Kaxira, *Atomic Oxygen Adsorption on Au(111) Surfaces with Defects*, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3232–3238 (2009); Z. P. Liu, P. Hu y A. Alavi, *Catalytic Role of Gold in Gold-Based Catalysts: A Density Functional Theory Study on the CO Oxidation on Gold*, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14770 (2002).

cerca de los escalones de esta última⁴³. La interacción responsable del curvado de las órbitas no es otra que la atracción dipolo-dipolo del dipolo de la molécula de metanol incidente con el dipolo asociado a los escalones. En las simulaciones que hemos realizado de trayectorias clásicas promediadas a distintos ángulos de incidencia se observa con claridad cómo los escalones “atraen” a sus cercanías a las moléculas dipolares incidentes de tal forma que si se representan los puntos de “aterizaje” de las moléculas incidentes sobre la superficie escalonada, se observa que la densidad de tales puntos en el entorno de los escalones es mucho más elevada que sobre las terrazas.

Las Superficies y el Problema del Origen de la Vida

A pesar de los muchos esfuerzos dedicados a su estudio, el origen de la vida en nuestro planeta continúa presentando numerosas incógnitas. Se trata ciertamente de un campo donde se requiere el concurso de especialistas de distintas disciplinas. En esta misma Academia, la lección inaugural del curso pasado⁴⁴ versaba sobre el papel de la termodinámica en la explicación de la evolución de los seres vivos.

Contrariamente a lo que algunos afirman, el problema no reside a nuestro juicio en definir con precisión lo que se entiende por vida. En realidad el umbral de separación entre vida y no-vida es hasta cierto punto una cuestión semántica. El problema realmente estriba en proponer una serie de procesos sucesivos por los que una serie de materiales inorgánicos existentes en los primeros estadios del desarrollo de la tierra *puedan* dar lugar a los complejos organismos que hoy nos rodean y demostrar que tales procesos son realizables en tiempos compatibles con el registro geológico. Pudiera muy bien ocurrir que la secuencia de tales procesos no fuera ni mucho menos única y quizás sea imposible demostrar que una determinada secuencia fue la que realmente tuvo lugar. No obstante la identificación de alguna de estas secuencias demostraría la existencia de un *camino plausible* y desde luego constituiría una respuesta más que satisfactoria al problema del origen de la vida.

Desde los trabajos pioneros de Oparin⁴⁵, muchos científicos del más grueso calibre se han ocupado del problema del origen de la vida. Digamos, no obstante, que el *camino plausible* a que aludía antes no ha sido nunca demostrado de una manera convincente. Son de todos bien conocidos los famosos experimentos de Urey y

⁴³ I. Palacio, J.M.Rojo, O.Rodríguez de la Fuente, Surface Defects activating new Reaction Paths: Formation of Formate during Methanol Oxidation on Ru(0001), Chem.Phys.Chem.,**13**, 2354 (2012).

⁴⁴ A.Hernando, *Termodinámica y Evolución*, Discurso Inaugural del Año Académico 2010-2011 en la RAC (Madrid, 2010)

⁴⁵ A.I. Oparin, *The origin of life on the Earth*, (Oliver & Boyd, Edinburgh & London 1957)

Miller⁴⁶, en los que crearon en el laboratorio moléculas orgánicas sencillas a partir de condiciones comparables a las que se creían existentes en la tierra primitiva, incluidas descargas eléctricas. Estos experimentos están en la base del modelo denominado del *caldo prebiótico* que parte de la existencia de una colección de moléculas orgánicas sencillas en una solución acuosa que reaccionando posteriormente entre sí dan lugar a moléculas más complejas. Desgraciadamente esta ruta presenta dos obstáculos muy importantes: (a) Por una parte, las probabilidades de reacción de las mencionadas moléculas sencillas, en baja concentración en el *caldo*, son pequeñas. Pero no es sólo la generación de las primeras moléculas orgánicas complejas el único obstáculo que encuentra la teoría: la formación de polipéptidos a partir de aminoácidos también presenta problemas. En efecto, los enlaces peptídicos son endotérmicos y los polipéptidos, una vez formados, tienden a disociarse en ambiente acuoso (hidrólisis). La estabilidad de los compuestos de varios monómeros queda, pues, en entredicho. (b) Por otra parte, las ideas actuales sobre la composición de la atmósfera de la tierra primitiva difieren de forma notable de las que había en los tiempos del experimento de Miller. Cuando se propusieron los primeros modelos basados en el concepto de “caldo prebiótico”, se creía que la atmósfera primigenia de la Tierra era fuertemente reductora. Sin embargo, los modelos más recientes parecen indicar que era más bien neutra⁴¹. Como elemento adicional de este cambio de paradigma, hoy día se cree que la pérdida de hidrógeno generado por fotólisis es mucho menor de lo que antaño se sospechaba y que, por consiguiente, la atmósfera de la Tierra primitiva podría haber tenido una alta concentración de hidrógeno.

Así pues, la teoría del “caldo prebiótico” presenta dificultades serias. Incluso la propia generación de las primeras moléculas orgánicas antes apuntada admite críticas. Estas dificultades han animado a muchos investigadores a buscar rutas alternativas prebióticas para los primeros estadios de la tierra primitiva. Para solventar la anterior dificultad la teoría alternativa más atractiva, a mi juicio, es la propuesta originalmente por Wächterhäuser⁴⁷ en la década de los ochenta. Esta teoría ha sido bautizada con el nombre de *el mundo Fe-S* (“the sulphur-iron World”), o, alternativamente, con el de *modelo del metabolismo al inicio* (“metabolism first”). En esta teoría el denominado *organismo pionero* se genera y crece sobre las superficies sólidas de las partículas de minerales que existían en la tierra primitiva, particularmente compuestos de azufre tipo Fe-S o Ni-S, lo que justifica el nombre del modelo. Un esquema de este organismo pionero se muestra en la figura 9. Un punto muy importante es que los iones metálicos de los metales de transición (tales

⁴⁶ H. C. Urey, *On the Early Chemical History of the Earth and the Origin of Life*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **38**, 349 (1952); S. L. Miller, *Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions*, Science **117**, 528 (1953)..

⁴⁷ Una excelente revisión de sus muchos trabajos es: G. Wächterhäuser, *From volcanic origins of chemoautotrophic life to Bacteria, Archaea and Eukarya*, Philos. Trans. Royal Soc. **361**, 1787 (2006)

como Ni y Fe) de estos compuestos puedan acelerar enormemente las reacciones entre moléculas sencillas a través de mecanismos catalíticos toda vez que son catalizadores bien conocidos. Las reacciones catalíticas que Wächterhäuser propone no requieren atmósferas reductoras, aunque el H₂ puede jugar un papel (es probable que el H₂ estuviese presente en la atmósfera primitiva, véase arriba). Algunas de las reacciones superficiales propuestas requieren temperaturas y/o presiones elevadas por lo que se ha conjeturado adicionalmente que estas condiciones podrían haberse encontrado en el entorno de chimeneas volcánicas como las descubiertas en el fondo del océano.

Aunque ha sido parcialmente contestada por científicos muy solventes⁴⁸, en el momento presente la teoría de Wächterhäuser tiene un grado de aceptación comparable a la teoría estándar del *caldo prebiótico*. Quizás convenga indicar, para evitar cualquier malinterpretación, que esta última teoría también concede un cierto juego a la superficie, muy particularmente en lo que se refiere a la síntesis de polipéptidos a partir de monómeros⁴⁹. La diferencia fundamental entre ambas teorías es que Wächterhäuser invoca la necesidad de la superficie en el todos los procesos de síntesis de moléculas orgánicas, tanto las primeras más sencillas como

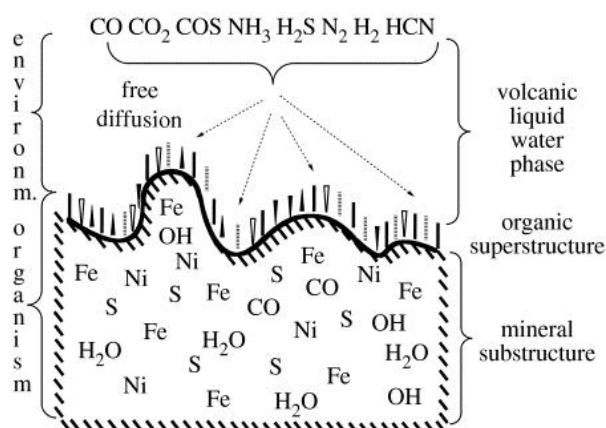


Figura 9. Esquema del "organismo pionero" en la teoría del *mundo Fe-S* (figura tomada directamente de la referencia 44).

⁴⁸ C. De Duve y S.L.Miller, *Two-dimensional life?*, Proc.Natl.Acad.Sci.USA **88**, 10014 (1991); A.D.Keefe, S.L.Miller, G.McDonald y J.Bada, *Investigation of the prebiotic synthesis of amino-acids and RNA bases from CO₂ using FeS/H₂S as a reducing agent*, Proc.Natl.Acad.Sci.USA **92**, 11904(1995)

⁴⁹ J.P.Ferris, A.R.Hill, R.Liu y L.E.Orgel, *Synthesis of long prebiotec oligomers on mineral surfaces*, Nature **381**, 59 (1995)

las más complejas tipo tioéster o aminoácido, y que considera como ente original el edificio molecular construido sobre la superficie. Asimismo, otorga especial importancia a los procesos catalíticos inducidos por la propia partícula sustrato.

A favor de esta última teoría quiero llamar la atención sobre un argumento físico elemental, a saber, al trasladar una determinada reacción entre dos moléculas del espacio tridimensional (sea éste la atmósfera o una solución) al bidimensional (una superficie) la probabilidad de la reacción crece enormemente al disminuir órdenes de magnitud los grados de libertad del espacio de las fases de las moléculas reaccionantes. De hecho, esta propiedad es fundamental para entender el extraordinario aumento de reactividad que tiene lugar en ciertos procesos de catálisis heterogénea sobre partículas sólidas. Por ejemplo, en lo que atañe a la probabilidad de reacción entre átomos A y B para producir una molécula C, una sencilla estimación muestra que, sólo por el efecto de dimensionalidad, para volúmenes del orden de los de una cámara de experimentación, la probabilidad de reacción aumenta en más de 10 órdenes de magnitud para la reacción que tiene lugar entre especies adsorbidas sobre la superficie respecto a la que tuviera lugar en un medio tridimensional (el vacío o el caldo).

Como hemos dicho anteriormente, la teoría del *mundo Fe-S* otorga un papel preponderante a las superficies de las partículas existentes en la tierra primitiva. No obstante, uno puede preguntarse razonablemente si la física tiene realmente algo que aportar a problemas que a primera vista parecen exclusivamente bioquímicos. Creo que, en general, se debe dar una respuesta afirmativa; a título de ejemplo quiero mencionar algunos trabajos recientes que pueden indicar la existencia de efectos cuánticos directos en procesos biológicos. Concretamente el grupo de Fleming en la Universidad de Berkeley en una reciente publicación⁵⁰ parece haber encontrado evidencia experimental de coherencia cuántica y estados entrelazados en el proceso de transferencia de energía en procesos fotosintéticos. ¿Habrá que buscar en los sistemas biológicos posibles candidatos para la computación cuántica?

Cuando comenzamos a interesarnos por este problema, nos llamó poderosamente la atención el hecho de que prácticamente todos los estudios conducentes a la constatación de la operatividad de las reacciones propuestas en el modelo de Wächterhäuser hayan ignorado sistemáticamente las posibilidades que ofrece la moderna ciencia de superficies. Casi sin excepción, el procedimiento utilizado en la experimentación ha sido el de dispersar los reactantes en medio líquido, sellar el sistema, subir la temperatura hasta un valor prefijado, dejarlo un tiempo del orden de días y estudiar finalmente los productos de la reacción mediante cromatografía de líquidos o técnica similar. Se puede argumentar que este último procedimiento

⁵⁰ Gregory S. Engel, Tessa R. Calhoun, Elizabeth L. Read, Tae-Kyu Ahn, Tomas Mancal, Yuan-Chung Cheng, Robert E. Blankenship & Graham R. Fleming, *Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems*, Nature (London), **446**, 782 (2007)

imita las condiciones reales conjeturadas sobre la superficie de la tierra primitiva y es por tanto más realista que cualquier técnica de ciencia de superficies pero nótese que esta objeción sería del todo análoga al problema antes discutido del “pressure-gap” en catálisis. La contestación sería por tanto la misma que en su momento dimos a este último y no la repetiremos aquí.

Una excepción a la metodología anterior es la utilizada por el grupo de Martín-Gago en el INTA que desde hace algún tiempo ha utilizado técnicas típicas de superficies para analizar la evolución de péptidos⁵¹. Colaborando con este grupo, tenemos la intención de iniciar en nuestro laboratorio el estudio con esas técnicas de alguna de las reacciones prebióticas más sencillas empezando por la de generación catalítica de metanotiol sobre una superficie de NiS o FeS partiendo de óxidos de carbono y ácido sulfhídrico. En particular, y recordando los resultados de nuestros experimentos sobre adsorción de metanol antes referidos, sería muy interesante estudiar la posible influencia de defectos superficiales preexistentes en el rendimiento (“yield”) de cualquiera de estas reacciones. Tenemos la esperanza de poder analizar a escala atómica alguna de estas reacciones en superficies de nanoestructura controlada.

Quizás la primera reacción a considerar es la formación del metanotiol sobre una superficie de NiS (eventualmente también sobre partículas de FeS). Cabe pensar también en estudiar la posible adición de agua in situ para analizar su posible papel en la reacción. En el modelo de Wächterhäuser mencionado, se conjetura la producción de metanotiol mediante una de las dos reacciones siguientes: (i) $\text{CO}_2 + 3 \text{FeS} + 4\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CH}_3\text{SH} + 3 \text{FeS}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (catalizada por el propio FeS) ó (ii) $\text{CO} + \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{SH} + \text{H}_2\text{O}$ (catalizada por NiS). Aunque subsisten aspectos polémicos en la interpretación de resultados, parece que hay indicios suficientes de que en un medio líquido adecuado, las dos reacciones anteriores^{52,53} pueden tener lugar, aunque los rendimientos de las mismas son muy bajos. No obstante, no se conocen aun suficientemente los procesos intermedios y, en general, los requerimientos catalíticos para que estas reacciones tengan lugar. Cabe pensar que utilizando NiS monocristalino bien caracterizado y haciendo uso de todas las técnicas habituales en ciencia de superficies incluyendo LEED y espectroscopia infrarroja, se podría arrojar mucha luz sobre la viabilidad de estos procesos.

⁵¹ E Mateo-Marti, C Briones, E Roman, E Briand, CM Pradier, J A Martin-Gago, *Self-Assembled Monolayers of Peptide Nucleic Acids on Gold Surfaces: A Spectroscopic Study*, Langmuir, **21**, 9510 (2005)

⁵² W.Heinen y A.M.Lauwers, *Organic sulfur compounds resulting from the interaction of iron sulfide, hydrogen sulfide and carbon dioxide in an anaerobic aqueous environment*, Origin Life Evol. Biosph. , **26**, 131 (1996)

⁵³ C.Huber y G. Wächterhäuser, *Activated Acetic Acid by Carbon Fixation on (Fe,Ni)S Under Primordial Conditions*, Science **276**, 245 (1997)

7. Epílogo

En este ensayo he pretendido ofrecer una visión personal, quizás excesivamente impresionista, de algunos elementos del espacio científico abarcado actualmente por la ciencia de superficies. También, aun reconociendo un evidente sesgo personal en la elección, he analizado con algo de detalle algunos de los retos pendientes en este dominio. Un lector crítico de este manuscrito tal vez argumentase que yo había confiado en demasía en la intuición que señala Bernal en la cita epigráfica inicial sin que hubiese indicio alguno que permitiese otorgarme el calificativo de científico *perspicaz* (“percipient”) a que él hace referencia. De todas maneras, para mitigar este problema, he procurado subrayar que mucha de la información manejada corresponde a lo que los anglosajones denominan “work in progress”, esto es trabajo en curso, algo muy lejano a cualquier dogmatismo. Una de las más importantes motivaciones de los científicos es la atracción por lo desconocido y, en este sentido, se puede afirmar que en el dominio de la ciencia de superficies, si cabe más que en algunos otros ámbitos científicos, el territorio que queda por explorar es mucho más vasto que el ya escrutado. Y ya en el terreno de lo inexplorado, no deja de maravillarme el hecho de que quizás en el estudio de estas superficies, e incluso en el de sus ambiguamente llamados defectos, puedan encontrarse claves para el origen de la vida.

Gracias por su atención.

CONTESTACION
DEL
EXCMO SR. D. ANTONIO HERNANDO GRANDE

“If one had a great calculating machine, one might apply it to the problem of solving Schrödinger equation...Presumably the results would agree with the experimentally determined quantities and nothing vastly new would be learned from the calculation. It would be preferable to have a simple description of the essence of the factors which determine these quantities”

E. P. Wigner and F. Seitz, *Solid State Physics* (1955)

Excmo. Sr. Presidente, Excelentísimos Sras. y Sres. Académicos, Señoras y Señores amigos.

Debo en primer lugar agradecer a D. Carlos Sánchez del Río su generosidad que me ha permitido estar hoy aquí contestando el discurso de ingreso de D. Juan Rojo. El Presidente saliente pensó, con opinión compartida con el recipiendario y conmigo, que la persona idónea para dar digna contestación al discurso era D. Carlos Sánchez del Río. Y fue precisamente D. Carlos quien le indicó que mi modesta persona podría ser adecuada para cumplir este agradable deber. Hago extensivo mi agradecimiento a los Presidentes saliente y entrante por haber aceptado la sugerencia de Sánchez del Río.

Hace ahora cuarenta y cinco años que comencé a asistir a un curso de física del estado sólido en cuarto curso de Licenciatura de Físicas en la Complutense. El profesor era un joven recién llegado de Cambridge, donde realizó su tesis doctoral, y que lucía entre los alumnos la aureola de ser quien sabía los secretos de la física contemporánea de la materia condensada. Juan Rojo había tenido la suerte de entrar en contacto, al finalizar su licenciatura, con el ámbito de la cátedra de Luis Brú. Luis Brú había trabajado al comienzo de los treinta en el Rockefeller con Julio Palacios en difracción de rayos X y había, por tanto, aprendido lo que significa ser un profesional de la física. Brú como Velayos, cumplieron con la difícil y poco gratificante misión de transmitir la llama de la ciencia española desde su época inicial, en los finales de los años veinte, hasta los años setenta. Esta llama se encendió en España en torno a Cabrera, Moles, Duperier, Catalán y otros pocos ilustres investigadores primero en el Instituto de Investigaciones Físicas y después en el Rockefeller. Que Brú y Velayos supieron transmitir esa tenue llama entre las

inclemencias de la época lo testifican los alumnos que posteriormente y a partir de los setenta formaron el núcleo que sirvió de centro de expansión de la física en España. Juan Rojo pertenece a la generación más numerosa de profesores de Física universitarios y que fue quizás la primera que corresponde a un momento histórico en que ya la posguerra se podría considerar completamente superada. Muchos profesores como, Francisco Batallán, Alberto Bramón, Cristóbal Fernández Pineda, José Manuel Guerra, Agustín del Moral, Francisco Rubio, José Luis Sacedón, Javier Solana, Félix Vidal y Sebastián Vieira, por citar a algunos, pertenecieron al mismo curso que Juan Rojo y ocuparon plazas de profesores en diversas universidades y en el CSIC.

Centrándonos ya en la trayectoria profesional del beneficiario parece oportuno distinguir tres actividades dignas de descripción específica y que constituyen la base sobre la que se apoya el reconocimiento nacional e internacional a Juan Rojo: la docente, la investigadora y la política científica.

A) Rojo ha sido y es un excelente profesor de física. Cientos de alumnos coinciden en el recuerdo de un profesor que aunaba conocimiento, con inteligencia, intuición y dotes inmejorables para la enseñanza de la física. La amenidad de sus explicaciones se compatibiliza perfectamente con el rigor justo. En ciencia dura, como es la física, es imprescindible el rigor y el afán de generalidad, a veces la intuición no es recomendable, en algunos campos concretos la lógica puede ser un obstáculo para el avance. Que duda cabe que la sencillez, la simplicidad, la belleza, la generalidad, el formalismo matemático y la descripción intuitiva son propiedades deseables del conocimiento satisfactorio de la naturaleza pero que son a veces incompatibles en la física de algunos fenómenos. La inteligencia es quien permite combinar estas pretendidas propiedades con la posología adecuada para cada problema. Es lo que Fermi llamaba el arte de bien aproximar. Nuestro colega se ha caracterizado por enseñar a los alumnos estos principios con ejemplos prácticos y numéricos. Lo cuantitativo es inherente a la física. Muchos de nuestros alumnos son capaces de desarrollar aspectos formales de máxima complejidad sin haberse asomado nunca al mundo de los órdenes de magnitud. El arte de bien aproximar significa que el investigador conocedor de la auténtica dificultad de un fenómeno es capaz de, utilizando la inteligencia y la intuición, deconstruir esa complejidad para quedándose con el núcleo importante de ella, obtener una estimación correcta del orden de magnitud de ese fenómeno. Utilizando un símil del cálculo diferencial diríamos que el investigador es capaz de distinguir en esa compleja función cual es el primer término de su desarrollo de Taylor. Para ello es preciso saber y ser inteligente.

Juan Rojo ha enseñado algo que aprendió de joven en Cambridge: que los problemas de Mecánica Cuántica en física se hacen con números, como suele decir, hay que obtener un número de electrón-voltios. Esa sensibilidad a los números, o

mejor, a su orden de magnitud es la sensibilidad requerida a un investigador capaz de descubrir fenómenos nuevos o lo que es lo mismo capaz de participar en el inacabable caminar de la ciencia.

Junto a este afán por la estimación de los órdenes de magnitud, el beneficiario ha puesto de manifiesto un similar respeto por el experimento bien hecho, como fundamento último de todo conocimiento científico de la naturaleza.

La labor docente de nuestro nuevo compañero se ha visto culminada con sus discípulos de doctorado. Por citar solo a algunos de los más antiguos, a los más modernos ya los ha citado él, baste tener presentes los nombres de Arturo Baró, Salvador Ferrer, Joaquín Ibáñez, Rodolfo Miranda, Miquel Salmerón y Tono Tagle. Todos ellos han contribuido a honrar la física española de hoy de modo indiscutible.

B) Nuestro colega ha sido y es un competente investigador. Brillante en su labor investigadora en el campo de las dislocaciones y defectos en sólidos ha continuado su trayectoria en ámbito de la física de superficies como nos acaba de ilustrar con detalle en su discurso. Su irrupción en el campo de las superficies estuvo asociada a la llegada de Nicolás Cabrera a la Autónoma. Como ha subrayado la influencia de Nicolás Cabrera ha sido decisiva en su trayectoria profesional. Pero Juan Rojo como investigador ha sido además un ejemplo de honestidad profesional y recto proceder; quizás excesivos en lo que han tenido de severidad con él mismo. Jamás firmó un artículo durante el largo intervalo de tiempo que dedicó a labores de política científica. Siempre ha primado la importancia de la calidad sobre la cantidad de ciencia impresa. Después de reincorporarse a su laboratorio tras cesar en el cargo de Secretario de Estado decidió hacerse alumno de su discípulo Rodolfo Miranda para ponerse al día en la investigación, entonces de vanguardia, en física de superficies. Aprendió rápido y al poco tiempo, creó un magnífico equipo humano y construyó inteligentemente el adecuado equipo experimental; así volvió al mundo de las publicaciones de calidad como varios de sus artículos en *Physical Review Letters* y *Surface Science* atestiguan sin resquicio de duda. Esta capacidad de readaptación, tras más de quince años de paréntesis, y con más de cincuenta años de edad maravilló a sus colegas y les animó a seguir tan insólito ejemplo. Aprovecho la ocasión para resaltar que Félix Ynduráin, también catedrático de la Universidad Autónoma de Madrid, hermano de nuestro inolvidable compañero Francisco José, y dedicado durante años a labores de política científica también supo volver con elegancia a su trabajo habitual como testifican sus artículos en *Physical Review* y *Physical Review Letters*. Creo que Ynduráin reconocería sin matización que el ejemplo de Juan Rojo ayudó mucho a potenciar la necesaria moral requerida para tal readaptación. Otra característica de Juan Rojo desde que comenzó su tarea investigadora es la de considerar y llevar a cabo su trabajo como una actividad internacional. Esta apreciación aunque podría, por manida y trivial,

parecer sorprendente a un joven investigador de hoy, no era baladí en España a comienzos de la década de los setenta. Aparte de su sensibilidad por los órdenes de magnitud Juan Rojo trajo de Cambridge un perfecto inglés del que presume cuando tiene ocasión de ello. En el último congreso sobre Nanociencia celebrado en Agosto de 2012 en Rodas, tuve la oportunidad de ser testigo tanto del su éxito profesional, con su charla invitada sobre deformaciones de superficies, como del auténtico desconcierto que produce su perfecta pronunciación en los interlocutores británicos que generalmente preguntan por el lugar en que aprendió inglés.

C) Juan Rojo ha sido un referente de la política científica española y su artífice más eficaz y productivo de la segunda mitad del siglo XX. La gestión global de la ciencia en el marco del gobierno de España que llevó a cabo durante el tiempo que fue Secretario de Estado con los ministerios de Maravall y Solana permitió establecer con solidez el arranque y posicionamiento de la actividad científica española en el escenario internacional. Existe un consenso rotundo entre nuestros científicos de mayor prestigio y que forman la textura de la comunidad científica real en que la época de Juan Rojo marcó un punto de inflexión en el reconocimiento por parte del poder político español de la importancia de la ciencia. Si bien muchos científicos de la posguerra se habían ya formado en el extranjero y comenzaba a existir un ambiente científico real era preciso estructurar con legislación adecuada la formación y la investigación científicas. La comunidad científica española debe reconocimiento a la labor de nuestro recipiendario en la creación de cauces normativos que permitieron su consolidación en el marco social.

Una vez más y enlazando con la tradición de la Junta para Ampliación de Estudios, la política científica se basó en las reglas generales de validez universal que rigen internacionalmente el funcionamiento de la comunidad. El rigor, la internacionalidad, la introducción -no exagerada- de parámetros bibliométricos que cuantifiquen la calidad, la importancia de la productividad, la evaluación llevada a cabo internamente entre los propios miembros de la comunidad y la honestidad forman el conjunto de características que dibujan el perfil de la comunidad científica. Nuestro nuevo compañero por su formación y características era una de las personas que mejor pudo dirigir una política encaminada al establecimiento de normas que facilitaran el crecimiento ordenado de una comunidad nacional que entonces iniciaba su andadura. Así lo hizo.

A la luz del curriculum profesional de Rojo, no hay duda de que el precio no hay duda de que el precio que representó para su productividad científica la dedicación temporal a la actividad política no puede compararse con su contrapartida: la contribución de su gestión al incremento colectivo de la calidad investigadora de la comunidad española. En un momento en que la efervescencia de la sensibilidad de los ciudadanos europeos a la actividad política resulta evidente es altamente gratificante contemplar la trayectoria de nuestro colega. Un magnífico profesional

de la investigación que ha sido capaz de sacrificar una fracción de su brillante curriculum personal para desarrollar un servicio público coloca en su justo valor tan noble e imprescindible actividad humana como es la política.

En su discurso, Juan Rojo ha repasado los desafíos más importantes de la física de superficies. A continuación me permitirán establecer algunas consideraciones sobre las superficies, las primeras generales y las finales más sesgadas hacia sus aspectos magnéticos.

La termodinámica estudia los intercambios de energía entre diferentes sistemas físicos. Este intercambio tiene lugar a través de la frontera que separa y define a los sistemas en interacción. La biosfera puede considerarse una fina capa de separación entre la atmósfera y la Tierra o el océano. Relativamente al radio de la Tierra o al espesor de la atmósfera la biosfera es una película delgada a través de la cual se intercambia continuamente masa y energía. La frontera que separa una célula del medio intercelular es un componente elemental y básico de la vida, desde la célula procariota más primitiva hasta la más complicada y evolucionada célula eucariota. Las fronteras que permiten el flujo de energía y materia que constituye la vida son las membranas celulares. La complejidad de su funcionamiento es debida a la existencia de canales selectivos cuyo peculiar comportamiento permite establecer gradientes, localmente en contra del crecimiento de la entropía. Los gradientes de las magnitudes físico-químicas generan fuerzas que dan lugar a los flujos de energía y materia. La física de superficies como ya indicaba Juan Rojo en su discurso puede prestar y prestará en el futuro un soporte de fundamentos científicos a campos aparentemente dispares. Me atrevo a señalar entre los más atractivos: el medio ambiente y la biosfera o los procesos esenciales de la energética de la vida como son la respiración y la fotosíntesis. El funcionamiento de mitocondrias y fitocromos constituye esencialmente un desafío a la físico-química de superficies.

Las superficies de separación entre un sólido macroscópico y su medio externo aun poseyendo un porcentaje mínimo del número de átomos total de la muestra (0.0001% en un volumen de milímetro cúbico) tiene relevancia especial al ser paso necesario para cualquier interacción entre el sólido y su medio. La importancia de este pequeño porcentaje de átomos, típicamente la distancia interatómica dividida por la dimensión del sólido, se plasma en que, siendo como hemos visto del orden de una diez milésima por ciento para un cubo sólido de 1mm de lado, o de una millonésima por ciento cuando el cubo es de 1 cm de lado, el porcentaje de artículos de superficies respecto al total de trabajos publicados en física del estado sólido es aproximadamente del orden del 15%. Más aún, las propiedades de la superficie dependen dramáticamente de unos pocos de sus átomos, de sus defectos. Como bien ha explicado nuestro nuevo compañero el conocimiento que hoy día tenemos de las superficies es debido fundamentalmente al desarrollo de técnicas

experimentales de resolución microscópica. En general, se han considerado como muestras ideales para el estudio experimental y teórico de superficies las películas delgadas con espesores de pocas distancias atómicas. Sobre este tipo de muestras versa la mayoría de la extensa literatura científica sobre física de superficies. Los estados electrónicos superficiales que sirven de base de representación de los distintos términos del hamiltoniano son ondas planas con vector de propagación contenido en la superficie. Sin embargo, el desarrollo actual de la nanociencia y nanotecnología ha potenciado el conocimiento de cómo fabricar, medir y utilizar nanopartículas.

En nanopartículas de oro de 1.5 nm de diámetro más de un setenta por ciento de sus átomos están en la superficie. En este caso, como recientemente hemos mostrado, los estados superficiales son en primera aproximación armónicos esféricos⁵⁴. El espectro de energía es, por tanto, muy parecido al de los electrones en orbitales atómicos, pero al ser el radio fijo, es decir el radio de la nanopartícula, solo quedan dos números cuánticos: el momento angular orbital, l , y su tercera componente, m . Los electrones de superficie van llenando niveles energéticos progresivamente incrementando l , hasta que se acomodan todos alcanzándose un l máximo que define el nivel de Fermi lF . La capacidad de este nivel viene dada por el número posible de valores de m correspondiente a lF y que como es bien sabido resulta $2lF+1$. Sin necesidad de cansarles más, basta considerar que si por ejemplo lF es 50, valor razonable para nanopartículas de 2 nm de radio y si en el nivel de Fermi hay la mitad de sus estados ocupados, el momento orbital total de todos los electrones de superficie, supuesto que se cumplen las reglas de Hund puede alcanzar un valor de 1000 magnetones de Bohr. Este valor corresponde a 0.2 magnetones de Bohr por átomo. Estas sencillas consideraciones ponen de manifiesto que los interesados en magnetismo se han visto potentemente estimulados una vez más para estudiar la física de superficies desde el momento en que se pueden fabricar y manipular nanopartículas. El cambio de geometría de plana a esférica, condiciona la geometría de las funciones de ondas de los electrones de superficie, a través de la hermosa relación que existe entre simetría y números cuánticos. La transformación de ondas planas a armónicos esféricos genera la aparición de magnetismo orbital. Muchos experimentos han puesto de manifiesto la existencia de este magnetismo orbital asociado con los electrones de superficies esféricas⁵⁵.

Conviene indicar que ya en las películas delgadas planas se habían encontrado interesantes efectos relacionados con el magnetismo. LaShell y colaboradores⁵⁶

⁵⁴ A. Hernando et al. Phys. Status Solidi B,1-9 (2011)

⁵⁵ P. Crespo et al. Phys. Rev. Lett 93, 087204 (2004)

⁵⁶ S. LaShell et al. Phys. Rev. Lett 77, 3419 ((1996)

observaron experimentalmente un desdoblamiento spin-órbita gigante correspondiente a la banda s-p de los estados de superficie <111> en oro. Este desdoblamiento es debido a la ruptura de la simetría de inversión asociada a la superficie. Un simple modelo de electrones libres predice un desdoblamiento de 10^{-6} eV, que es cinco órdenes de magnitud menor que el observado experimentalmente que fue de 0.45 eV. Mas tarde, Petersen y Hedegard⁵⁷ utilizando una aproximación de "tight binding" pudieron explicar el valor experimental, teniendo en cuenta tanto el valor de la interacción spinórbita en el nivel atómico correspondiente como el potencial de superficie. La interacción spin-órbita, que describe la dependencia de la energía de un sistema con el ángulo que forman los momentos magnéticos orbital y de spin, si bien es generalmente una corrección relativista al hamiltoniano atómico, es de suma relevancia en el estudio y comprensión de las propiedades magnéticas de la materia ya que genera la anisotropía magnética. La anisotropía magnética es la propiedad cuya intensidad deseamos aumentar para la optimización de la energía almacenada por los imanes y la capacidad de memoria magnética, o deseamos disminuir para la fabricación de núcleos de generadores y motores con el propósito de disminuir las pérdidas de energía. El elevado valor de la interacción spin-órbita inducido en las superficies por su ruptura de simetría explica los gigantescos valores de anisotropía magnética que presentan algunas superficies como un efecto debido exclusivamente a la superficie⁵⁸.

El valor de la derivada del número publicaciones de física de superficies respecto del tiempo alcanza un máximo en nuestros días en aquellas que utilizan en su título la palabra grafeno. La contribución de André Geim y Konstantin Novoselov al conocimiento del grafito bidimensional reconocida con el Premio Nobel de 2010 ha potenciado hasta índices insospechados el interés de la comunidad por estas superficies puras. Un red plana hexagonal neta de átomos de carbono produce extensos orbitales para los electrones \otimes que se mueven por procesos de hopping entre dos subredes A y B. La relación de dispersión muestra que como consecuencia de la existencia de las subredes A y B existen dos bandas, de valencia y de conducción, con el mismo número de estados en cada una. Como cada átomo de carbono contribuye con un electrón \otimes que puede tener spin hacia arriba o hacia abajo, la banda de valencia se llena y queda la de conducción completamente vacía. El nivel de Fermi se encuentra en los puntos en que ambas bandas entran en contacto. Como consecuencia del carácter relativista de la relación de dispersión, se modifica profundamente la cuantización de energía de los niveles de Landau y sus posiciones dejan de ser equidistantes. La separación más grande en energía

⁵⁷ L. Petersen and P. Hedegard. Surf. Sci. **459**, 49 (2000)

⁵⁸ A. Hernando et al. Phys. Rev. Lett., 96, 057206 (2006)

corresponde a la que separa el nivel cero del primer nivel de Landau. La existencia de esta gran *gap* permite observar el efecto Hall cuántico en grafeno incluso a la temperatura ambiente⁵⁹. Las propiedades magnéticas de los electrones \otimes debido a la presencia de dos subredes se ven profundamente modificadas. La presencia de dos subredes no es exclusiva del grafeno. Como ha sido indicado recientemente por Coey y colaboradores⁶⁰ las superficies de nanopartículas de óxidos formadas por redes compactas de oxígeno como el CeO₂ podrían considerarse formadas por dos subredes ya que sus dos últimas capas con estructura compacta de oxígeno forman una red hexagonal corrugada. El ZnO con estructura de wurtzita está compuesta por capas de anillos hexagonales formadas por una disposición alternativa de átomos de Zn y O. Por tanto, la relación de dispersión de los electrones de superficie de las nanopartículas de óxidos, tanto por la geometría como por la estructura posiblemente de dos subredes, constituye un nuevo interrogante que desafía nuestra capacidad de profundizar en el magnetismo de las superficies.

Este apunte final sobre la física de electrones de superficie en geometría esférica, me ha permitido hablar algo de superficies sin que tuviera que atreverme a rozar demasiado lo que tan bien nos ha explicado con auténtica sabiduría Juan Rojo en su discurso. También nos ha dicho que le gustaría trabajar en la Academia sobre el problema siempre vivo de la relación de la ciencia con el mundo de la realidad económica y empresarial. Su reconocido saber y su promesa de trabajar con nosotros aumenta aún más si cabe la satisfacción de nuestra corporación por recibirle como colega en esta casa que ya es la suya.

⁵⁹ R. R. Nair et al Nature Physics 8, 199 (2012)

⁶⁰ J. Coey et al. Phys. Rev. B (enviado) (2012)