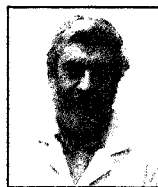


MATERIALES INORGÁNICOS BAJO PRESIÓN

1. Introducción : antecedentes, tendencias actuales y perspectivas.
2. Rangos, unidades de presión y modos de producirla.
3. Alta presión: aspectos termodinámicos.
4. Síntesis solvotermal.
5. Estudios "in situ".
6. A modo de conclusión.
7. Agradecimientos.
8. Bibliografía.



Emilio Morán
Miguélez



Miguel Ángel
Alario y Franco

Departamento de Química Inorgánica I
y Laboratorio Complutense de Altas Presiones.
Facultad de Ciencias Químicas.
Universidad Complutense de Madrid.
Ciudad Universitaria s/n . 28040 Madrid.

nes en laboratorios de física de materiales, hasta las 10^6 atmósferas que muchos materiales pueden soportar sin mayor problema a temperatura ambiente. En segundo lugar hay que señalar que precisamente lo que denominamos "presión ambiente" (1 atmósfera) es una situación excepcional: la mayor parte de la materia en el Universo está sometida a muy altas presiones, superiores a 9 Gigapascals (9×10^4 atmósferas) debido a la fuerza universal de la gravitación. La Tierra en sí misma es un vasto y dinámico laboratorio de altas presiones y altas temperaturas y, a medida que profundizamos en su interior (Figura 1), se

1. INTRODUCCIÓN: antecedentes, tendencias actuales y perspectivas.

Desde mediados del siglo XIX, en que la Termodinámica quedó establecida como una de las áreas más rigurosas y de mayor calado, tanto de la Química como de la Física, es bien conocido que las variables "clásicas" que permiten describir el comportamiento de un sistema dado son tres: su **composición**, la **temperatura** y la **presión** a la que está sometido. Sin embargo, en la mayoría de los casos, al menos en lo que a síntesis de sólidos se refiere y por el hecho de trabajar a presión ambiente, los únicos cambios que se suele considerar son los composicionales o térmicos y la mayor parte de los diagramas de fases que se utilizan, reflejan situaciones de equilibrio tan sólo en este sentido; es patente pues que queda una tercera dimensión, la presión, por explorar.

Por otra parte, caben señalar algunos aspectos únicos de la presión como variable termodinámica. En primer lugar y desde el punto de vista cuantitativo, la escala de presión es amplísima: desde unas 10^{-32} atmósferas en el espacio interestelar hasta las 10^{32} atmósferas a las que algunos procesos tienen lugar en el

interior de algunos astros y, a un nivel más cercano, desde las 10^{-16} atmósferas de las cámaras de ultra-alto vacío, comu-

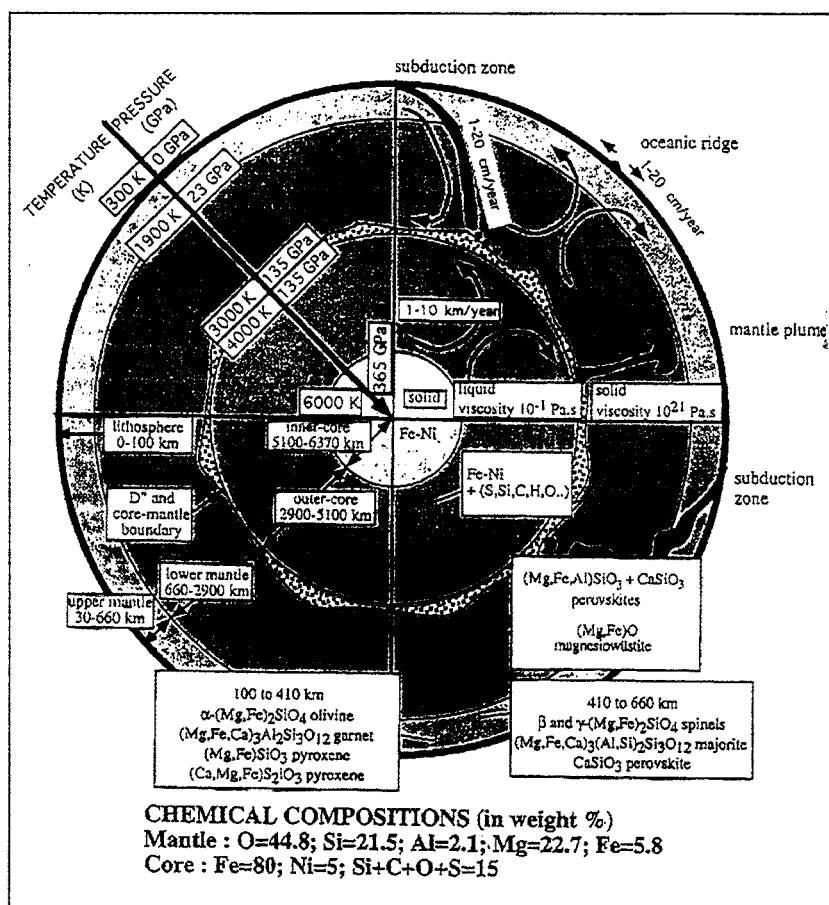


Figura 1. Muchos procesos geológicos tienen lugar bajo altas presiones y temperaturas en el interior de la corteza terrestre.

producen cambios fisicoquímicos de gran importancia. Por último hay que resaltar que los cambios en la energía de un sistema producidos por cambios en la presión son muy pequeños y se relacionan directamente con su mayor o menor compresibilidad. Todo ello hace que la presión sea un parámetro termodinámico de gran interés en múltiples disciplinas: Geología, Astronomía, Física, Química, Ciencia de Materiales, Arquitectura, Ingenierías, etc., y últimamente, incluso en áreas aparentemente alejadas del tema como la Biología o la Ciencia y Tecnología de Alimentos.

Si repasamos ahora alguno de los hitos que han marcado el desarrollo de la ciencia y la tecnología de las altas presiones en alguna de las áreas mencionadas hay que comenzar citando a ilustres geólogos como De Senarmont, Spezia y otros que, ya desde mediados del siglo XIX propusieron que la formación de ciertos minerales y rocas requiere de altas presiones y temperaturas (rocas y minerales magmáticos) y en otros casos, además, de un medio acuoso (mineralogénesis hidrotermal, como es el caso de ciertos sulfuros o de algunos silicatos como la esmeralda). Este conocimiento llevó, como es lógico, a intentar reproducir en el laboratorio condiciones similares con el fin de confirmar dichas hipótesis o con vistas a la síntesis de nuevas especies, topando sin embargo con la gran dificultad que supone el hecho de que la mayoría de los aceros y aleaciones disponibles, capaces de resistir enormes presiones a temperatura ambiente, ven dramáticamente mermadas sus prestaciones mecánicas al aumentar la temperatura. En este sentido, cabe destacar la labor pionera de **P. W. Bridgman** (Harvard, 1908) quien diseñó nuevos sistemas y aparatos, investigando y utilizando nuevas aleaciones, capaces de resistir condiciones extremas de presión y temperatura simultáneamente; por ello recibió el Premio Nobel de Física en 1946 y aún hoy en día, un ingenioso sistema de cierre inverso, que proporciona tanto mayor estanqueidad cuanto mayor sea la presión interna, lleva su nombre (1). No hay que olvidar, en otro contexto, contribuciones como la de Haber (1913) que permitió la síntesis catalítica del amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno gaseosos, comprimiendo dichos gases a unos cientos de atmósferas y sometiéndolos a tempera-

turas moderadas, algo que requiere obviamente reactores especiales y que hoy en día utiliza de modo rutinario la gran industria química (2).

Sin embargo, quizá el hito más destacado en la síntesis de materiales bajo alta presión, sea la consecución de un viejo sueño: la transformación de grafito en **diamante**, algo perseguido desde el último tercio del siglo XIX por químicos como Hannay y por fin materializado en 1955 de modo casi simultáneo por dos grandes empresas: la General Electric Company, en los Estados Unidos de América y A.S.E.A. en Suecia. La idea en principio parecía simple: a la vista del diagrama de fases del carbono (Figura 2) bastaría con calentar grafito a unos 1200 °C, obviamente en ausencia de aire, sometiéndolo a una presión superior a 100.000 atmósferas, para que se transformase en diamante. Hannay calentó petróleo en tubos de acero cerrados a rosca, y en la mayoría de los casos, consiguió tan sólo fenomenales (y peligrosas) explosiones, pero su idea encontró ilustres adeptos, entre ellos el Premio Nobel francés, Moissan, quien en lugar de diamantes consiguió un material artificial muy interesante: el carburo de silicio, carborundo o “moissanita” (casi tan duro como el propio diamante y hoy en día muy utilizado, tanto en herramientas de corte como en resistencias eléctricas). Al parecer, en los experimentos de Moissan la presión utilizada era insuficiente. Por su parte, Bridgman, como se ha comentado anteriormente, pudo lograr presiones muy altas (de unos 100 Kbar o 10 GPa) en sistemas por él diseñados y aplicarlas a la síntesis de diamantes, pero, sin el concurso ni de la temperatura (necesaria por razones cinéticas) ni de los catalizadores adecuados, sus experimentos en este sentido también fueron infructuosos. Finalmente, **Tracy Hall**, utilizando un aparato tipo “belt” (véase más adelante) y utilizando diversos metales

Diagrama de fases del carbono (2001)

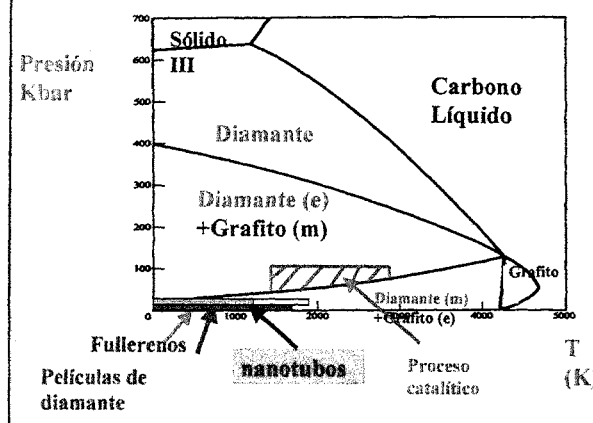


Figura 2.

fundidos como “disolventes” para el grafito consiguió para la G.E.E. Corp. cristalizar, de modo reproducible, diamantes bajo presión al enfriar dichas disoluciones. Hoy en día, más del 80 % de la producción mundial de diamantes es de índole industrial y se utiliza el mismo método, aunque la mayoría de las gemas propiamente dichas siguen siendo de origen mineral (véase el magnífico diamante “Hope” de la portada) y el diamante sintético es utilizado mayormente en forma de polvo para su uso como abrasivo (3). La Fundación Tracy Hall pone a disposición del interesado en Internet una excelente página web dedicada no solamente a la síntesis del diamante sino a todos los aspectos científicos relacionados con las altas presiones (4).

Otro gran hito en la síntesis de materiales bajo altas presiones y también objeto de aplicación industrial, lo constituye la síntesis por vía hidrotermal del α -cuarzo, la única variedad polimórfica entre las muchas de la sílice que presenta piezoelectricidad. Efectivamente, que el llamado “cristal de roca” tiene origen hidrotermal ya había quedado establecido a mediados del siglo XIX y mineralogistas como De Senarmont (1851), Spezia (1905), y Nacken (1942) habían logrado su producción a pequeña escala en el laboratorio, pero fue **Bob Laudise** quien en 1961 y trabajando en los famosos “Bell Laboratories” (New Jersey, USA) estableció las condiciones para realizar la síntesis de

este material a gran escala de modo reproducible (5). Este hecho estuvo a punto de dar al traste con la industria relojera clásica en Suiza y hoy en día sería impensable la medida práctica del tiempo sin relojes "de cuarzo".

Siguiendo con la aplicación de la síntesis hidrotermal de materiales, y también objeto de un gran desarrollo industrial posterior, el descubrimiento de las muy interesantes propiedades del CrO_2 (ferromagnético a la par que conductor metálico) y la posibilidad de fabricarlo en forma de nanopartículas aciculares, supuso un gran avance en el registro magnético de información (audio, vídeo, discos de ordenador, etc.), en este caso bajo patente de la multinacional Du Pont de Nemours, radicada en Delaware (USA) (6). Desde la década de los ochenta, la síntesis hidrotermal ha vuelto a despertar el interés de científicos e industriales ya que unos aluminosilicatos porosos bien conocidos, las **zeolitas** ("piedras que hierven", según su descubridor en 1756, el mineralogista y aristócrata sueco Axel Cronstedt), se preparan por este método y, aunque una buena parte son minerales, el número de zeolitas artificiales, con estructuras fascinantes y aplicaciones muy útiles (adsorbentes, catalizadores...) aumenta día a día (7). En la portada se presenta una fotografía del modelo estructural del mineral chabacita, de fórmula $[\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ quedando bien patentes algunos de los túneles que caracterizan a estas estructuras tan abiertas. Más aún, utilizando la idea de "síntesis mediante plantilla" ("template synthesis" en inglés), y mediante síntesis hidrotermal, se están consiguiendo numerosos materiales porosos, no necesariamente aluminosilicatos y algunos de ellos en forma de nanotubos (por ejemplo de wolframatos o de vanadatos).

En la década de los noventa, el campo de los superconductores de alta temperatura crítica (óxidos mixtos de cobre y otros elementos tales como alcalinotérreos y lantánidos) experimentó, de nuevo, un considerable empuje al descubrirse que la utilización de altas presiones permitía la síntesis de nuevos materiales como los denominados "**superconductores con mercurio**", de fórmula general $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 2-8$), ya que la alta presión impide la descomposición

del óxido de mercurio utilizado como reactivo. Entre estos materiales, el término $n=3$ presenta la temperatura crítica más alta hasta la fecha, $T_c = 135 \text{ K}$, que llega a ser nada menos que 164 K (1) si la medida de las propiedades superconductoras, resistividad o susceptibilidad magnética, se realiza también bajo presión (a 25 GPa) (8). De forma análoga (60 GPa , $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) se preparó la familia de "cuprocarbonatos", de fórmula general $(\text{Cu/C})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 3-7$), con una T_c máxima de 120 K para el término $n=4$ (9). En los últimos años, la coexistencia de orden magnético y superconductividad en algunos materiales superconductores, los denominados "rutenocupratos" (una de cuyas estructuras aparece en la portada), ha atraído la atención de los investigadores puesto que los superconductores, como es sabido, son diamagnéticos perfectos por debajo de T_c . La fórmula del más conocido de estos compuestos es $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ y nuestra contribución ha sido la síntesis de nuevas fases en las que el gadolinio puede ser sustituido, utilizando altas presiones y temperaturas, por tierras raras de tamaño muy distinto como el ytrio u otras (10).

En otro orden de cosas, el comportamiento del **hidrógeno** bajo presiones extraordinariamente altas ($>100 \text{ GPa} = 1 \text{ Mbar}$) suscita un enorme interés, tanto desde el punto de vista teórico como experimental: se ha postulado que esta molécula tan simple, a dichas presiones se comportaría como un metal y este fluido metálico, sería el responsable de los campos magnéticos generados en estrellas o planetas gigantes como Júpiter; experimentalmente se ha observado un gran aumento de la conductividad del hidrógeno en experimentos dinámicos de compresión (11).

Sin llegar a condiciones tan espectaculares ni salir de nuestro planeta, puede decirse sin lugar a dudas que, en

la actualidad, la alta presión genera un interés creciente: hay laboratorios muy consolidados dedicados a estos temas desde hace décadas, se crean otros nuevos, existen sociedades científicas creadas ad hoc, se realizan congresos y reuniones científicas como los de la "European High Pressure Research Group" (12), se edita una revista específica (*High Pressure Research*), etc. Entre las tendencias actuales de aplicación en el campo de los "**nuevos materiales**" inorgánicos, además de algunos ejemplos ya mencionados, se cuentan la síntesis de fases metaestables, la preparación y búsqueda de materiales "superduros" como el nitruro de carbono C_3N_4 , la consecución de compuestos con metales en estados de oxidación poco habituales, el estudio, "in situ" de transformaciones de fase, el crecimiento de monocristales de ciertas especies, la medida de propiedades bajo presión y un largo y creciente etcétera. El lector interesado encontrará, entre la bibliografía citada excelentes revisiones del tema y mucha información adicional (13-20)

2. UNIDADES, RANGOS DE PRESIÓN Y MODOS DE PRODUCIRLA.

Quizá por lo diversos de las y utilidades del término "presión", las unidades que se utilizan son muy distintas: atmósferas, libras/pulgada² (psig, en inglés), pascuales, kilobares, gigapascuales, etc., etc. y, con el fin de ilustrar al lector, en la Tabla I quedan reflejadas las unidades más habituales y su equivalencia.

En cuanto a los rangos de presiones utilizados hay que decir que también pueden ser muy distintos y, desgraciadamente, en la literatura, el término "alta presión" puede referirse a experimentos completamente diferentes. Con el fin de unificar, también en la tabla I se da una propuesta para calificar a

Tabla I: Unidades habituales y rangos de presión

Kg/cm^2	Atmósferas (atm)	Barias (bar)	SI: Pascuales (Pa)
$1 \text{ Kg/cm}^2 = 0.9678 \text{ atm}$	$1 \text{ atm} = 1.0321 \text{ bar}$	$1 \text{ bar} = 0.9869 \text{ atm}$	$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Kg/m.s}^2$
		$1 \text{ Kbar} = 10^8 \text{ Pa}$	$1 \text{ Gpa} = 10^9 \text{ Pa} = 10 \text{ Kbar}$
		$1 \text{ Mbar} = 10^{11} \text{ Pa}$	$1 \text{ Tpa} = 10^{12} \text{ Pa}$

a) Presiones moderadas: entre 1 y 100 bars (normalmente presión "autógena").

b) Presiones intermedias: entre 100 y 10000 bars (0.1-10 Kbar);

c) Presiones altas: entre 10 y 100 Kbar (1-10 GPa)

d) Presiones muy altas (por encima de 100 Kbar, es decir $>10 \text{ Gpa}$).

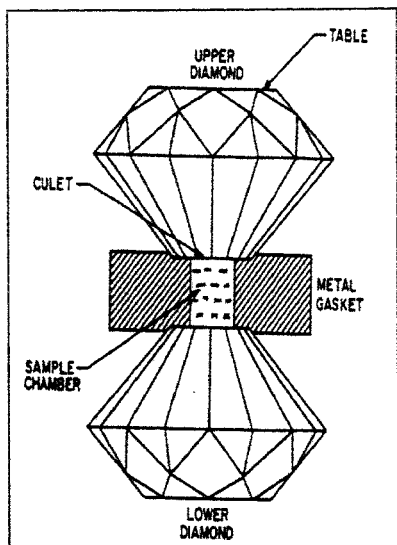


Figura 3. Dispositivo DAC ("diamond anvil cell") para altas presiones y bajo estudios *in situ* (tomado de la referencia 13)

experimentos realizados por encima de la presión atmosférica:

Si pasamos ahora a describir los diversos modos de producir y aplicar presiones superiores a la atmosférica, en cualesquiera de los rangos antes descritos, los equipos disponibles son muy distintos según sea el modo de producir la alta presión, el tamaño de la muestra y según se requieran o no altas temperaturas (13, 14).

Así, para muestras de muy pequeño tamaño (micras) se utilizan los dispositivos conocidos como DACs ("diamond anvil cells") en los que se comprimen de un modo mecánicamente muy simple, y a modo de pistones, dos diamantes especialmente tallados, enfrentados entre sí y que transmiten la

presión a la muestra inmersa en un líquido apropiado (Figura 3). Aunque todo el conjunto es portátil y de pequeño tamaño (unos pocos centímetros); pueden conseguirse presiones elevadísimas, del orden de los Mbar (21).

Si el objetivo es la síntesis de al menos unos miligramos de material y si la presión requerida es de varios Gpa junto con temperaturas de 1000 °C o superiores, los aparatos serán del tipo **pistón-cilindro**, "belt" o similares, y el conjunto requerirá de grandes prensas hidráulicas que comprimirán muestras generalmente de pequeño tamaño (Figura 4). En ambos sistemas la muestra se coloca en una cápsula metálica (normalmente Au o Pt, aunque a veces puede utilizarse Cu) que a su vez se sitúa en un microhorno (normalmente grafito aunque también puede ser de Mo o Ta), rodeado de pirofilita (este silicato bajo alta presión se comporta como un fluido, es decir que ejerce las funciones de transductor de presión). Los pistones son de carburo de wolframio, cilíndricos en el primer caso y cónicos en el caso del aparato "belt" (cinturón, en inglés). El diseño especial del sistema "belt" permite generar presiones mayores y asegurar la homogeneidad de presiones en el interior de la muestra pero la cantidad de muestra producida es normalmente pequeña (<100 mg), mientras que el sistema pistón-cilindro permite obtener muestras mucho más voluminosas aunque, a presiones inferiores y, en general, menos homogéneamente aplicadas. Un tercer tipo de dispositivos son los denominados "**multiyunque**", diseñados por Tracy Hall, donde piezas de complicado diseño se

enfrentan en una disposición tetraédrica, octaédrica o cúbica según los casos (Figura 5).

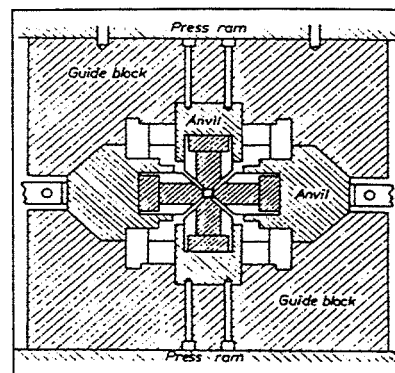


Figura 5. Sistema "multiyunque" (tomado de la ref.13)

La producción de alta presión de diversos gases puede obtenerse de diversas formas: comprimiendo y calentando gases industriales en hornos o en autoclaves de aleaciones especiales, lo que permite alcanzar presiones sólo moderadas - i.e. 200 atm. a 1000 °C- sobre gran cantidad de muestra, o bien generando *in situ* el gas deseado por descomposición de algún reactivo extra añadido en la síntesis bajo presión, lo que permite alcanzar presiones muy elevadas sobre miligramos de muestra; i.e., la descomposición de clorato o perclorato potásicos, por encima de 600 °C genera oxígeno además de cloruro de potasio, normalmente inerte y si el experimento se realiza en un sistema "belt" la alta presión impide la salida del gas que actúa como un reactivo más, quizás el más importante.

Si lo que se requiere no es tan sólo la alta presión sino la gran capacidad de

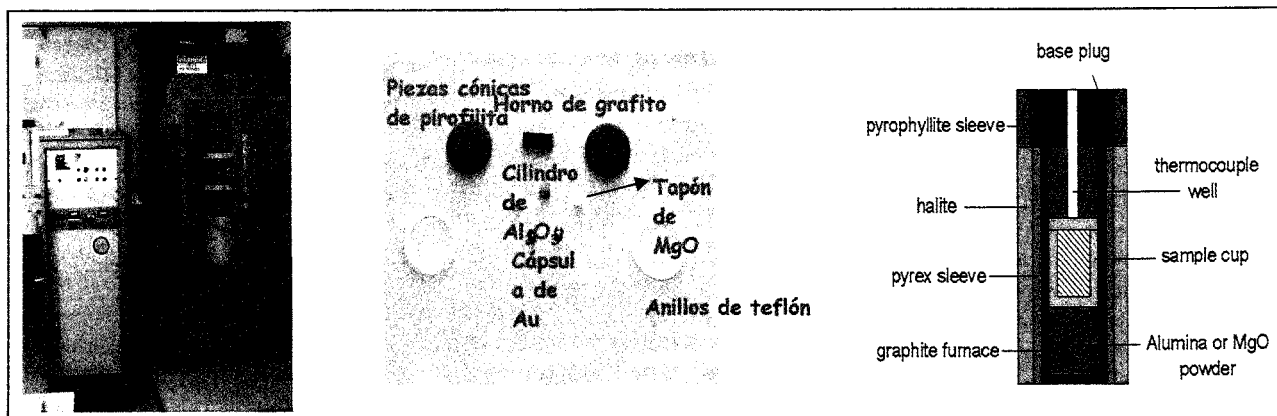


Figura 4. Sistema "belt" en funcionamiento en el Laboratorio Complutense de Altas Presiones. Permite alcanzar 80 GPa y 1400 °C (simultáneamente) sobre muestras de muy pequeño tamaño (se muestra un despiece de la celda). El esquema mostrado corresponde a un dispositivo pistón-cilindro.

disolución que tienen muchos líquidos calentados por encima de su punto de ebullición (síntesis solvotermal), la presión (moderada) se generará calentando hasta una temperatura prefijada un determinado líquido (normalmente agua) en un **autoclave** conteniendo la muestra (véase apartado 4).

Por último hay que señalar que, para la producción de presiones extremadamente altas (hasta 2 millones de atmósferas ≈ 0.2 TPa) junto con temperaturas también elevadas (4000 K) se recurre a las ondas de choque producidas por el impacto de una bala de tántalo disparada (a velocidades de unos 7 Km/s) contra una placa metálica que transmite la presión y la temperatura a la muestra situada entre dos discos monocristalinos de alúmina (22). De un modo mucho más difícil de controlar, algunos grupos utilizan la detonación (a gran profundidad) de cargas de dinamita confinada junto a la muestra en reactores especiales.

3. Alta presión: aspectos termodinámicos.

El efecto más evidente que la presión tiene sobre un sistema dado es el de aumentar su densidad mediante la correspondiente disminución del volumen: a ello puede llegarse mediante transformaciones de fase (formándose estructuras más compactas) o mediante reacciones químicas (el volumen molar de los productos debe ser menor que el volumen molar de los reactivos). Hay también otros efectos menos evidentes pero no menos importantes: disminución de distancias interatómicas, estabilización de altos estados de oxidación, aumentos del índice de coordinación, establecimientos de enlaces metal-metal, etc.; repasemos con más detalle estos aspectos.

a) Formación de estructuras más compactas:

En este sentido el caso paradigmático es la transformación grafito (densidad = 2.266 gr/cc) a diamante (densidad = 3.514 gr/cc) que conlleva también un aumento en la coordinación (de 3 a 4) y un impresionante cambio en todas las propiedades fisicoquímicas. Cabe mencionar por otra parte que también la última de las variedades polimórficas

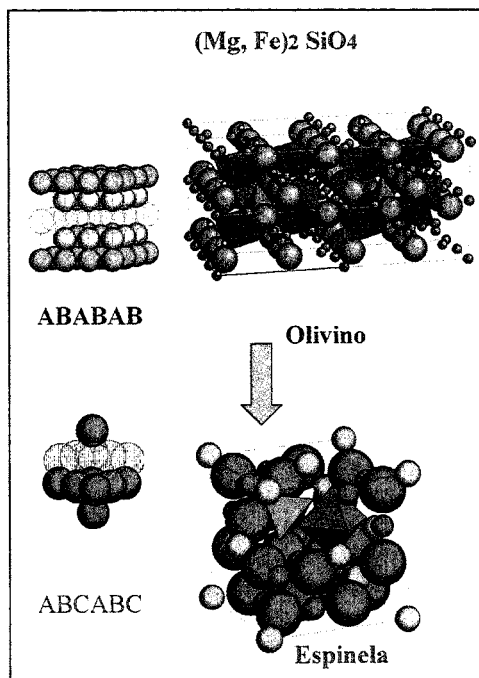
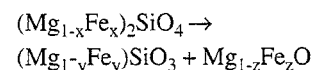


Figura 6. El olivino de la litosfera se transforma en espinela en la zona de fricción de placas tectónicas. Esta transformación de fase puede ser una causa de terremotos.

del carbono, el recientemente descubierto C_{60} o "fullereno", con estructura de icosaedro truncado y por tanto con una gran cantidad de espacio interno vacío, parece transformarse en diamante bajo altas presiones (23). Este tipo de comportamiento puede extenderse a otros materiales covalentes y así, un material que no existe en la Naturaleza, el nitruro de boro (BN), en su variedad diamantina (tipo blenda), gris y de gran dureza, sólo puede sintetizarse bajo altas presiones y temperaturas mientras que la forma laminar (grafítica), blanca y blanda se prepara a presión ambiente.

Un caso muy interesante por sus implicaciones geológicas es el de la transformación del olivino $(Mg,Fe)SiO_4$ en otro material, de igual composición, pero con estructura espinela (Figura 6). En este caso, la coordinación no cambia (silicio en tetraedros y magnesio o hierro en octaedros) sino que cambia tan sólo el tipo de apilamiento de las capas de aniones (de hexagonal ABABAB..., a cúbico ABCABC...), y aunque la cantidad de energía liberada en el proceso no es grande, puesto

que esta transformación sucede espontáneamente en zonas de fricción entre placas tectónicas y dicha energía es liberada a grandísima escala de modo súbito, podría ser una de las causas de los terremotos. Más aún, la espinela se descompone en perovskita y wustita a gran profundidad (en la denominada discontinuidad de los 670 Km, (figura 1) donde se alcanzan presiones de 26 GPa y temperaturas de 2000 K), según la reacción:



lo que supone un gran aumento en los índices de coordinación (silicio en octaedros, magnesio y hierro en cubooctaedros en la perovskita) y una situación muy alejada de lo que sucede a presión ordinaria.

Por lo que se refiere a los óxidos, las altas presiones favorecen estructuras compactas y muy simétricas como la de la perovskita ABO_3 donde los índices de coordinación son elevados (12 para el catión A y 6 para el catión B). Así, por ejemplo se han podido obtener perovskitas cúbicas incluso con cationes B tan pequeños como el selenio: $MSeO_3$ ($M = Mn, Co, Cu, Zn...$), a pesar de que el factor de tolerancia de Goldschmidt está muy por debajo de lo que sería normal a presión ambiente (24, 25) (Figura 7). Otros

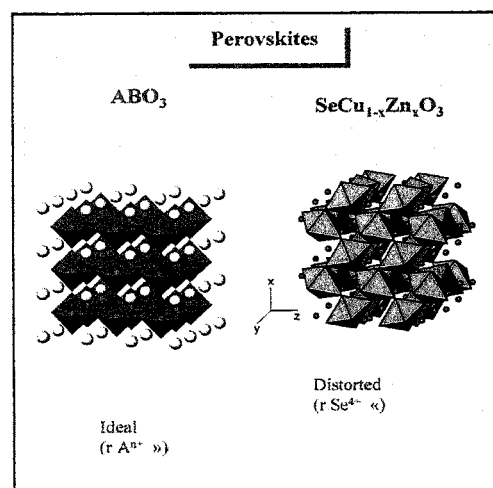


Figura 7. La estructura perovskita es una de las más estables bajo presión. Además, bajo altas presiones pueden conseguirse perovskitas con factores de tolerancia muy alejados de las predicciones clásicas.

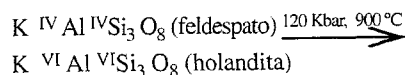
casos de interés incluyen la transformación de diversas perovskitas hexagonales en las correspondientes formas cúbicas. Algunos oxihidróxidos MOOH con estructura tipo *bohemia* se transforman en la variedad tipo "InOOH" (análoga al rutilo).

Si en lugar de transformaciones de fase hablamos de reacciones químicas, una buena regla para predecir las posibilidades de éxito bajo presión de un proceso sólido \rightarrow sólido del tipo $A + B \rightarrow C$ es calcular los volúmenes por fórmula unidad (V/Z) de reactivos y producto: la reacción será favorable sólo si el volumen de C es menor que la suma de los correspondientes a A y B. Como ejemplo, citaremos que la síntesis de óxidos de manganeso y metales divalentes $MMnO_3$ ($M = Mg, Co, Zn$) con estructura ilmenita, es posible sólo a presiones elevadas mientras que si se realiza la síntesis cerámica a presión atmosférica, lo que se obtiene es MnO_2 junto con la correspondiente espinela MnM_2O_4 .

b) Aumento del índice de coordinación.

En estructuras con enlace covalente, de nuevo el ejemplo más representativo es el de la transformación grafito (i.c. 3) en diamante (i.c.4)(figura 8), o el caso del silicio con estructura diamantina que bajo muy alta presión se transforma en una nueva variedad que presenta una estructura tipo β .estaño (i.c. 6). Un caso verdaderamente notable es el de la sílice: bajo muy altas presiones se transforma en una nueva variedad, denominada stishovita en honor de su descubridor, Stishov y que, en lugar de presentar la típica coordinación tetraédrica para el silicio (i.c. 4, como en la inmensa mayoría de los silicatos), muestra una coordinación octaédrica en una estructura tipo rutilo (i.c. 6); este hecho entraña un extraordinario aumento de la densidad, de casi un 50 %, pasando de los 2,95 gr/cc de la *coesita* (también una forma de alta presión aunque a 30 Kbar) a los 4,28 gr/cc de la *stishovita*. Esta nueva forma de sílice fue encontrada en cráteres producidos bajo el impacto de algunos meteoritos. Es además interesante señalar que la relación entre presión y temperatura para esta espectacular transición de fase es casi lineal.

Un ejemplo semejante y también de relevancia en el mundo geofísico, es la transformación de feldespatos (silicio en tetraedros) en materiales con estructura holandita donde todos los cationes, incluido el silicio, ocupan octaedros al azar:



Y, puesto que el tamaño del catión tiene una gran influencia, es interesante recordar que en compuestos similares de germanio, transformaciones análogas tienen lugar a presiones mucho menos altas, del orden de 30 Kbars, razón por la cual muchas de las transformaciones bajo alta presión entre los silicatos y que tienen o han tenido lugar en la litosfera, pueden "replicarse" en el laboratorio en condiciones mucho menos drásticas utilizando germanatos.

Por otra parte, si utilizamos el modelo iónico de enlace, es fácil comprender la influencia que sobre el índice de coordinación tiene la alta presión: ya que los aniones son comúnmente mucho más "blandos" y polarizables, la relación r_c / r_a aumenta, de modo que el índice de coordinación para los cationes normalmente se ve incrementado. Un ejemplo interesante es el del óxido de zinc, ZnO , que a presión y temperatura ordinarias presenta una estructura tipo *wurtzita* (Zn en tetraedros; empaquetamiento hexagonal compacto de oxígenos) y que bajo alta presión se transforma en un material con estructura tipo cloruro sódico o *halita* (Zn en octaedros; empaquetamiento cúbico com-

pacto de oxígenos). En algunos casos similares, por ejemplo en el óxido de calcio CaO , el incremento en el índice de coordinación puede seguir aumentando al hacerlo la presión, y éste óxido, normalmente con estructura tipo cloruro sódico, adopta una estructura tipo cloruro de cesio, con un índice de coordinación de 8 para el catión y una red que ya no es centrada en las caras (*fcc*) sino cúbica simple. Son abundantes los ejemplos que entre los óxidos se encuentran en este sentido, especialmente para elementos que, como el galio o el aluminio, pueden encontrarse tanto en coordinación tetraédrica como octaédrica y, tanto en óxidos binarios como ternarios. Así, por ejemplo, un óxido como el $InGaO_3$ -I (con indio en octaedros y galio en tetraedros), bajo alta presión y temperatura, se transforma primero en el polimorfo II (con un i.c. = 5 para el galio: pirámide de base cuadrada) para finalmente producir el polimorfo III, donde tanto indio como galio ocupan octaedros en una forma de ilmenita desordenada, equivalente por tanto al corindón.

c) Estabilización de altos estados de oxidación de elementos metálicos:

Bajo altas presiones de gases oxidantes (oxígeno y fluor) se vienen preparando desde hace más de treinta años, especialmente por el grupo del Prof. Demazeau, nuevos compuestos con estados de oxidación infrecuentemente elevados. La alta presión promueve un mayor solapamiento entre los orbitales de cationes y aniones y ello redundará en enlaces con un mayor carácter cova-

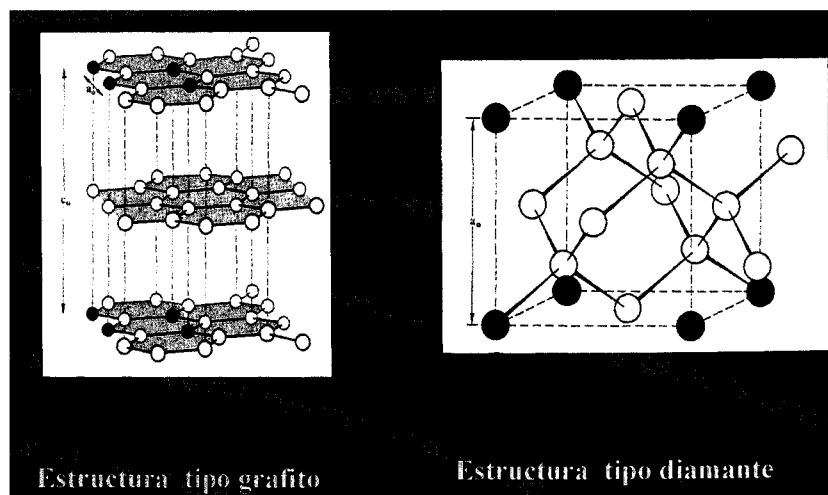


Figura 8

lente, tanto más fuertes (más cortos) cuanto mayor sea el estado de oxidación formal alcanzado para el catión. Así, por ejemplo, se han preparado óxidos mixtos de Fe(IV), Fe(V), Co(IV), Ni(III), Cu(III), etc., entre los metales de la primera serie de transición (26, 27) y, entre los de la segunda serie de transición óxidos de Rh(IV) o Ir(IV) (28). Es especialmente interesante el trabajo realizado por el grupo del Prof. Jansen (actualmente director del Instituto Max Planck en Stuttgart) sobre nuevos óxidos mixtos de metales nobles, en particular Ag y Au trabajando con oxígeno líquido llevado a condiciones supercríticas.

d) Formación de enlaces metal-metal:

El acercamiento entre cationes a lo largo de alguna dirección particular puede dar lugar a un solapamiento de orbitales que origine bandas metal-metal que, caso de estar parcialmente ocupadas, originarán enlace metálico. Este es, por ejemplo, el caso del yodo bajo presión, del hidrógeno o del boro que, bajo presión se vuelve ¡superconductor! a temperaturas de unos 10K. En óxidos de metales de transición, si los orbitales d son suficientemente grandes y la estructura suficientemente flexible, también puede darse este mismo efecto.

e) Efectos sobre el campo del cristal y transformaciones de espín.

La transformación que experimenta,

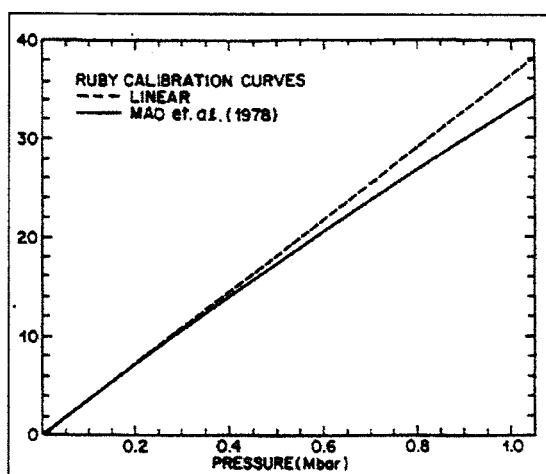


Figura 9. Variación del campo del cristal del rubí en función de la presión aplicada. Este efecto se utiliza en el calibrado de dispositivos DAC.

en función de la presión, el sesquióxido de cobalto es bastante sutil ya que no afecta ni al estado de oxidación (Co^{3+}), ni a la coordinación (i.c 6) ni al tipo de estructura (siempre corindón) y sin embargo entraña un cambio drástico en las propiedades magnéticas (pasa de para- a diamagnético) y en el volumen ($\Delta V = 6,7 \%$). En realidad se trata de variaciones provocadas por el efecto que la alta presión tiene sobre el campo del cristal; es decir que se trata de un fenómeno propio de la química de los compuestos de coordinación. La presión tiene el efecto obvio de aproximar los logandos (iones óxido) al catión, lo que equivale a aumentar el campo del cristal. Así, dicho óxido, cuando es sintetizado bajo presión (a partir del fluoruro y peróxido de sodio, a 60 Kbar y 700°C), se obtiene en la forma de bajo espín (LS) y los 6 electrones del catión quedan confinados en los niveles electrónicos inferiores, $t_{2g}^4 e_g^2$, es decir, apareados. Sin embargo, basta calentar a unos 400°C a presión ambiente este material, para que se transforme en la forma de alto espín, con cuatro electrones desapareados: $t_{2g}^4 e_g^2$. Dado que hay una diferencia importante en los tamaños del catión para esas dos situaciones (radios iónicos de Shannon y Prewitt para VICo^{3+} : $0.54 \approx$ (LS) y $0.61 \approx$ (HS), ref. (29)), hay un aumento notable en el respectivo volumen de la celda unidad.

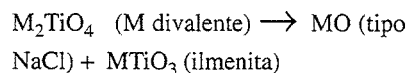
Las variaciones en el campo del cristal son a veces muy importantes, incluso en ausencia de una presión aplicada desde el exterior: hablamos de la denominada "presión interna" que una determinada red cristalina ejerce sobre especies introducidas de modo sustitucional. Por ejemplo, es bien conocido el hermoso color rojo que caracteriza al rubí, utilizado no sólo como gema preciosa sino como fuente de radiación láser; pues bien, dicho color es debido a la "presión" que sobre impurezas de cromo (III) ejerce el hecho de estar situadas en una red cristalina de menor volumen específico: la del sesquióxido de aluminio o corindón (el Al_2O_3 es incoloro; el Cr_2O_3 es verde

mientras que $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ es rojo si x es muy pequeño). Este mismo efecto se usa precisamente para calibrar la alta presión obtenida en células de diamante DAC, introduciendo una pequeña esquirola de rubí ya que la variación de la frecuencia de la emisión es proporcional a la presión (en este caso externa) (Figura 9).

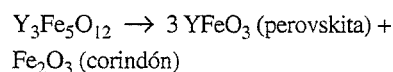
f) Reacciones de descomposición bajo presión:

Como se comentó anteriormente, el efecto más inmediato que la presión tiene es el de la densificación, de modo que si la densidad combinada de una mezcla de fases es más elevada que la de una fase dada, indefectiblemente ésta se descompondrá, especialmente con el concurso de temperaturas suficientemente elevadas. Así sucede, por ejemplo, en estos dos casos, de importancia en geofísica:

I) espinelas:



II) granates



o en la transformación antes comentada, a profundidades entre 670 y 2900 Km de profundidad, del silicato de magnesio y hierro con estructura espinela en perovskite y wustita.

g) Amorfización bajo presión:

En la síntesis bajo alta presión, las reorganizaciones estructurales que suelen tener lugar necesitan de temperaturas suficientemente altas como para promover la difusión. Por otra parte, la mayoría de los experimentos a muy alta presión, y por razones de durabilidad de los equipos, suelen realizarse en tiempos muy cortos (30 minutos es el tiempo habitualmente utilizado en nuestro laboratorio para experimentos a 6 GPa). Por ello, en algunos casos, como el título del epígrafe indica, la presión provoca la pérdida de cristalinidad de un material produciéndose materiales amorfos muy densos, sin porosidad y, en general, con características fisicoquímicas distintas tanto de los vidrios (obtenidos por solidificación de un fun-

dido) como de los materiales amorfos y porosos obtenidos por otras vías. Este fenómeno fue descrito por primera vez en 1938 para algunos silicatos (30) o para el hielo en su forma hexagonal en 1984 (31) y desde entonces no ha dejado de plantear numerosas cuestiones aún no resueltas. El método puede utilizarse, a temperaturas suficientemente bajas como para evitar transiciones de fase sólido-sólido, con el fin de obtener materiales amorfos en sistemas que formen vidrios con dificultad: éste es el caso del wolframato de circonio, ZrW_2O_8 , que se amorfiza bajo alta presión a temperatura ambiente y que es un material muy interesante por ser uno de los escasos que, al ser calentado, se contrae en lugar de expandirse (32, 33). En la actualidad se preparan bajo presión nuevos vidrios, en particular en sistemas no oxídicos, tales como los nitruros de Li-Ca-P (34).

4. Síntesis solvotermal.

Con este nombre se agrupan una serie de técnicas en las que un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de "síntesis hidrotermal" con el que en la literatura suele aparecer recogida esta técnica; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidrazina, etc., por lo que conviene utilizar una denominación más general (35). De este modo se han preparado una gran variedad de nuevos materiales y conviene recordar que un número bastante grande de minerales se ha formado por vía hidrotermal, es decir, con el concurso de presión y temperatura en un medio acuoso probablemente muy heterogéneo desde el punto de vista composicional.

A diferencia de los métodos citados anteriormente, la disolución de los reactivos juega aquí un papel fundamental; de hecho el objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (por ejemplo la sílice, aluminosili-

licatos, titanatos, sulfuros, etc). En este sentido, cabe señalar que se ha estimado que el agua, calentada a 600°C (lo que obviamente requiere presión que evite su paso al estado de vapor), experimenta una disociación (H_3O^+ , OH^-) mucho mayor que lo habitual a presión ordinaria: K_w llega a ser de 10^{-6} en lugar de 10^{-14} , lo que quiere decir que en estas condiciones, el agua, como anfótero que es, se comportará a la vez como un ácido y como una base bastante fuertes, capaz por tanto de ataques ácido-base mucho más agresivos. Por otra parte, pueden añadirse distintas especies conocidas como "mineralizadores", tanto básicos (carbonatos, hidróxidos,...) como ácidos (nitróico, clorhídrico, sales amónicas...), oxidantes o reductores, complejantes, etc., y que, obviamente, potenciarán la capacidad de disolución del agua en una u otra dirección. Además, el agua en estas condiciones suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que caben esperar también variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en la síntesis (por ejemplo, la síntesis hidrotermal aplicada a sales de Fe^{3+} suele generar *magnetita*, Fe_3O_4 , con una cantidad importante de Fe^{2+} . No menos importante es la adición de especies utilizables como "plantilla" con el fin de nuclear el producto en su entorno y generar así cavidades o porosidad "a la medida" y, en este sentido, cationes orgánicos, con geometrías definidas como el tetrametilamonio (TMA) y otros, están siendo utilizado profusamente y con gran éxito en la síntesis de nuevas especies (36, 37).

Si en lugar de agua se utiliza, por

ejemplo, amoníaco líquido, obviamente las especies ácida NH_4^+ y básica, NH_2^- , son muy distintas, y los productos a obtener, en lugar de óxidos, serán nitruros (31). En todo caso, los parámetros a tener en cuenta, además del tipo de disolvente, serán presión, temperatura, pH, cantidades relativas de disolvente y reactivos (lo que determinará las concentraciones efectivas), aditivos, gradientes térmicos (el transporte de materia es por convección), etc. Un aspecto importante a tener en cuenta es si la temperatura excede o no el denominado "punto crítico" del disolvente ($374,1^\circ\text{C}$; $218,3\text{ atm}$ para el agua), ya que, por encima de dicho punto tan especial del diagrama de fases, el comportamiento del disolvente será muy distinto (será un "fluido supercrítico", distinto tanto del vapor como del líquido) y el aumento de la presión con la temperatura será exponencial. En general, puede decirse que la síntesis solvotermal en condiciones subcríticas dará lugar a sólidos con estructuras más abiertas (por ejemplo zeolitas), mientras que en condiciones supercríticas, el gran aumento de la presión producirá estructuras mucho más compactas (por ejemplo perovskitas como en el caso del BaTiO_3). En las disoluciones acuosas, el agua suele aparecer como agua de cristalización si las condiciones eran subcríticas mientras que condiciones supercríticas dan lugar a productos anhidros.

El método solvotermal, aunque no es realmente un método de muy altas presiones (ni de altas temperaturas), tiene ciertamente interesantes ventajas ya que se puede aplicar a la preparación de i)

Tabla II. Ejemplos de compuestos sintetizados por vía solvotermal (35).

Compuesto	T ($^\circ\text{C}$)	P (bar)	t (días)
$\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ <i>M=Ca, Sr, Ba</i>	240	autógena	3-6
$\text{A}_x\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ <i>A = alcalino</i>	250-280	"	2-4
$\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$	700-800	500-1000	2-3
BaY_2F_8	240	autógena	3
C_3N_4 (grafítico)	250	1300	--

materiales que se descompongan a elevadas temperaturas, ii) materiales muy poco solubles o reactivos, iii) polimorfos de baja temperatura, iv) especies con estados de oxidación controlados o no usuales (añadiendo oxidantes o reductores), v) monocristales (por ejemplo el cuarzo, como el que aparece en la portada), etc. Los autores de este artículo han utilizado la síntesis hidrotermal como método de preparación de una familia de hidrogranates (38) o de dióxido y oxihidróxido de rodio (39). En la Tabla II quedan recogidas las condiciones de síntesis hidrotermal de algunos materiales inorgánicos.

En cuanto al tipo de aparatos utilizados para síntesis solvotermal, para trabajar por debajo de 700 °C y 3 Kbar, los recipientes más comunes son **autoclaves** como por ejemplo, el esquematizado en la (Figura 10). Dependiendo de las condiciones de trabajo, estos autoclaves pueden ser muy distintos (tipo de aleación, diseño, espesor de la pared, encamisado interno o no...), pueden a su vez ser introducidos por completo en el horno o sólo parcialmente, pueden estar conectados a un sistema externo de control de presión, etc. En todo caso, si el recipiente es independiente, la presión vendrá determinada por el grado de llenado y por la naturaleza de las especies volátiles introducidas o producidas en el transcurso del proceso (presión "autógena"), algo que hay que conocer bien para, evidentemente, evitar riesgos de explosión. Si el recipiente es un autoclave con control externo de presión se puede llegar a presiones más elevadas llenando completamente el autoclave y comprimiéndolo previamente antes de comenzar el calentamiento; en ese caso la aleación más utilizada es el iniconel y las paredes del autoclave muy gruesas; el cierre suele ser "cono sobre cono" en un ángulo muy preciso. Un problema adicional es la resistencia química de las aleaciones en las condiciones de síntesis: para evitar su corrosión se suele realizar la síntesis solvotermal en un tubo interno de metal noble (normalmente oro) que se introduce, previamente soldado y con los reactivos, de modo que el líquido circundante actúa sólo como transmisor de la presión; otra alternativa es colocar un forro interno de metal noble para todo el espacio interno del autoclave ("encamisado"). Si la síntesis es en condiciones subcríticas, a temperaturas

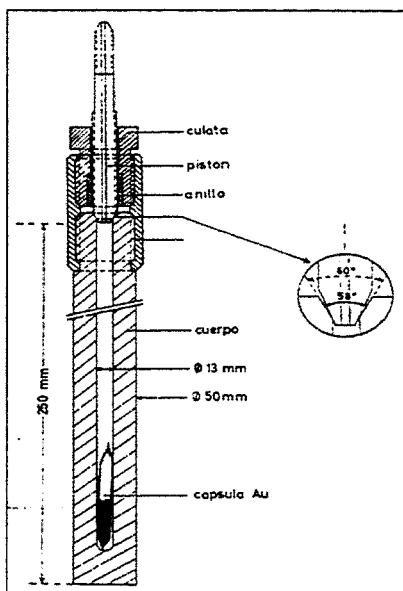


Figura 10. Sección de un autoclave utilizado en síntesis hidrotermal.

moderadas (<150 °C) pueden utilizarse, en lugar de autoclaves, ampollas de vidrio convenientemente soldadas o, mejor aún, autoclaves encamisados en teflón y con control externo de la presión: éstas son las condiciones descritas en la literatura para la síntesis de una gran cantidad de zeolitas, fosfatos, vanadatos, etc. Por el contrario, si lo que se desea es realizar síntesis hidrotermal a muy altas presiones, el equipo a utilizar será el mismo que en aparatos anteriores ("belt" o similar) y las condiciones hidrotermales se alcanzan añadiendo a los reactivos una(s) gota(s) de agua o disolución acuosa; así se preparó, por ejemplo, una nueva variedad de oxihidróxido de hierro: a 6 GPa y 900 °C (40).

Para finalizar, mencionaremos que el método solvotermal puede aplicarse al crecimiento de monocristales de espe-

Tabla III. Ejemplos de crecimiento de cristales por vía hidrotermal

Material	Disolvente	T°C(disolución)	T°C(crecim.)	P (Mpa)
α -SiO ₂	NaOH 0.5-1M	350-400	325-335	80-150
Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ 2-3M	460-535	390-450	110-160
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	Na ₂ CO ₃ 2-3M	420	685-765	130
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	KOH 20M	420	380	100-120
MS (S=Cd, Hg, Pb)	HCl 1M	410	430	240
AlPO ₄	H ₃ PO ₄ 6.1 M + NH ₄ H ₂ PO ₄ 3.8M	--	250-400 (calent. lento)	150

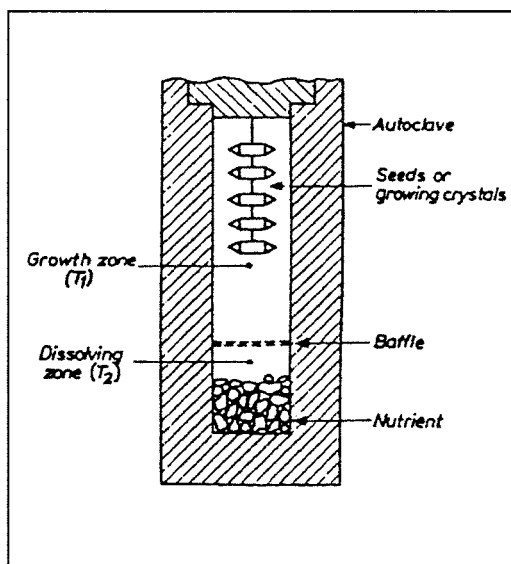


Figura 11. Crecimiento de cristales por vía solvotermal (β)

cies conocidas que se utilizan en forma de polvo policristalino como nutriente; de hecho se ha hecho con gran éxito en el caso del α -cuarzo (en la portada aparece un cristal de este material, crecido en el laboratorio del Prof. Demazeau, junto con el mineral utilizado como nutriente). Para ello se requieren autoclaves de gran tamaño (varios dcm³, incluso m³, de capacidad interna), dos zonas térmicas bien definidas y separadas (zona de disolución del nutriente y zona de crecimiento), el uso de una semilla y tiempos muy prolongados

(incluso meses). Un esquema al respecto aparece en la (figura 11) y en la Tabla III se dan las condiciones para el crecimiento de cristales de algunos materiales importantes.

5. Estudios *in situ*.

La mayor parte de las síntesis y una buena parte de las transformaciones que tienen lugar bajo alta presión y alta temperatura se hacen de un modo empírico, utilizando el viejo método de prueba y error. En buena medida, ello obedece a que las condiciones tan especiales de experimentación no permiten acceder al interior del sistema que funciona a modo de "caja negra". Obviamente, ello supone un grave inconveniente por lo que implica de falta de control y conocimiento de los procesos que tengan lugar durante el experimento. Entre los casos más comunes están los de las transformaciones bajo presión que producen fases inestables al retirar la presión y volver a condiciones de presión y temperatura ambiente; por ejemplo la transformación de la zircona monoclínica en el polimorfo tetragonal a 40 GPa, o el difluoruro de manganeso (rutilo, i.c. 6 para el manganeso) que, a 10 GPa se transforma en un polimorfo con estructura fluorita (i.c. 8) y que al descomprimir se transforma en otro con estructura α -PbO₂ (i.c. 6).

Para paliar estos inconvenientes se están diseñando dispositivos en los que acceder, mediante algún tipo de radiación,

al interior del sistema y extraer la información adecuada, bien por vía espectroscópica o por vía difractométrica. Los sistemas más utilizados son precisamente los antes mencionados dispositivos DAC puesto que, al ser los diamantes-pistones transparentes, puede utilizarse radiación UV-visible que atraviesa la zona donde está colocada la muestra y puede analizarse a la salida para obtener, por ejemplo, una sucesión de espectros Raman que nos informen sobre la evolución de una transición de fase; del mismo modo y, dado que estos dispositivos son muy fácilmente portátiles, es posible preparar la celda y llevarla posteriormente a una instalación de sincrotrón para seguir un proceso mediante difracción de Rayos X. Sin embargo, si se requieren altas temperaturas además de altas presiones, la situación es mucho más difícil: se necesitan dispositivos semejantes al "belt" por los que, además, atravesase la radiación; los autores de este artículo tuvieron la ocasión de realizar el seguimiento *in situ*, utilizando radiación sincrotrón, del proceso de formación y descomposición posterior, a 20 Kbar y 1200 °C, de un óxido de cobre, calcio y estroncio, cuya estructura es del tipo "capas infinitas" (41).

6. A modo de conclusión.

Sin pretender ser exhaustivos, dada la amplitud del tema, el presente artículo ha tratado de mostrar cómo la alta presión es una herramienta de gran utilidad en la

síntesis y estudio de diversos materiales inorgánicos, describiendo qué métodos y aparatos se utilizan comúnmente y qué estrategias se persiguen. Quizá el futuro depare nuevos materiales inorgánicos de extraordinarias propiedades aún por preparar en estas condiciones no habituales (por ahora). Otros aspectos igualmente importantes como puede ser la medida de propiedades bajo alta presión quedan para futuros artículos (y otros autores).

7. Agradecimientos.

Los autores expresan su gratitud a sus colaboradores y colegas en los estudios bajo alta presión, muchos de ellos coautores en artículos citados en la bibliografía. En particular, su gratitud va dirigida a R.Argoud, J. J. Capponi, J. Chenavas y C. Bougerol (antes Chaillout) del Laboratorio de Cristalografía, del CNRS en Grenoble y al profesor G. Demazeau de la Universidad de Burdeos. En la Universidad Complutense de Madrid, J. M. Gallardo Amores como técnico y R. Ruiz Bustos como becario predoctoral han realizado un gran esfuerzo en la síntesis de rutenocupratos y otras especies bajo presión; al profesor V. García Baonza se le agradece enormemente el entusiasmo y su disposición a colaborar en estos temas. Por supuesto, sin la financiación del Ministerio de Ciencia y Tecnología, de la Comunidad de Madrid y de nuestra propia Universidad, no hubiera sido posible echar a andar un viejo sueño: el Laboratorio Complutense de Altas Presiones.

BIBLIOGRAFÍA

1. P.W.Bridgman. "Collected Experimental Papers". Harvard University Press. Cambridge, Massachussets. 1964.
2. J. W.Mellor, in "Comprehensive Treatise on Organic, Inorganic and Theoretical Chemistry". Vol V. London. 1924.
3. R. M. Hazen. "The new alchemists". Times Books. New York. 1993.
4. www.hrtracyhall.edu.
5. R. A. Laudise and J.N.Nielsen. Solid State Physics, **12**, 149 (1961).
6. P.Arthur Jr. and T. J.Swoboda. Patente japonesa 2. 336. 399 (1956). Véase también: B. Kubota, *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, (1960) 1706.
7. R.M. Barrer. "Hydrothermal Chemistry of Zeolites". Academic Press. London. 1982.
8. S. N. Putilin, E. V.Antipov, O.Chmaisem and M.Marezio. *Nature*, **362**, (1993), 226.
9. M. A.Alario-Franco. *Advanced Materials*. **7**, (1994) 229.
10. R. Ruiz-Bustos, J.M.Gallardo-Amores, R.Sáez-Puche, E. Morán and M.Á.Alario-Franco. *Physica C*. (2002) (en prensa).
11. B. Edwards and N. W. Ashcroft. *Nature* **388**, (1997) 652.
12. www.ehprg.org.
13. C. J. M. Rooymans, in "Preparative Methods in Solid State Chemistry". pp. 71. P. Hagenmuller editor. Academic Press, New York, 1972.
14. J.B. Goodenough, J. A. Kafalas and J.M. Longo. *Ibidem*.
15. M.Takano, Y.Takeda and O. Ohtaka, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Vol 3, pp 1372. B. King editor. J.Wiley & Sons. 1997.
16. G. Demazeau. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, **34**, (1997) 759.
17. G. Demazeau. *High Pressure Research*, **18**, (2000) 203.
18. P.F.McMillan. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. **4**, (1999) 171.

BIBLIOGRAFÍA

19. E. Takayama-Muromachi. *Chemistry of Materials*, **10**, (1998) 2686.
20. C. N. R.Rao and J.Gopalakrishnan. "New Directions in Solid State Chemistry". Cambridge Solid State Science Series. 2d edition. Chap 3. 1998.
21. A. Jayaraman. *Reviews of Modern Physics*, **55**, (1983) 65.
22. W. J. Nellis *et al.* *Journal of Chemistry and Physics*, **79**, (1983) 1480.
23. M. Núñez-Regueiro *et al.* *Science*, **262**, (1993) 97.
24. K.Kohn, K. Inoue, O. Horie and S.Akimoto. *Journal of Solid State Chemistry* **18**, (1976) 27.
25. R. Escamilla, J.M. Gallardo-Amores, E. Morán and M.A.Alario-Franco. *High Pressure Research* (2002) (en prensa).
26. J. H. Choy, G. Demazeau, J.M.Dance, S. H.Byeon and K.a.Muller. *Journal of Solid State Chemistry*, **109**, (1994) 289.
27. G.Demazeau, D. Jung, A. Lagetateau and J. H. Choy. *The REview of High Pressure Science and Technology*, **7**, (1998) 1025.
28. B. G.Muller. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, **34**, (1997) 627.
29. R. D.Shannon and C.T. Pre-witt. *Acta Crystallographica B*, **25**, (1969) 925.
30. J.W. Greig and T.F.W.Barth. *American Journal of Science*, **35 A**, (1938) 93.
31. O. Mishima, L. D. Calvert and E. Whalley. *Nature*, **310**, (1984) 393.
32. C. A. Perottoni and J.A.H. da Jornada. *Science*, **280**, (1998) 886.
33. J.M. Gallardo-Amores, U.Amador, E. Morán and M. A. Alario-Franco. *International Journal of Inorganic Materials*, **2**, (2000) 123.
34. T. Grande *et al.* *Nature*, **369**, (1994) 43.
35. G. Demazeau. *Journal of Materials Chemistry*, **9**, (1999) 15.
36. T. Chirayl, P. Y. Zavalij and M. S.Wittingham. *Chemistry of Materials*, **10**, (1998) 2629.
37. P. Y.Zavalij *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*, **123**, (1996) 83.
38. E. Morán-Miguélez, M. A. Alario-Franco and J. C. Joubert., *Materials Research Bulletin*, **21**, (1986) 107.
39. E. Morán-Miguélez, *Thermo-chimica Acta*, **60**, (1983) 181
40. M. Pernet, J. Chenavas and J. C.Joubert., *Solid State Communications*, **13**, (1973) 1147.
41. J. García-Jaca, X.Turrillas, S. M. Clarck, E. Morán and M. A. Alario-Franco. *Physica C*, **341-348** (2000), 779.



José Luis Marco Contelles

PREMIO FRANCO-ESPAÑOL

José Luis Marco Contelles (Puertollano, 1956), es en la actualidad Investigador Científico del CSIC. Realizó estudios superiores en la Facultad de CCQQ (UCM, 1979), obteniendo Premio Extraordinario de Licenciatura. Tras la tesina (Prof. Antonio García Martínez, UCM) y la tesis doctoral (Dr. Benjamín Rodríguez López, CSIC), realizó estancias post-doctorales con los profesores H.-P. Husson, W. Oppolzer y B. Fraser-Reid. Ha sido Profesor Invitado en la Universidad Pierre et Marie Curie (Paris VI, Lab. de Chimie Organique de Synthèse) (Junio de 2000). Sus intereses científicos se han centrado en la síntesis orgánica [química organometálica (radicales libres, reacción de Pauson-Khand, complejos de rutenio, PtCl) y heterociclos (carbohidratos, síntesis y evaluación biológica de nuevos sistemas heterocíclicos, reacción CSIC)]. A parte de los trabajos de investigación dirigidos figura como IP en proyectos de investigación de la CAM, nacionales, europeos o internacionales, así como en contratos de investigación con empresas farmacéuticas, trabajos que se han plasmado en publicaciones en revistas nacionales e internacionales, reviews, capítulos en libros y patentes. Ha colaborado con los profesores G. Balme (Lyon), J. Harem (Marsella) y, más recientemente, con los Prof. M. Malacria (París) y D. Postel (Amiens).