

# A IMPORTANCIA DA TÁBOA PERIÓDICA NA CIENCIA DOS MATERIAIS

**RIVADULLA, FRANCISCO**

*Departamento de Química-Física e Centro de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares (CIQUS), Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain.  
e-mail: f.rivadulla@usc.es*

## 1. INTRODUCCIÓN: A IMPORTANCIA DA TÁBOA PERIÓDICA NO DESENVOLVEMENTO DA QUÍMICA

A Organización das Nacións Unidas (ONU) decidiu nomear o ano 2019 coma o da Táboa Periódica dos Elementos Químicos (TPEQ), en conmemoración do centésimo quincuaxésimo aniversario da súa presentación polo químico ruso Dimitri Mendeléiev en 1869.

A principios do século XIX John Dalton baseouse en observacións experimentais precisas para formular a lei das proporcións múltiples, que determina as relacións estequiométricas entre compostos formados por elementos puros. Este foi o punto de partida dende o que o químico inglés defendeu a teoría de que a materia está formada por átomos indivisibles, que se combinan para formar sustancias complexas e con propiedades distintas ás dos elementos de partida.

O desenvolvemento tecnolóxico posterior, sobre todo a posibilidade de contar con fontes de enerxía eléctrica (pilas) cada vez con maior capacidade, permitiron illar un número relativamente grande de elementos químicos puros, con pesos atómicos medidos de forma precisa. Como resultado, a mediados de século XIX coñecíanse máis de 60 elementos químicos, e infinidade de combinacións entre eles, o que impuña a necesidade urxente de clasificalos dalgún xeito, de acordo ca súa reactividade.

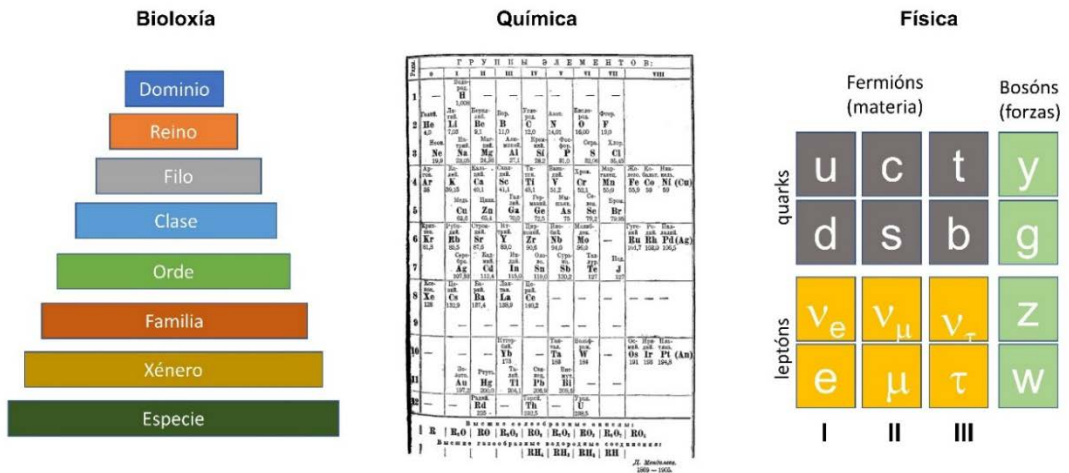
Mendeléiev propuxo clasificalos en orde crecente de masa atómica, en familias que daban conta do seu comportamento reactivo, deixando ocos baleiros para elementos que aínda non foran descubertos cando presentou a primeira versión desta clasificación. Relacionou así a capacidade dos elementos químicos para formar compostos co seu peso atómico, dando á química capacidade predictiva, é dicir, a posibilidade de imaxinar rutas de síntese para novos compostos a partir dos elementos xa coñecidos, e suxerir as propiedades dos elementos que aínda non foran descubertos. Esta capacidade transformou definitivamente a Química, e trasladouna dende o ámbito artístico ó científico.

Xa que logo, a TPEQ converteuse nun piar fundamental para o desenvolvemento da Química moderna; en palabras do químico e filósofo Eric Scerri, un dos máis prolíficos autores na divulgación da TPEQ: “A Táboa Periódica dos elementos é unha das máis importantes iconas da ciencia: un só documento que contén a esencia da química dun xeito elegante. En realidade, non existe nada igual na bioloxía ou na física ou en calquera outra rama da ciencia. Un ve Táboas Periódica en todos os lados: en laboratorios industriais, en talleres, en laboratorios académicos, e por certo nos corredores das nosas universidades”.<sup>1</sup>

Sen embargo, creo que deberíamos reflexionar sobre a validez desa visión tan estendida da TPEQ coma unha construción que singulariza á Química fronte ás outras disciplinas naturais. A miña opinión é máis ben a oposta á expresada na frase anterior de Scerri; a TPEQ non singulariza se non máis ben conecta a Química cas outras dúas grandes disciplinas científicas naturais: a Física e a Bioloxía.

No caso da Bioloxía, a necesidade de comprender a inmensa biodiversidade do planeta levou ó desenvolvemento de sistemas de clasificación de seres vivos (taxonomía) en dominios, reinos, ordes, etc (Figura 1).<sup>2</sup> Por outra banda, os mapas que representan a biocronoloxía dos homínidos, con cranios e mandíbulas cada vez máis modernas colgando das múltiples ramas da árbore da evolución, están polo menos tan difundidos na cultura popular fora do ámbito da paleontoloxía coma a TPEQ.

Outro exemplo de clasificación deste tipo constitúeo o modelo estándar da Física de partículas: unhas cantas parellas de fermións e bosóns agrupados en xeracións de acordo á súa estabilidade e masa, para formular leis de combinación entre eles que dan lugar a toda a materia do universo.



**Figura 1.** Exemplos de clasificación dos elementos propios de varias disciplinas naturais, incluíndo unha imaxe da TPEQ na época de Mendeléiev.

Estes exemplos amosan como as disciplinas científicas acadan un punto no que identifican os elementos que lle son propios, e proponen sistemas de clasificación que lles permitan formular

<sup>1</sup> Scerri, E. R., *The Periodic Table – Its Story and Its Significance*. Oxford University Press, NY, 2007.

<sup>2</sup> Ampere elaborou unha clasificación dos elementos antes de Mendeléiev no que os agrupaba en familias, xéneros e especies. Tomado de Ramón Cid, D. I. Mendeléiev: Unha aproximación ó contexto. *Boletín das Ciencias*, 87, 21 (2019).

leis xerais de comportamento. Os *elementos propios* de cada disciplina determinan ademais o nivel de reduccionismo sobre o que formulan as súas leis fundamentais, e que as diferencian de outras.

O nivel de reduccionismo do que falo fai referencia ó feito de que debaixo desas clasificacións, moitas veces feitas de xeito intuitivo atendendo a características observables, agóchanse relacións máis fundamentais. Por exemplo, as características morfolóxicas ou de comportamento que levan á clasificación taxonómica dos seres vivos amosada na Figura 1 susténtase en similitudes ou diferenzas xenéticas. Do mesmo xeito, a relación entre a masa atómica e o número de protóns, neutrons e electróns dun elemento químico determina a súa reactividade, e constitúe o soporte do patrón da TPEQ. Sen embargo, as leis da química implican ás relacións entre elementos a nivel atómico para formar moléculas, sen ocuparse do nivel inferior no que diferentes tipos de partícula subatómica manteñen a estabilidade dos átomos. Polo tanto, os átomos son os *elementos propios* da química, os que marcan o nivel de reduccionismo no que formula as súas leis xerais de reactividade, e estes *elementos propios* están ordenados segundo as súas características de reactividade na TPEQ.

Dende ese punto de vista, a TPEQ constitúe o punto de madurez inicial da Química, o arranque dunha disciplina científica propiamente dita.

A continuación vou discutir o que supuxo acadar ese punto de madurez no desenvolvemento posterior da Ciencia de Materiais como disciplina científica independente.

## 2. A TÁBOA PERIÓDICA NA CIENCIA DE (NANO)MATERIAIS

A Ciencia de Materiais é unha disciplina científica que abrangue dende a metalurxia, os materiais cerámicos, a física dos sólidos e mesofases, aspectos sintéticos e estruturais da química inorgánica e incluso aspectos de enxeñería, co obxectivo de desenvolver sistemas que poidan ser utilizados nunha aplicación concreta. Para delimitar dalgún xeito este extenso campo de estudo, de agora en diante vou limitar a discusión a unha área concreta da Ciencia de Materiais: os sólidos con algunha funcionalidade susceptible de ser utilizada nalgún dispositivo óptico, eléctrico, térmico ou magnético.

A experiencia permite afirmar que os elementos químicos que compoñen un material son os que en maior medida determinan a funcionalidade dun material. O fin último da Ciencia de Materiais é polo tanto establecer relacións entre composición química-estrutura e a funcionalidade dos materiais.

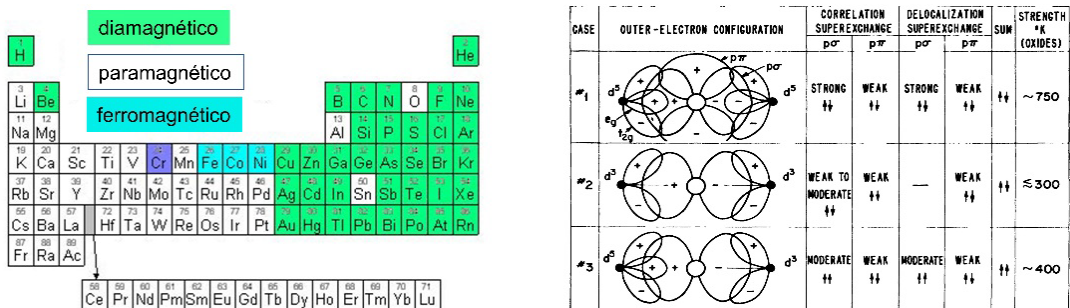
Como xa comentei na introdución deste artigo, o éxito predictivo da TPEQ susténtase na relación entre masa atómica e número atómico. Isto fai que o ordenamento en masa atómica crecente leve tamén a unha orde tal que cada elemento ten un electrón máis ou menos que o veciño que o precede ou o sucede na Táboa. A disposición dos electróns en capas sucesivas (de acordo con regras de ocupación formuladas e ben comprendidas dende a primeira metade do século XX) determina en grande medida a reactividade química dos elementos. Polo tanto, a TPEQ ofrece pautas de comportamento dos elementos químicos e tamén dos compostos aos que dan lugar, o que fai dela unha ferramenta útil para predicir a relación compoñentes-funcionalidade.

A continuación comentarei o impacto que, ó meu xuízo, tivo a TPEQ no desenvolvemento de dúas áreas fundamentais na Ciencia de Materiais: os materiais magnéticos e os materiais para o aproveitamento eficiente da enerxía.

## i) Magnetismo e materiais magnéticos.

Tal vez o caso no que as relacións entre composición química-estrutura e a funcionalidade están mellor descritas é o do magnetismo. Se consideramos os elementos químicos en función do seu comportamento magnético básico (signo e magnitude da súa permeabilidade magnética) atoparíamos unha TPEQ dividida en dúas partes: materiais paramagnéticos á esquerda, cubrindo case por completo os grupos do 1 ó 10 e as terras raras, e diamagnéticos á dereita, do grupo 11 ó 18. As excepcións son algúns elementos da primeira serie de transición (Cr, Fe, Co e Ni, que presentan algún tipo de ordenamento magnético) máis algún outro coma o O e o H, que se desvían desta pauta xeral de comportamento.<sup>3</sup>

A mediados do século XX, Phillip Anderson, John Goodenough e Junjiro Kanamori descubriron os factores que gobernan o signo das interaccións magnéticas nun sólido dependendo da configuración electrónica dos ións que o compoñen (Figura 2).<sup>4</sup> É dicir, dependendo da posición relativa na TPEQ dos elementos que forman o sólido é posible facer unha predición aproximada do seu comportamento magnético. Isto supuxo un enorme avance na capacidade de predicir o comportamento magnético de novos compostos aínda por sintetizar, o que acelerou o desenvolvemento de infinidade de materiais magnéticos con aplicacións que van dende os imáns permanentes de terras raras en xeradores ou motores, a moitas das técnicas de imaxe médica (resonancias magnéticas) utilizadas en análise e diagnose.



**Figura 2.** Esquerda: TPEQ segundo o comportamento magnético dos elementos. Dereita: táboa de interaccións magnéticas catión-anión-catión entre catións ocupando sitios octaédricos, por exemplo nunha estrutura de perovskita ou espinela (tomado de [4]).

## ii) Materiais para o uso eficiente da enerxía.

O encarecemento continuado dos prezos do petróleo dende os anos 70 do século XX aumentou considerablemente as inversións en investigación en materiais que fan posible a produción e utilización sostible das fontes de enerxía dispoñibles. Algúns exemplos son os seguintes:

**Materiais para o aproveitamento de fontes de enerxía naturais:** Un exemplo son as celas solares de Si-dopado, CdTe, GaAs ou perovskitas híbridas tipo  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X=I, Br, Cl). Nestes sistemas os fotóns da luz excitan electróns entre as bandas de valencia e condución e converten a enerxía

<sup>3</sup> A. R. West. Solid State Chemistry and its Applications. Joh Willey & Sons, NY 2003.

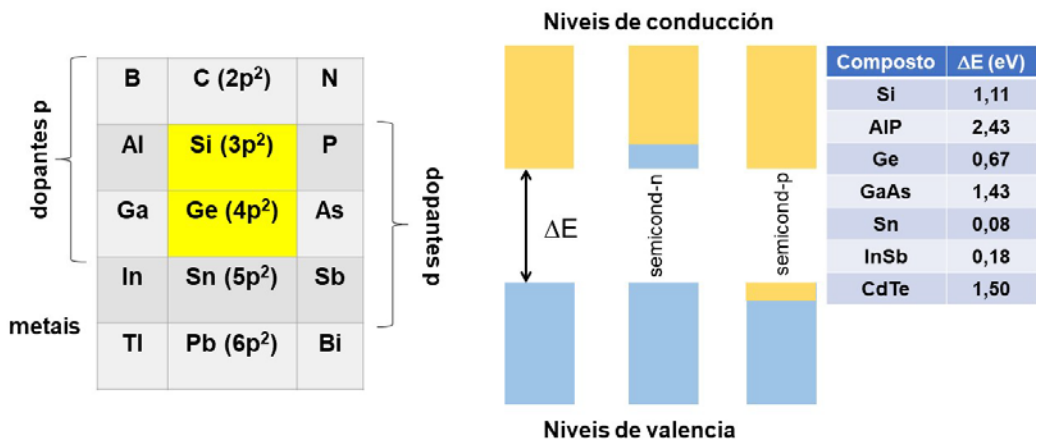
<sup>4</sup> John B. Goodenough. Magnetism and the Chemical Bond. Joh Willey & Sons, NY 1962.

da fonte lumínica nunha corrente eléctrica. O deseño destes materiais implica cambios composiciónais moi sutís (ínfimos graos de dopaxe atómico por exemplo) para axustar a enerxía de excitación electrónica á enerxía dos fotóns que inciden no material. Ademais, hai toda unha serie de “materiais periféricos” encargados de colectar a corrente producida e transportala fora do sistema, capas antireflectintes para diminuír a radiación perdida, etc, hasta completar entre 7 e 10 materiais distintos en cada cela solar.

A TPEQ é unha ferramenta fundamental no deseño destes materiais; dispor dun catálogo de átomos para a fabricación de materiais, cas súas características físicoquímicas perfectamente definidas e ordenadas, é un punto de partida indispensable, unha referencia que orienta ó químico na busca e optimización de novos materiais.

Así, por exemplo, ó medrar o número atómico tamén aumenta o potencial de ionización, e os enlaces químicos vólvense direccionais e fortes (covalentes) a partir do segundo período (pola influencia dos orbitais p que se empezan a encher) o que afecta á diferenza de enerxía entre distintos estados de oxidación, condutividade eléctrica, etc., como se aprecia na Figura 3.

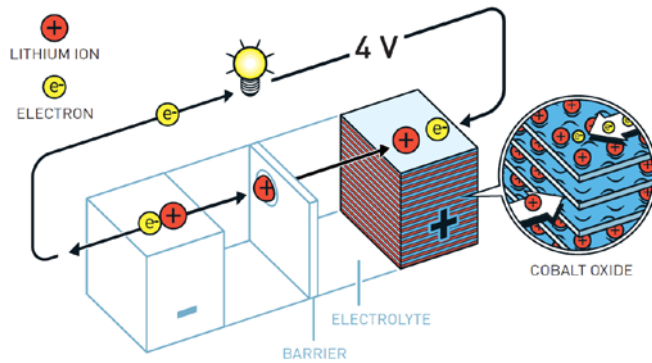
A posición dos elementos na TPEQ tamén determina a súa utilidade coma dopantes (tipo p ou tipo n) nun semiconductor intrínseco, o que marca o seu papel no deseño e utilidade no dispositivo de aproveitamento de enerxía solar.



**Figura 3.** TPEQ dos elementos que forman os compostos semicondutores máis usuais, coma os utilizados en celas solares. A diferenza de enerxía entre os niveis de valencia (cheos) e conduction (baleiros) pódese racionalizar de acordo á configuración electrónica, é dicir, a súa posición na TPEQ.

Materiais para o transporte e almacenamento de enerxía: o paradigma deste tipo de sistemas (aínda que non son o único) son as baterías recargables. Nunha batería recargable, coma as de ión- $\text{Li}^+$  por exemplo, os ións móvense entre dous electrodos (ánodo e cátodo) a través dun electrólito, normalmente un líquido orgánico (Figura 4).<sup>5</sup>

<sup>5</sup> K. Mishuzima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ): A new cathode maeterial for batteries of high energy density. Materials Research Bulletin 15, 783 (1980); A. Yoshino. The birth of the Lithium-Ion battery. Angewandte Chemie International Edition 51, 5798 (2012).

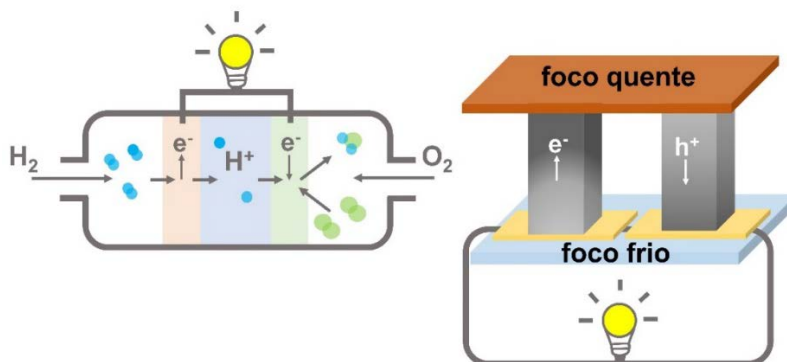


**Figura 4.** Esquema dunha batería de ións  $\text{Li}^+$ . Tomado de Nobelprize.org.

A capacidade dunha batería, é dicir, a enerxía eléctrica que poderemos tirar dela para levar a cabo un traballo, depende da enerxía relativa dos estados electrónicos nos eléctrodos. Isto, á súa vez, está determinado pola covalencia ou ionicidade dos enlaces dos materiais que os forman. Como se comentou no caso anterior, unha ollada á TPEQ proporciona xa que logo un punto de partida para atacar a síntese dun novo material cas propiedades desexadas, reducindo o tempo e os recursos necesarios para acadalo.

O coñecemento das relacións precisas entre composición atómica, estrutura e funcionalidade levou a un espectacular avance no rendemento das baterías recargables ó longo das derradeiras décadas do século XX. Estes dispositivos cambiaron a nosa vida coma poucas tecnoloxías antes o fixeran, e foron recoñecidas co Premio Nobel de Química no ano 2019 ós seus pioneiros, John Goodenough, Stanley Whittingham e Akira Yoshino.

Materiais para a conversión de enerxía: tal vez os exemplos máis representativos deste tipo de materiais son as celas de combustible e os dispositivos termoeléctricos (Figura 5).



**Figura 5.** Esquema dunha cela de combustible (esquerda) e dun par termoeléctrico. No caso da cela de combustible de  $\text{H}_2$  nun primeiro paso descomponse a molécula para formar dous protóns, que son transportados a través dun condutor iónico hasta o outro lado da cela, onde reacciona con  $\text{O}_2$  para formar auga. O transporte iónico ocorre dentro da cela e o electrónico a través dun condutor metálico por fora, onde pode alimentar un circuíto. No caso dun módulo termoeléctrico, materiais con distinta condutividade eléctrica conéctanse en serie entre un foco frío/quente, para transformar ese gradiente térmico en enerxía eléctrica.

De novo estamos a falar de dispositivos que inclúen unha gran variedade de materiais: condutores iónicos, condutores eléctricos, illantes térmicos, ou cunhas propiedades mecánicas (dureza, expansión térmica, etc) moi concretas. Manexar toda a complexidade agochada detrás desa funcionalidade tan variada non sería posible (ou polo menos sería infinitamente máis difícil) sen dispor dun catálogo de compoñentes ó que recorrer, no que as propiedades de cada un deles estean ben definidas, ou podan ser inferidas da súa posición no catálogo. A TPEQ é o catálogo dos químicos de materiais, o vademecum que consultamos para buscar o elemento que nos falta para fabricar o material ca funcionalidade buscada.

### 3. OS NANOMATERIAIS

¿E que ocorre cos nanomateriais? ¿Ten a TPEQ tamén algún papel relevante no desenvolvemento desta subdisciplina científica? Segundo un recente artigo de Goodilin, Weiss e Gogotsi,<sup>6</sup> “unha lección importante que podemos extraer da nanotecnoloxía é que a individualidade dun elemento é máis importante que a periodicidade; os elementos “similares” son disimilares dende un punto de vista nanotecnolóxico”. Sen embargo, cabe preguntar si é a singularidade dun elemento o que o fai útil ou é a singularidade da aplicación o que require dunhas propiedades atómicas moi concretas.

A especialización da tecnoloxía leva cada vez á fabricación de dispositivos máis complexos, con funcións moi específicas. Isto require da combinación de moitos materiais, cunha composición química complexa, na que pequenas substitucións atómicas determinan a funcionalidade do material.

Por outra banda, o comportamento dos nanomateriais diferenciase en moitos casos das do material masivo da mesma composición. Esta é a base da nanotecnoloxía, tirar proveito dese comportamento novedoso para desenvolver aplicacións innovadoras. O rápido desenvolvemento de métodos de preparación de nanomateriais medrou de forma moi rápida nas últimas décadas, o que levou a dispor de todo tipo de materiais clásicos en infinidade de formas (partículas de diversas formas, fíos e capas) e tamaños. A abundancia de nanomateriais e a diversidade do seus comportamentos desembocou nas cada vez máis abundantes Táboas Periódicas dos Nanomateriais, cuxo obxectivo é organizar os nanomateriais de acordo cas súas propiedades en dimensións reducidas, e utilizar este sistema para crear estruturas orde maior (ensamblados, por exemplo) dun xeito racional. Moitas destas propostas resultan en vistosos deseños tridimensionais, nos que se inclúe a composición, tamaño e forma dos nanomateriais, xa que todos eles determinan á súa funcionalidade (Figura 6).

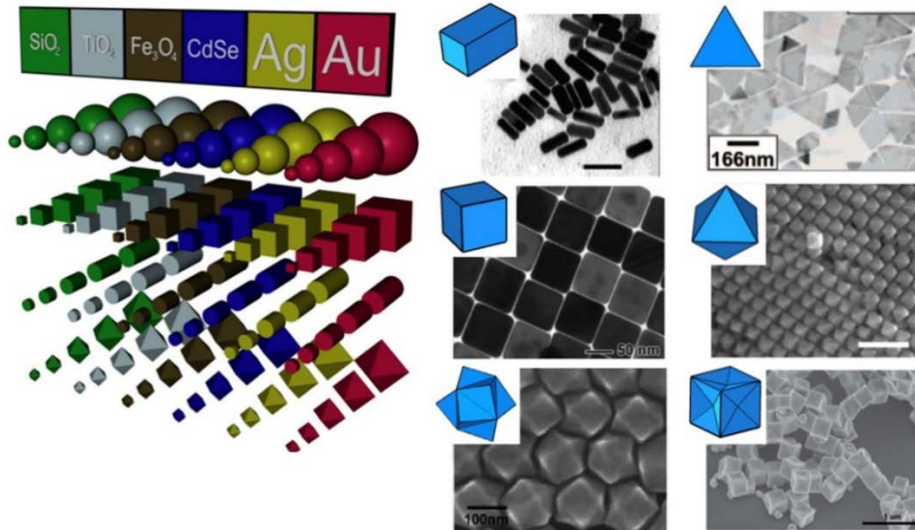
Na miña opinión, a comparación entre as chamadas Táboas Periódicas dos Nanomateriais e a TPEQ non é válida. A TPEQ clasifica os elementos atómicos no seu estado máis fundamental, sen atender ó seu comportamento cando forma parte de compostos químicos.

A enerxía superficial (ou potencial químico de superficie) é a enerxía asociada ós átomos ou moléculas da superficie dun sistema. Nos sistemas nanoestructurados a maioría dos átomos atópase na superficie ou ten como primeiros veciños átomos superficiais, o que determina o comportamento químico (reactividade, actividade catalítica, etc.) dos nanomateriais en función da súa dimensioalidade e forma. Respecto ós cambios na súa funcionalidade física, está máis ben

---

<sup>6</sup> E. Goodilin, P. S. Weiss, Y. Gogotsi, Nanotechnology Facets of the Periodic Table of Elements, ACS Nano 13, 10, 10879 (2019).

relacionada co acotamento de certas lonxitudes fundamentais que gobernan as interaccións responsables dese comportamento, xa sexa aquel magnético, eléctrico, óptico, etc.



**Figura 6.** Detalle dunha Táboa Periódica dos Nanomateriais (esquerda) e imaxes de microscopía electrónica de varrido de nanomateriais de distintas composicións e formas (*J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 5312; *Chem. Mater.* 2003, 15, 10, 1957).

Polo tanto, as interesantes e novidasas propiedades físicas e químicas dos nanomateriais non xustifican a necesidade dunha Táboa Periódica diferente á TPEQ, máis ben todo o contrario, reafirma a súa validez, xa que estas propiedades están totalmente relacionadas cas dos elementos que compoñen estes materiais en dimensións reducidas.

De calquera xeito, independentemente da súa utilidade real (que determinará a súa vixencia) a proliferación deste tipo de propostas de clasificación de nanomateriais son un indicador claro da influencia que tivo e segue tendo a TPEQ no desenvolvemento de calquera nova rama da Ciencia de Materiais.

#### 4. TÉCNICAS COMPUTACIONAIS NA CIENCIA DE MATERIAIS

Por último, quero mencionar como o espectacular desenvolvemento de técnicas computacionais, principalmente as baseadas na Teoría do Funcional da Densidade electrónica (DFT), están a proporcionar un impulso moi importante ó coñecemento da relación entre composición-estrutura-propiedades, e supoñen hoxe en día unha ferramenta imprescindible na Ciencia dos Materiais.<sup>7</sup>

As técnicas de deseño computacional de materiais xogarán no futuro o papel da TPEQ no pasado, é dicir, serán aceleradores do desenvolvemento de novos materiais con funcionalidades axeitadas para seren utilizados en aplicacións concretas. O dispor de ordenadores cada vez con maior capacidade está achegando os cálculos cada vez máis á realidade dos materiais, o que fai que se

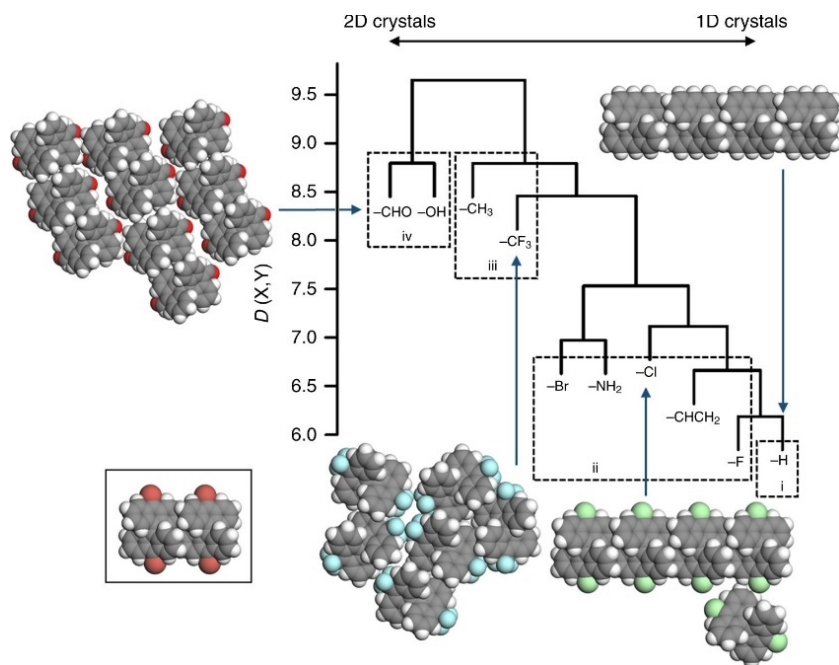
<sup>7</sup> Arpita Paul and Turan Birol, Applications of DFT + DMFT in Materials Science, Annual Review of Materials Research, 49, 31(2019); Jorg Neugebauer, Tilmann Hickel. Density Functional Theory in Materials Science. WIREs Comput Mol Sci 3, 438 (2013).



aproximen a auténticos experimentos computacionais (experimentos *in silico*, por analogía cos experimentos *in vivo-in vitro*). A facilidade de uso cada vez maior destes programas de cálculo, e a existencia de comunidades de usuarios e programadores que dan soporte en aberto, tamén serán fundamentais para unha utilización masiva das mesmas.

Neste senso, hai uns anos creouse o Materials Genome Project (GMP).<sup>8</sup> Esta é unha iniciativa que utiliza técnicas de data-mining e computación para explorar posibles combinacións de elementos e predicir a súa estabilidade estrutural e propiedades electricas, magnéticas, ópticas, térmicas, etc. As bases de datos de materiais e as ferramentas computacionais son abertas ós usuarios.

Varios materiais con potenciais aplicacións en sistemas termoeléctricos, óxidos condutores transparentes, e baterías iónicas xa foron identificadas mediante cálculos dentro da iniciativa MGP e están a seren testadas no laboratorio.



**Figura 7.** Agrupación xerárquica para moléculas de biantraceno, segundo o proposto en [9]. Os grupos funcionais de biantraceno organízanse segundo a similitude das illas formadas polo autoensamblaxe molecular en Cu (111). Os grupos funcionais á dereita teñen forte tendencia a formar illas de cadeas (cristais 1D), mentres que os do lado esquerdo tenden a formar láminas (cristais 2D). Entre estes extremos están os grupos funcionais que producen estruturas intermedias. Os grupos funcionais están divididos en catro categorías (cadros de puntos), segundo formen cristais 1D fortes (categoría i), cristais 1D moderados (categoría ii), cristais 1D débiles (categoría iii) e os formadores de cristais 2D fortes (categoría iv). As esferas grises grises representan C, brancas H, marróns Br, azuis N, verdes Cl, e vermellas O.

Por outra banda, nos últimos anos véñense desenvolvendo técnicas computacionais que utilizan as propiedades das moléculas para predicir a súa capacidade de autoensamblarse en estruturas

<sup>8</sup> Pódese atopar información sobre este proxecto en: <https://www.materialsproject.org>.

supramoleculares máis complexas.<sup>9</sup> Estes métodos están a producir sistemas de clasificación molecular que funcionan coma Táboas Periódicas Moleculares, no que as moléculas ocupan o lugar dos átomos na TPEQ, agrupadas en categorías segundo como se conectan entre elas nun autoensamblado (Figura 7). Estes métodos están a seren utilizados para identificar moléculas precursoras para a síntese de nanomateriais mediante unha aproximación bottom-up.

Se este tipo de metodoloxía se desenvolve o suficiente, tal vez esteamos asistindo ó nacemento dun novo sistema de clasificación molecular, que estaría a marcar o punto de madurez (e o grado de reduccionismo) da química supramolecular, con importantes aplicacións na Ciencia dos (nano-) Materiais e tamén na Bioloxía.

## 5. CONCLUSIÓNS

Como en calquera outra rama da Química, a TPEQ xogou un papel fundamental no desenvolvemento da Ciencia de Materiais, ó influír de xeito decisivo na comprensión da relación entre as propiedades químicas e físicas dos materiais e as propiedades dos átomos que os compoñen. Tal vez para comprender a gran capacidade que nos da a TPEQ para desenvolver esta intuición á hora de preparar compostos está ben recordar que collendo só os 70 elementos máis comúns, son posibles 2415 combinacións binarias, 54740 ternarias e 916895 cuaternarias. Non dispor deste sistema clasificatorio teríanos condenados á proba-erro hasta a eternidade.

Os métodos computacionais de data mining e cálculo in-silico xogarán tal vez o papel da TPEQ no futuro da Ciencia de Materiais.

---

<sup>9</sup> Daniel M. Packwood, Taro Hitosugi. Materials informatics for self-assembly of functionalized organic precursors on metal surfaces, *Nature Communications* 9, 2469 (2018).