

# La ciencia del sobreenfriamiento

Tobias Schüllli

Traducido al español por Elisa Inés López Schiaffino

*NOTA PRELIMINAR: Este artículo se publicó originalmente el 15 de mayo de 2012 en la página web: <https://www.scienceinschool.org/es>*

Cuando algo se enfría hasta alcanzar temperaturas inferiores a su punto de congelación, se solidifica; o al menos eso es lo que se espera. Tobias Schüllli investiga por qué no siempre es así.

¿Cómo puede ser que las nubes a gran altura, a una temperatura inferior a 0 °C, estén compuestas de pequeñas gotitas de agua en vez de hielo? En realidad, bajo determinadas condiciones, los líquidos pueden permanecer en estado líquido por debajo de su punto de fusión. Aunque este fenómeno, llamado sobreenfriamiento, fue descubierto en 1724 por Daniel Gabriel Fahrenheit (1686-1736), todavía hoy es objeto de estudio.

## Los diferentes estados de la materia

Para los científicos, la fase líquida es un estado de la materia extraño entre el orden y el desorden. El gas perfecto es un buen ejemplo del estado de la materia en desorden: el movimiento térmico de los átomos individuales (o moléculas) es tan importante que las fuerzas de atracción entre ellos no tienen relevancia y, por lo tanto, los átomos se mueven libremente a través del espacio. En el extremo opuesto, en el estado sólido, cada átomo permanece en un lugar fijo, vinculado estrechamente a su vecino. Esto, debido a la optimización de las uniones químicas y las energías de enlace, generalmente produce un empaquetamiento más denso de los átomos en una distribución tridimensional regular, que se llama cristal. Por lo tanto, la mayoría de las veces, lo que llamamos sólido es en realidad un sólido cristalino.

En el estado líquido (intermedio), los átomos vecinos están en contacto al igual que en el estado sólido (por eso ambos estados son conocidos como la *materia condensada*), pero los átomos individuales pueden moverse, lo que impide la formación del patrón regular perfecto del cristal. Por lo tanto, la densidad de un líquido (comparada con la de un gas) difiere muy poco de la del estado sólido (véase la Figura 1).

Aunque se considera que un líquido está mayormente en desorden, los átomos se pueden disponer localmente en pequeños grupos, lo que da origen al concepto de *orden local*. Es difícil observar experimentalmente la naturaleza exacta de estos estados de orden local, pero se cree que desempeñan una función crucial en la transición de una sustancia de una fase desordenada a una ordenada.

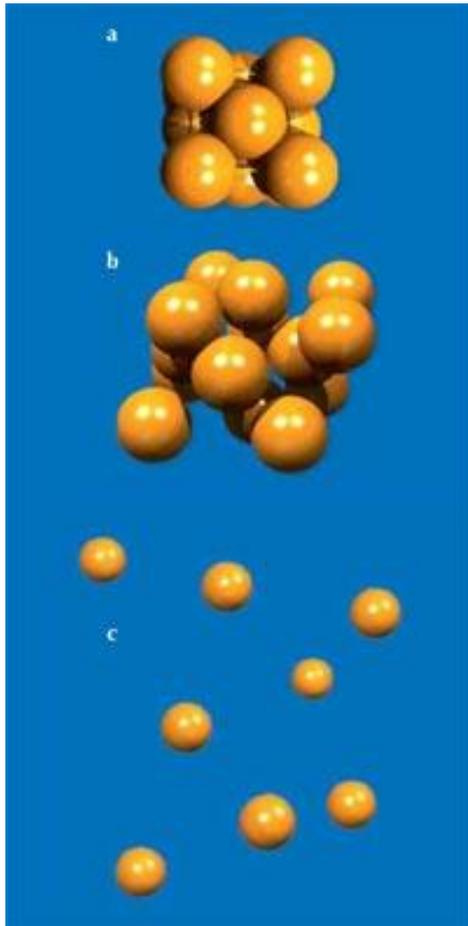


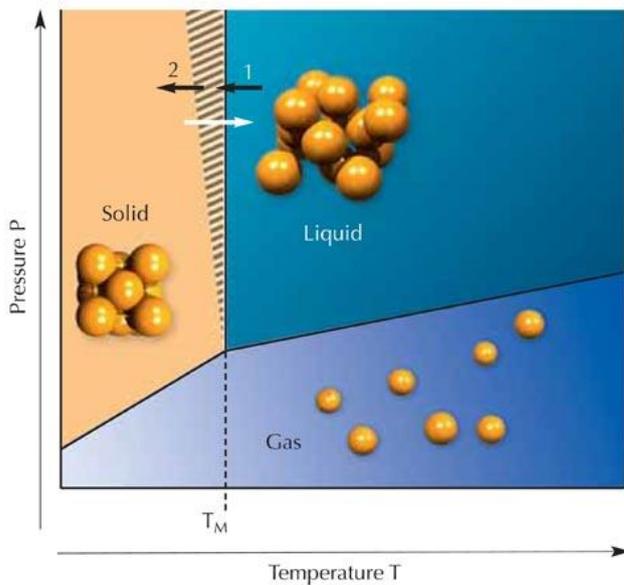
Imagen cortesía de Tobias Schüllli.

### Figura 1.- Los estados de la materia

a) En el estado sólido o cristalino de la materia, cada átomo permanece en un lugar fijo. Se puede decir que está vinculado estrechamente a sus vecinos. Si calentamos un cristal, los átomos comienzan a moverse (vibración térmica).

b) En el estado líquido (a temperaturas superiores al punto de fusión), el movimiento térmico permite que los átomos individuales se muevan libremente, aunque las fuerzas de atracción entre los átomos hacen que estén casi tan cerca como en el estado sólido. Por eso, un líquido tiene casi la misma densidad que un sólido y resiste la compresión, al igual que un sólido.

c) A temperaturas elevadas, el movimiento térmico de los átomos individuales en un gas se vuelve tan significativo, que las fuerzas de atracción entre los átomos no juegan ya ningún papel, y los átomos pueden moverse libremente en el espacio. La densidad de un gas depende de la presión y la temperatura circundante. En condiciones de alta presión o baja temperatura, los átomos pueden juntarse nuevamente y condensarse en formaciones más densas, originando un líquido o un sólido. Por esto, a estos dos estados también se los llama materia condensada.



### Figura 2.- Transición de fases

Cuando se eleva la temperatura, el sólido (el cristal) se funde y se transforma en un líquido (flecha blanca) a exactamente el punto de fusión,  $T_M$ . Cuando se enfría el líquido por debajo de  $T_M$ . (flecha negra 1), es posible la solidificación pero no necesariamente pasa. En la zona a rayas, un líquido puro (sin impurezas cristalinas) no se solidifica. Si se enfría más el líquido, se solidifica (flecha negra 2).

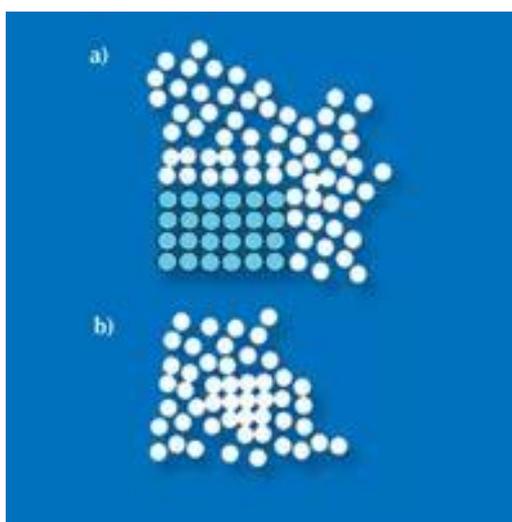
Imagen cortesía de Tobias Schüllli.

El hecho de que una sustancia particular esté en la fase gaseosa, sólida o líquida depende de la temperatura y la presión. A temperatura atmosférica, el hielo se funde a 0 °C, el mercurio a -39 °C y el oro a 1064 °C. Al calentarse, los sólidos (los cristales) se funden precisamente a estas temperaturas. Sin embargo, no pasa lo opuesto: cuando se enfría un líquido a su punto de fusión, es posible que se forme un cristal pero no necesariamente pasa a su punto de fusión (Figura 2). En la zona a rayas de la figura, un líquido puro (sin impurezas cristalinas) permanece en estado líquido; se lo llama líquido sobreenfriado. Este estado de la materia es llamado metaestable.

### ¿Cómo se explica el sobreenfriamiento?

La primera explicación del sobreenfriamiento se encuentra en la física de la cristalización. La formación de un cristal requiere de un núcleo de átomos distribuidos regularmente, alrededor de los que se pueda formar un cristal. La cristalización ocurre en mayor medida cuando un líquido está en contacto con una superficie sólida o cuando un líquido contiene impurezas cristalinas; es como si el líquido imitara la estructura ordenada de la superficie vecina. Eso se llama *nucleación heterogénea*, y comienza a partir de una *semilla*.

Si no hay un sólido cristalino, no es probable que ocurra la formación de una estructura grande y regular espontáneamente a partir de un líquido en desorden. Aunque un pequeño número de átomos puede formar espontáneamente una disposición regular, estos grupos son generalmente demasiado pequeños para que sirvan de núcleos de cristalización, y se vuelven a disolver rápidamente en el líquido. Por ello, un líquido puro necesita ser sobreenfriado para que ocurra la *nucleación homogénea*: algunos átomos en el líquido se ordenan espontáneamente de la manera correcta para formar un cristal que sea lo suficientemente grande y estable como para servir de núcleo para un mayor crecimiento del cristal (Figura 3).



**Figura 3.- La nucleación. La formación de un cristal a partir de un líquido.**

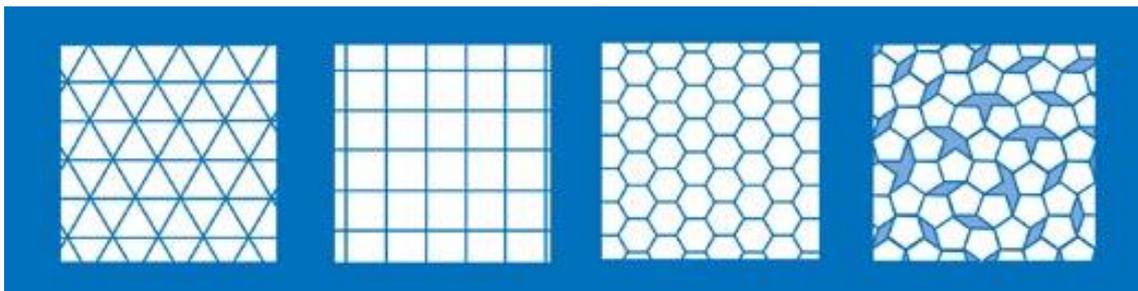
a) La formación de cristales generalmente comienza alrededor de un sólido cristalino en contacto con el líquido (nucleación heterogénea). b) Como consecuencia, el líquido necesita ser sobreenfriado para que ocurra la nucleación homogénea: algunos átomos en el líquido se ordenan espontáneamente de la manera correcta para formar un cristal, que luego sirve de núcleo para un mayor crecimiento del cristal. Imagen cortesía de Tobias Schülli.

La mayoría de las pequeñas gotitas de agua que forman las nubes estratiformes y cumuliformes no contienen semillas de cristales; esas gotas pueden permanecer líquidas a temperaturas inferiores a 0 °C.

## El sobreenfriamiento profundo en los metales

Aún más espectacular que el agua (que puede ser sobreenfriada sólo hasta aproximadamente 40 grados por debajo de su punto de fusión de 0 °C) son los metales, que pueden existir en forma líquida a varios cientos de grados por debajo de su punto de fusión. Esto se llama sobreenfriamiento profundo, y ha desafiado a los científicos a ir más allá de la teoría de la nucleación de los cristales para explicar la metaestabilidad de los líquidos (Turnbull, 1952).

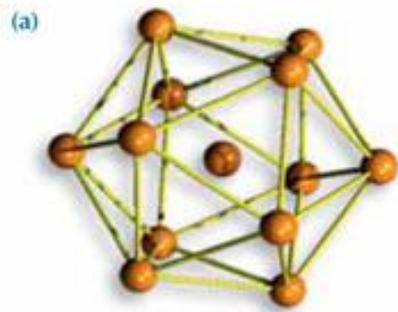
Los científicos piensan que la estructura interna de algunos líquidos podría ser incompatible con la cristalización. En los años cincuenta, Frederick Charles Frank propuso que la disposición más densa de un pequeño número de átomos puede ser distinta de la disposición local de átomos en un cristal, y que, debido a eso, en un líquido estos grupos no están ordenados de la manera indicada para servir como núcleo de cristalización (Frank, 1952).



**Figura 4.-** Los triángulos (tres ejes de simetría), los cuadrados (cuatro ejes de simetría) y los hexágonos (seis ejes de simetría) pueden cubrir una superficie en su totalidad; no sucede así con los pentágonos (cinco ejes de simetría). Imagen cortesía de Nicola Graf.

Como modelo, Frank utilizó un icosaedro: un átomo central con doce átomos circundantes. Tal estructura, que tiene una simetría pentagonal, no puede constituir la base de un cristal. En general, una estructura cristalina debe repetirse en tres dimensiones, como los ladrillos de una pared. Una disposición cúbica, por ejemplo, es una estructura excelente para un cristal, ya que es densa y completamente regular.

En un plano bidimensional, los triángulos, rectángulos y hexágonos pueden cubrir una superficie en su totalidad, mientras que los pentágonos no (Figura 4). En el plano tridimensional, las estructuras pentagonales son incompatibles con la formación de un cristal (Figura 5).



**Figura 5.- Los estados de la materia**

Dos ejemplos de estructuras que no son compatibles con la formación de un cristal:

(a) Un icosaedro, la disposición más densa posible de 13 átomos.

(b) Un grupo de 7 átomos con simetría pentagonal.

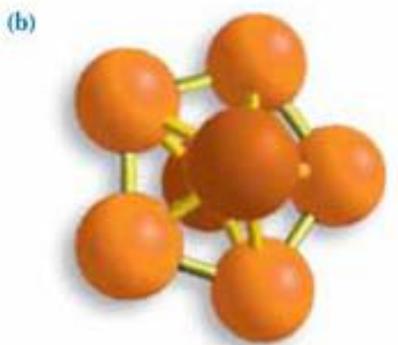


Imagen cortesía de Tobias Schülli.

Las simulaciones y los modelos teóricos recientes respaldan la conjetura de Frank, lo que sugiere que una fracción importante de los átomos de los líquidos se agrupan en formaciones con cinco ejes de simetría, representando por ello un obstáculo a la cristalización. Sin embargo, hasta ahora muy pocos experimentos han permitido la visualización de la simetría pentagonal en líquidos (Reichert et al., 2000).

## **El sobreenfriamiento en nanoestructuras semiconductoras**

Mi encuentro con el fenómeno del sobreenfriamiento no fue intencionado. En realidad, el objetivo de mi investigación, realizada dentro de un grupo en la CEA en Grenoble, Francia, era comprender y mejorar nuevos métodos de crecimiento de nanoestructuras semiconductoras. En estos métodos, los procesos de solidificación y nucleación son cruciales. A nuestro grupo le llamó la atención un informe sobre el sobreenfriamiento en gotitas de aleaciones de metales semiconductores: estas gotitas nos servían para estudiar la influencia de la semilla cristalina (una superficie de silicio) en la solidificación de la aleación.

Depositamos pequeñas gotitas ( $0,1 - 0,2 \mu\text{m}$ ) de una aleación líquida de oro y silicio sobre una superficie de silicio, preparada bajo condiciones de ultra alto vacío, una técnica comúnmente usada en los procesos semiconductores. Observamos que, mientras estuvieron en contacto con esta superficie cristalina, las gotitas permanecieron líquidas a  $240 \text{ }^\circ\text{C}$ , bien por debajo de su punto de fusión (que es  $363 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Para poder comprender este extraordinario fenómeno de sobreenfriamiento (generalmente sólo observado en ausencia de semillas cristalinas), llevamos a cabo un experimento en el *European*

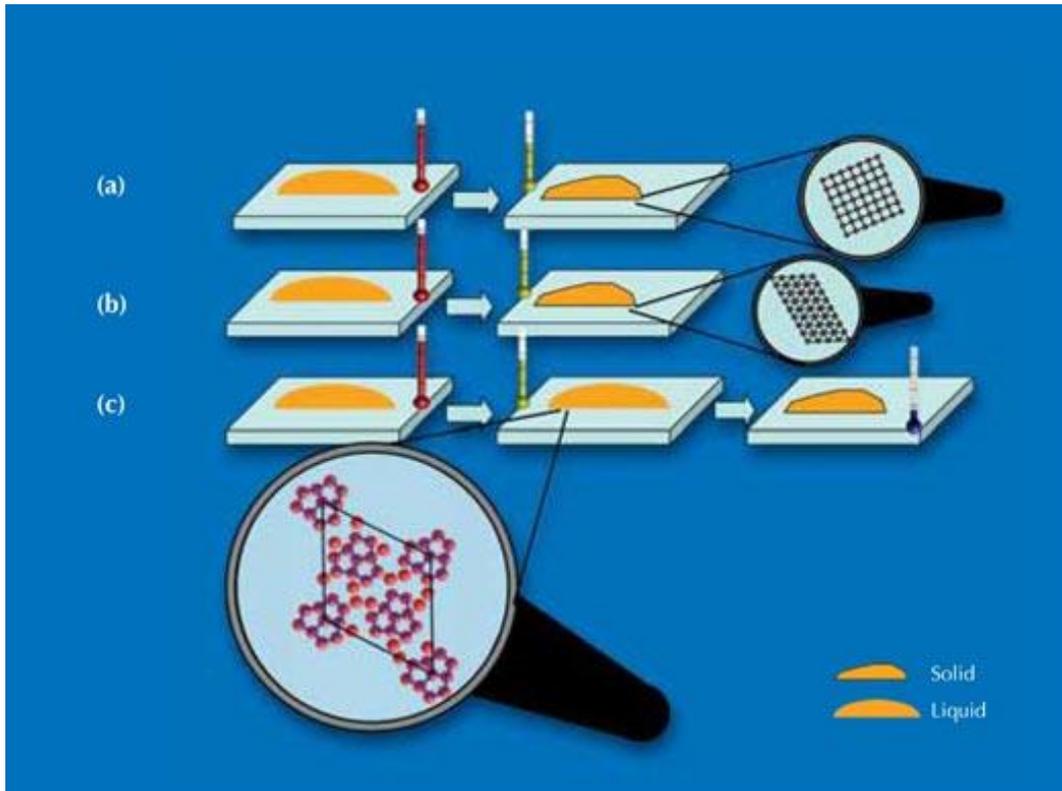
*Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), también en Grenoble. Una buena manera de obtener información sobre la disposición de átomos en superficies líquidas y sólidas es a través de la dispersión de intensos rayos X que se producen en un sincrotrón.

Disparamos rayos X en forma casi paralela a la superficie del cristal de silicio sobre el que habíamos depositado las gotitas de aleación de oro y silicio. A un ángulo de sólo  $0,1^\circ$  (una técnica llamada *incidencia rasante*), los rayos X son reflejados por la superficie de silicio plana y penetran las gotitas. Los rayos X dispersos llevan información sobre la disposición atómica de la última capa atómica de la superficie de silicio, y también sobre la estructura de las gotitas.

Estos experimentos nos permitieron determinar el estado (líquido o cristalino) de las gotitas a medida que se enfriaban, y determinar la disposición atómica exacta de la capa atómica superior de la superficie de silicio. Los resultados de los rayos X mostraron que en la capa atómica superior de la superficie de silicio, los átomos presentan formaciones con cinco ejes de simetría. Sobre estas superficies, incluso cuando se las enfrió a más de 100 grados por debajo de su punto de fusión, las gotitas permanecieron líquidas.

Un análisis más detallado de la interfaz sólida / líquida reveló que estas estructuras pentagonales de la superficie estaban formadas por una sola capa de átomos de oro estrechamente vinculados al cristal de silicio. Como explicamos anteriormente, generalmente se espera que los líquidos imiten la estructura sólida con la que están en contacto, provocando la nucleación heterogénea. Nuestras mediciones mostraron que dicha imitación de la estructura de la superficie ocurre, pero puede tener el efecto opuesto: una estructura que es incompatible con la formación de un cristal en 3D puede hacer que el líquido adopte localmente un tipo de orden 'equivocado'. En lugar de causar la nucleación heterogénea, esto aumenta la estabilidad de la fase de sobreenfriamiento del líquido (véase la Figura 6).

Luego de 60 años de investigación sobre el sobreenfriamiento de los metales, con esto se demuestra experimentalmente que los cinco ejes de simetría afectan la metaestabilidad de un líquido (Schüllli et al., 2010, Greer, 2010).



**Figura 6.-** Las gotitas de la aleación líquida de oro y silicio se fundieron todas a la misma temperatura. Sin embargo, a medida que se enfriaban, las diferencias que había en las superficies de silicio cristalino sobre las que se depositaron las gotitas afectaron la temperatura a la que se cristalizaron las gotitas.

(a) Cuando se cortó el cristal de silicio a lo largo de las facetas cúbicas, los átomos de silicio sobre la superficie que estaba en contacto con la gotita se dispusieron en forma de red cuadrada. Sobre esta superficie, las gotitas se cristalizaron aproximadamente a 60 K por debajo de su punto de fusión. Los resultados de los rayos X mostraron que la gotita se había cristalizado con una estructura y orientación similar a la del cristal de silicio sobre el que se había depositado.

(b) Cuando se cortó el cristal de silicio por la diagonal del cubo, los átomos de silicio sobre la superficie que estaba en contacto con la gotita se dispusieron en forma de red triangular. Sobre esta superficie, la gotita se cristalizó aproximadamente a 70 K por debajo de su punto de fusión. Los resultados de los rayos X mostraron que la gotita también se había cristalizado con una estructura y orientación similar a la del cristal de silicio sobre el que se había depositado.

(c) El cristal de silicio fue cortado de la misma manera que en b), pero se le realizó un tratamiento especial a alta temperatura que causó la formación de una disposición atómica pentagonal de los átomos de oro vinculados a la superficie de silicio. Sobre esta superficie, las gotitas permanecieron en su fase líquida metaestable hasta 120 K por debajo de su punto de fusión – sobreenfriamiento profundo.

Imagen cortesía de Tobias Schülli.

## Experimente con el sobreenfriamiento

Coloque una botella de agua mineral sin gas que no haya sido abierta en el congelador durante 1 - 2 horas. Pasado este tiempo, el agua debería estar entre  $-10$  y  $-5$  °C. Como el agua no debería contener impurezas sólidas, todavía estará líquida incluso a esta temperatura; el agua se ha sobreenfriado.

Con cuidado, retire la botella del congelador y luego golpéela sobre la mesa o con su mano. Debería poder ver que el agua se cristaliza (se congela), y la formación de hielo avanza rápidamente por toda la botella. La cristalización es desencadenada por el desplazamiento de la onda expansiva a través del líquido. (La onda expansiva es una explicación posible de por qué los aviones van dejando una estela visible de cristales de agua.)

Esto solamente puede ser logrado en líquidos que no contengan semillas que puedan dar lugar a la cristalización. Es poco probable que esto funcione con agua corriente, ya que puede contener impurezas cristalinas que originen la cristalización llegando al punto de fusión (congelación) del agua.

No deje la botella en el congelador por demasiado tiempo, porque cuando el agua llega por debajo de entre  $-10$  a  $-5$  °C, se congela, incluso aunque no haya impurezas cristalinas.



Imágenes cortesía de Tobias Schüllli

## Referencias

- Fahrenheit DG (1724) Experimenta & observationes de congelatione aquæ in vacuo factæ. *Philosophical Transactions* **33**: 78-84. doi: [10.1098/rstl.1724.0016](https://doi.org/10.1098/rstl.1724.0016)
- Frank FC (1952) Supercooling of liquids. *Proceedings of the Royal Society* **215**: 43-46. doi: [10.1098/rspa.1952.0194](https://doi.org/10.1098/rspa.1952.0194)
- Greer AL (2010) Materials science: a cloak of liquidity. *Nature* **464**: 1137-1138. doi: [10.1038/4641137a](https://doi.org/10.1038/4641137a)
- Reichert H et al. (2000) Observation of five-fold local symmetry in liquid lead. *Nature* **408**: 839-841. doi: [10.1038/35048537](https://doi.org/10.1038/35048537)
- Schüllli TU et al. (2010) Substrate enhanced supercooling in AuSi eutectic droplets. *Nature* **464**: 1174-1177. doi: [10.1038/nature08986](https://doi.org/10.1038/nature08986)

- Turnbull D (1952) Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets. *Journal of Chemical Physics* **20**: 411-424. doi: [10.1063/1.1700435](https://doi.org/10.1063/1.1700435)

## **Recursos**

Para mayor información sobre las nubes, consulte:

Ranero Celi K (2010) Clouds: puzzling pieces of climate. *Science in School* **17**: 54-59. [www.scienceinschool.org/2010/issue17/clouds](http://www.scienceinschool.org/2010/issue17/clouds)