

## 2. Nanoescala: manual de uso rápido

diseñarlos. La comprensión de lo que sucede en este pequeño mundo nos permite diseñar sistemas nanotecnológicos, con propiedades a medida. A lo largo de las páginas que vienen, trataremos de emprender un viaje para comprender como funciona el nanomundo, y cuáles son los cambios que sufre la materia en esa escala, cambios que necesitamos comprender y manejar. Pero primero es necesario recordar de qué está hecha la materia.

### 2.1 El tamaño de las cosas

Ya hemos hablado de la dimensión del nanómetro; por un lado, una millonésima parte de un milímetro; por otro, diez átomos en fila. Los tamaños típicos de los objetos nanométricos que tienen propiedades interesantes tienen dimensiones de entre uno y cien nanómetros, más o menos. Es decir, están compuestos de una pequeña cantidad de átomos, algunas decenas, centenares o miles de ellos pueden formar una nanopartícula, o un polímero nanoestructurado. Son muy pocos átomos... para hacernos una idea, en una cucharadita de azúcar (0,3g) hay unos  $10^{23}$  átomos ( $100.000.000.000.000.000.000$ ) de carbono, oxígeno e hidrógeno. En una viruta de hierro (0,05g) ¡hay unos  $10^{26}$  átomos! Un nano-objeto es algo realmente pequeño, casi invisible para nuestros sentidos. Sin embargo, podemos fabricarlos, verlos y entender sus propiedades. Para eso, es importante acostumbrarse a lo que sucede en la escala atómica, porque el comportamiento de los nanosistemas está muy relacionado con la estructura íntima de la materia, con los enlaces entre átomos, su distribución espacial, etc.

Ingresemos de a poco en el nanomundo y veamos lo que pasa cuando nos metemos en una escala microscópica. Ocurre que como anticipamos en el capítulo anterior, hay cambios en los objetos, en su textura, sus propiedades y también en las fuerzas entre ellos. Veamos qué pasa a medida que nos adentramos en las profundidades microscópicas de un material, a ver si vemos de qué está hecho. En el mundo cotidiano, un pedazo de metal oxidado<sup>10</sup> tiene un aspecto como el que vemos en la primera imagen de la Figura 6. A medida que lo miramos con mayor aumento, podemos ver que las manchas de óxido en realidad tienen cierta textura, ciertas formas o granos que se amontonan y que parecen salir de la superficie. Si nos seguimos acercando con el microscopio electrónico de barrido (comentaremos esta técnica más tarde), a 20.000

<sup>10</sup> Fotografías de microscopía de barrido de una aleación oxidada: gentileza de las Lic.

M Rosencbusch y A. M. Olmedo, GQ-CNEA.

aumentos, vemos un fascinante paisaje de valles y montañas, un universo completo de formas geométricas regulares. ¡Quién diría que esto es fruto de una vulgar corrosión! A escala atómica, estas partículas son enormes, cada una de ellas puede extenderse por varios micrones, cada micrón es mil nanómetros, diez mil átomos... Ahora vamos un poco más abajo, agrandemos unas diez veces más la escala. Esto es posible gracias a los microscopios electrónicos de transmisión que también veremos más adelante. Por ahora, examinemos la foto. Se ve una especie de entrejado que representa ni más ni menos que el lugar que ocupan los átomos, en una de esas partículas. Observen que los átomos tienen una organización muy regular y que la separación entre los átomos es infima, al menos a nuestra escala. La distancia entre ellos, en este caso, es muy regular, y está en el orden de una décima de nanómetro. Esta es la escala en la que nos gustaría poder trabajar. Pero por ahora, démosnos cuenta del salto dimensional que hemos dado. Viajamos unos nueve órdenes de magnitud desde nuestra dimensión hasta los átomos que forman el material. Por otra parte, es muy interesante darnos cuenta de que en el siglo XXI ya podemos ver los átomos individuales, cosa que hasta hace poco no era posible.

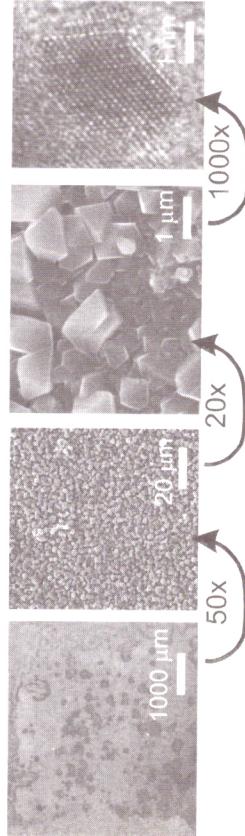


Figura 6. Aspecto de un metal cuando vamos ampliando la escala: a simple vista, mirada con un microscopio electrónico de barrido (1000 y 20.000 aumentos), imagen a través de un microscopio electrónico de transmisión (300.000 aumentos).

## 2.2 Los ladrillos de la nanoescala: los átomos

Ahora que dimos una rápida mirada sobre los átomos, vamos a ocuparnos por un rato de ellos. Muchos de los fenómenos que tienen que ver con las nuevas propiedades que muestran los nanomateriales están relacionados

con que a la escala nanométrica, se manifiestan *fenómenos cuánticos*. ¿Qué quiere decir esto? En sistemas atómicos y también en nanosistemas, que en general están compuestos por pocos átomos, se observan comportamientos y propiedades que derivan de las leyes que rigen las propiedades atómicas y moleculares. Viene bien, en este momento, hacer un breve resumen de algunos aspectos básicos de la estructura de la materia. No, vamos a hacer un repaso exhaustivo, para ello me remito a otros excelentes libros de esta misma colección.<sup>11</sup>

*Energías.* Tomemos esto como un principio que no necesita demostración: los sistemas (átomos, moléculas, pero también barcos y pelotas de fútbol) llevan asociada una cierta *energía*, que en sí misma es una entidad abstracta. Sabemos de ella que la energía se conserva, es un principio básico de la ciencia (el Primer Principio de la Termodinámica), que vemos a diario.<sup>12</sup> Si un objeto se cae, pierde lo que se llama energía potencial, pero adquiere velocidad, energía cinética. La energía se mide en Joules. Un Joule es una unidad de energía, o trabajo. Un Joule equivale al trabajo empleado para mover un objeto a lo largo de un metro con la fuerza de 1 Newton. El Newton (N) es una medida de la fuerza ejercida sobre un objeto. Un Newton se define como la fuerza necesaria para imprimirle 1 m/s<sup>2</sup> de aceleración a un cuerpo de un kg. La fuerza peso (el peso) de una pelota de fútbol oficial (masa=500 g) es de aproximadamente 5 N. Un kilojoule (kJ) son 1000 J. Para dar una idea, necesitamos entregar una energía de 4,18 kJ para calentar un litro de agua un grado, es decir unos 250 kJ para preparar un litro de agua para el mate.

Pongamos sobre la mesa sin demostración la consecuencia de otro principio de la Termodinámica, que servirá para el tipo de sistemas que analicemos (átomos o camiones): *un sistema estable está situado en un mínimo de energía potencial*.

No estoy tratando de vender una nueva religión basada en energías misteriosas, simplemente aceptemos este principio por comodidad. Es casi totalmente correcto.<sup>13</sup> ¿Qué es un sistema estable? Un sistema que no va a

<sup>11</sup> Una introducción mucho más detallada a la estructura de la materia en general (estructura de átomos y moléculas, fases condensadas, sólidos) puede encontrarse en *Construyendo con átomos y moléculas*, por Indigo, en esta misma colección.

<sup>12</sup> Una discusión muy sencilla, divertida y rigurosa sobre la naturaleza de la energía y cómo medir sus intercambios puede consultarse en el libro de física de Feynmann, editado por Addison Wesley, Wimington, 1987, Vol. I, Cap. 3.

<sup>13</sup> En rigor, cuando hablamos de un sistema estable, debemos referirnos a su estabilidad con respecto a un proceso. Para que un dado sistema evolucione hacia la estabilidad, es

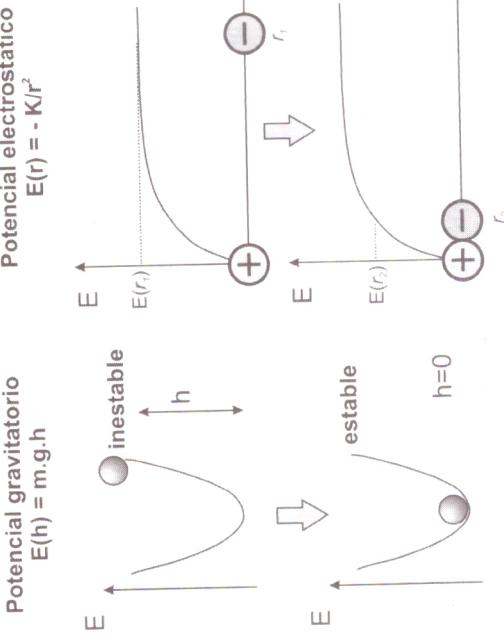


Figura 7. Izquierda: estabilidad de una pelota en un "pozo de potencial" gravitatorio. Derecha: estabilidad de un sistema de dos iones separados por una distancia  $r$ . Se muestra solamente la energía de interacción electrostática.

evolucionar a otra posición. Piensen en una pelota que cae por un barranco, hasta el fondo de un pozo. Cuando la pelota está en el fondo, está cómoda. Está en un mínimo de energía potencial, en este caso, la energía potencial gravitatoria. Mientras está cayendo por el barranco, siempre puede rodar hacia abajo. A medida que cae, disminuye su *energía potencial*, hasta llegar al mínimo. Existen un montón de funciones de energía potencial diferentes, según el sistema: en un potencial gravitatorio, la energía depende de la altura y se busca llegar a la mínima altura. En un potencial eléctrico entre dos iones de diferente carga, como vemos en la Figura 7, la energía potencial depende del radio y el sistema más estable es cuando los dos iones están muy cerca.<sup>14</sup> También existen potenciales en los átomos, entre electrones y núcleos, potenciales magnéticos, lo que a uno se le ocurra... Viene bien hacerse una imagen pictórica de las *curvas de energía potencial* como "pozos" que contienen un mínimo al cual nuestro sistema va a querer caer. La profundidad del pozo tiene que ver con la energía que hay que darle al sistema para sacarlo de él. La anchura y la forma del pozo dependen de cómo varíe la energía con alguna característica del sistema. En un pozo como en el que cayó la pelota, la variable importante será una distancia al centro del pozo. En un pozo de energía potencial electrostática, la coordenada importante es la distancia entre dos cargas.

<sup>14</sup> Dos cargas puntuales opuestas tienen un mínimo de energía cuando están perfectamente superpuestas. En la realidad, cuando dos iones cargados cuando se acercan y comienzan a superponerse, las nubes electrónicas comienzan a repelerse, y de hecho hay una distancia mínima de equilibrio (la materia es impenetrable, en el fondo...), que no está indicada en la Figura 2-2 para simplificar el análisis.

Entonces, lo que importa es: un sistema tiende a estar en un mínimo de energía. *Estructura del átomo*. Los seres vivientes, las moléculas, las partículas, las nanopartículas, los polímeros, toda la materia está compuesta por átomos, cada uno constituido por un núcleo cargado positivamente y una cáscara externa de electrones, de carga negativa, distribuidos alrededor de él. El núcleo es muy peculiar: más del 99,99% de la masa del átomo está concentrada en él, que ocupa un volumen muchísimo menor. El radio de un átomo es del orden de 1 Ångström ( $\text{\AA}$ ), es decir  $10^{-10} \text{ m}$ ; el radio del núcleo, es del orden de  $10^{-15} \text{ m}$ , ¡cien mil veces menor! Los primeros modelos han comparado al átomo con nuestro sistema solar: el núcleo atómico cumple el papel del Sol y los electrones hacen las veces de planetas, girando alrededor.<sup>15</sup> Si hacemos una comparación con las medidas astronómicas (el diámetro del Sol es de aproximadamente 1,4 millones de

Editorial EUDEBA 2005.

<sup>15</sup> De hecho este "modelo planetario del átomo", debido a Rutherford, fue el primero en proponer que la estructura del átomo estaba constituida por un núcleo y electrones orbitando alrededor. Este modelo de una simplicidad extrema, no podía explicar la estabilidad de un átomo, y fue superado por el modelo de Bohr, que dio origen a la visión cuántica.

kilómetros), los primeros electrones estarían más o menos a unas 10 a 20 veces la distancia de Plutón, el último planeta de nuestro sistema.<sup>16</sup>

La carga del núcleo está dada por un determinado número de partículas positivas, los protones. Las propiedades químicas de un dado elemento están dadas por la cantidad de protones. Los neutrones completan la masa del átomo y cohesionan el núcleo. Los electrones que viven en la cáscara se sienten atraídos por el núcleo y de su juego de atracción-repulsión con el propio núcleo y los núcleos vecinos depende gran parte de las propiedades físicas y químicas de cualquier sustancia. La imagen tradicional que uno tiene es la de bolitas cargadas (los electrones) girando alrededor del núcleo, lo que se llamó el “modelo planetario del átomo”. Es mejor pensar al átomo como un núcleo muy chico y denso rodeado de una “nube electrónica”, en la cual la carga negativa está difusa. Sin entrar en detalles, preferimos mantener esa imagen de “nube”, que ilustra la deslocalización de la trayectoria de los electrones, dada por el Principio de Incertidumbre (que coloquialmente puede comprenderse como “no se puede determinar con total precisión la posición y la velocidad de un electrón”). El volumen de la cáscara de electrones es muchísimo mayor que el volumen del núcleo. Los átomos se comportan como si fuesen una bola más o menos blanda, cuya cáscara puede reacomodarse, moverse o deformarse un poco. Los electrones no son inamovibles, se distribuyen en niveles energéticos (llamados orbitales, que veremos enseguida) alrededor de un núcleo y su “fidelidad” al núcleo al que pertenece depende de cuán atraídos estén por él. Pueden intercambiarse, ir de un átomo a otro, compartirse entre dos núcleos (esta es la base del enlace químico), viajar, de eso hablaremos en lo sucesivo, y es uno de los principios que nos ayuda a entender la estructura de la materia. Pero cada vez que nos acercamos a un objeto, a un átomo, molécula, lo que fuese, lo primero que vamos a tocar siempre es una nube electrónica. Cualquier átomo que quiera acercarse demasiado a otro, sentirá una intensa fuerza de repulsión, debida a que se superponen las nubes electrónicas. Esta fuerza repulsiva es la que predomina a distancias más cortas que 0,1nm y es la que hace que la materia sea “ímpenetrable”.

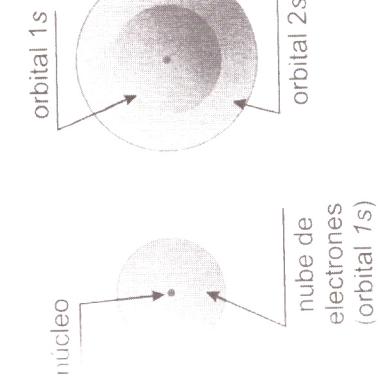


Figura 8. Representación de un átomo y los orbitales 1s, 2s y juego de orbitales p que lo rodean

*El comportamiento cuántico de la materia.* En la escala nanométrica y subnanométrica, y más aún cuando se trata de átomos aislados, u otros sistemas de pequeñas dimensiones y energías, los objetos no se comportan como estamos acostumbrados a que se comporten en nuestro mundo macroscópico. Las leyes que describen este mundo microscópico fueron formuladas a principios del siglo pasado, generando lo que se conoce como física cuántica, una de las mayores revoluciones científicas de la Humanidad. La “cuántica” es compleja, a veces anti-intuitiva, y no podemos explicarla fácilmente en el bolsillo de este libro. Daremos un pantallazo de algunos de sus resultados más importantes, que ayudan a comprender el comportamiento de la materia en pequeña escala. En síntesis, la cuántica establece que los sistemas microscópicos tienen propiedades que no pueden explicarse mediante nuestra mecánica de todos los días. Por ejemplo:

Un sistema como un átomo, protón, o electrón, solamente puede tomar cantidades finitas y precisas de energía (llamados “cuantos de energía”) y solamente existen algunos estados permitidos de energía, que están *cuantizados*. Es decir, hay un orden de estados energéticos separados, que no es un continuo de energías. ¿Qué es un continuo de energías? Cuando pateamos una pelota de fútbol, podemos darle energía prácticamente de manera continua, y mandarla tan lejos o cerca como queramos (si jugamos bien...). Con un electrón que está en un átomo, eso no pasa. Existe solamente determinados estados de energía permitidos y el electrón puede pasar “saltando” de uno a otro, absorbiendo o cediendo una cantidad determinada de energía, un *cuanto*, o *quanta*. En general,

<sup>16</sup> Plutón ha sido rebajado a la condición de planeta enano por la Unión Internacional de Astronomía, pero aún es un planeta.

esos "cachitos" de energía, los cuantos, son pequeños. En nuestro mundo macroscópico, los intercambios de energía (un tiro libre pateado por Riquelme) son tan grandes, que los saltos de energía no se notan, y por eso vemos un continuo de energías.

Entonces, los sistemas cuánticos viven en pozos de energía estables, pero con energías bien definidas. La Figura 9 muestra un esquema de los niveles de energía permitidos para un electrón en un átomo de hidrógeno, el más simple posible. Los cinco primeros niveles se muestran explícitamente. La energía de los niveles depende de un número entero,  $n$ , llamado número cuántico principal, que indica en este caso qué tan lejos vive en promedio el electrón del núcleo y, por lo tanto, qué tan profundo es el pozo de energía que retiene a ese electrón cerca del núcleo. Los niveles con número cuántico más pequeño viven a energías menores, en el fondo del pozo; como puede verse, los niveles de energía de  $n$  mayores están más apretujados. El límite de energía para arrancar un electrón de un dado núcleo equivale a que "n sea infinito", o como dicen los matemáticos,  $n \rightarrow \infty$ . En ese nivel de energías, el electrón es libre, ya no está ligado al núcleo. Para que el electrón pase de un nivel energético a otro, o eventualmente se libere, se necesita una cierta cantidad bien definida de energía: un cuanto. Dicho en una ecuación:

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Es decir, el salto entre dos niveles de energía solamente es posible si se absorbe o se libera un cuanto de energía igual a la diferencia de energías entre el estado final e inicial. Ese cuanto equivale a un haz de luz de frecuencia  $\nu$ , o lo que es lo mismo, de longitud de onda  $\lambda$ . Cuando se lo irradia con la luz de energía apropiada, un átomo puede absorberla y el electrón "salta" a un nivel superior. Cuando un electrón "cae" de un nivel energético más alto a uno más bajo, emite un cuanto de energía. Estos procesos se muestran esquemáticamente en la Figura 9. Lo que es importante entender de la aproximación cuántica es que no cualquier energía hace promocionar un electrón de un nivel a otro, sino solamente aquellas en las que se cumple que la diferencia de niveles energéticos es igual a la energía de la luz; dicho de manera elegante,  $\Delta E = h\nu$ .

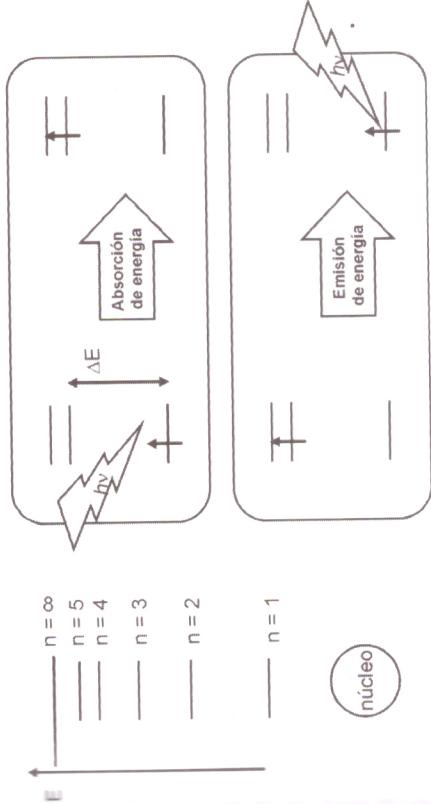


Figura 9. Las energías cuantizadas de un átomo. Absorción y emisión de luz y su efecto sobre el "salto" de los electrones de un nivel cuantizado a otro.

Los colores que vemos se deben a la absorción o emisión de energía por electrones en átomos y moléculas. La molécula del pigmento vegetal clorofila tiene electrones que pasan a un nivel de energía superior absorbiendo radiación en la zona del rojo (baja energía, longitud de onda larga,  $\lambda = 600\text{-}700\text{ nm}$ ) y en la zona de la luz azul ( $\lambda = 400\text{-}500\text{ nm}$ , más energéticas); en la parte media del espectro de luz visible, correspondiente al color verde ( $\lambda = 500\text{-}600\text{ nm}$ ) las hojas reflejan la luz y, por lo tanto, se ven de color verde. Un ejemplo cotidiano de emisión atómica es el uso de lámparas de vapor de sodio para iluminar la calle, son esos faroles con luz amarillenta. Cuando se calienta el vapor de sodio, los electrones pasan a niveles más altos, y caen desde allí al nivel fundamental, emitiendo energía en forma de luz de longitud de onda 589 nm, que corresponde al color amarillo. La luz también puede inyectar energía en los electrones de un colorante o de una celda solar, por ejemplo.

A escala microscópica existe, por otra parte, una equivalencia entre ondas y partículas, la materia tiene un comportamiento dual, lo cual fue enunciado por De Broglie; un electrón puede asociarse entonces a una onda electromagnética y tener propiedades de onda como por ejemplo, la capacidad de dispersarse cuando impacta contra un objeto (como una ola cuando pega contra las rocas). A este fenómeno se lo llama difracción. Recíprocamente, una onda luminosa puede estar asociada a una partícula, sin masa y con energía, el fotón. Tampoco se puede describir con precisión total el movimiento de un átomo, protón o electrón, esos objetos chicos que andan dando vueltas por ahí, con las

mismas ecuaciones y precisión con las que se describe el movimiento de una pelota de fútbol. A esto se lo llama el Principio de Incertidumbre de Heisenberg. No se puede localizar con precisión perfecta dónde está un átomo (u otro sistema cuántico pequeño) y hacia dónde va. No hay trayectoria precisa en estas longitudes, siempre existe una incertidumbre ya sea en la posición o en la velocidad. Se abandona el concepto “posición” de una partícula cuántica. Se habla de la “probabilidad” de que la partícula esté en una dada región, dada su energía. Y en lugar de una ecuación de movimiento, como en la física clásica en la que los colectivos llegan a horario, se le da a cada objeto una función de probabilidad o función de onda. De ahí a que sea más adecuado el pensar a un electrón como una “nube” de carga que ocupa una región del espacio con una cierta probabilidad, en las cercanías de un núcleo atómico. Estas regiones de espacio en las que es más probable hallar electrones se llaman orbitales y se los representa habitualmente como unas nubes difusas alrededor del centro del átomo. Cada orbital tiene una dada energía y en cada uno caben dos electrones, con diferente spin. El spin es un número cuántico ligado a las propiedades magnéticas del electrón, veremos más adelante su aplicación en nanoimananes. Un orbital puede alojar hasta dos electrones, con diferente spin.

La cuántica es la herramienta adecuada que tenemos para describir la naturaleza del mundo atómico. Puede parecer un poco rara, pero nuestro conocimiento del mundo microscópico sería muy primitivo sin ella.

*Moléculas y orbitales extendidos.* Las moléculas son grupos de átomos que están enlazados y cuya unidad y disposición espacial les da propiedades químicas definidas. Los enlaces dentro de una molécula se deben generalmente a que los electrones hacen de pegamento, al situarse entre dos núcleos. Así como definimos orbitales atómicos, podemos definir orbitales moleculares, en los que colocamos a los electrones que se comparten. Veamos el ejemplo de la molécula de hidrógeno, H<sub>2</sub>, lo más simple que podemos encontrar en el mundo molecular. Cuando los átomos que forman eIH<sub>2</sub> se acercan, los orbitales de cada uno se superponen. Esto quiere decir que los electrones van a encontrar zonas entre los núcleos donde poder vivir de manera más estable. Por otra parte, un electrón situado fuera de la línea que une ambos núcleos apenas verá uno de ellos, se pierde de interactuar con dos núcleos. Esto puede formalizarse de la siguiente manera: *dos orbitales atómicos se combinan formando dos orbitales moleculares (OM).* En el caso del H<sub>2</sub>, se genera un orbital ligante (de energía menor a la del átomo de H) y uno antiligante (de energía mayor a la del átomo de H). Estos orbitales representan funciones de onda de la molécula y pueden obtenerse mediante una combinación matemática de las funciones de onda de los orbitales atómicos, en este caso, sumando y restando. Al igual que en el caso

de los átomos, la forma de estos orbitales nos da una idea de la localización electrónica. Lo interesante en este caso: los dos electrones en el orbital ligante viven entre los núcleos, es decir, unen la molécula. Las energías se pueden calcular por diversos métodos, los detalles pueden verse en el libro de Indigo, de esta colección. Lo que realmente importa es que, al llenar los OM con electrones, sabremos si la molécula es más estable o no que los átomos separados. En el caso del H<sub>2</sub>, los dos electrones van al orbital ligante y se produce la molécula. Si en lugar de tener H<sub>2</sub> tenemos He<sub>2</sub>, llenamos los dos OM con electrones y la molécula biatómica He<sub>2</sub> no es estable, tal como se observa experimentalmente.

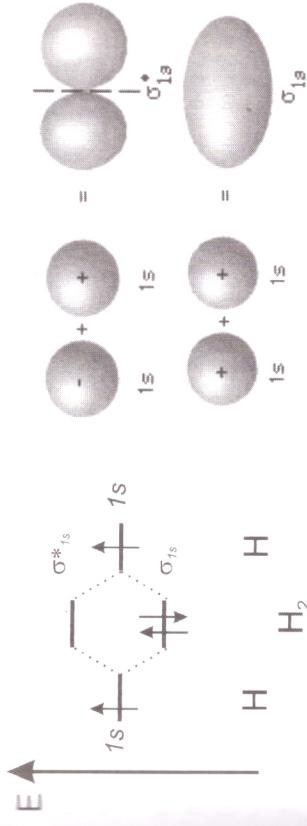


Figura 10. Los orbitales moleculares de la molécula de H<sub>2</sub>. Izquierda: energía de los orbitales atómicos y moleculares. Derecha: forma de los orbitales ligante y antiligante.

Hasta aquí, algunos rudimentos para comprender adónde van los electrones, que son un actor principal de la nanotecnología. No es nuestro fin describir la enorme variedad de enlaces químicos y las sutilezas de las estructuras electrónicas de moléculas más complejas. Para ello, insistimos en consultar otros libros de esta colección.

¿Qué pasa en un sistema extendido? Al agregar más átomos, combinamos más orbitales y creamos más OM. En general, combinando N orbitales atómicos obtenemos N OM y podemos meter 2N electrones. Como veremos más tarde, la energía de los nuevos OM se va metiendo en el medio de los OM extremos. El nivel (orbital) más ligante corresponde a superponer todas las funciones de onda y los electrones que vivan aquí quedan deslocalizados en toda la extensión de la molécula, pugnando de manera óptima a los átomos. En el más antiligante, la forma de la función de onda hace que los electrones queden más bien aislados. Combinaciones intermedias darán formas intermedias y energías intermedias. Y

acá viene lo interesante: en el caso de tener un número grande de orbitales, como en el caso de un sólido, se forma una banda de energías, limitadas por los niveles más ligante y más antiligante, que se llaman "bordes de banda". Los OM están tan "apretujados" en la escala de energías, que se ve prácticamente un continuo. La bandas también se llenan con electrones, desde abajo hacia arriba. Ahora, los niveles vecinos están tan cerca, que los electrones pueden pasar de un nivel a otro cercano con un mínimo aporte energético y quedan deslocalizados a lo largo del material. Esto significa que si hay niveles vacíos en una banda, los electrones pueden moverse. Existen tres casos típicos, ejemplificados en la Figura 11:

- a. La banda queda semillena y los electrones pueden moverse casi libremente a lo largo de todo el material. Este es el caso de los metales, cuya conductividad puede ser explicada en la presencia de estas bandas o a la superposición de bandas vacías y llenas.
- b. Las bandas pueden estar vacías o completamente llenas. En los dos casos, o no hay electrones, o hay tantos, que no hay conducción eléctrica. En general, los aislantes eléctricos (el vidrio, el diamante) presentan una banda llena a menor energía (llamada banda de valencia) y otra vacía a mayor energía (llamada banda de conducción). La diferencia de energías entre las dos bandas es típica de cada material y se llama *intervalo prohibido* o más familiarmente, *band gap*. Si el *band gap* no es muy grande, algunos de los electrones del "piso de abajo" pueden saltar a la banda de conducción y se está en presencia de un semiconductor intrínseco (el ejemplo clásico es el silicio, con el que se realiza toda la electrónica). La diferencia entre un semiconductor y un metal es que en el caso del semiconductor, al aumentar la temperatura, los electrones saltan de la banda de conducción a la de valencia y aumenta la conductividad eléctrica. Esta propiedad se usa en termómetros digitales.<sup>17</sup>
- c. Existen también los semiconductores dopados, en los que una mínima fracción de átomos (1:100.000, o menos) se cambia por otro. El caso típico es agregar fósforo, que tiene un electrón de más, al silicio. Esto produce un ligero exceso de electrones, que se meten en la banda de conducción y mejoran mucho la conductividad electrónica. Se dice que se obtiene un semiconductor dopado negativamente, o "semiconductor n".

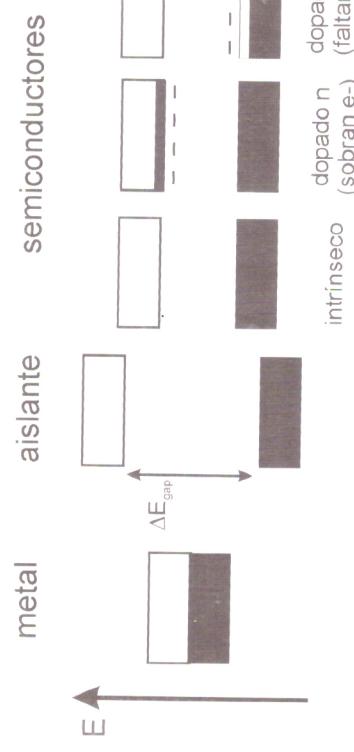


Figura 11. Ejemplos de bandas de energía en sólidos; de izquierda a derecha: metal, aislante, semiconductor dopado "n", semiconductor dopado "p".

**2.3 ¿Qué pasa con los electrones en la nanoescala?**

En la sección anterior, nos concentraremos un poco en las moléculas con pocos átomos y en los materiales, con muchos átomos,<sup>18</sup> y daremos algunos ejemplos de propiedades (absorción de luz, conducción eléctrica) que pueden comprenderse a partir de los modelos de sus estructuras electrónicas. Esto, que se llama relación estructura-propiedades, es de fundamental importancia en ciencia

<sup>17</sup> En el caso del metal, aumentar la temperatura hace que los núcleos atómicos vibren más y desvien a los electrones de su camino. entonces, la conductividad es menor a temperaturas mayores.

<sup>18</sup> A esta altura viene bien precisar qué es pocos, y qué es muchos. Consideramos N grande (muchos átomos) cuando es de orden de 1 mol, es decir  $10^{23}$ . Para algunas decenas o centenares de átomos, las propiedades se parecen a las propiedades de una molécula.

de materiales. Pero como dijimos antes, la nanoescala está en el medio y de ahí sus características únicas. Una propiedad sobresaliente cuando los sistemas tienen un tamaño nanométrico, entre la molécula y el material, es el denominado confinamiento de los electrones. La manera más simple de explicarlo es considerar qué pasa con los orbitales de un número “intermedio” de átomos. Como dijimos arriba, cuando pasamos de la molécula a un sólido (sistema extendido), vamos agregando niveles de energía entre los dos extremos. Cuando juntamos algunos cientos de átomos como por ejemplo en una nanopartícula, las bandas comienzan a formarse. Sin entrar en detalles, las bandas que tienen pocos átomos son más angostas y con niveles concentrados en el centro. El aspecto general de la evolución de las bandas con el número de átomos (por lo tanto, con el tamaño) se muestra en la Figura 12.

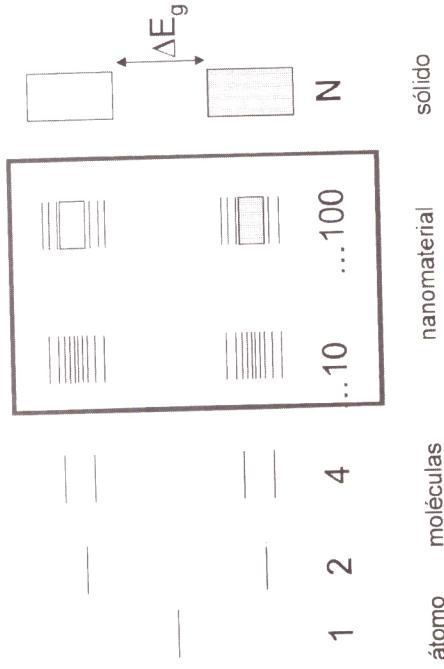


Figura 12. Arriba: evolución de los orbitales, desde un sistema de orbitales atómicos, hasta las bandas en un sólido. En el medio, se ven los estados electrónicos de un sistema confinado (nanomaterial).

Como puede verse, con muy pocos átomos ni siquiera se forman bandas. En el mundo nanométrico, las fuerzas que tienen efecto sobre nosotros todos los días (gravedad, fricción) no tienen tanta importancia, frente a otros tipos de fuerzas que pasan inadvertidas a nuestra escala. **Imaginenos que reducimos nuestro tamaño para acercarnos a una nanopartícula o a una superficie. Si pudieramos medir las fuerzas que “tiran” o “empujan” de nosotros en cada angosta** que las de los materiales convencionales. Esto hace que la velocidad

de los electrones sea menor (menos niveles accesibles) y, por lo tanto, la conducción electrónica se vuelva más lenta. Además, el *band gap* de un nanomaterial es mayor y, por ende, las energías necesarias para pasar electrones de la banda de conducción a la de valencia son mayores. Esto se percute en las propiedades de conducción electrónica y en las propiedades ópticas. De hecho, pasa algo muy importante: *las propiedades ópticas y de conducción de electrones cambian con el tamaño*. Comprender los efectos de confinamiento es fundamental para el desarrollo de nanotecnologías, como veremos más adelante.

El confinamiento también nos da una medida de cuándo un material es realmente nanoestructurado. Basta con que una de las dimensiones entre en la escala nanométrica, para que se considere que estamos en presencia de un nanomaterial. Cada sistema tiene una característica peculiar:

- Un *punto cuántico* tiene tres dimensiones nanométricas. Los electrones están confinados en las tres dimensiones y, por lo tanto, las propiedades electrónicas están cuantizadas. Además de ser uno de los sistemas más estudiados por la posibilidad de guardar información, una nanopartícula en cierto sentido puede comportarse como un punto cuántico y tener propiedades ópticas dependientes del tamaño y del confinamiento.
- Un *alambre cuántico* o *nanolámpara* tiene dos dimensiones nanométricas. Los electrones están confinados en la sección del alambre, es decir, no pueden moverse libremente por el radio, pero pueden viajar a lo largo del alambre. Este tipo de nanomaterial es interesante para la formación de “nanocables”, idealmente en circuitos electrónicos extremadamente miniaturizados.
- Una *nanolámina* tiene una sola dimensión nanométrica. Esto hace que los electrones estén atrapados en una dimensión, pero corran libremente en las otras dos. Las películas o films de galgos nanoestructurados que se usan en almacenamiento de información son un ejemplo.

## 2.4 Las fuerzas que intervienen en la nanoescala

En el mundo nanométrico, las fuerzas que tienen efecto sobre nosotros todos los días (gravedad, fricción) no tienen tanta importancia, frente a otros tipos de fuerzas que pasan inadvertidas a nuestra escala. **Imaginenos que reducimos nuestro tamaño para acercarnos a una nanopartícula o a una superficie. Si pudieramos medir las fuerzas que “tiran” o “empujan” de nosotros en cada**

punto (se puede hacer, lo veremos en el capítulo siguiente, pero sigamos con la discusión), no notaríamos nada inusual hasta llegar a algunos micrones (miles de nanómetros) de distancia. A partir de allí, y dependiendo de las condiciones (por ejemplo, si la partícula o superficie están en el vacío o sumergidas en un líquido), comenzarán a manifestarse las fuerzas electrostáticas, derivadas de la presencia de cargas o dipolos eléctricos en las superficies. Dos partículas con la misma carga separadas por una distancia  $r$  se repelen, dos partículas con diferente carga se atraen, de acuerdo con la expresión de Coulomb:

$$F_{\text{electro}} = k \frac{q_1 q_2}{r^2}, \text{ en donde } k = 8,99 \times 10^9 \text{ Nm}^2 \text{ C}^{-2},$$

$q_1$  y  $q_2$  son las cargas que están interactuando. Las cargas tienen signo y eso redonda en el signo de la fuerza: si el signo es negativo, se atraen, si es positivo, se repelen. Como veremos más abajo, estas fuerzas son importantes aun lejos de una superficie y, a veces, se observa su acción a distancias mayores. Una prueba de las fuerzas eléctricas: cuando nos peinamos en un día seco, nuestro pelo y el peine se cargan y se pegotean, incluso pueden atraerse a varios milímetros de distancia. Pasa lo mismo si frotamos un objeto de plástico (una regla) y lo ponemos cerca de pedacitos de papel, vemos que los papelitos se pegan a la regla: esos ejemplos cotidianos de *electricidad estática* son una manifestación de la atracción entre cargas y nos dan una idea del alcance y de la importancia de las fuerzas eléctricas. Las fuerzas magnéticas también son intensas y de largo alcance y se manifiestan a estas distancias.



### Fuerzas de dispersión

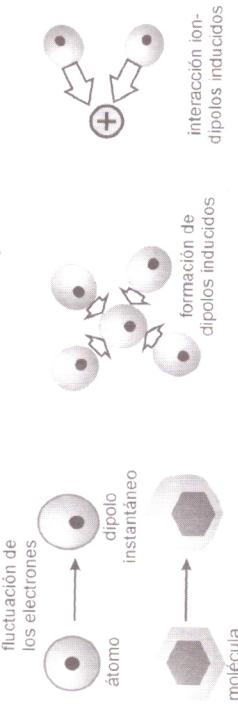


Figura 13.: Ejemplos de algunas fuerzas de la Naturaleza. Arriba: gravedad y fuerza electromagnética; en particular, la atracción entre un imán y partículas metálicas y las fuerzas electrostáticas entre cargas y dipolos. Abajo: esquema de las fluctuaciones electrónicas, que originan las fuerzas de London, que actúan a distancias más cortas.

Más cerca, en el orden del nanómetro, o de fracciones de nanómetro, comienzan a ser importantes las *fuerzas de van der Waals*, entre las que se incluyen interacciones entre dipolos, enlaces de puentes de hidrógeno, fuerzas debidas a la polarización, y las *fuerzas dispersivas de London*, de origen cuántico. Estas últimas se deben a fluctuaciones de la nube electrónica en un átomo o una molécula que cambian su distribución de carga. Esta fluctuación momentánea lleva a que por un instante la molécula se convierta en un dipolo e induzca a otras moléculas a su alrededor a cambiar su distribución y a acomodarse de la mejor manera posible alrededor de ella. Esto resulta en una especie de "pegoteo molecular", dado que la molécula inicial y sus vecinas se atraen. Esta situación cambia a cada instante, pero el resultado neto es una atracción. Estas fuerzas son de menor intensidad que las fuerzas puramente electrostáticas, de menor alcance, y tienen que ver con la estructura a nivel atómico-molecular. Son fuerzas de atracción y son las responsables de las uniones intermoleculares

que mantienen a las moléculas de líquidos volátiles (solventes, etc.) pegadas entre sí, por ejemplo, y las que hacen que las nanopartículas se atraigan, como veremos luego.<sup>19</sup>

A veces, las fuerzas intermoleculares pueden revelarse a escala macroscópica. Las propiedades de adhesión de las extremidades del *gecko*, un lagarto que usa nanotecnología para trepar por las paredes como veremos más adelante, tienen este origen. Cuando comenzamos a vislumbrar la textura atómica de un material, el mundo se vuelve "molecularmente pegajoso" y cuando estamos a estos rangos de distancia del orden de los diámetros atómico-moleculares, nos venimos atraídos a la superficie de una partícula. Si nos acercamos aún más a un objeto, a menos de 0,1 nm (o sea, a distancias menores que las de los átomos entre sí), ya no estamos viendo átomos o moléculas. Nos acercamos a las nubes electrónicas que son la cáscara de la materia. Como vimos arriba, esto hace que la materia sea impenetrable.

Veamos un ejemplo con números, que siempre ayuda: una fuerza muy importante en nuestro mundo macroscópico, es la fuerza peso, que nos mantiene atados a la Tierra, y hace que no podamos volar (fácilmente...), entre otras cosas. Hagamos una cuenta rápida, para evaluar la importancia relativa de la fuerza peso y otras fuerzas en un objeto nanométrico. Para eso, desoxidemos un poco esos conocimientos de matemática y física básicas que debemos tener arrumbados desde la secundaria en algún rincón de nuestra memoria (aunque hayamos cursado ayer...) Supongamos una nanopartícula que tenga unos 3000 átomos de oro. ¿Cuánto pesa?

Ante todo, necesitamos saber cómo definimos el peso de una sustancia... La fuerza peso (la fuerza que necesitamos para levantar una bolsa de compras, subirnos al colectivo, etc....) se calcula como

$$F_{\text{peso}} = m \times g, \text{ en donde } m \text{ es la masa de un cuerpo, y } g = 9,8 \text{ m/s}^2$$

es la aceleración de la gravedad, que nos mantiene pegados a la Tierra. Por ejemplo, la fuerza que debemos hacer para levantar una botella de 1 litro de agua es más o menos de  $F = 1 \text{ kg} \times 9,8 \text{ m/s}^2 = 9,8 \text{ N}$  (aparte del envase)... Las fuerzas que hacemos en nuestras vidas diarias (el peso, patear una pelota, empujar un coche de bebé, etc.), tienen ese orden de magnitud, decenas, cientos de N...

<sup>19</sup> Las fuerzas intermoleculares están también tratadas en el libro de Índigo, en esta misma colección, y más profundamente en *Materia y moléculas*, citado más arriba.

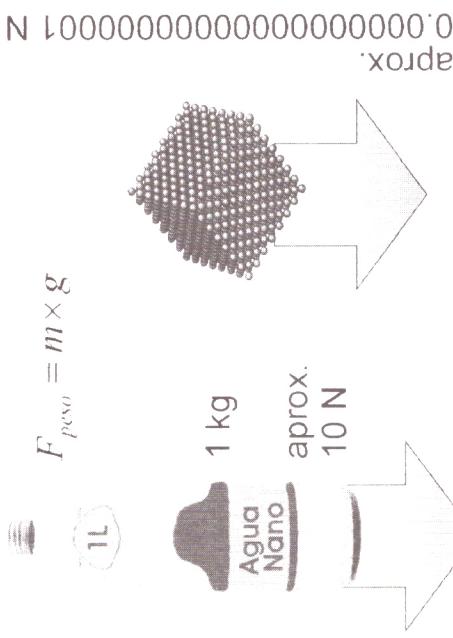


Figura 14. ¿Cuánto pesa una nanopartícula?

¿Cuánto pesa una nanopartícula? Sabemos (a partir de nuestros igualmente oxidados conocimientos de química) que en 200 gramos de oro, hay más o menos un  $\text{mol}^{20}$  de átomos de oro, es decir, más o menos  $60,000,000,000,000,000,000,000,000$  ( $6 \times 10^{23}$ ) átomos de Au (conociendo la densidad del oro, pueden sacar el volumen... lo dejó como ejercicio). Eso implica que la nanopartícula pesa  $200 \text{ g} \times 3,000/6 \times 10^{23} = 10^{-18} \text{ g} = 10^{-21} \text{ kg}$ . ¿Cuál es el efecto del peso sobre esta partícula? Calculemos:  $F = 10^{-21} \text{ kg} \times 10 \text{ m/s}^2 = 10^{-20} \text{ N}$ . Es una fuerza muy pequeña, la fuerza que hacemos para servirnos un vaso de agua... ¡es 21 órdenes de magnitud más grande! Para tener 10 N de nano-oro, tendríamos que juntar el peso de unas  $10^{21}$  nanopartículas, o sea 1,000,000,000,000,000,000!

<sup>20</sup> Un mol es simplemente un número que se utiliza para nombrar una gran cantidad de objetos, como "una docena". Solamente que un mol se refiere a  $6,022 \times 10^{23}$  ( $6(2,200,000,000,000,000,000)$ ). Viene muy bien para trabajar con átomos, que son tan chicos que siempre están en grandes cantidades en todos lados. Llamado también número de Avogadro, indica la cantidad de moléculas de gas presentes en 22,4 litros de aire a un poco menos que el espacio que ocupan dos *pucks* de gaseosas de dos litros), a 1 °C y presión atmosférica. Trate de pensar en la enorme cantidad de átomos que viven en el aire en tan poco espacio, y si puede, calcule la distancia media entre ellos, es un lindo ejercicio para ver la cantidad de espacio vacío..

*Tabla 1. Fuerzas, energías y distancias a las que esas fuerzas son significativas  
(adaptada de Fishbine)*

Tamaño		Fuerzas y energías dominantes
cm	0,01 m	Gravedad, fricción, combustión
nm	0,001 m	Gravedad, fricción, combustión, electrostática, magnética
μm	0,00001 m	Electrostática, dispersión (van der Waals), mov. Browniano, magnética
nm	0,000000001 m	Electrostática, dispersión (van der Waals), mov. Browniano, cuántica, magnética
λ	0,0000000001 m	Mecánica cuántica

## 2.5 La relación área-volumen es muy grande en nanopartículas

Comparemos el peso de una de estas nanopartículas con otra fuerza que es importante en el mundo microscópico: la fuerza electrostática entre dos partículas cargadas. Para eso, lo más simple es estimar la fuerza ejercida entre dos cargas opuestas (por ejemplo, dos iones), separadas por 100 nm, en el vacío. En este caso, calculamos la fuerza electrostática como:  $F = q_1 q_2 / r^2$ , donde  $q_1$  y  $q_2$  son las cargas (opuestas) que se atraen y  $r$  es la distancia entre dichas cargas. Resolviendo la cuenta (usando una carga de +1 y -1 para los iones) nos da que la fuerza entre estos dos iones es de alrededor de  $10^{-7}$  N. Si bien también se trata de una pequeña fuerza, es tres órdenes de magnitud más grande que el peso. Y eso que es la fuerza entre dos iones separados 100 nm, es decir, unas 1000 veces su diámetro! Si estas partículas estuvieran sumergidas en agua, la fuerza sería unas 100 veces menor (el agua forma una especie de "escudo" que tapa parcialmente la fuerza electrostática), pero aún más de 10 veces superior al peso. Algo similar ocurre si en lugar de dos iones tenemos dos nanopartículas cargadas, una positiva y otra negativamente (es un poco más complejo, pero a grandes distancias, es similar): la fuerza de atracción electrostática es más fuerte que la fuerza peso. Es como si dos personas, situadas a 100 metros de distancia, fueran atraídas por una fuerza cien o mil veces más fuerte de la que los atrae al piso; esto, que no se ve en el mundo macroscópico, se ve en el nanomundo.

De hecho, las nanopartículas y otros nano-objetos dispersos en un solvente no están sometidos a la fuerza peso y, de no medir otras fuerzas entre ellos, se mueven de aquí para allá de manera aleatoria, lo que se conoce como movimiento browniano. Esto se debe a los choques aleatorios con moléculas de solvente, que pueden fluctuar, y resultar en un movimiento instantáneo. Estas fluctuaciones, al ser aleatorias, tienden a hacer mover la partícula sin una trayectoria precisa.

La siguiente tabla muestra un vistazo sobre las fuerzas predominantes mientras descendemos hacia la escala nanométrica.

Una de las características más importantes de los nano-objetos es que la proporción de átomos en la superficie es extremadamente alta. Esto es muy importante en nanotecnología, dado que muchas de las propiedades interesantes y sorprendentes de los nanomateriales están ligadas a que las nanopartículas tienen una enorme superficie disponible, como veremos más adelante en detalle. Podemos ilustrar esto de la siguiente forma: supongamos que uno tiene una partícula en forma de cubo de 1 mm de lado (un grano de sal gruesa puede tener esta forma y dimensiones). ¿Cuánto vale el volumen de este cubo? Dado que  $V = l^3$  (l es el lado del cubo)  $V = 1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} = 1 \text{ mm}^3$ . ¿Cuál es su superficie? Sabemos que tenemos seis caras cuadradas, de lado 1 mm, entonces  $S/V = 6/(1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}) = 6 \text{ mm}^2$ . La relación superficie/volumen puede calcularse como  $S/V = 6/(1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}) = 6 \text{ mm}^2$ . Ahora bien, supongamos que rompo al cubo en cubitos más chicos, idénticos entre sí, pero con un lado de la mitad del anterior, 0,5 mm. ¿Qué sucede? El volumen total será la suma de todos los volúmenes de esos cubos:  $1 \text{ mm}^3$ . ¿Y la superficie? Bueno, voy a tener más cubos, en total de antes tenía un lado de 1 mm, ahora tengo dos cubos con lados de 0,5 mm, si se fijan bien, el cubo original lo partí en ocho cubos, cada uno de los cuales tiene una superficie de  $S_{\text{cubo}} = 6 \times (0,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}) = 1,5 \text{ mm}^2$ . La superficie total es de 8 veces este valor, es decir  $S = 12 \text{ mm}^2$ . Ahora,  $S/V = 12/\text{mm}^3$ . Hice más chicos los cubos y como resultado, para el mismo volumen, tengo el doble de área... ¿qué pasa si los hago más chicos aún: 0,1 mm, 1 micrón, 1 nm? Les dejó las cuentas detalladas, pero tengan en cuenta que si

mis cubitos tienen 1mm de lado (tengo 1000 por arista, o sea 1000 millones de cubitos, si  $10^9$ !!), el volumen total seguirá siendo de  $1\text{mm}^3$ , pero la superficie se me irá a  $S=10^9 \times 6 \times (10^{-3}\text{mm} \times 10^{-3}\text{mm})=60000\text{mm}^2$ . Y si tuvieran 10 nm (una medida razonable para una nanopartícula), con  $1\text{mm}^3$  de volumen final podría tener  $S=10^{15} \times 6 \times (10^{-5}\text{mm} \times 10^{-5}\text{mm})=600.000\text{ mm}^2$ ! En general podemos demostrar que existe una relación creciente entre la superficie de un gran número de partículas a medida que se hacen más pequeñas, no importa si son cubos, esferas u octaedros.

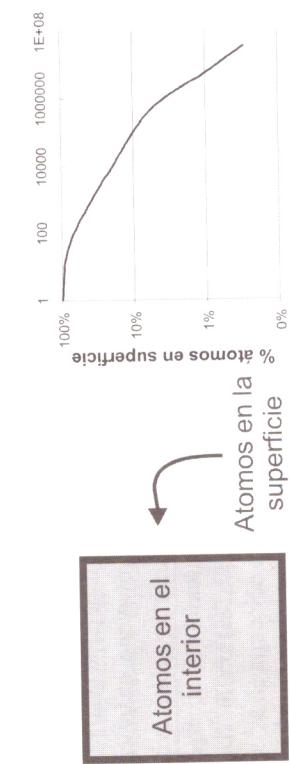


Figura 15. Esquema de la importancia relativa de los átomos en una superficie a medida que un objeto se hace más pequeño. Para ganar claridad, el diagrama está en dos dimensiones. El gráfico de la derecha muestra la dependencia de la fracción de átomos en la superficie con el número de átomos de una partícula en forma de cubo.

Lo interesante de esto es que para comprender las propiedades del objeto (partícula), necesitamos comenzar a tener en cuenta las propiedades de la superficie, porque ahora hay una gran cantidad de átomos que están en la superficie. Lo decimos por ahora, pero lo retomaremos más adelante: los átomos (o iones) que están en la superficie de un material son totalmente diferentes que los que están adentro de la materia. Ese es el origen de la *tensión superficial*, que veremos en detalle más tarde.

Sigamos con el ejemplo de la sal de mesa o cloruro de sodio. El NaCl (como dicen los químicos) está formado por iones cloruro, que son simplemente un átomo de cloro que ganó un electrón y tiene una carga negativa, y también está compuesto por iones sodio, que son un átomo de sodio que ha perdido un electrón y, por lo tanto, tiene una carga positiva. Las atracciones electrostáticas fuertes hacen que cada cloruro esté rodeado por seis sodios, y viceversa, formando un *cristal iónico*, como el que se ve en la figura. Esta estructura, altamente simétrica, se repite por millones y trillones de veces a lo largo de un cristal, de manera extremadamente regular. El ordenamiento de los iones es tan bueno que un cristal de NaCl puede describirse como si replicáramos un número infinito de iones ordenados, como el de la figura (a), copiado y pegado hasta el infinito en todas direcciones. Esta unidad mínima de orden es lo que se denomina *celda unitaria* y describe la anatomía básica de un cristal: dónde están los átomos. En el caso del cloruro de sodio, hay un ion cloruro en cada vértice de un cubo y también uno en cada cara. Los iones sodio están metidos en el medio de dos cloruros para maximizar las atracciones electrostáticas entre el  $\text{Na}^+$  y el  $\text{Cl}^-$ .

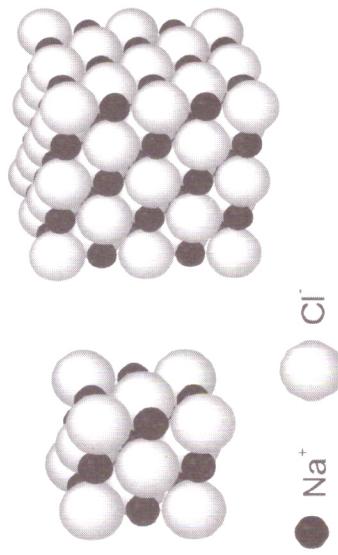


Figura 16. Celda unidad del cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ). Observar y contar la cantidad de iones cloruro sodio por celda unidad. Ocho celdas que forman un cristal cúbico: observar cuántos iones de cada tipo hay en la superficie y en el interior.

La celda unidad puede medirse con mucha precisión, ya sea por medidas de difracción de Rayos X, o incluso observándolas directamente al microscopio electrónico, como veremos en el capítulo 4. Por eso, podemos saber con precisión a qué distancia “viven” los átomos, o en este caso los iones, uno del otro, tanto en cristales simples como estos, como en estructuras tan complejas como una proteína. En el NaCl, por ejemplo, cada ion cloruro está a 0,55 nm de su vecino

cloruro más cercano y a 0.275 nm de los iones sodio que lo rodean. Si tenemos en cuenta las distancias entre átomos, veremos que en 1 mm<sup>3</sup> de volumen caben unas  $6 \times 10^{18}$  de estas celdas unidad. Cada una de estas celdas tiene adentro cuatro cloruros y cuatro sodios, los podemos contar teniendo en cuenta que por cada cara de la celda hay medio cloruro (se comparte con la celda vecina) y en cada vértice, un octavo (se comparte con siete vecinas). Entonces, en nuestro cubo de 1 mm<sup>3</sup> de sal tenemos la impresionante cantidad de  $2.4 \times 10^{19}$  iones cloruro. Contemos ahora átomos en superficie: en 1 mm<sup>2</sup> hay alrededor de 300.000.000.000 ( $3 \times 10^{14}$ ) de iones cloruro, si toda la superficie tuviera el aspecto de una de las caras del cubo (supongamos que es así). Esto es despreciable, la cantidad de iones en la superficie es del orden de una millonésima por ciento del total. Pero si imaginamos un nano-cubo de dos celdas unidad de lado (1.1 nm de lado, como vemos en la Figura 16) ¡podemos determinar que más del 80% de los iones que lo forman está en la superficie del cubo!

Los nanomateriales tienen, entonces, una altísima *superficie específica*; este término significa la cantidad de superficie (en metros cuadrados) que presenta una determinada cantidad de materia (en gramos). Observen que en un nanomaterial, en el que la proporción de átomos en superficie es enorme, las propiedades de los átomos de superficie van a notarse mucho más que en un material común (o *bulk*), y a veces incluso van a dominar el comportamiento del nanomaterial. Imaginen un metal, en cuyo interior, cada átomo está rodeado por doce vecinos iguales a él, está cómodo y casi diríamos “calentito”. ¿Qué pasa en la superficie? Los átomos de la superficie son claramente diferentes: de un lado tienen a sus compañeros de material, del otro, el “frío y desconocido” exterior. Ya no tienen doce vecinos, que le dan estabilidad y lo mantienen dentro de la red. En el ejemplo de la Figura 17, los átomos de una de las caras del metal tienen ocho vecinos iguales cuyas interacciones con nuestro átomo lo estabilizan dentro del metal. Pero también hay un lugar vacío en el que, en principio, debería haber otros cuatro vecinos y no los hay. Las fuerzas sobre nuestro átomo superficial son, por lo tanto, diferentes a las que “ve” un átomo en el interior. Es más, los enlaces de un átomo de superficie con el resto del sólido son más débiles y a veces hasta el orden espacial es distinto. Esto hace que introducir una superficie, un límite, introduzca una instabilidad. La energía de un sistema depende también de la energía de superficie.

$$E = E_{\text{bulk}} + E_{\text{sup}}$$

Esta energía de superficie va a depender de cuánta superficie hay. La energía que hay que gastar para crear una unidad de área se llama *tensión superficial* o

*tensión interfacial*, refleja la inestabilidad de los átomos situados en la superficie con respecto a los situados en el interior y se escribe con la letra griega  $\gamma$ .

$$E_{\text{sup}} = \gamma \cdot S$$

En donde  $S$  es la superficie de un sistema. En un sistema macroscópico de nuestra vida de todos los días, la energía de superficie no contribuye mucho a la energía total y, en general, no se tiene en cuenta, salvo excepciones (ver abajo). En el caso de un sistema nanoestructurado, ya vimos que  $S$  es enorme y, entonces,  $E_{\text{sup}}$  cobra una gran importancia.

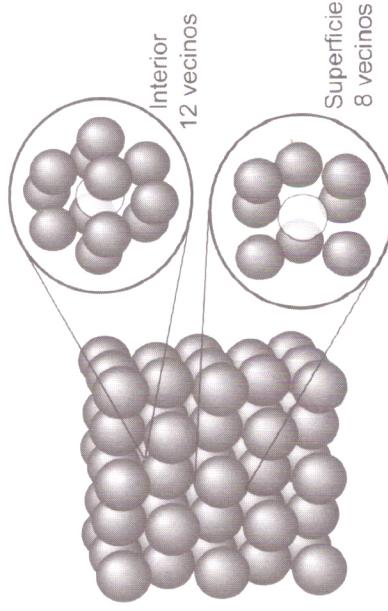


Figura 17. Esquema de un metal, comparar los átomos del interior con 12 vecinos con los de una cara exterior, con 8. La energía necesaria para crear una superficie hace que una nanopartícula sea más inestable que una partícula voluminosa.

La tensión superficial  $\gamma$  es una cantidad positiva, dado que representa cuánto se desestabiliza un sistema por haber creado una superficie. A la Naturaleza no le gustan las superficies... pero que las hay, las hay. Tener en cuenta la energía superficial de un sistema es importante para entenderlo por completo. Por ejemplo, ya sabemos que para que un sistema sea estable, tiene que “vivir” en un mínimo de energía. Si queremos saber qué forma va a tomar una gota de agua, que tiene una superficie de contacto con la atmósfera, nos fijamos de qué manera podemos minimizar ese término  $\gamma S$ . Se sabe que si quiero hacer un objeto con la menor superficie posible para un dado volumen, la menor relación superficie/volumen posible es la de la esfera. Un ejemplo claro es el de la formación de gotas, que

### 3. Cómo se fabrica en la nanoescala

son normalmente esféricas, ya sea una gota pequeña de agua o una gota de agua en aceite. Este es un ejemplo de cómo la energía se minimiza cuando el objeto toma una forma que crea la menor superficie posible.

No perdamos de vista la importancia de las energías de superficie, las veremos a lo largo de todo el libro en procesos tan diversos como el crecimiento de nanopartículas de todas las formas, en el cambio del punto de fusión, en el mojado de superficies, en la modificación de nano-objetos o en la resistencia mecánica de los caracoles.

Dijimos antes que la “nanoescala” era una escala situada entre dos mundos: el mundo tangible de todos los días, con sus objetos que se caen y rozan, y el mundo cuántico y pegajoso de los átomos y moléculas. Los objetos nanométricos están “a caballo” entre estos dos mundos y ya dijimos que la escala nanométrica está en el medio de las dos maneras en las que sabemos manejar la materia: el mundo de los objetos cotidianos, que comprende la ingeniería de precisión y la electrónica tal como la conocemos, y el mundo de la química, la física cuántica o la biología molecular, que se ocupa de domesticar átomos y moléculas. Ambos enfoques permiten crear una gran variedad de tecnologías: camiones, televisores, remedios, etc. Y ambas aproximaciones tienen una cantidad impresionante de herramientas de precisión, desarrolladas a través de los siglos, que permiten fabricar objetos prácticamente a voluntad. Una de las consecuencias más interesantes de esto es que la escala natural de la nanotecnología, el nanómetro, puede ser atacada por ambos lados. Es así que existen dos vías diferentes para llegar a manejar el “mundo nano”:

- Para los que trabajan en el “mundo macroscópico”, para llegar a la escala nanométrica, hay que ser capaces de fabricar objetos cada vez más pequeños con las herramientas de la que este tipo de tecnologías dispone: en suma, miniaturizar. Esta vía se conoce como “de arriba hacia abajo”, o *top-down*.
- Para los arquitectos moleculares, hay que ser capaces de combinar los átomos de manera de poder fabricar cualquier objeto “de abajo hacia arriba”; esta vía se conoce también como *bottom-up*.

Es muy interesante poder contar desde ya con dos rutas para llegar a la nanotecnología. Además, como puede verse, si bien los dos puntos de vista difieren en los medios, y en las herramientas, y controlan diferentes aspectos de la fabricación de nanomateriales, se trata de metodologías complementarias. Este capítulo mostrará cuáles son las características de los nanomateriales que se pueden controlar con cada uno de los enfoques, cuáles son las similitudes, las diferencias y los avances de ambas filosofías y cuáles son las posibilidades de aprovechar una sinergia entre ambas.