

Reseña: "La era de los prodigios" de Richard Holmes

Astron Rigel Martínez Rosas

Reseña: "Morir en el golfo" de Héctor Aguilar Camín

Argel Ibarra

Noticias: De ratones calvos, supermadera, transistores, producción de hidrógeno, CRISPR y otras cosas...

Fotografía científica

Aldo Eduardo González Ramírez

Biografía: Sir Humphry Davy

Laura Gasque Silva

Artículos de difusión científica:

Síntesis de nanocompuestos telequímicos a base de hule natural

José Manuel Burelo, Bañales Leal Yoliztli, Selena Gutiérrez y Mikhail A. Tlenkopatchev

Superconductores sin simetría de inversión: el caso del $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$

O. Olicón, A. Castro y F. Morales

Polibencimidazoles: Reyes en el mundo de los polímeros de alto rendimiento

Jessica Olvera Mancilla, Joaquín Palacios Alquisira y Larissa Alexandrova

Cuando se pierde la inocencia... Esclareciendo interacciones metal-ligante con acoplamientos antiferromagnéticos mediante un enfoque combinado de espectroscopia y modelado computacional
Hugo Vázquez Lima y Arturo Rojo Domínguez

Transformación espontánea de películas metálicas a nanopartículas soportadas en polímeros multifuncionales

Lizeth Avila Gutiérrez, Olivia Hernandez Cruz, Josué E. Romero Ibarra, Gonzalo González, C. Alejandro Ibañez Pinacho, Mikhail G. Zolotukhin

Síntesis de nanopartículas magnéticas recubiertas. Fácil preparación, mayor potencial de aplicación

Fernando Belmont Bernal, César Gabriel Vera De la Garza, Jonathan Cruz Vargas y Patricia Guadarrama

Análisis de las propiedades optoelectrónicas de nanoalambres de ZnO
Andrés Galdámez, Amauri Serrano, Alejandro Arana, Ateet Dutt y Guillermo Santana Rodríguez





Universidad Nacional Autónoma de México

Enrique Graue Wiechers

Rector

Leonardo Lomelí Vanegas

Secretario General

William Henry Lee Alardín

Coordinador de la Investigación Científica

Instituto de Investigaciones en Materiales

José Israel Betancourt Reyes

Director

Héctor Domínguez Castro

Secretario Académico

Estrella Ramos Peña

Editora responsable

Comité Editorial:

Patricia Guadarrama Acosta

Diego Solís Ibarra

Ilich Argel Ibarra Alvarado

Larissa Alexandrova

Guillermo Santana

Francisco Morales Leal

Producción:

Editorial IIM

Editor científico: Estrella Ramos Peña

Coordinador editorial y de divulgación: Astron Rigel Martínez Rosas

Editor digital: Alberto López Vivas

La reproducción del material aquí mostrado se permite siempre y cuando: se cite esta revista, se reconozca a los autores y no sea utilizado con fines comerciales.

Presentación

Ponemos a su disposición el número 28 de la revista *Materiales Avanzados*. Desgraciadamente este número sale un poco a destiempo, y nos disculpamos por ello, esperando que esto no impida su disfrute para este nuevo número que hemos preparado para ustedes. Iniciamos con dos reseñas, la primera es un texto del historiador y biógrafo Richard Holmes y se trata de un asombroso relato histórico sobre el quehacer científico de grandes personajes de la ciencia inglesa, el libro es ganador del National Books Critics Circle Award y del premio de la Royal Society al mejor libro de divulgación, a nosotros nos pareció interesantísimo. La segunda reseña es sobre una novela de Héctor Aguilar Camín, en ella da cuenta del ejercicio del poder en México; aunque es un texto de 1987, su vigencia es apabullante y, por supuesto, una invitación a la lectura y a la reflexión.

En la sección de noticias encontrarán diferentes notas relacionadas con el desarrollo de nuevos materiales, la hemos llamado: De ratones calvos, supermadera, transistores, producción de hidrógeno, CRISPR y otras cosas.... La biografía que ponemos a su disposición retrata a Humphry Davy, científico inglés poseedor de muchísimas cualidades. En portada podemos apreciar la fotografía ganadora del simposio de estudiantes 2017, en ella se ilustra la creación de una película delgada de silicio.

La sección de artículos científicos de difusión es extensa y muy diversa, encontrará un trabajo sobre síntesis de compuestos telequímicos a partir de la degradación de hule natural; también se presenta un nuevo material, y el efecto de intercambiar aluminio por paladio en las propiedades del superconductor $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$; se puede leer también un trabajo sobre polibencimidazoles, *los reyes en el mundo de los polímeros de alto rendimiento*; y la pérdida de la inocencia de algunos ligantes al complejarse. En otro trabajo se muestra la síntesis de nanopartículas magnéticas recubiertas con un surfactante orgánico; también hay un artículo sobre el fenómeno de la transformación de películas delgadas de oro en superficie a nanopartículas soportadas en polímeros multifuncionales y por último se presenta un trabajo sobre las propiedades optoelectrónicas de nanoalambres de óxido de zinc. La revista es un doble gozo, literario y visual, gracias a las fotografías que amablemente el Dr. Mikhail Zolotukhin, miembro de la comunidad académica del IIM, nos proporcionó, y a las ilustraciones de la artista Laura Victoria.

Editorial

La revista *Materiales Avanzados* es una publicación semestral con sede en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad 3000, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, Circuito exterior s/n, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, México, Tel. 5622 4500. CDMX www.iim.unam.mx/revista, editora responsable: Estrella Ramos Peña, eramos@iim.unam.mx, reserva de derechos al uso exclusivo del título ante el Instituto Nacional del Derecho de Autor de la Secretaría de Educación Pública 04-2003-041612533600-102. Certificado de licitud de título 12619, Certificado de licitud de contenido 10191, expedidos por la Comisión Calificadora de Publicaciones y Revistas Ilustradas de la Secretaría de Gobernación. ISSN 1665-7071.

Fotografías e ilustraciones



Mikhail Zolotukhin

Realizó los estudios de licenciatura en la Universidad Estatal Tecnológica de Ufa. Tras graduarse inició su trayectoria académica en el Instituto de Química Orgánica de la Academia de Ciencias de Rusia. En este instituto, Mikhail recibió los grados de PhD y Doctor en Ciencias trabajando en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis de polímeros, y más tarde fungió como jefe de laboratorio. También realizó estancias de investigación como profesor invitado en las Universidades de Manchester y Reading en el Reino Unido, en la Universidad de Mons en Bélgica y en el Instituto de la Estructura de la Materia, CSIC, en España.

Desde 2003 Mikhail ha sido investigador en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Además de su destacada labor científica, Mikhail es fotógrafo aficionado, y este número se engalana mostrando algunas de sus piezas.



Laura Victoria Martes

Pintora, ilustradora, diseñadora gráfica y escenógrafa. Estudió en la Escuela Nacional de Artes Gráficas, Dibujo y Grabado, generación 74 - 78. Ha participado en exposiciones colectivas e individuales en México y en Estados Unidos. De manera individual ha presentado exposiciones como "Drawings" (Apollo D' Oro Gallery, Oregon House, CA, Estados Unidos, 2006) y "Dibujos" en la Librería Voces en Tinta (CDMX, 2017). Activista por los derechos humanos, ha dado conferencias en la ENAH, la UNAM, la UAM, la CDHDF, el INJUVE y otros.

Es la conductora del programa Transfuga Radio desde agosto de 2015, con temas de desarrollo humano, conocimiento interno, sexualidad y derechos humanos. Ha realizado campañas en contra de la discriminación con comics y pláticas en escuelas Secundarias de la SEP.



Índice

3 Presentación

4 Fotografías e ilustraciones

10 Reseña: “La era de los prodigios” de Richard Holmes

Astron Rigel Martínez Rosas

14 Reseña: “Morir en el golfo” de Héctor Aguilar Camín

Argel Ibarra

16 Noticias: De ratones calvos, supermadera, transistores, producción de hidrógeno, CRISPR y otras cosas...

22 Fotografía científica

Aldo Eduardo González Ramírez

24 Biografía: Sir Humphry Davy

Laura Gasque Silva

Artículos de difusión científica:

30 Síntesis de nanocompuestos telequímicos a base de hule natural

José Manuel Burelo, Yoliztli Bañales Leal, Selena Gutiérrez y Mikhail A. Tlenkopatchev

35 Superconductores sin simetría de inversión: el caso del $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$

O. Olicón, A. Castro y F. Morales

40 Polibencimidazoles: reyes en el mundo de los polímeros de alto rendimiento

Jessica Olvera Mancilla, Joaquín Palacios Alquisira y Larissa Alexandrova

46 Cuando se pierde la inocencia... Esclareciendo interacciones metal-ligante con acoplamientos antiferromagnéticos mediante un enfoque combinado de espectroscopia y modelado computacional

Hugo Vázquez Lima y Arturo Rojo Domínguez

49 Transformación espontánea de películas metálicas a nanopartículas soportadas en polímeros multifuncionales

Lizeth Avila Gutiérrez, Olivia Hernandez Cruz, Josué E. Romero Ibarra, Gonzalo González, C. Alejandro Ibañez Pinacho, Mikhail G. Zolotukhin

54 Síntesis de nanopartículas magnéticas recubiertas. Fácil preparación, mayor potencial de aplicación

Fernando Belmont Bernal, César Gabriel Vera De la Garza, Jonathan Cruz Vargas y Patricia Guadarrama

59 Análisis de las propiedades optoelectrónicas de nanoalambres de ZnO

Andrés Galdámez, Amauri Serrano, Alejandro Arana, Ateet Dutt y Guillermo Santana Rodríguez



Reseña

Sobre los hombros de gigantes o Tiempo de prodigios

Astron Rigel Martínez Rosas (astronr@hotmail.com)

A los 61 años de edad William Herschel publicó sus descubrimientos sobre: *Rayos invisibles provenientes del sol*, en una revista de la Royal Society de Londres. Inicialmente pretendía conocer los “niveles de calor” (medidos con un termómetro) de los diferentes colores que componen la luz blanca, tras ser dispersada por un prisma. Del azul al rojo tomó mediciones precisas, pero observó que más allá del rojo había rayos invisibles portadores de una gran cantidad de calor. Herschel había descubierto la radiación infrarroja. El descubrimiento de este inmigrante alemán

cuestiona algunos estereotipos del periodo histórico mundialmente conocido como “Romanticismo inglés”, algo que muestra con maestría el biógrafo Richard Holmes en su libro: *La era de los prodigios*. No todos aquellos primeros científicos ingleses que precedieron la época victoriana eran jóvenes aristócratas, conservadores, de cabello despeinado, que emprendían largos viajes en barco en busca de formas de vida exóticas; aunque esta descripción bien podría encajar para los naturalistas Joseph Banks y Mungo Park.

Los románticos

El romanticismo inglés fue todo menos idílico, la hábil pluma del autor nos lleva en un viaje histórico en el que conocemos la insidiosa naturaleza humana de científicos y naturalistas ingleses de finales de siglo XVIII y principios del XIX. Nos comparte que el químico Humphry Davy fue también un prolífico y sensible poeta, el astrónomo William Herschel vivió por muchos años de la música, a la que se dedicó profesionalmente, y los naturalistas Banks y Park fueron temerarios exploradores de nuevos mundos.

Dedicarse a la filosofía natural durante el romanticismo era una práctica de riesgo, pensándolo bien, quizá, siempre ha habido un riesgo intrínseco en la labor científica. Aquellos que perduren serán laureados y disfrutarán de gran fama en vida, y aquellos que perezcan serán recordados como mártires del conocimiento, pioneros y héroes.

Daños colaterales

Joseph Banks se embarcó a Tahití en el navío del legendario capitán Cook, y de regreso a Inglaterra, se convirtió en uno de los más longevos presidentes de la Royal Society desde donde impulsó la carrera científica de una gran cantidad de personajes, cuyos nombres nos resultarán más familiares. No todos los valientes aventureros correrían con la misma suerte, años después Mungo Park dejaría una viuda y cuatro huérfanos al embarcarse en la segunda expedición que realizó a África Occidental y nunca volvió. Quizá Joseph Banks hubiera corrido con la misma suerte de haber aceptado embarcarse en una segunda expedición (en la que planeaba llevar consigo al químico Joseph Priestley). Añoró la práctica en campo hasta su muerte: el nuevo deporte del surf que descubrió en las islas del pacífico, el intercambio de baratijas metálicas a cambio de favores sexuales y la visita de un tahitiano al que hizo inocular con viruela por el mismo inventor de las vacunas, Edward Jenner. Siempre se recriminaría a sí mismo por no embarcarse de nuevo, y también, por haber sido él quien condujo al joven Mungo Park a la profesión que lo llevaría a su muerte.

Pioneros fueron también quienes incursionaron en la aeronáutica. Los primeros globos aerostáticos hacían uso de hidrógeno o de aire caliente, en algunos fatídicos experimentos se intentó combinar ambos métodos con consecuencias, que un lector versado en las propiedades explosivas del hidrógeno puede anticipar. En 1804 el químico Joseph Gay-Lussac ascendió verticalmente 7 kilómetros, a esa altura tomó muestras del aire y realizó mediciones barométricas; y vivió en carne



propia el límite de altura hasta el que es posible respirar, afortunadamente regresó a tierra ileso, porque, aunque ya había publicado su trabajo de *Leyes de los gases* dos años antes, le faltarían algunos años para inventar el alcoholímetro y las unidades respectivas que llevan ahora su nombre. Henry Cavendish, quien años atrás descubrió el elemento químico que revolucionó la aeronáutica: el hidrógeno, fue el encargado de estudiar en

Inglaterra algunas de las primeras muestras de aire tomadas en las alturas. Humphry Davy pudo haberse incapacitado permanentemente, o morir, a causa de sus experimentos en numerosas ocasiones. En su juventud probó los efectos de inhalar óxido nítrico y monóxido de carbono; más adelante, cuando ya era un célebre presentador de demostraciones públicas de la ciencia, realizó una serie de explosiones, más o menos controladas,

antes de llegar al diseño de una lámpara segura, que pudiera utilizarse en las minas de carbón llenas del temido gas *grisú* (mismo que analizó y concluyó que se trataba de metano). Después de que un tubo caliente con nitrato de amonio y cloro le estallara, por lo que tuvieron que removerle trozos de vidrio de su córnea y mejillas, contrató al joven Michael Faraday como su asistente de laboratorio. Faraday aprendió mucho de Davy, tanto que quedó intrigado por el naciente estudio de la electricidad y sus aplicaciones en la química; como la electrólisis que dio origen a los elementos que Davy bautizó: sodio y potasio. Davy por el contrario le guardó rencor al cada vez más célebre joven Faraday, incluso llegó a sabotear algunos de sus experimentos. El libro habla extensamente de la vida de Humphry Davy, numerosos fragmentos de su poesía ilustran varios de los capítulos que en retrospectiva bien podrían nombrarse: “Nacimiento, esplendor y decadencia de un químico durante el romanticismo”; pero el objetivo del libro es bastante más ambicioso que éste.

En el romanticismo no solo hubo hombres destacados, aunque siempre han existido mujeres científicas, fue el periodo en el que por primera vez ellas empezaron a recibir un sueldo. Caroline Herschel fue la primera, aprendió el arte de la observación astronómica asistiendo a su hermano William, famoso por haber descubierto el planeta Urano. En una carta dirigida a Joseph Banks, presidente de la Royal Society, se le pedía un sueldo para ella, aunque fue la mitad de lo que él cobraba; representó el primer sueldo que una mujer recibía por una actividad científica en la historia del Reino Unido. Igual suerte correrían la matemática Mary Somerville y, a su modo, Mary Shelley, la autora de *Frankenstein o el moderno Prometeo*, quien jamás

recibió regalías por la adaptación teatral de su novela. El *vitalismo*, los estudios en anguilas eléctricas, celdas galvánicas y la idea de utilizar la electricidad para revivir a los muertos se encontraban en el imaginario colectivo inglés de principios del siglo XIX. Richard Holmes hace uso de este recurso narrativo (además del hecho de que, aparentemente, todos los intelectuales de aquél entonces se conocían entre ellos), para entrelazar la vida y obra de estos *románticos*.

Luces opacadas

Isaac Newton popularizó la expresión metafórica: *Si he visto más lejos es porque estoy sentado sobre los hombros de gigantes*. La grandeza de una era puede entenderse con la grandeza de épocas pasadas. De esta forma el esplendor de la época victoriana, la segunda revolución industrial y la ciencia moderna tal y como la conocemos llega a nuestra mente gracias a *los románticos*: prodigiosos pensadores que vivieron la belleza y el terror de una época, opacada por aquellas de los dos científicos ingleses más importantes de todos los tiempos: Newton y Darwin. El romanticismo inglés, un periodo de transiciones violentas, de cambios y *la era de los prodigios*.

Holmes, Richard. (2008). *The Age of Wonder: The Romantic Generation and the Discovery of the Beauty and Terror of Science*. EUA. HarperCollins.



Reseña

Morir en el golfo

Argel Ibarra

En estos tiempos de inestabilidad política (lo cual es constante en nuestro país), disfrutar de una novela política no es algo sencillo. Sin embargo, Héctor Aguilar Camín (Chetumal, 1946) nos presenta una historia de hechos tan familiares a nuestro linaje político (por nuestro me refiero a lo que padecemos) que hasta parece realidad. Con personajes inquisitivos, cultos, inteligentes, astutos y terrenales, Aguilar Camín nos envuelve en una vibrante historia desarrollada principalmente en el estado de Veracruz y el Distrito Federal (actualmente CDMX).

La excentricidad de “Rojano”, la astucia del “Negro”, la inteligencia de Anabela y el absolutismo de “Lacho” (personajes principales), son los elementos necesarios para construir esta aventura de poder, amor, traición y manipulación. La complejidad de las relaciones de poder de nuestra cultura mexicana, se desmenuza capítulo a capítulo hasta la reconstrucción total de los hechos que, Aguilar Camín, presenta de manera magistral. El complejo juego de una política mexicana chapada a la antigua, de esa política absolutista de los años setenta, lo comienza Rojano con la complicidad de Anabela.

La interesante y sumamente inteligente manera de integrar al Negro en este triángulo de complicidad (sin perder el elemento del romance frustrado y consumado al mismo tiempo), arranca una maquinaria política y social con la presión de un mecanismo de reloj suizo. Cada acción, cada movimiento, cada interpretación de los personajes en esta novela, nos trasporta a un nuevo escenario de hechos, los cuales son estrictamente resultado de las acciones previas; todo se encuentra perfectamente calculado con precisión milimétrica.

La omnipresencia de Lacho, un semidiós en la tierra en donde la abundancia es, además de constante, absurda y humillante. Lacho es la personificación perfecta, dolorosamente, de un líder sindical mexicano.

La descripción de Lacho y del mundo de Lacho es narrada por Aguilar Camín sin precaución ni mesura. Dicha presentación es tan dura, tan abierta y tan detallada que hiere, indigna y al mismo tiempo invita a la incredulidad. Es momento de confesar que Lacho, y su omnipresencia, es mi favorita, y lo es por lo absurdo que en realidad es nuestro sistema político y social.

Los elementos policiacos que Aguilar Camín incluye oportunamente le proporciona un ritmo de intensidad y suspenso. El lenguaje entablado por el periodista estrella de la política mexicana (el Negro) con “el contacto” en gobernación, agrega el ingrediente de suspenso que redondea en su totalidad esta novela. Por si todo lo anterior no fuera suficiente, el desenlace de *Morir en el Golfo* no tiene desperdicio, particularmente por su inesperada y elegante revelación.

No conforme con
ello, nos referimos
al sindicato más
poderoso del país,
el sindicato de
petróleos
mexicanos.

Héctor Aguilar Camín. (1985). *Morir en el golfo*. Nueva edición revisada en Cal y arena (2014).



Noticias

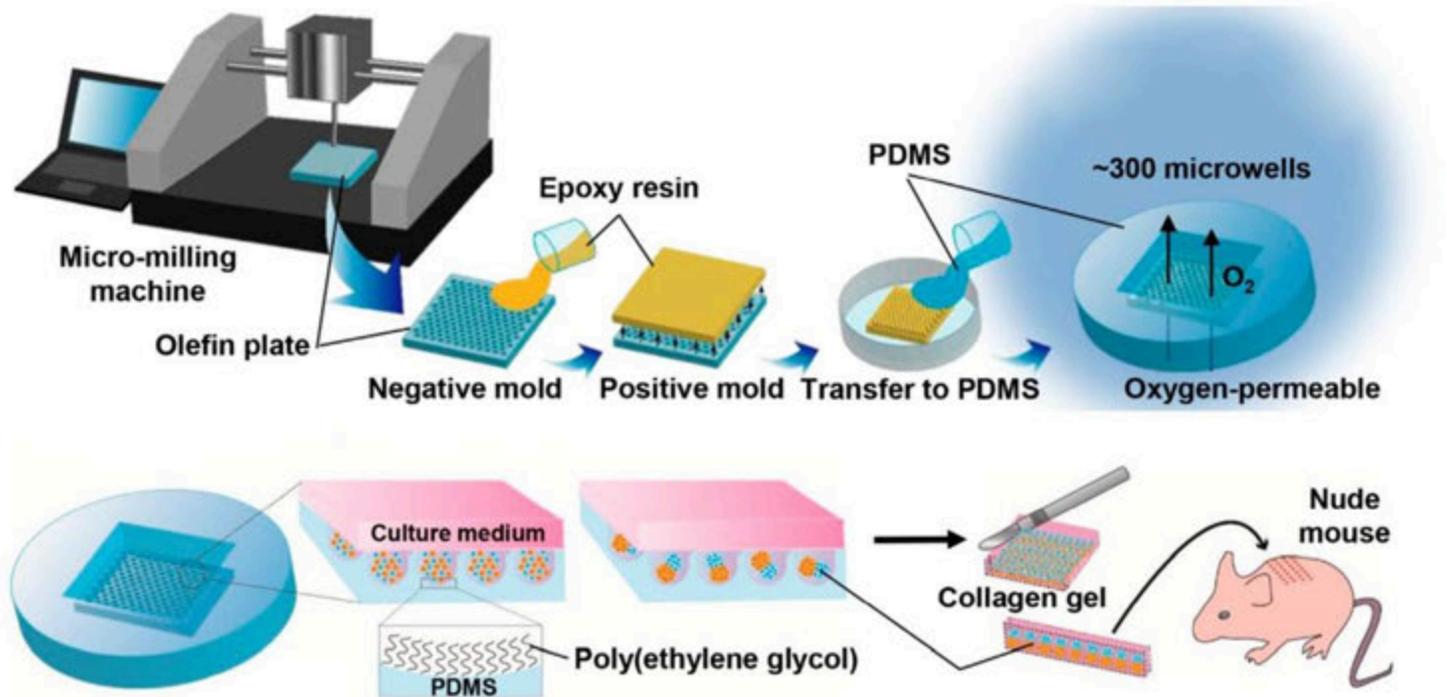
De ratones calvos, supermadera, transistores, producción de hidrógeno, CRISPR y otras cosas...

Surcos de silicio

Es ahora posible cultivar folículos pilosos in vitro. El paso clave fue la creación de microporos de polidimetilsiloxano, permeable al oxígeno, para su cultivo. La impronta en negativo (el molde de los poros) es de poliepóxido, mismo que se obtuvo de un positivo de cicloolefina. En estos surcos de silicio pueden prepararse hasta 5000 folículos de forma simultánea.

El éxito del polidimetilsiloxano como plantilla (marco) para el crecimiento de los folículos radica en la facilidad de adhesión que tienen las células al mismo, y la ya mencionada permeabilidad al oxígeno.

Lejos aún de la cura para la calvicie, esta nueva metodología nos acerca un poco al presentar casos exitosos de producción e injertos realizados en ratones.



Tatsuto Kageyama, et al. (2018) "Spontaneous hair follicle germ (HFG) formation in vitro, enabling the large-scale production of HFGs for regenerative medicine". *Biomaterials* 154, 291-300.

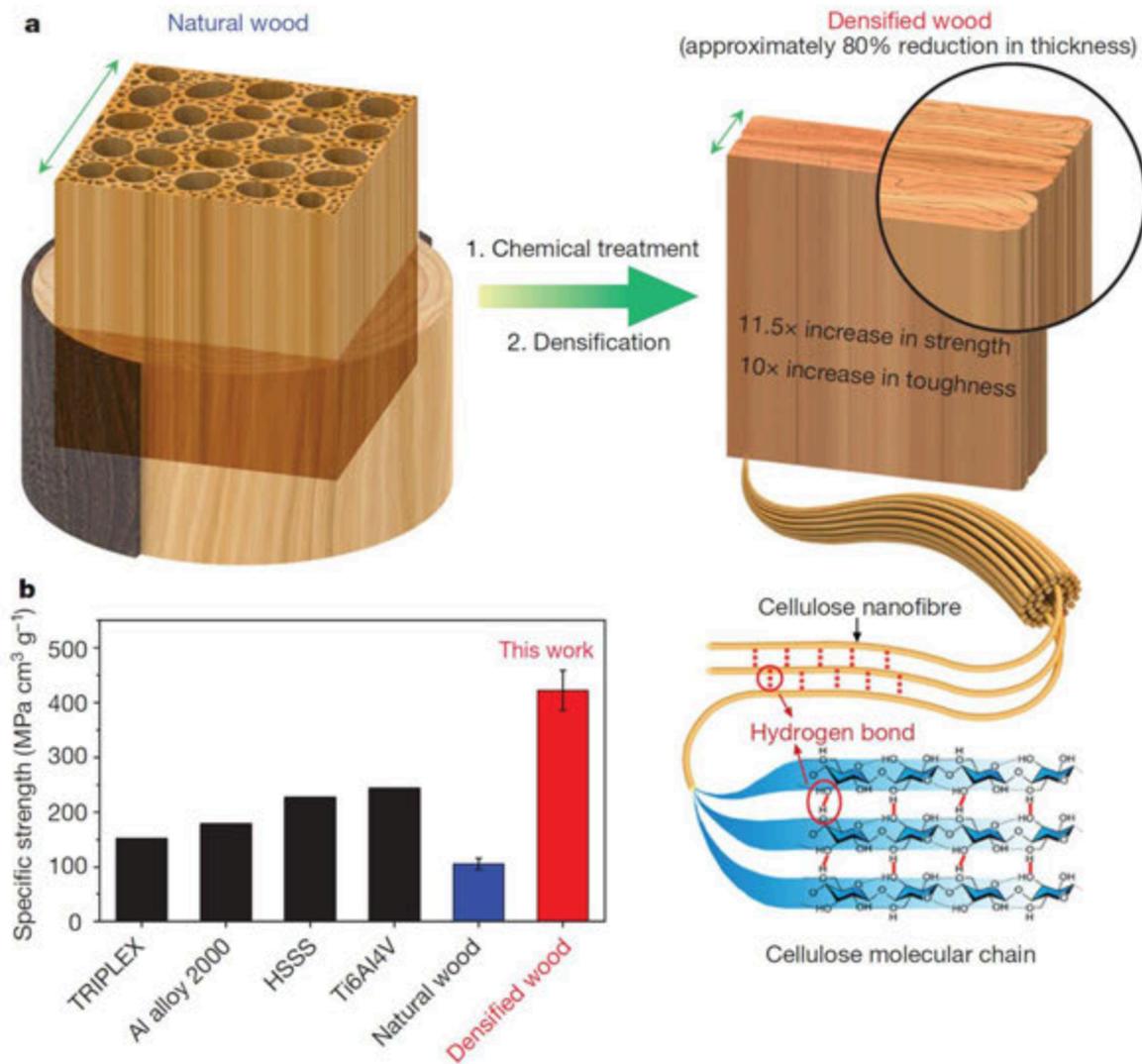
¡Más puentes de hidrógeno!

Aumentar la resistencia de materiales porosos, como la madera, generalmente implica aumentar la densidad de los mismos. El proceso publicado en febrero de este año, en la universidad de Maryland, implica el tratamiento químico con una solución básica de sulfito de sodio (que hincha la madera) seguido de una compresión mecánica a temperaturas tan elevadas como 100 °C. De esta forma se obtiene madera de alta densidad.

El tratamiento químico reduce la concentración de lignina a la mitad, y la de hemicelulosa en tres

cuartos respecto a la matriz de origen natural inicial. La cantidad de celulosa en el material permanece constante, y la resistencia mejorada del mismo se explica por los puentes de hidrógeno presentes en las microfibras de celulosa. Aunque este nuevo material pierde resistencia en ambientes húmedos, esto puede prevenirse con un recubrimiento oleoso.

Jianwei Song et al. (2018). "Processing bulk natural wood into a high-performance structural material". *Nature*, 554.



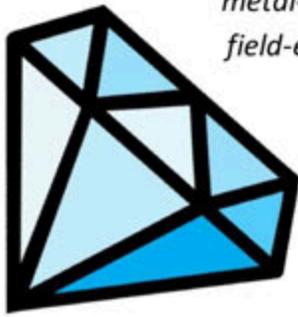
La próxima generación de transistores podría ser de diamante

Cada día somos más dependientes de los equipos electrónicos. En estos dispositivos los transistores (que son materiales semiconductores) son esenciales. El desarrollo tecnológico ha logrado reducir su tamaño, con costos cada vez más accesibles. La mayoría de transistores están hechos

de silicio, pero estos tienen limitaciones, particularmente al utilizarse en aparatos electrónicos de alto poder o en condiciones extremas. Las ventajas de trabajar con el material diamante, además de su dureza, es que permite aplicaciones que requieran altos niveles de poder en temperaturas elevadas, ambos son aspectos que los semiconductores actuales no son capaces de soportar. El grupo de trabajo del profesor Yasuko

Koide, del Instituto Nacional de Ciencia de Materiales de Japón, enfoca su trabajo en mejorar los MOSEFTs, que son un tipo de transistor usado comúnmente en dispositivos electrónicos. El objetivo final es construir circuitos integrados con diamantes.

"Enhancement-mode hydrogenated diamond metal-oxide-semiconductor field-effect transistors with Y2O3 oxide insulator grown by electron beam



evaporator," Applied

Physics Letters (2017). DOI: [10.1063/1.4983091](https://doi.org/10.1063/1.4983091)

Read more at: <https://phys.org/news/2017-05-engaging-diamond-next-era-transistors.html#jCp>

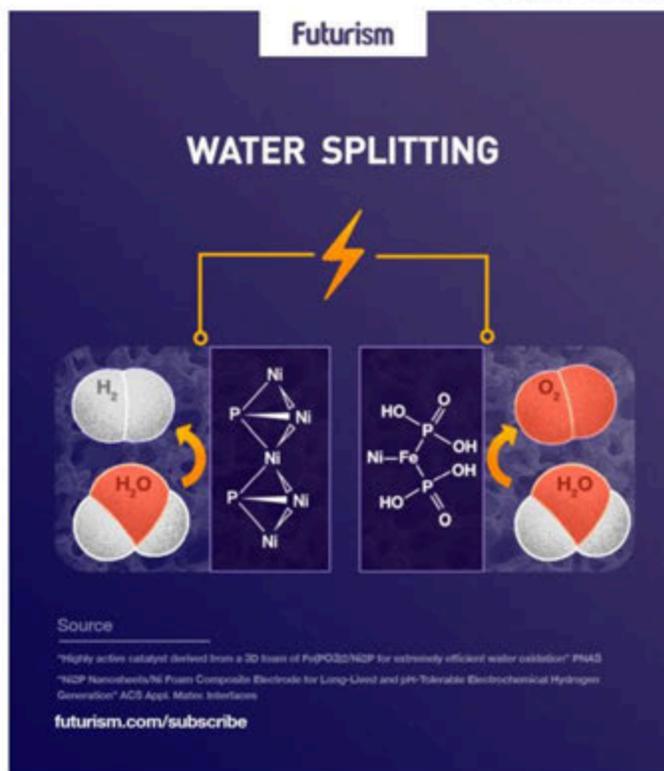
Investigadores reportan nuevo y eficiente catalizador para la descomposición del agua

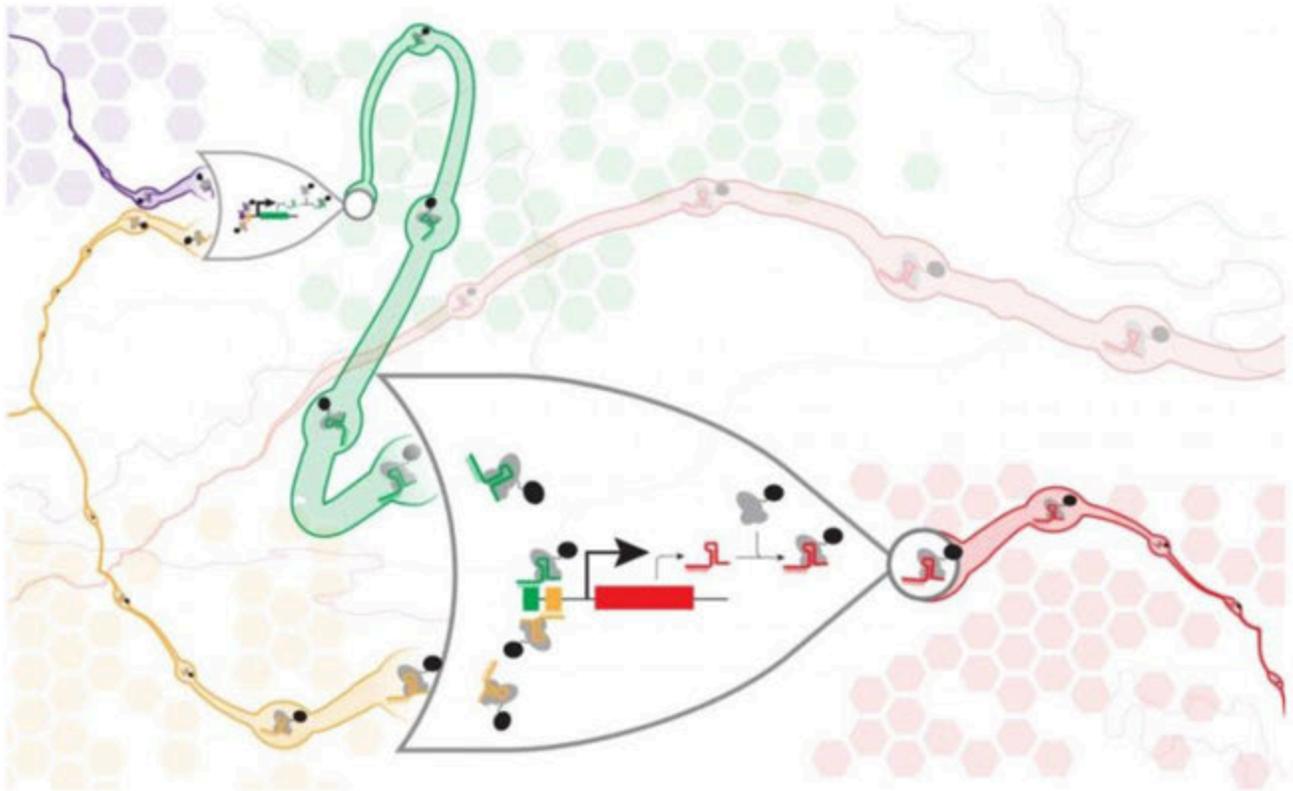
Físicos de la Universidad de Houston, en colaboración con el Centro para la Superconductividad de Texas, descubrieron un catalizador que puede descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno. El catalizador está compuesto de metafosfato ferroso y es capaz de operar por más de 20 horas dentro de 10,000 ciclos.

Se analiza la posibilidad de utilizar fotocatalizadores para hacer el método aún más eficiente.

Haiqing Zhou et al., "Highly active catalyst derived from a 3D foam of Fe(PO3)2/Ni2P for extremely efficient water oxidation," PNAS (2017). www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1701562114

Read more at: <https://phys.org/news/2017-05-efficient-catalyst.html#jCp>





Programación celular

Todo organismo vivo, del más grande al más pequeño, responde a una serie de estímulos provenientes del medio que lo rodea. A largo plazo esto produce cambios que se heredan de generación en generación. Este proceso resulta en generaciones “mejoradas” capaces de sobrevivir y responder a su entorno en lo que conocemos como *evolución*; la cual no es ni sencilla ni rápida, por lo que puede que pasen miles de años para observar los resultados.

Algo semejante a lo mencionado anteriormente, pero de forma argumentablemente más rápida, ocurre en las computadoras, cuyos microchips responden a la presencia o ausencia de estímulos

externos, mediante ceros y unos. De la unión de estas respuestas se obtienen diferentes resultados, triviales como abrir una página web, o elaborados como lanzar cálculos de gran complejidad.

¿Imagina usted que en lugar de tener microchips tuviéramos células capaces de producir eficientemente, por ejemplo, biocombustibles, sin tener que esperar a que ocurra el largo proceso de la evolución? Pues bien, recientemente el grupo de Miles W. Gander, de la Universidad de Washington, reportó el diseño de circuitos complejos en donde, en lugar de ocupar chips de silicio, ocuparon células de levaduras.

De acuerdo a Eric Klavins, colaborador del proyecto, este tipo de circuitos jamás competirá con la

velocidad de las computadoras actuales (dada la complejidad de los procesos que llevan las células), sin embargo, al ser programas genéticos, estos pueden interactuar de forma directa con el medio ambiente de la célula para obtener una respuesta deseada.

La base teórica de este proyecto consistió en la generación de circuitos llamados “puertas NOR” que hacen uso de la tecnología CRISPR-dCas9, la cual consiste en aprovechar el factor de transcripción *dCas9* para evitar el proceso de transcripción en el cual está involucrado el ADN y, por lo tanto, evitar la producción de diferentes productos funcionales, tales como proteínas o diferentes tipos de ARN. Para esto, utilizaron la ARN Polimerasa II, la cual es capaz de producir ARNs guías (gRNAs, por sus siglas en inglés). Entonces, ¿cómo funcionan estos circuitos? Si el factor *dCas9* se une a los gRNAs, la formación de estos complejos evitará la estimulación de la polimerasa, evitando la producción de más gRNAs, provocando que el circuito se encuentre en modo apagado. En cambio, si los gRNAs no se unen al factor de transcripción, se permitirá la estimulación de la polimerasa y, por lo tanto, la producción de más moléculas de este tipo, permitiendo la estimulación de otras puertas NOR, por lo que se tendrá al circuito encendido.

A simple vista parece una tarea fácil pero no lo es. De acuerdo al grupo de trabajo, ésta es la primera vez que se reporta el diseño de un circuito de tal tamaño y complejidad. ¿Para qué nos sirve este tipo de “programación”? De acuerdo a los autores, este

tipo de circuitos nos permitirá obtener biosensores celulares capaces de diagnosticar de forma temprana y eficiente diferentes tipos de enfermedades. También podrían ser utilizados en terapia genética y en la ingeniería de tejidos. Por ahora se ha logrado lo que antes parecía ciencia ficción: “programar” células con base en respuestas lógicas, las cuales se obtienen del medio que las rodea.

Fuente: Scientists borrow from electronics to build circuits in living cells, ScienceDaily [https://www.sciencedaily.com].



Fotografía científica

Aldo Eduardo González Ramírez

En la fotografía se puede apreciar el crecimiento de una película delgada de silicio polimórfico (Si – pm) mediante la técnica de depósito químico de vapores asistido por plasma (PECVD).

El plasma se genera debido a la ionización de los gases presentes en el reactor utilizando una señal de radiofrecuencia. La fotografía fue tomada usando una técnica de exposición prolongada.





Biografía

Sir Humphry Davy

Laura Gasque Silva (gasquel@servidor.unam.mx)

En el siglo XVIII la mayor parte de científicos poseían fortunas personales que les permitían dedicarse a realizar experimentos (muchas veces muy costosos) en lugar de desempeñar algún trabajo. Humphry Davy fue una de las excepciones, nació en una familia de clase media y recibió muy poca educación formal. Durante su infancia el pequeño Humphry se divertía realizando experimentos que despertaron

en él su vocación de químico; esto, en parte, gracias a la amistad de su familia con el cirujano boticario de nombre John Tonkin, quien le facilitaba algunas sustancias y lo animaba a experimentar.

Cuando murió su padre, Tonkin le ayudó a conseguir un empleo como ayudante y aprendiz de otro boticario. Bajo su tutela el joven Humphry empezó

"Esos ojos están hechos para algo más que para escudriñar crisoles".

(Una dama aristócrata hablando del atractivo de Davy).

su camino autodidacta, leyendo entre otras cosas los trabajos del químico francés Antoine Lavoisier. Davy tenía apenas 16 años. En estos tiempos, y a través de Tonkin, Davy conoció a varios académicos de Oxford quienes quedaron tan impresionados con su inteligencia que pusieron a su disposición sus bibliotecas y poco después lo invitaron a trabajar como investigador en Bristol (a los 18 años de edad) en el recientemente inaugurado Instituto Neumático. Aquí se estudiaba el comportamiento y los posibles efectos terapéuticos de distintos "aires", como el óxido nitroso al que Davy dio el nombre de gas hilarante, o gas de la risa, con el que se le conoce hasta la fecha.

Ya en el Instituto Neumático, Davy comenzó a dar fascinantes charlas sobre las propiedades de los gases que él mismo aislaba y a destacarse por sus habilidades como comunicador de la ciencia, ganando así fama en la sociedad de Bristol. En 1799, a los 21 años, Davy publicó una colección de artículos donde describía una serie de experimentos inteligentemente diseñados, aunque no muy bien ejecutados. En ellos Davy pretendía explicar, con su teoría del *Fosoxígeno*: el color azul del cielo, la naturaleza de la electricidad, las auroras boreales, *la percepción, la felicidad* y hasta por qué las mujeres tienen la piel más clara que los hombres. En esta teoría, Davy proponía que el oxígeno gaseoso estaba compuesto parcialmente por luz, y que ésta estaba compuesta por pequeñísimas partículas.

Sus teorías fueron ridiculizadas sin piedad por los científicos de la época, pero esto, fuera de descorazonarlo, logró motivar al joven Davy a refinar meticulosamente su trabajo experimental. En el año siguiente publicó un libro sobre la composición de los gases y empezó a trabajar en el área que le daría más triunfos, la electroquímica. Davy leyó con entusiasmo los trabajos del conde Alessandro Volta, quien en 1800 describió los orígenes de lo que hasta la fecha se conoce como la pila voltaica. Esta celda consistía en un disco de cartón entre dos discos metálicos que generaban una corriente eléctrica que, aunque débil, era continua. Inmediatamente Davy comenzó a construir sus propias pilas, y para 1801 ya había escrito seis artículos sobre el tema. Su reputación mejoró y ese año fue invitado a ocupar el puesto de profesor asociado en Londres. Hubo distintos tipos de recepción para Davy por parte de la sociedad londinense de principios del siglo XIX: aquellos que lo consideraban repulsivamente provinciano, y aquellos que aplaudían con entusiasmo sus demostraciones sobre galvanismo (electricidad producida por medios químicos).



A pesar de su humilde origen y su rústico estilo pasó a ser miembro de la Royal Society en 1803, con tan solo 24 años de edad.

Sus experimentos del *efecto de la electricidad sobre la materia* lo llevaron en 1807 a aislar el elemento químico potasio, a partir de sales fundidas, y unos cuantos días después el sodio. Al año siguiente aisló, por primera vez en la historia, utilizando una metodología similar, cuatro elementos químicos de la familia II (magnesio, calcio, estroncio y bario, que son el grupo de metales alcalinotérreos en la tabla periódica). Algunos años después aisló al boro (el primer elemento de la familia III en ser descubierto).

Entonces a él, y a la naciente metodología electrolítica, le debemos haber descubierto siete elementos químicos de la tabla periódica. Estos descubrimientos, junto con su galanura y su gran habilidad para realizar espectaculares demostraciones científicas, lograron cautivar a la exigente comunidad científica, y también al público londinense que abarrotaba sus conferencias y demostraciones. Entre estas demostraciones destacan siete de las llamadas *conferencias*

Bakerianas, que se siguen realizando hasta la fecha. Llevan ese nombre por Henry Baker, un científico inglés que en 1775 donó fondos para otorgar un premio anual para algún académico destacado, mismo que tendría el honor de impartir la conferencia respectiva. Davy ha sido el científico que más conferencias Bakerianas ha impartido, seis de las cuales fueron sucesivas entre 1806 y 1811.

1812 fue un año lleno de acontecimientos importantes en la vida de Davy. Primero fue nombrado caballero por el rey Jorge III, y con esto pasó a ser *Sir Humphry Davy*. Poco después contrajo nupcias con una adinerada viuda perteneciente a la aristocracia; quizás su interés al hacerlo era afianzar su posición entre las clases altas, de cualquier manera esto resultó en un matrimonio poco afortunado. Ese mismo año sufrió serios accidentes en el laboratorio, pues una serie de explosiones lo dejaron temporalmente ciego. Esta ceguera evidenció la necesidad de contratar un asistente. El elegido fue un entusiasta joven, de origen humilde y experiencia previa en encuadernación, llamado Michael Faraday. Se cree que Davy dijo alguna vez que *su más importante descubrimiento fue el joven Faraday*, lo que se sabe es que la relación entre ellos fue conflictiva y complicada.

En 1813 Davy realizó un largo viaje por Europa continental en compañía de su esposa y su nuevo asistente de laboratorio. En Francia conoció al químico Gay Lussac, y con Bernard Courtois colaboró en el estudio de una nueva sustancia que ahora conocemos como yodo (Davy fue el primero en aseverar que el yodo se trataba de un elemento químico). Napoleón le otorgó una medalla como

reconocimiento a su trayectoria. En Italia visitó a Alessandro Volta, entre otros científicos.

En 1815, ya en Inglaterra, Davy se dedicó a sentar las bases de las teorías modernas de ácidos y bases. Fue él el primero en asegurar que los ácidos eran sustancias con iones hidrógeno intercambiables por iones metálicos. Después de esto, y hasta su muerte, estuvo activo en una variada cantidad de estudios y trabajos, entre los que se encuentran: el análisis de unos papiros recuperados de la ciudad de Herculano (descubierta bajo las cenizas del Vesubio), la invención de una lámpara de seguridad para los mineros, y el estudio de las propiedades eléctricas de los peces torpedo.

El año antes de su muerte lo dedicó a escribir el libro *“Los últimos días de un filósofo”*, un compendio de poesía, filosofía e ideas sobre la ciencia, que se publicó en 1830, un año después de su muerte.

“Nada es tan peligroso para el progreso de la mente humana que suponer que nuestras ideas científicas son finales, que no existen misterios en la naturaleza, que nuestros triunfos son completos, y que no existen nuevos mundos por conquistar”.

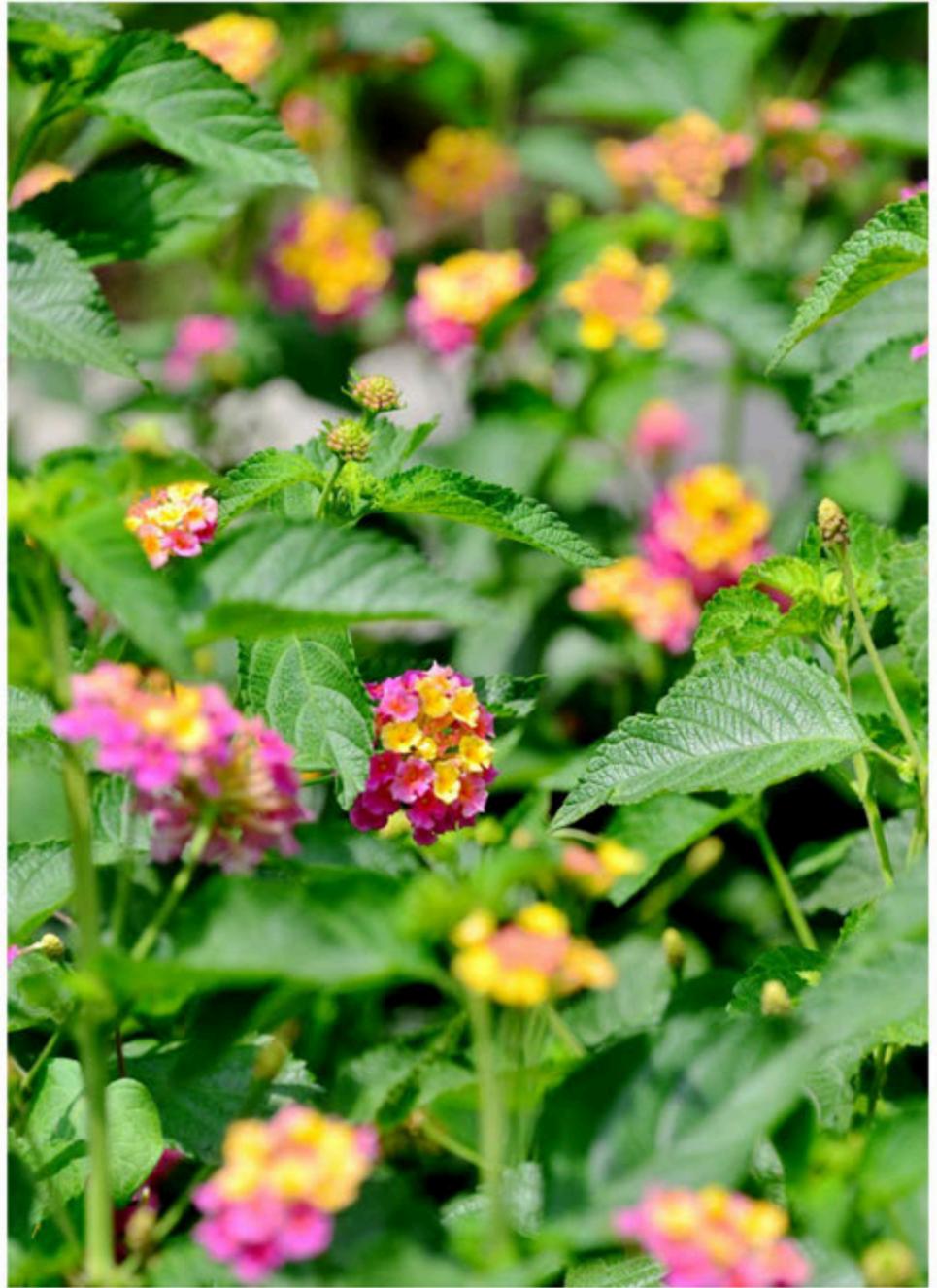
Humphry Davy defendiendo los “inútiles” experimentos de su aprendiz, Michael Faraday. .

La biografía del próximo número será justamente la de Michael Faraday.



Artículos científicos

Nano-compuestos telequéricos hechos de hule, superconductores de $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$, polibencimidazoles,



ligantes que perdieron la inocencia, nanopartículas soportadas en polímeros multifuncionales, nanopartículas magnéticas recubiertas y nanoalambres de ZnO

Síntesis de nanocompuestos telequéricos a base de hule natural

Autores: *José Manuel Burelo, *Bañales Leal Yoliztli,
 *Selena Gutiérrez, **Mikhail A. Tlenkopatchev
 * **Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.
 * Facultad de Química, UNAM.
 E-Mail: *burelo8@hotmail.com, **tma@unam.mx

Resumen

En la presente investigación se realizó la síntesis de nanocompuestos telequéricos renovables con grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-hidroxi, a partir de la degradación de hule natural (HN) mediante reacciones vía metátesis, usando catalizadores a base de rutenio en presencia de diferentes porcentajes de arcilla montmorillonita modificada con octadecilamina (MMT-M).

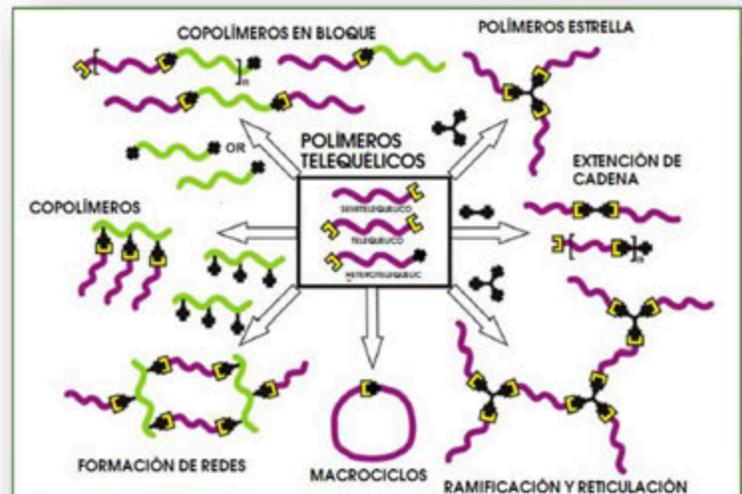
Las olefinas empleadas para la degradación fueron *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y *cis*-2-buten-1,4-diol, las cuales actúan como agentes de transferencia de cadena (ATC), controlando el peso molecular y la estructura de los productos.

Los nanocompuestos presentaron pesos moleculares del orden $M_n \times 10^3$ y $\times 10^4$ (g/mol) con rendimientos mayores al 90%. Fueron caracterizados mediante $^1\text{H-RMN}$, FT-IR, GPC, DRX y FE-SEM. Los nanocompuestos telequéricos presentan una excelente dispersión de la arcilla con un porcentaje menor al 5% en masa presentando una estructura intercalada o exfoliada. Estos nanocompuestos telequéricos pueden ser empleados como materia prima para la síntesis de copolímeros en bloque y diferentes tipos de poliuretanos.

Introducción

Los compuestos telequéricos son productos perfectamente bien definidos por su estructura, peso molecular y tienen una funcionalidad de dos ($F_n=2$), es decir en ambos extremos de la cadena tienen un grupo funcional terminal.

Los polímeros con grupos funcionales terminales en ambos extremos de las cadenas han mostrado una gran importancia económica, debido a sus posibles aplicaciones como componentes en la síntesis de copolímeros de bloques, elastómeros, termoplásticos, redes de polímeros, tensoactivos, macromonómeros, etc. [1,2].



Esquema 1. Diferentes aplicaciones de los compuestos telequéricos.

Una de las formas para degradar el hule natural (HN) es vía metátesis, en la actualidad existen pocos trabajos de investigación relacionados con este método, esto debido a que el hule natural contiene grupos funcionales los cuales pueden desactivar el catalizador e inhibir su depolimerización [2,3], otra limitante de los catalizadores de reacciones de metátesis para la obtención de oligómeros telequéricos es la baja tolerancia a los Agentes de Transferencia de Cadena (ATC) funcionalizados, que pueden causar su desactivación o producir reacciones secundarias, impidiendo un buen control en la estructura y funcionalidad de los oligómeros [4]. Por ejemplo, los catalizadores de metátesis son sensibles a los grupos hidroxilo (OH), por lo cual es difícil sintetizar hidroxitelequéricos vía metátesis. Como una solución a este problema de incompatibilidad de los grupos funcionales de los

ATC, se protegen los grupos funcionales para formar un compuesto inerte y realizar la reacción deseada. Posteriormente se efectúa la desprotección del grupo y de esta forma es posible preparar oligómeros con grupos terminales hidroxilo. Los grupos terminales acetoxi de la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (ATC protegido) pueden ser cambiados en medio básico a grupos hidroxilo [5]. Los oligómeros hidroxitelequéricos presentan un particular interés para la industria, ya que pueden ser empleados en la elaboración de adhesivos, aislantes, explosivos, además de que son un componente clave en la industria del poliuretano [6], también son precursores en síntesis de copolímeros en bloque, polímeros reticulados y se emplean como agentes entrecruzantes [7].

Por otra parte, en la actualidad diversos materiales han sido modificados con cargas minerales y/o refuerzos, tales como mica, arcilla, vidrio, óxidos metálicos, etc., con el objetivo de mejorar algunas de sus propiedades. Las arcillas son una nueva clase de silicatos inorgánicos que se incorpora en los materiales poliméricos en baja proporción para lograr mejoras en ciertas propiedades del material; esto depende de la unión interfacial entre la arcilla y el polímero, además de la morfología que presente este nuevo material compuesto. Los nanocompuestos poliméricos son definidos como la combinación de una matriz polimérica y nanopartículas con al menos una de sus dimensiones en el rango nanométrico, es por eso que el desarrollo de nanocompuestos reforzados con cargas orgánicas e inorgánicas se ha convertido en objeto de estudio por parte de muchos investigadores [8,9].

Con el fin de adaptarse al sistema actual de la química sostenible se ha impuesto una demanda creciente por productos naturales que además provengan de un modelo sostenible. La metátesis olefínica abre esta posibilidad utilizando hule natural como recurso renovable [10].



En este trabajo se estudia la depolimerización por metátesis cruzada del hule natural, empleando *cis*-1,4-diacetoxi-2-

buteno y *cis*-2-buten-1,4-diol, las cuales actúan como agentes de transferencia de cadena y catalizadores de alquilidenos a base de rutenio en presencia de la arcilla montmorillonita orgánica modificada con octadecilamina (MMT-M), para obtener nanocompuestos telequéricos funcionales con grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-hidroxilo (nanotelequéricos), los cuales pueden ser empleados como materia prima para la síntesis de copolímeros en bloque y diferentes tipos de poliuretanos.

Parte experimental

Reactivos:

Hule Natural (HN) 99.9% *cis*-1,4-Poliisopreno proveniente de Guatemala. Catalizador I (Grubbs 2^o Gen.) y Catalizador II (Hoveyda-Grubbs 2^o Gen.) provenientes de Sigma-Aldrich. *Cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (DAT) y *Cis*-2-buten-1,4-diol (BUD) provenientes de Sigma-Aldrich.

-En un matraz se coloca 1 g de hule natural (HN) o más y el 10 % en masa de disolvente anhidro (clorobenceno o tolueno), después adicionar el agente de transferencia de cadena (ATC) en diferentes relaciones con respecto al hule (1:1, 50:1, 100:1 y 500:1), en atmósfera inerte (N₂).

- En otro matraz se prepara una solución de catalizador y se adiciona la arcilla MMT-M (en diferentes porcentajes 1 %, 3 %, 5 % y 10 %).

- Luego se adiciona la mezcla de catalizador/arcilla a la mezcla de HN/ATC y se pone esta solución en agitación a 50°C por 24 h.

- Finalmente se precipitan y caracterizan los productos (nanocompuestos telequéricos).

Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra la reacción vía metátesis cruzada del hule natural (HN) y el agente de transferencia de cadena (ATC) en presencia de arcilla (MMT-M) y el catalizador a base de rutenio (I-II).

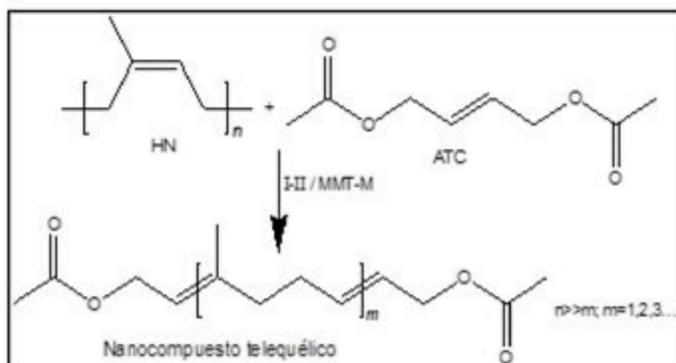


Figura 1. Degradación vía metátesis del HN empleando *cis*-1,4 – diacetoxi-2-buteno como ATC en presencia de la arcilla montmorillonita modificada (MMT-M) y el catalizador a base de rutenio (complejo I o II).

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de las reacciones realizadas a diferentes relaciones molares de HN/ATC (hule natural/agente de transferencia de cadena) y diferentes porcentajes de arcilla (MMT-M), empleando catalizadores de alquilidenos (complejo I o II) a base de rutenio. En dicha tabla se observa que los nanocompuestos telequélícos se obtienen con rendimientos mayores al 90 %.

Tabla 1. Degradaciones del HN con MMT-M, en presencia de un ATC, utilizando catalizadores a base de rutenio.

No.	Cat. ^a	HN/ATC ^b	Arcilla (%)	Olefina	M _n teórico ^c	GPC ^d		Red. (%) ^e
						M _n ^e	PDI ^f	
HN						1.78x10 ⁶	1.52	
1	I	50	1	DAT	3,572	3,382	1.8	94
2	I	100	1	DAT	6,972	6,572	1.6	92
3	I	100	3	DAT	6,972	6,486	1.5	98
4	I	500	1	DAT	34,173	29,486	2.5	99
5	II	100	3	DAT	6,972	10,901	1.5	99
6	II	100	5	DAT	6,972	7,978	1.6	99
7	II	100	10	DAT	6,972	6,346	1.5	98
8	II	100	5	BUD	6,888	13,638	1.8	86

No. Número de reacción, ^a catalizador de alquilideno a base de rutenio, complejo I (Grubbs 2^a Gen) y complejo II (Hoveyda-Grubbs 2^a Gen.), ^b HN/ATC relación molar [C=C] de HN y el ATC, olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (DAT) y *cis*-2-buten-1,4-diol (BUD), ^c calculado en relación al peso molecular del HN y la relación HN/ATC, ^dGPC cromatografía de permeación en gel utilizando poliestireno monodisperso como estándar interno, ^e peso molecular en número (g/mol), ^f índice de polidispersidad, ^g rendimiento de la reacción calculado por gravimetría.

Se tuvo un control en los pesos moleculares a través de las degradaciones vía metátesis del hule natural y la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (DAT) de acuerdo al peso inicial del HN utilizando los dos tipos de catalizadores, los cuales demuestran ser muy activos y estables en las reacciones. La olefina DAT participa muy bien en las reacciones de metátesis, teniendo un control en la estructura y en el peso molecular de los productos obtenidos. Posteriormente se efectúa la desprotección del grupo acetoxi en un medio básico y de esta forma es posible preparar oligómeros con grupos terminales hidroxil. Por otra parte, la olefina *cis*-2-buten-1,4-diol (BUD) participa en las reacciones de metátesis, teniendo un buen control en la estructura, pero no en el peso molecular de los productos obtenidos, aunque se obtienen pesos moleculares bajos, en el orden de 10⁴, esto se debe a que la olefina presenta en ambos extremos de la cadena los grupos hidroxil (-OH), lo cual hace que el catalizador durante la reacción no sea tan activo y se coordine o desactive con los grupos (-OH), la ventaja de usar esta olefina es que es posible preparar oligómeros con grupos terminales hidroxil directamente.

Estos nanocompuestos telequélícos con grupos terminales hidroxil pueden ser empleados como materia prima para la síntesis de copolímeros en bloque y diferentes tipos de poliuretanos.

También se tuvo control en el peso molecular utilizando los distintos porcentajes de arcilla, desde 1 % hasta 10 %. Una de las características de las arcillas es aumentar las propiedades del material, y esto dependerá de la interacción interfacial entre la arcilla y los oligómeros a base de hule natural obtenidos.

Se determinó mediante resonancia magnética nuclear (¹H-RMN) la estructura de los nanocompuestos telequélícos. En la figura 2 se muestra el espectro de la reacción No. 2 (tabla 1), se observa la señal "c" del protón olefínico (CH=C) δ5.12 (s, 1H), los grupos metileno CH₂ señal "d" δ2.04 (s, 4H) y otra del grupo CH₃, señal "e" δ1.67 (s, 3H). Los grupos terminales acetoxi: CH₂ señal "b" δ4.57 y CH₃ señal "a" δ 2.0, donde se comprueba la reacción vía metátesis entre el hule natural y la olefina en presencia de la arcilla MMT-M y el catalizador.

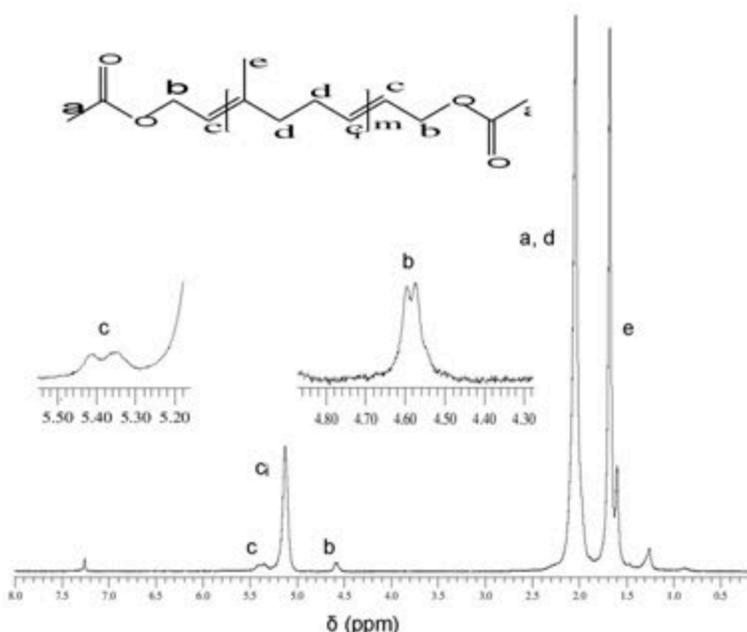


Figura 2. Espectro de ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) de los productos de la reacción vía metátesis del hule natural y la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC.

En la figura 3 se muestran los espectros de difracción de rayos X para la arcilla inicial (MMT-M), hule natural inicial (HN) y para los nanocompuestos telequéricos con 1 % de arcilla y 3 % de arcilla (reacción 2 y 3, tabla 1). Se observa la cristalinidad de la montmorillonita modificada con octadecilamina (MMT-M), la cual tiene un pico de difracción en $2\theta = 4$ correspondiente a una distancia interlamilar de 2.2 nm, el HN no presenta ninguna señal de cristalinidad, por lo que es totalmente amorfo, en los nanocompuestos con 1 % y 3 % de MMT-M se puede observar una exfoliación total ya que no se aprecia señal alguna, esto puede atribuirse a la fuerte interacción física entre el HN y la MMT-M, la cual se confirma mediante FE SEM. Para porcentajes más altos como 5 % o 10 % de arcilla se obtienen nanocompuestos parcialmente exfoliados e intercalados.

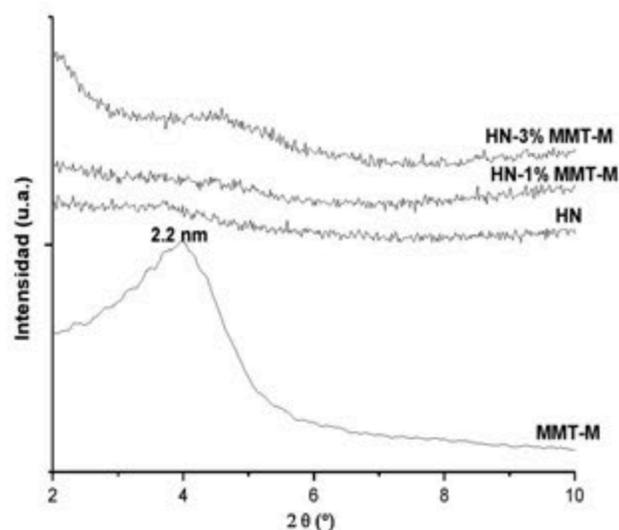


Figura 3. Espectros de difracción de rayos X de la MMT-M inicial, HN (hule natural inicial) y nanocompuestos telequéricos con 1% de arcilla (HN-1% MMT-M) y 3% de arcilla (HN-3% MMT-M) reacción 2 y 3 de la tabla 1.

Mediante microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FE SEM) se analizó la morfología de los nanocompuestos telequéricos. En la imagen de la figura 4 a) se muestra el HN inicial y en la imagen b) se muestra un nanocompuesto telequérico (reacción 3, tabla 1), donde se observa la presencia de la arcilla MMT-M. Se ve una distribución uniforme de la arcilla en la matriz, esto se debe a una fuerte unión entre los oligómeros telequéricos y la arcilla, además de una mayor interacción interfacial y dispersión de la arcilla en la matriz de oligómeros telequéricos. Por lo cual se confirman los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

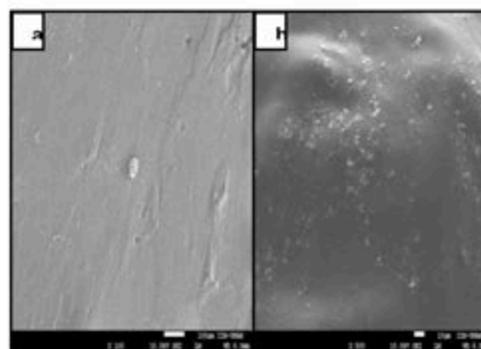


Figura 4. Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo, a) HN inicial y b) nanocompuestos telequéricos (10µm, 10 kv, 500x).

Conclusiones

- ❖ Se obtuvieron nanocompuestos telequéricos “nanotelequéricos” vía reacción de metátesis. Su estructura se comprobó mediante RMN. Se logró un control en el peso molecular de los nanocompuestos a pesar de los distintos porcentajes de arcilla empleados, esta no interfiere para controlar el peso molecular de los oligómeros vía metátesis, ni provoca la desactivación del catalizador.
- ❖ Los nanocompuestos telequéricos presentaron una excelente dispersión de la arcilla en la matriz oligomérica, se comprobó la exfoliación de la arcilla en el hule natural después de ser degradado vía metátesis.
- ❖ Se logró la síntesis nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-hidroxi, con rendimientos mayores al 90% a través de reacciones vía metátesis, utilizando catalizadores a base de rutenio y las olefinas *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y *cis*-2-buten-1,4-diol como agentes de transferencia de cadena. Estos nanocompuestos telequéricos pueden ser empleados como materia prima para la síntesis de copolímeros en bloque y diferentes tipos de poliuretanos.



Agradecimientos

Gerardo Cedillo, Salvador López, Adriana Tejada, Omar Novelo por las facilidades prestadas para la realización de los estudios de RMN, GPC, DRX y FE-SEM respectivamente.

A CONACYT por el proyecto 214176/14 “Biocombustibles de latex del Guayule (*parthenium argentatum*) y hule natural de las especies *Castilla elástica* y *Hevea brasiliensis*”.

Referencias

- [1] Mohd, H. & Ebdon, J. Telechelic liquid natural rubber: a review. *Progress in Polymer Science*. 23(2), 143-177. 1998.
- [2] Gutiérrez S. Mikhail A. Tlenkopatchev. Metathesis of renewable products: degradation of natural rubber via cross-metathesis with β -pinene using Ru-alkylidene catalysts. *Polymer Bulletin*. 66(8), 1029-1038. 2010.
- [3] Patente: Tlenkopatchev M. A., Martínez A., y Gutiérrez S. “Método para procesar hules y desechos industriales a base de hules en presencia de un sistema catalítico”, Mx/a/2012/006858, 2012.
- [4] Serguei Fomine, Selena Gutiérrez, Mikhail A. Tlenkopatchev, Metathesis of carbonyl containing olefins by 2nd generation Ru alkylidene catalysts: A computational study, *Journal of Organometallic Chemistry*, 694, 3287–3296, 2009.
- [5] Thomas R. M. and Grubbs R. H. Synthesis of Telechelic Polyisoprene via Ring-Opening Metathesis Polymerization in the presence of chain Transfer Agent, *Macromolecules*, 43, 3705-3709, 2010.
- [6] Kébir N., Campistron I., Laguerre A., Pilard J. F., Bunel C., Couvercelle, J. P. and Gondard, Ch. Use of hydroxytelechelic *cis*-1,4-polyisoprene (HTPI) in the synthesis of polyurethanes (PUs). Part 1. on the mechanical and thermal Influence of molecular weight and chemical modification of HTPI properties of Pus, *Polymer*, 46, 6869-6877, 2005.
- [7] Bielawski C. W., Scherman O. A. and Grubbs R. H. Highly efficient syntheses of acetoxy- and hydroxy-terminated telechelic poly(butadiene)s using ruthenium catalysts containing N-heterocyclic ligands, *Polymer*, 42, 4939-4945, 2001.
- [8] Joly S. Garnaud G. Ollitrault R. & Bokobza L. Organically Modified Layered Silicates as Reinforcing Fillers for Natural Rubber. *Chemistry of Material*. 14(10), 4202–4208. 2002.
- [9] Paul, D. R. and Robeson L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, 49, 3187-3204, 2008.
- [10] Mikhail A. Tlenkopatchev. & Gutiérrez Selena. Química Sostenible. Metátesis de hules y aceites naturales, editorial académica española, Saarbrücken, Alemania. 2013.



Superconductores sin simetría de inversión: el caso del $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$

O. Olicón* (osc.olic@gmail.com), A. Castro (aacastroespinosa@gmail.com), F. Morales (fmleal@unam.mx)

Departamento de Materia Condensada y Criogenia, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.

Resumen

En este artículo se presenta el estudio del efecto que causa la sustitución parcial de Al con Pd en el superconductor sin centro de inversión $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ sobre el campo crítico superior. Medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura muestran que el efecto del Pd es disminuir la temperatura de transición al estado superconductor. Mediante la teoría de Werthamer, Helfand y Hohenberg se analizó la dependencia en temperatura del campo magnético crítico superior. El análisis indica que el rompimiento de pares de electrones debido al paramagnetismo de Pauli y el debido a la interacción espín-órbita es insignificante. Lo anterior indica que $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ no es un superconductor convencional.

Introducción

En los últimos años el estudio de la superconductividad se ha centrado en la búsqueda de materiales con temperatura de transición al estado superconductor cada vez más elevadas, así como al estudio de aquellos materiales superconductores cuyo comportamiento se desvía de lo predicho por la teoría microscópica de Bardeen, Cooper y Schrieffer (BCS). La teoría BCS es hasta la fecha la más exitosa en describir el estado superconductor. En esta teoría se propone la formación de pares de electrones (pares de Cooper) que interaccionan

mediante una atracción débil. La atracción entre los electrones que forman el par de Cooper es resultado de la interacción de estos mediada por un fonón. La función de onda propuesta por BCS para el par de Cooper tiene simetría *s*, con la particularidad de que los electrones que forman un par tienen vector de onda y espines opuestos. También proponen la apertura de una brecha prohibida en la densidad de estados electrónicos, resultado de la formación de pares de electrones que se encuentran cercanos a la superficie de Fermi. Esta brecha es considerada el parámetro de orden y se abre alrededor de la energía de Fermi en forma isotrópica. Los superconductores que son descritos por la teoría de BCS se denominan como convencionales.

A pesar del éxito de la teoría BCS en describir el estado superconductor, cabe señalar que hay superconductores que no pueden ser descritos completamente con esta teoría. Una familia de superconductores que se aparta de los lineamientos de la teoría BCS son los conocidos como fermiones pesados [1]. En estos superconductores la función de onda del par de Cooper no tiene simetría *s*. En los superconductores que no se comportan como predice la teoría BCS (conocidos como superconductores “no convencionales”) se piensa que la formación de pares no se produce mediante una interacción electrón-fonón, en su lugar dicha interacción puede ser debida a interacciones del tipo electrón-magnón, electrón-electrón o una mezcla de estos mecanismos.

Continuando con los superconductores “no convencionales”, en 2004 se reportó el compuesto CePt_3Si , un fermión pesado con una temperatura de transición al estado superconductor $T_c = 0.75$ K y un ordenamiento antiferromagnético a $T_N = 2.25$ K [2]. La estructura cristalina de este superconductor es ortorrómbica y carece de un centro de inversión. Se observó que el CePt_3Si muestra características diferentes a los superconductores convencionales. Después de este descubrimiento se ha puesto la atención en materiales en donde la estructura cristalina carece de un centro de inversión y que además presentan correlaciones electrónicas intensas. Algunos ejemplos de estos materiales son: CePt_3Si , CeRhSi_3 , CeIrSi_3 , CeCoGe_3 y Ulr [3]. Cabe hacer notar la presencia de elementos con bandas electrónicas *f* que están parcialmente llenas.

Existen superconductores sin centro de inversión que no contienen tierras raras, en los cuales las interacciones electrónicas no son tan intensas. El hecho de que estos materiales no contengan elementos con bandas electrónicas f , como ocurre en los fermiones pesados, los hace buenos candidatos para estudiar los efectos que causa el acoplamiento espín-órbita en las propiedades superconductoras, evitando las interacciones magnéticas entre electrones f localizados y móviles, que pueden dar lugar a fluctuaciones e inestabilidades. Ejemplos de estos superconductores son: $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ ($T_c = 9$ K), $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ ($T_c = 7$ K) y $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ ($T_c = 2.5$ K) [3].

En los superconductores no convencionales se puede dar un rompimiento espontáneo de la simetría de inversión temporal así como también de la simetría de inversión estructural. Dicha condición da la posibilidad de que los electrones que forman un par de Cooper estén acoplados en un estado de triplete. Uno de los efectos que produce la carencia de un centro de inversión en la estructura cristalina es la presencia de un campo eléctrico no homogéneo, como resultado, la interacción espín-órbita se hace más intensa y se conoce como acoplamiento espín-órbita antisimétrico [4]. Este acoplamiento produce cambios en la estructura electrónica, en particular rompe la degeneración de las bandas cuando el par está acoplado en triplete, lo cual se traduce en un desdoblamiento de la superficie de Fermi. La mezcla de acoplamiento en singulete y en triplete da lugar a una brecha superconductora anisotrópica que puede incluir nodos y/o líneas de nodos. La figura 1 presenta esquemáticamente, en 2 dimensiones, el caso en que se suman funciones de onda par e impar (figura de la izquierda), lo cual resulta en una brecha anisotrópica. En el caso en que se tiene la diferencia de funciones par e impar (figura de la derecha), resulta en una brecha con líneas de nodos, representada por la línea punteada.

La teoría propuesta por Werthamer, Helfand y Hohenberg (WHH) [5] puede ser empleada para determinar la influencia del rompimiento de pares de Cooper debido al paramagnetismo de Pauli y a la interacción espín-órbita. Este efecto se observa en el comportamiento del campo crítico superior (H_{c2}) como función de la temperatura (T). La desviación de $H_{c2}(T)$ de la teoría WHH puede ser tomada como un indicio de la presencia de nodos o líneas de nodos en un superconductor sin centro de inversión.

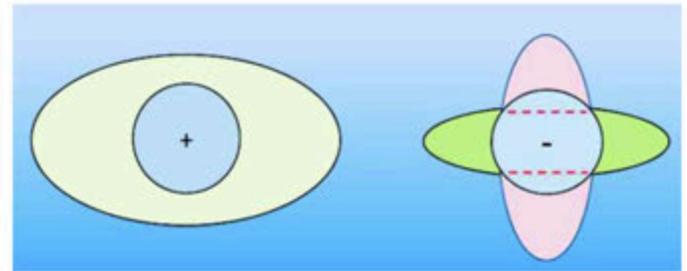


FIGURA 1.

FIG. 1. Estructura de la brecha superconductora representada en la superficie de Fermi (Círculo) en 2 dimensiones. El esquema de la izquierda ilustra la suma de funciones onda de los pares con paridad par y paridad impar, lo que resulta en una brecha anisotrópica. El esquema de la derecha corresponde al caso de la diferencia de funciones de onda par e impar, lo que resulta en una brecha con líneas de nodos (línea punteada).

La sustitución de un elemento en un material superconductor suele emplearse como una manera de modificar el comportamiento electrónico, lo cual permite estudiar los efectos de la sustitución sobre las propiedades superconductoras. Hasta ahora no se han reportado estudios de ese tipo en el $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$. En el presente trabajo se estudia el efecto de la sustitución parcial del Al por Pd en el $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$. Se analiza el efecto que produce la sustitución sobre $H_{c2}(T)$, con el fin de determinar cómo influyen las dispersiones debidas al paramagnetismo de Pauli y las dispersiones debidas a la interacción espín-órbita en el rompimiento de pares de Cooper.

Métodos experimentales

Las muestras de $\text{Mo}_3\text{Al}_{2-x}\text{Pd}_x\text{C}$ ($x=0.00, 0.05$ y 0.01) se prepararon mediante la técnica de fundición en horno de arco en una atmósfera de argón de alta pureza, empleado elementos en polvo con las siguientes purezas Mo 99.95%, Al 99.999%, C 99.95% y Pd 99.95%. Con el fin de evitar al máximo la oxidación de los elementos, su manejo se realizó en una bolsa de guantes con atmósfera de Ar de alta pureza. Una vez pesados los materiales en cantidades estequiométricas, se procedió a mezclarlos y comprimirlos en forma de pastilla para proceder a su fundición. Para homogeneizar las muestras, después de formar el "pellet", se fundieron varias veces

rotándolas previamente. Se realizaron medidas de la resistencia eléctrica (R) como función de la temperatura (T) y campo magnético (H), en un intervalo de T entre 2 y 11 K y H entre 0 y 9 T. Para medir la resistencia eléctrica se empleó el método de 4 terminales en un Physical Properties Measurement System (Quantum Design).

Resultados y discusión

La caracterización estructural se realizó mediante medidas de difracción de rayos X con una fuente de Co ($\lambda=1.789$), usando para ello el método de polvos. El análisis de los difractogramas de rayos X confirmó que el $\text{Mo}_3\text{Al}_{2-x}\text{Pd}_x\text{C}$ es la fase mayoritaria.

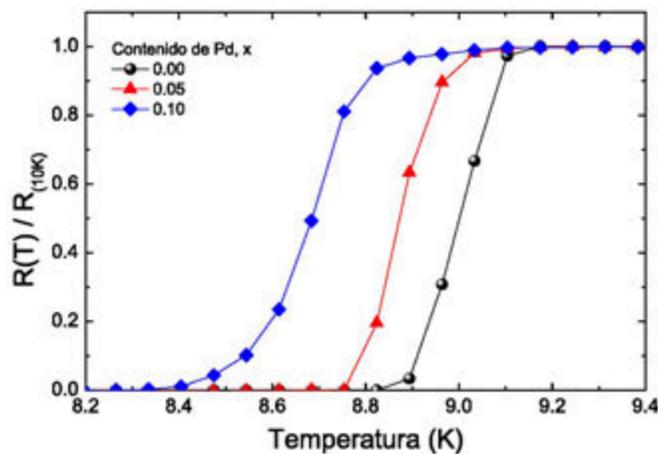


FIG. 2. Dependencia en temperatura de la resistencia eléctrica normalizada con el valor de la resistencia a 10 K del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{2-x}\text{Pd}_x\text{C}$.

Las medidas de resistencia eléctrica, normalizada al valor de R a 10 K en función de la temperatura se muestran en la figura 2. Ahí se puede observar la transición al estado superconductor como una disminución abrupta de la resistencia. La T_c fue determinada como la temperatura asociada al punto en donde la resistencia ha disminuido a la mitad de su valor en la transición, los valores obtenidos fueron 9.00 K, 8.88 K y 8.68 K para los valores nominales de Pd $x=0.00$, 0.05 y 0.10, respectivamente. El ancho en temperatura de la transición se estimó en 0.3 K, determinado entre el 90% y el 10% de la resistencia en la transición. Es evidente que el efecto de la sustitución del Al por Pd es disminuir la T_c . Dados los valores obtenidos de T_c y el contenido nominal de Pd, se determinó que la razón de cambio de la T_c por el porcentaje

de Pd en el $\text{Mo}_3\text{Al}_{2-x}\text{Pd}_x\text{C}$ es de -6.8 K/% Pd. Cabe mencionar que en un superconductor convencional, en donde se hace una sustitución con un elemento que no es magnético, la razón de cambio de la T_c no es tan alta, lo cual permite decir que el $\text{Mo}_3\text{Al}_{2-x}\text{Pd}_x\text{C}$ no es un superconductor convencional.

Dada la valencia del Al $3+$ y del Pd $2+$ se puede decir que la disminución de la T_c puede ser consecuencia de una disminución de la densidad de estados electrónicos a la energía de Fermi, sin embargo, no se puede descartar que la diferencia en masa de estos átomos produzca un cambio en la densidad de estados fonónicos reflejándose en un decremento de la T_c .

Como es bien conocido, la aplicación de un campo magnético a un superconductor disminuye la T_c , medidas de R vs T a diferentes H permite determinar el campo crítico superior como función de la temperatura. La figura 3 muestra la resistencia eléctrica como función de la temperatura para campos diferentes en las tres muestras en estudio.

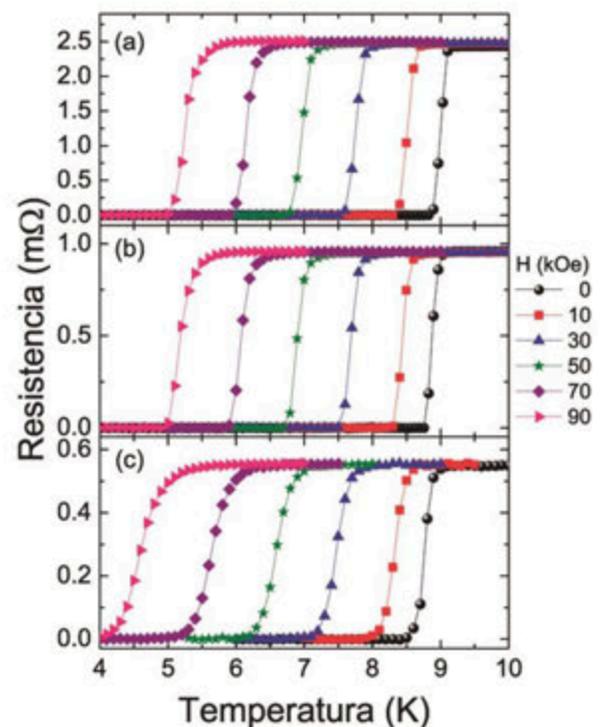


FIG. 3. Resistencia eléctrica en función de la temperatura y de campo magnético en el sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{2-x}\text{Pd}_x\text{C}$. El contenido nominal de Pd es; (a) $x=0.00$, (b) $x=0.05$ y (c) $x=0.10$. Los símbolos de la derecha indican el campo magnético aplicado y son los mismos para las 3 gráficas.

De las curvas presentadas en la figura 3 se determinó la T_C asociada a cada campo magnético, el cual corresponde a H_{C2} . Como se observa en la figura 4, la dependencia de $H_{C2}(T)$ es prácticamente lineal en el intervalo de temperatura y campo aplicado. En la misma figura se graficó un ajuste lineal de los puntos cercanos a T_C , la pendiente de esta recta permite determinar el campo crítico a $T=0$ K,

$H_{C2}(0) = -0.693 T_C (dH_{C2}(T)/dT)_{T=T_C}$, de acuerdo a la teoría WHH. Los valores de $H_{C2}(0)$ obtenidos son 15.22 ± 1.58 , 15.45 ± 0.96 y 13.89 ± 0.29 Tesla, para $x=0.00$, 0.05 y 0.10 , respectivamente. El valor encontrado para $x=0.00$ es muy parecido al reportado, $\mu_0 H_{C2} = 15.08$ T [6].

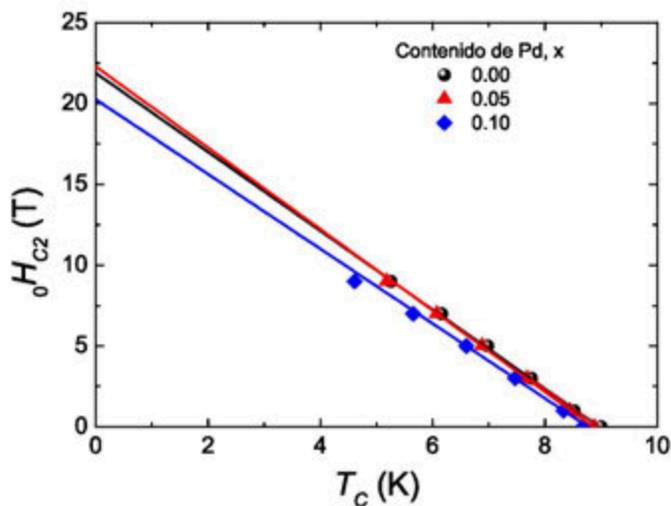


FIG. 4. Campo crítico superior H_{C2} como función de la temperatura crítica del compuesto $\text{Mo}_3\text{Al}_{2-x}\text{Pd}_x\text{C}$. Cada recta es un ajuste lineal de los datos correspondientes a cada composición.

En la figura 5 se presenta el campo crítico normalizado como función de la temperatura normalizada ($t=T/T_C$). Como se puede observar los datos experimentales colapsan y tienen un comportamiento prácticamente lineal. La línea segmentada es un ajuste lineal de los datos para $t > 0.6$, note que extrapola a $h^* = 1$. La línea continua representa la función propuesta por la teoría WHH para un superconductor en el límite sucio. Como se puede observar, esa línea coincide con los datos experimentales cercanos a $t = 1$, sin embargo, conforme t disminuye la curva y los datos se separan ligeramente, quedando los datos por arriba de la curva. La curva fue calculada para el caso en que la dispersión debida al paramagnetismo de Pauli y a la dispersión producida por la

interacción espín-órbita son cero. Lo anterior implica que dichos procesos de dispersión contribuyen de manera insignificante al rompimiento de pares, resultado similar al observado en el compuesto $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ [8]. La comparación de $H_{C2}(T)$ con la teoría WHH indica que el $\text{Mo}_3\text{Al}_{2-x}\text{Pd}_x\text{C}$ no es un superconductor convencional, lo cual ratifica el hecho de que la razón de cambio en T_C respecto al contenido de Pd sea grande, como se mencionó anteriormente. Adicionalmente, se puede mencionar que la desviación del comportamiento predicho por la teoría WHH puede ser debido a que la superficie de Fermi no es esférica o que la brecha superconductora es anisotrópica [9].

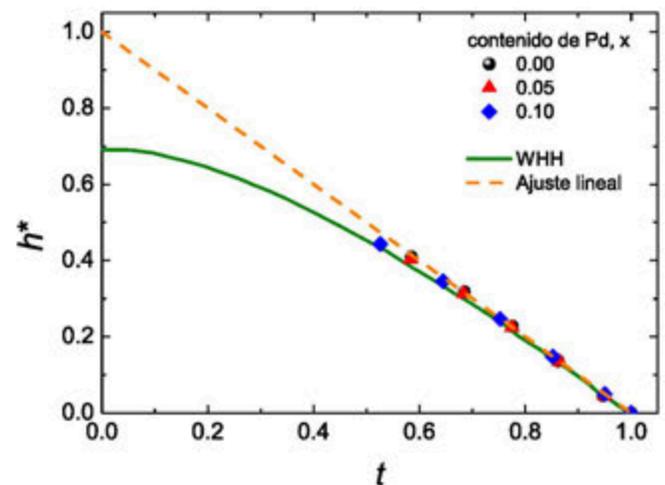


FIG. 5. Campo crítico superior normalizado (h^*) en función de la temperatura normalizada ($t = T/T_C$). Los datos experimentales son representados por los símbolos. La línea punteada indica el comportamiento lineal de los datos cercanos a $t=1$ extrapolada hasta $t=0$. La curva continua es el cálculo de la función propuesta por WHH [5] para un superconductor en el límite sucio, con las dispersiones debidas al paramagnetismo de Pauli y a las dispersiones espín-órbita igual a cero.

Conclusiones

Se reportó el efecto de la sustitución parcial de Pd por Al en el $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$, superconductor sin centro de inversión. La sustitución produce un decremento de la T_C al incluir e incrementar el contenido de Pd con una razón de cambio de -6.8 K/% Pd. Desde el punto de vista de la teoría WHH, el

campo crítico superior como función de la temperatura muestra que el paramagnetismo de Pauli y la dispersión espín-órbita no contribuyen al rompimiento de pares. Lo anterior permite tener una base para confirmar que el $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ no es un superconductor convencional y que puede presentar una brecha con nodos o líneas de nodos.

Agradecimientos

Los autores agradecen las facilidades prestadas por R. Escudero y R. Escamilla en el uso de sus laboratorios.

Referencias

- [1] F. Morales, "Superconductividad y magnetismo". *Materiales Avanzados* #17 (2011) 26-30.
- [2] E. Bauer, G. Hilscher, H. Michor, et al. "Heavy Fermion Superconductivity and Magnetic Order in Noncentrosymmetric CePt_3Si " *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 020703.
- [3] M. Smidman, M. B. Salamon, H. Q. Yuan, and D. F. Agterberg "Superconductivity and spin-orbit coupling in non-centrosymmetric materials: a review", *Rep. Prog. Phys.* 80 (2017) 036501.
- [4] L. P. Gorkov and E. I. Rashba, "Superconducting 2D system with lifted spin degeneracy: mixed singlet-triplet state", *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 037004.
- [5] N. R. Werthamer, K. Helfand and P. C. Hohenberg, "Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{c2} .III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects", *Phys. Rev.* 147 (1966) 295-302.
- [6] A. B. Karki, Y. M. Xiong, I. Vekhter, et al., "Structure and physical properties of the noncentrosymmetric superconductor $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ ", *Phys. Rev. B* 82 (2010) 064512.
- [7] E. Bauer, G. Rogl, Xing-Qiu Chen, et al., "Unconventional superconducting phase in the weakly correlated noncentrosymmetric $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ compound", *Phys. Rev. B* 82 (2010) 064511.
- [8] A. Castro, O. Olicón, R. Escamilla, F. Morales, "Critical temperature and upper critical field of $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ ($x=0.0, 0.1, 0.2$) superconductors." *Solid State Commun.* 255-256 (2017) 11-14.
- [9] M. Isobe, M. Arai, N. Shirakawa, "Superconductivity in noncentrosymmetric SrAuSi_3 ", *Phys. Rev. B* 93 (2016) 054519.

Polibencimidazoles: Reyes en el Mundo de los Polímeros de Alto Rendimiento

Jessica Olvera-Mancilla^a, Joaquín Palacios-Alquisira^a, Larissa Alexandrova^b

^a Laboratorio de Físicoquímica Macromolecular, Posgrado Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., México. ^b Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., México.

Antecedentes

En la última década, la obtención de nuevos materiales se ha enfocado en la química sustentable como es la síntesis de polímeros biodegradables, debido al aumento considerable de la contaminación proveniente de los procesos industriales y desechos de los productos no renovables. Lo anterior es muy importante para la conservación del planeta; sin embargo, el uso de algunos polímeros no biodegradables ha sido primordial para el desarrollo humano en la tecnología en áreas como: sistemas electrónicos, aeronáutica, sistemas de telecomunicación, naves aeroespaciales, industria automotriz, entre otras. En el mundo se produce alrededor de 300 millones de toneladas de diferentes materiales poliméricos por año [1], y más del 80% de estos productos son polímeros de alto

consumo como polietileno, polipropileno, poliacrilatos, etc. Sin embargo, existe un grupo pequeño de materiales poliméricos con una combinación única de propiedades. Dichos materiales tienen propiedades mecánicas a nivel de las mejores aleaciones de acero, algunos de ellos pueden funcionar a temperaturas mayores de 300 °C en medios agresivos y resisten a irradiación de alta energía (α , β y γ).

Adicionalmente, son auto extinguidos y no combustibles. Estos polímeros se refieren como polímeros de ultra alto rendimiento y su producción es menos del 1% total de polímeros. Obviamente, este tipo de materiales son mucho más caros que los polímeros de alto consumo y plásticos de ingeniería; sin embargo, no es posible imaginar el desarrollo de la industria aeronáutica, de transporte y telecomunicaciones sin el uso de estos materiales. Además, el progreso tecnológico requiere que se desarrollen nuevos materiales poliméricos con una combinación aún más exigente de propiedades para su uso en el área de tecnología de energía alternativa limpia como por ejemplo, membranas de intercambio de protones en celdas de combustible, membranas para separación de gases, fibras para textiles resistentes a temperaturas y presiones elevadas, como son para bomberos, astronautas. La síntesis de estos polímeros también es complicada porque normalmente se utilizan reactivos con manejo especial, temperaturas altas y frecuentemente medios agresivos. Por su estructura química dichos polímeros no pueden ser biodegradables y además no es conveniente que lo sean. Imaginemos que un bombero este en contacto con fuego y su ropa comenzara a degradarse.

Por lo anterior, en la investigación y desarrollo de polímeros de alto rendimiento se está utilizando el concepto de química “verde” para obtener un menor impacto ambiental; tratando de optimizar las condiciones de reacción, disminuyendo el

tiempo de reacción, utilizando temperaturas más bajas o encontrando nuevos métodos de síntesis más eficientes.

Los polibencimidazoles aromáticos (PBIs) ocupan un lugar muy especial dentro de los polímeros de alto rendimiento por su única combinación de propiedades. Además de excelentes propiedades mecánicas, estos polímeros son estables en un intervalo de temperaturas de -200 a 500 °C, también son resistentes a hidrólisis ácida y básica y a la irradiación de altas energías. Probablemente, ningún otro tipo de polímero presenta estas características. Son los únicos polímeros que pueden sustituir al Nafion® en membranas de intercambio de protones en celdas de combustible a alta temperatura. Sin embargo, la tarea para obtener PBIs lineales y de alto peso molecular no es nada simple.

Los PBIs contienen un anillo bencimidazol heterocíclico con carácter anfotérico como unidad repetitiva, Figura 1 [2-4].

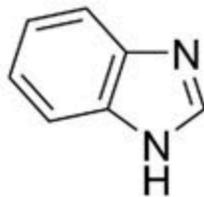


Figura 1. Anillo bencimidazol.

Los PBIs se forman a través de reacciones de policondensación entre tetraminas aromáticas y ácidos dicarboxílicos, Figura 2, utilizando dos métodos: (1) síntesis de dos etapas en estado fundido o (2) policondensación con ácido polifosfórico ("polyphosphoric acid" en inglés, PPA) en una sola etapa a temperatura alrededor de 200 °C. El primer método requiere el uso de temperaturas muy altas, más de 400 °C, y por eso resultan polímeros entrecruzados y no procesables. El segundo método es más común para preparar PBIs lineales y fácilmente procesables, particularmente en el caso de muestras obtenidas en el laboratorio. Sin embargo, el PPA es muy

viscoso y difícil de eliminar, a veces el PPA tiene solubilidad limitada y el medio de polimerización comienza a ser heterogéneo dando polímeros con bajos pesos moleculares [5]. Como en cualquier polimerización por condensación y como está definida por la ecuación de Carother's [6], se necesita una estequiometría exacta para la síntesis de polímeros de alto peso molecular [7].

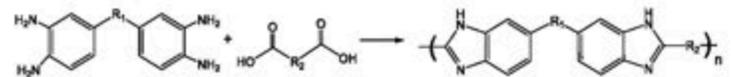


Figura 2. Reacción de una tetramina y un ácido dicarboxílico para formar un PBI.

El primer PBI alifático fue desarrollado en 1959 por Brinker y Robinson [8]; sin embargo, estos polímeros no tuvieron tan buenas propiedades termo-mecánicas debido a la presencia de estructuras alifáticas. Poco tiempo después en 1961, fue sintetizado el primer PBI aromático por Marvel y Vogel [9], polímero rígido amorfo, y desde entonces los PBIs han sido estudiados y utilizados en numerosas áreas debido a sus propiedades únicas. En 1983, Celanese comercializó un tipo de polibencimidazol (*meta*-PBI), se muestra en la Figura 3, a partir de 3,3'-diaminobencidina (TAB) y difenil isoftalato (DPIP). Para estos reactivos se logró desarrollar un catalizador que permite bajar la temperatura de reacción utilizando el método de dos etapas, disminuyendo reacciones de entrecruzamiento y por eso fue posible su procesamiento [10]. Este PBI se utiliza principalmente como fibra y textil para producir ropa y artículos para bomberos, programas aeroespaciales, militares, entre otros [3, 11-13].

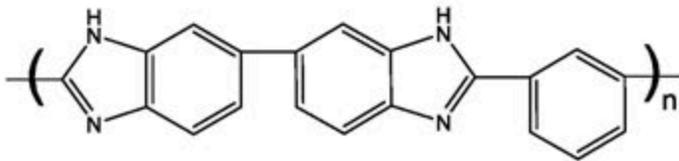


Figura 3. Poli(2,2'-*m*-fenilen-5,5'-bibencimidazol).

Se han reportado varios PBIs con estructuras que los hacen más procesables, manteniendo su alta resistencia térmica y química [14]. La estrategia común para mejorar el procesamiento y aumentar la solubilidad es introducir en los PBIs cadenas alifáticas, estructuras flexibles tipo éter, sulfonas o grupos voluminosos, Figura 4. Sin embargo, estos polímeros no fueron comercializados debido al método de síntesis complicado y caro.

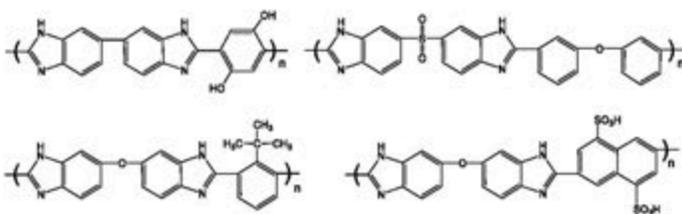


Figura 4. Estructuras de PBIs.

PBIs para uso en celdas de combustible

Como se mencionó anteriormente, los PBIs tienen más expectativas como membranas de intercambio de protones para celdas de combustibles de alta temperatura, porque ningún otro polímero podría ser aplicado durante largo tiempo bajo estas condiciones.

Las celdas de combustible (“fuel cells” en inglés, FCs) basadas en membranas de intercambio de protones son uno de los recursos energéticos alternativos más prometedores debido a su alta eficiencia de conversión y suministro de energía.

Proporcionan la posibilidad de recibir energía a partir de hidrógeno, combustible sintético o biosintético y pueden operar con mayor eficiencia en comparación con los motores térmicos [15, 16]. Pueden ser utilizados para varios propósitos, como en vehículos, teléfonos móviles, electrónica portátil, generadores de energía, etc. [17].

La membrana de intercambio de protones (“proton exchange membrane” en inglés, PEM) es un elemento clave para una FC que proporciona transferencia de protones a través de membranas que resultan de la oxidación electroquímica del combustible del ánodo al cátodo, Figura 5.

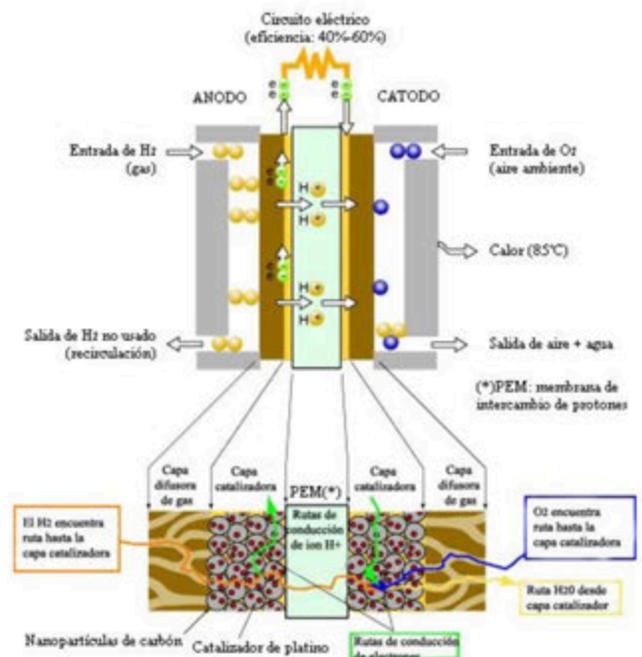


Figura 5. Esquema interno de una celda de combustible del tipo PEM.

La PEM que se utiliza en celdas de baja temperatura funciona entre 60 – 90 °C es de Nafion®, un polímero perfluorado (Figura 6), muestra excelentes propiedades mecánicas y conductividad de protones en estado hidratado; sin embargo, pierde fácilmente agua por encima de 60 °C y puede proporcionar buen rendimiento de la FC sólo en condiciones

de humidificación forzada ($\geq 80\%$ de humedad), lo que disminuye la eficiencia total de la celda y hace su diseño más complicado [15, 16, 18, 19].

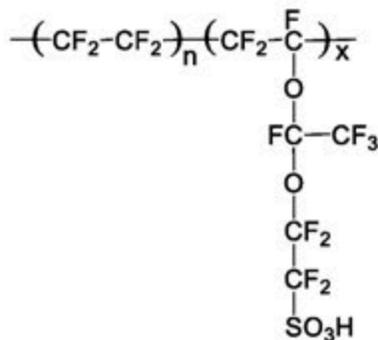


Figura 6. Estructura de polímero perfluorado de Dupont.

Durante la última década, se han llevado a cabo varios estudios sobre el desarrollo de PEMs con el fin de mantener una adecuada conductividad de protones bajo condiciones de baja humedad y alta temperatura (120 – 200 °C) [17, 20, 21]. En comparación con las PEMFCs basadas en Nafion® a baja temperatura y alta humedad, las PEMFCs de alta temperatura y baja humedad tienen varias ventajas, tales como mayor constante cinética de reacción electroquímica, mayor tolerancia al CO de los catalizadores de ánodo y un manejo térmico y de agua más sencillo, lo cual permite un sistema operativo de celdas de combustible más simple. La alta tolerancia al CO de los catalizadores de ánodo hace posible que una celda de combustible utilice hidrógeno directamente desde un simple reformador de metanol, de manera que el oxidante selectivo y/o el separador de CO de la membrana puedan simplificarse o eliminarse del sistema de procesamiento de combustible. En consecuencia, se reduce el tamaño y el volumen de una celda de combustible y, por tanto, mejora su rendimiento, capacidad de respuesta y confiabilidad, que finalmente permite reducir el mantenimiento del sistema y el costo de operación [22]. Con el fin de optimizar el rendimiento de la celda de combustible,

se ha realizado una gran cantidad de trabajo en el desarrollo de membranas de alta temperatura (“high temperature proton exchange membranes” en inglés, HTPEMs). Entre todos los polímeros los PBIs son los únicos que podrían durar mucho tiempo sin destruirse bajo estas condiciones. Para mejorar la conductividad protónica es necesario introducir grupos sulfonados o fosfóricos en la cadena polimérica. Cuando el PBI es simplemente dopado con ácido fosfórico H_3PO_4 en lugar de agua como materiales conductores de protones en la PEMFC, varios inconvenientes han limitado sus aplicaciones, particularmente la pirólisis de ácido fosfórico por encima de 190 °C [14, 23] y la migración de H_3PO_4 que resulta en pérdida de catalizador de metal de transición (los más eficientes son de Pt) y así mismo se reduce la conductividad protónica [17, 24].

El método más eficiente y seguro es la introducción de grupos sulfónicos y/o fosfóricos utilizando enlaces covalentes, es decir, que estén conectados fuertemente con la cadena polimérica; sin embargo, la síntesis de este tipo de PBIs es muy complicada.

PBIs como membranas para separación de gases

Las membranas poliméricas presentan ventajas para la separación de gases y como resultado la investigación en ésta área está creciendo rápidamente. Las características de este proceso son: instalaciones compactas y fáciles de combinar con otros procesos, no se requiere de altas inversiones, se logra alta eficiencia, tiene mínimo consumo de energía y la posibilidad de recuperar los subproductos [25]. Algunas de las aplicaciones más interesantes de las membranas poliméricas es la separación de CO_2 , lo cual es de suma importancia en el endulzamiento de gas natural (GN) [26], separación de

hidrógeno de la mezcla de gases [27] y en la industria de empaquetamiento de comida [28].

Los PBIs recientemente han sido reconocidos como membranas para separación de gases [27, 29, 30], especialmente por su combinación de propiedades mencionadas anteriormente, además mostraron una alta selectividad intrínseca especialmente de H_2/CO_2 . Sin embargo, como todas las estructuras rígidas tienen baja permeabilidad a los gases, y se requiere modificar su estructura para aumentar el flujo de gases (permeabilidad) y puedan ser considerados para aplicarse en la industria. La modificación requiere aumentar el volumen libre de estas membranas y esto a su vez mejora su procesamiento. Para mejorar la permeabilidad se han aplicado estrategias tales como: la modificación de los grupos funcionales sobre el esqueleto del polímero agregando grupos voluminosos [14, 31] para disminuir la interacción entre las cadenas poliméricas o la incorporación de partículas inorgánicas en la matriz polimérica [32].

Trabajo realizado en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) y la Facultad de Química (FQ)

En el IIM junto con la FQ se ha trabajado en el desarrollo de métodos de síntesis para obtener PBIs procesables y robustos para su uso como membranas de separación de gases.

Este método de síntesis consiste en una reacción de dos etapas entre diácidos y tetraminas utilizando condiciones suaves de reacción, medios menos agresivos y utilizando además de calentamiento convencional irradiación por microondas como alternativa de fuente de energía [33, 34]. La ruta propuesta involucra la obtención de un prepolímero en la primera etapa, a partir de una tetramina con grupos voluminosos (como fenilos que contienen *t*-butilos y trifluorometanos) y un

diácido comercial, usando reactivo de Eaton, que es la mezcla de ácido metansulfónico (MSA) y pentóxido de fósforo (P_2O_5), como medio catalítico y de reacción [35]. Como se había mencionado previamente, el PPA es muy viscoso y difícil de manejar; sin embargo, el reactivo de Eaton es una buena alternativa ya que es un líquido menos viscoso y puede ser retirado fácilmente.

Esta ruta sintética permite obtener el prepolímero con un peso molecular alto, pero sin estar completamente ciclado, por lo tanto soluble en disolventes apróticos polares; por lo que puede procesarse en solución y elaborar películas utilizando el método de casting. Estas películas pasan a la siguiente etapa por un proceso de calentamiento para obtener el PBI totalmente ciclado e insoluble en disolventes orgánicos, Figura 7.



Figura 7. Películas de dos PBIs obtenidos en el Laboratorio C-104, IIM.

Otra alternativa es usar irradiación con microondas para aumentar la eficiencia de la síntesis. En realidad el uso de microondas ha funcionado, dando como resultado la obtención de diferentes PBIs de alto peso molecular utilizando temperaturas más bajas y tiempos más cortos de reacción comparando con el calentamiento convencional. Con los polímeros obtenidos logramos producir películas de buena calidad directamente de una disolución; las cuales presentaron buenas propiedades mecánicas con un módulo de Young alrededor de 3.5 - 4.5 GPa y con elasticidad moderada. La descomposición de las películas en nitrógeno empieza después de 500 °C y en aire alrededor de 430 °C.

Agradecimientos

Los autores agradecen a DGAPA por el apoyo económico (proyectos PAPIIT # IT101114, IN107117 y beca a Jessica Olvera-Mancilla).

Referencias

1. www.europeanplastics.com
2. Choe, E. W.; Choe, D. D. *Polymeric Materials Encyclopedia*; CRC Press, Boca Raton, **1996**, Vol. 7, pp 5619-5637.
3. Buckley, A.; Stuetz, D. E.; Serad, G. A. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Eds.; J. Wiley & Sons, **1986**, Vol. 11, pp 572-601.
4. Ponomarev, I. I.; Goryunov, E. I.; Petrovskii, P. V.; Ponomarev Ivan I.; Volkova, Yu. A.; Razorenov, D. Yu.; Khokhlov A. R. *Dokl. Chem.* **2009**, *429*, 315-320.
5. Critchlev, J. P.; Wright, W. W. *Heat-Resistant Polymers*, Plenum Press: New York, **1983**, pp 259.
6. Carothers, W. *Trans. Faraday Soc.* **1936**, *32*, 39-53.
7. Berrada, M.; Anbaoui, Z.; Lajrhed, N.; Knouzi, N.; Vaultier, M.; Sekiguchi, H.; Carriere, F. *Chem Mater.* **1997**, *9*, 1989-1993.
8. Brinker, K. C.; Cameron, D. D.; Robinson, I. M. *U.S. Patent. Linear Polybenzozazoles*, **1959**.
9. Vogel, H.; Marvel, C. S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1961**, *50*, 511-539.
10. Chung, T. S. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *C37*, 277-301.
11. Powers, E. J.; Serad, G. A., *History and Development of Polybenzimidazoles*. Elsevier Applied Science, London, **1986**, 355-373.
12. Chenevey, E. C.; Conciatori, A. B. *Polybenzimidazoles*. 65-517797 3433772, 19651230, **1969**.
13. Coffin, D. R.; Serad, G. A.; Hicks, H. L.; Montgomery, R. T. *Textile Research Journal* **1982**, *52*, 466-472.
14. Li, Q.; Jensen, J. O.; Savinell, R. F.; Bjerrum, N. J. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 449-477.
15. Scott, K.; Shukla, A.K. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.*, **2004**, Vol. 3, pp. 273-280.
16. Whittingham, M. S.; Savinell, R. F.; Zawodzinski, T., *Chem. Rev.*, **2004**, Vol. 104, no. 10, pp. 4243-4244.
17. Zhang, H.; Shen, P. K., *Chem. Rev.* **2012**, *12*, 2780-2832.
18. Yin, Y.; Yamada, O.; Tanaka, K.; Okamoto, K., *Polymer J.*, **2006**, Vol. 38, no. 3, pp. 197-219.
19. Neburchilov, V.; Martin, J.; Wan, H.; Zhang, J., *J. Power Sources*, **2007**, *169*, 221-238.
20. Rikakawa, M.; Sanui, K. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 146-1502.
21. Kurdakova, V.; Quartarone, E.; Mustarelli, P.; Magistris, A.; Caponetti, E.; Saladino, M. L., *J. Power Sources* **2010**, *195*, 7765-7769.
22. Li, Q.; He, R.; Jensen, J. O.; Bjerrum, N. J. *Fuel Cells* **2004**, *4*, 147-159.
23. Asensio, J. A.; Sanchez, E. M.; Gomez-Romero, A. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3210-3239.
24. Chandan, A.; Hattenberger, M.; Ei-kharouf, A.; Du, S.; Dhir, A.; Self, V.; Pollet, B. G.; Ingram, A.; Bujalski, W. *J. Power Sources* **2013**, *231*, 264-278.
25. Bernardo, P.; Drioli, E.; Golemme, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 4638.
26. Rautenbach, R.; Welsch, K. *Desalination* **1993**, *90*, 193-207.
27. Smith, Z. P.; Tiwari, R. R.; Murphy, T. M.; Sanders, D. F.; Gleason, K. L.; Paul, D. R.; Freeman, B. D. *Polymer* **2013**, *54*, 3026.
28. Rooney, M. L. *Active Food Packaging*, 1st ed., Chapman and Hall, London, **1995**, pp. 111-135.
29. Park, H. B.; Jung, C. H.; Lee, Y. M.; Hill, A. J.; Pas, S. J.; Mudie, S. T.; Van Wagner, E.; Freeman, B. D.; Cookson, D. J. *Science* **2007**, *318*, 254.
30. Kim, S.; Lee, Y. M. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2013**, *2*, 238.
31. Kumbharkar, S. C.; Kharul, U. K. *J. Membr. Sci.* **2010**, *357*, 134.
32. Sadeghi, M.; Moadel, H. *J. Membr. Sci.* **2009**, *331*, 21-30.
33. Pérez Lazcano, J. E. Tesis de Licenciatura. Nuevos monómeros para polibenzimidazoles N-sustituidos. **2014**. pp. 110.
34. Olvera-Mancilla, J.; Palacios-Alquisira J.; Alexandrova, L. Eaton's Reagent in Polybenzimidazole Synthesis: The Influence of Temperature and Microwave Irradiation. *High Performance Polymers*. **2017**, 1-11. DOI: 10.1177/0954008317716977.
35. Ueda, M.; Sato, M.; Mochizuki, A. *Macromolecules* **1985**, *18*, 2723-2726.

Cuando se pierde la inocencia...

Esclareciendo interacciones metal-ligante con acoplamientos antiferromagnéticos mediante un enfoque combinado de espectroscopia y modelado computacional

Dr. Hugo Vázquez Lima* y Dr. Arturo Rojo Domínguez*

*Unidad Cuajimalpa, Departamento de Ciencias Naturales, Universidad Autónoma Metropolitana Cuajimalpa, Av. Vasco de Quiroga 4871, Colonia Santa Fe Cuajimalpa, Delegación Cuajimalpa de Morelos, C.P. 05300, Ciudad de México. e-mail: hugo.vazquez@uit.no

¿Cómo se pierde la inocencia?

En la química de coordinación dos conceptos entrelazados son "complejo" y "ligante". Un complejo metálico es una entidad molecular, que en su forma más simple está constituido por un átomo metálico interaccionando con al menos un ligante. Un ligante es un arreglo de átomos formando una entidad molecular que puede interactuar con un metal a través de la donación de un par electrónico libre. Como ejemplo citaremos al anión hexacianoferrato (III) (también conocido coloquialmente como rojo de Prusia), cuya fórmula química es

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. En este caso, el catión central Fe^{3+} está coordinado a 6 ligantes cianuro, CN^- .

Algunos ligantes en complejos metálicos, principalmente aquellos que contienen anillos aromáticos, son susceptibles a perder o ganar electrones al coordinarse. Se dice entonces que sufren un proceso redox (pérdida o ganancia de electrones) y que dichos ligantes son ahora "no inocentes". Este proceso está bien documentado en complejos con los ligantes ditiolenos¹ y los macrociclos tetrapirrólicos² (ver figura 1) y puede ser utilizado para el diseño de nuevos catalizadores³. Vale la pena hacer la distinción de los ligantes no inocentes con los complejos de transferencia de carga. En los últimos existe una transferencia electrónica cuando el complejo llega a un estado excitado, y en los primeros estamos hablando de complejos en estado basal. Como ejemplo citaremos el caso de los catalizadores de cobalto con ligantes aromáticos en la reacción de deformilación aeróbica⁴. Esta reacción consiste en la remoción de un grupo formilo en presencia de oxígeno y es realizada por enzimas como la Citocromo P450. En los complejos de cobalto, un problema típico del catalizador es la oxidación del metal hasta el estado Co^{3+} . Éste fenómeno es conocido como sobreoxidación y produce un complejo relativamente inerte después de la activación del oxígeno. Si se utiliza un ligante capaz de donar electrones al metal y formar un complejo *no inocente*, se accede al complejo con un cobalto reducido que es más reactivo.

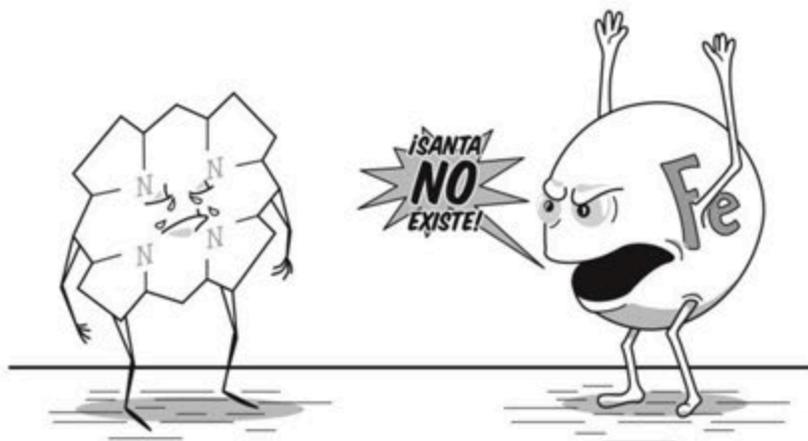


Figura 1. Pérdida de la inocencia de un ligante tetrapirrólico debido a su interacción con el átomo de hierro⁵.

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin sufrir ella misma alguna modificación.

¿De qué depende que se pierda la inocencia?

Para que un ligante sea *no inocente* es necesaria la correcta combinación del metal coordinado, capaz de donar o aceptar uno o varios electrones, con un ligante capaz de aceptarlos o donarlos. Una manera sencilla de obtener ligantes no inocentes es “oxidar de sobremanera” a un metal coordinado con un ligante que contenga anillos aromáticos. De esta forma el metal (desestabilizado por tener que residir en un estado de oxidación atípico) intentará reducirse obteniendo electrones de su entorno próximo. En este caso, un ligante aromático presenta un excelente reservorio de electrones listos para ser donados^{4,6}.

Consecuencias de perder la inocencia

La propiedad relacionada directamente con la presencia de electrones desapareados es el magnetismo. Si una molécula de capa cerrada, es decir, aquella que tiene todos sus electrones apareados, pierde o gana un electrón, se vuelve magnéticamente activa y puede ser estudiada por resonancia paramagnética de electrón (EPR por sus siglas en inglés). En el caso de la pérdida de inocencia de los ligantes la cosa no es tan sencilla. Si bien es cierto que el ligante muchas veces sufre un proceso monoeléctrico, también lo hace el metal al que está complejado, y estos dos sistemas paramagnéticos próximos son altamente susceptibles a realizar acoplamientos antiferromagnéticos. Un acoplamiento antiferromagnético ocurre cuando dos entidades moleculares que tienen electrones desapareados (y están suficientemente cerca) logran acoplarlos para que cada uno de los electrones tenga un spin opuesto. Si bien existen varios factores (además de la no inocencia) para determinar si una molécula es diamagnética o no, sí podemos afirmar que el diamagnetismo no implica inocencia de los ligantes.

Entonces, ¿Cómo podemos estudiar la no inocencia de los ligantes? Bueno, existen técnicas espectroscópicas que al ser

acopladas a cálculos computacionales pueden darnos una respuesta⁷. Los cambios en la absorbancia en la región del UV-vis (región del espectro electromagnético que abarca la longitud de onda desde 200 nm hasta 800 nm, el rango de longitudes de onda visible por los humanos es de 380 a 800 nm) son difíciles de interpretar debido a que pueden ser generados por la interacción con el metal complejado, o por el cambio de estado de oxidación en el ligante. Sin embargo, si estos cambios son modelados con TD-DFT⁸ (teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo, TDDFT por sus siglas en inglés), la correspondencia de transiciones electrónicas con el espectro de UV-vis nos permite identificar el correcto estado de oxidación del ligante⁹.

De particular relevancia son los estudios de espectroscopia infrarroja (IR), donde los diferentes modos vibracionales del ligante dependen de su estado de oxidación, y pueden esclarecer inequívocamente cuál es éste⁷. Debido a que los modos vibracionales dependen específicamente de cada ligante en el contexto de su complejo metálico, es necesaria la interpretación de las señales de IR con modelado computacional.

La no inocencia también puede ser observada en los cambios de las distancias interatómicas del ligante, si se cuenta con estructuras cristalográficas con suficiente calidad en la resolución (con valores pequeños de desviaciones estándar en dichas distancias). Cuando un sistema aromático pierde o gana un electrón, se acerca un paso a una estructura antiaromática (sistemas cíclicos con patrones alternados de enlaces sencillos y dobles). Esto produce un patrón específico de alternancia entre las distancias átomo - átomo de los miembros del anillo. Sin embargo, hacer el correcto análisis de estas distancias debe estar acompañado de modelado computacional para saber cuál es el patrón de alternancia que debe buscarse^{7,10,11}.

¿Puedes recuperar la inocencia?

Si la premisa es que la inocencia fue perdida por un proceso redox, entonces recuperarla sería posible sufriendo otro proceso redox en la dirección correcta. En los ejemplos que hemos mencionado, la monooxidación del ligante aromático L^n produce un ligante tipo L^{n+1} . La reducción de este tipo de complejos sucede normalmente en el ligante no inocente puesto que el catión metálico se encuentra relativamente

reducido debido a la misma interacción con el ligante¹². De esta manera, las especies reducidas generadas de estos compuestos presentan, ahora sí, ligantes inocentes.

¿Se puede existir sin inocencia?

Después de haber explicado que muchos ligantes no inocentes contienen electrones desapareados nos preguntamos: ¿Son estables estos ligantes o solo son un paso intermediario en reacciones de descomposición?, la respuesta es que depende.

Muchos de ellos son tan estables que se pueden aislar cristales de ellos y realizar difracción de rayos X^{6,13}. Algunos se vuelven susceptibles a reacciones de adición por contener estas vacantes, pero solo en condiciones específicas. Por lo que podemos afirmar que sí, vivir sin inocencia es posible.

Como mensaje final quisiéramos sugerir a los investigadores que trabajan con complejos metálicos, que den un minuto de reflexión para explorar la posibilidad muy real de que alguno de sus compuestos no sea tan inocente como lo han pensado.

Referencias

- (1) Eisenberg, R.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9741.
- (2) Ghosh, A. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3798.
- (3) Lyaskovskyy, V.; de Bruin, B. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 270.
- (4) Corcos, A. R.; Villanueva, O.; Walroth, R. C.; Sharma, S. K.; Bacsa, J.; Lancaster, K. M.; MacBeth, C. E.; Berry, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1796.
- (5) *Ilustración por Ángel Armando Moreno Benítez.*
- (6) Alemayehu, A. B.; Vazquez-Lima, H.; Beavers, C. M.; Gagnon, K. J.; Bendix, J.; Ghosh, A. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11093.
- (7) Vazquez-Lima, H.; Norheim, H.-K.; Einrem, R. F.; Ghosh, A. *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 10146.
- (8) Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*; Wiley, 2005.
- (9) Maurer, J.; Linseis, M.; Sarkar, B.; Schwederski, B.; Niemeyer, M.; Kaim, W.; Zálaiš, S.; Anson, C.; Zabel, M.; Winter, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 259.
- (10) Ganguly, S.; Vazquez-Lima, H.; Ghosh, A. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10336.
- (11) Norheim, H.-K.; Capar, J.; Einrem, R. F.; Gagnon, K. J.; Beavers, C. M.; Vazquez-Lima, H.; Ghosh, A. *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 681.
- (12) Thomas, K. E.; Vazquez-Lima, H.; Fang, Y.; Song, Y.; Gagnon, K. J.; Beavers, C. M.; Kadish, K. M.; Ghosh, A. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16839.
- (13) Schweyen, P.; Brandhorst, K.; Wicht, R.; Wolfram, B.; Martin, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 8213.

Transformación espontánea de películas metálicas a nanopartículas soportadas en polímeros multifuncionales

Lizeth Avila-Gutiérrez*^{1,2}, Olivia Hernandez-Cruz^{1,3}, Josué E. Romero-Ibarra*¹, Gonzalo González¹, C. Alejandro Ibañez-Pinacho¹, Mikhail G. Zolotukhin¹.

*lavilag@inger.gob.mx, jeromero@iim.unam.mx

¹Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, CU, Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, México

²Instituto Nacional de Geriátrica, Departamento de Ingeniería Biomédica y Desarrollo Gerontecnológico, Anillo Periférico 2767, San Jerónimo Lídice, C.P. 10200, Ciudad de México, México.

³Centro de Investigaciones de Óptica A. C. Lomas del Bosque 115, Lomas Campestre, C.P. 37150, León Guanajuato, México.

Introducción

En los últimos años la nanociencia y la nanotecnología han cobrado gran interés, ya que ambas disciplinas estudian las propiedades físicas y químicas que presentan los materiales. Para el estudio y el entendimiento de estas áreas es importante contar con herramientas que permitan visualizar información directa o indirectamente de los materiales a escalas nanométricas, tales como: la microscopía electrónica de barrido (SEM), la microscopía electrónica de transmisión (TEM), la difracción de rayos X (DRX), etc. Sin embargo, lo interesante no es sólo contar con herramientas que nos permitan “ver” a escalas muy pequeñas, sino tener un entendimiento y una visión de cómo se modifican las propiedades de los materiales. Esto con el propósito de diseñar, crear y emplear materiales que permitan avanzar en el desarrollo del entendimiento de los nanomateriales, sus teorías e implicaciones en la tecnología.

También se sabe que los modelos de la mecánica clásica no son suficientes para el entendimiento y el estudio a nivel nanométrico, por lo cual es necesario considerar las leyes de la mecánica cuántica [1]. Teniendo en cuenta esta consideración, se pueden empezar a estudiar los nanomateriales y comprender que cambian sus propiedades físicas y químicas a través de su alta energía superficial, composición, ordenamiento, forma, entre otras características.

Nanopartículas y nanocompuestos

Existen diferentes métodos de síntesis para la obtención de nanopartículas (NP), que se pueden agrupar en dos categorías [2,3]:

- *Top-down*: Esta categoría consiste en la reducción física o química del tamaño del material hasta una escala nanométrica. En su mayoría por procesos físicos como molienda con molinos de alta eficiencia y algunos métodos químicos como: la evaporación térmica, preparación de clúster gaseosos e implantación de iones.
- *Bottom-up*: En esta categoría se realiza una síntesis de nanopartículas mediante el ensamble de unidades más pequeñas en fase gaseosa o solución. A partir de la reducción de iones metálicos a átomos metálicos, seguido de una agregación controlada de los átomos metálicos.

Es importante considerar que las nanopartículas cuentan con una alta energía superficial, por lo que es necesario estabilizarlas para evitar la aglomeración de las mismas. Normalmente se hace con tenso-activos y estos pueden influir en las propiedades de las mismas.

Por otro lado, los nanocompuestos abarcan una extensa variedad de sistemas, hechos a partir de distintos materiales orgánicos o inorgánicos a escala nanométrica. Las propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas de los nanocompuestos, pueden ser controladas cambiando: el tamaño de las nanopartículas, su naturaleza química, su forma, su distribución y el material con el que están hechos (silicato o metales). Existen cuatro categorías de nanocompuestos, según su tipo de matriz: cerámicos, metálicos, híbridos y poliméricos.

Los nanocompuestos poliméricos se caracterizan por una dispersión de las nanopartículas homogéneas al interior de una matriz polimérica. Actualmente existen muchos nanocompuestos poliméricos con nanopartículas, derivados de metales de transición, como: el oro, los óxidos de hierro, el dióxido de titanio, el óxido de zinc o el paladio, que se están aplicando en diversas investigaciones en catálisis, transferencia energética y en la medicina [4].

En la medicina resultan de gran interés las aplicaciones con nanopartículas de oro (AuNP) [5], debido a la gran variedad de usos en las áreas de diagnóstico, terapia e inmunología. En el área de diagnóstico las nanopartículas son utilizadas para la identificación de agentes químicos y biológicos. En el área de terapia, para la liberación de medicamentos, radioterapia, terapia fototérmica, terapia fotodinámica, y en inmunología como biosensores. De la misma forma, los nanocompuestos con nanopartículas metálicas de oro han demostrado ser candidatos prometedores debido a sus propiedades, su biocompatibilidad y facilidad de síntesis [6-9]

Estudios recientes han demostrado que el uso de nanocompuestos con mezclas físicas de AuNP y componentes orgánicos e inorgánicos sobre una matriz, son de bajo costo y de fácil preparación en comparación con los métodos químicos. Sin embargo, estos producen resultados poco alentadores debido a la poca estabilidad de las nanopartículas con el material. Por ello se busca contar con un método eficiente de preparación de NP

en polímeros multifuncionales, que excluya la presencia de agentes reductores y estabilizantes e incremente la posibilidad de aplicaciones biomédicas [10-12].

Investigadores del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM han desarrollado un método de síntesis (**polihidroxiálquilación catalizada por superácidos**) que permite la obtención de polímeros con diversas arquitecturas, alto peso molecular y excelentes propiedades térmicas y de solubilidad, a partir de compuestos carbonílicos y compuestos aromáticos en un solo paso de reacción. Además, presenta la ventaja de ser tolerante a distintos grupos funcionales como aminas, oximas, halogenuros de alquilo, ácidos carboxílicos, entre otros; y dependiendo de las especies reactantes es posible llevar a cabo la síntesis de polímeros a temperatura ambiente y en condiciones suaves de acidez [13]. Derivado de lo anterior, es posible obtener polímeros multifuncionales que contengan varios grupos funcionales en la cadena polimérica principal.

Este tipo de polímeros multifuncionales, favorecen el acoplamiento y la estabilización de las NP con los polímeros, sin la presencia de estabilizadores y reductores [14]. Y es posible procesarlos como nanofibras con la técnica de electrohilado, o como películas delgadas con la técnica de *spin-coating*.

Nuevo fenómeno de interfaz de metal polímero multifuncional

Estudios desarrollados en el Instituto de Investigaciones en Materiales, han demostrado que nanofibras de polímeros multifuncionales, como el poli[[1,1':4',1"-terfenil]-4,4"-diil (2-bromo-1-carboxietilideno)] (PTBC), pueden funcionar exitosamente como plataformas de acoplamiento y de estabilización de nanopartículas metálicas. La técnica de pulverización catódica permite controlar el espesor de oro que se puede depositar sobre la muestra, después de la pulverización, las fibras presentan un cambio de tonalidad

de gris a rosado con el paso del tiempo.

La figura 1 corresponde a la muestra después de haber realizado la pulverización catódica sobre las fibras de PTBC (i), esa misma muestra se analizó dos semanas después con SEM y se observó la formación de AuNP (ii) sobre las fibras del material.

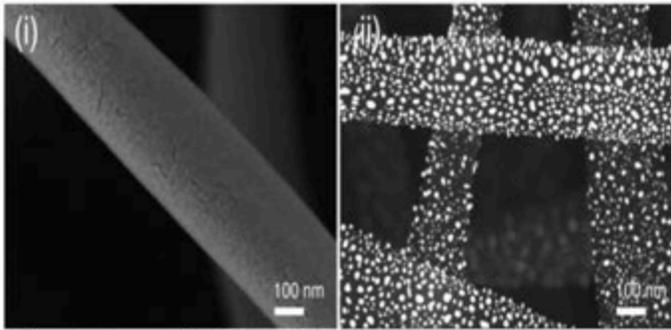


Figura 1. Micrografías de SEM (x100,000) de fibras de PTBC con película de 3 nm de espesor de Au. (i) Fibras después del depósito. (ii) Micrografía de la misma muestra 2 semanas después¹⁴.

Hay que hacer notar que la transformación ocurrió de manera espontánea y a temperatura ambiente, y el fenómeno de transformación de películas delgadas de metales en superficie a nanopartículas es conocido que ocurre a temperaturas elevadas o posterior a termo-tratamientos.

La presencia de nanopartículas de oro se confirmó mediante espectroscopía de UV-Visible, difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopía de rayos X (SEM-EDS). Los espectros de absorción de UV- visible después de la pulverización catódica mostraron un pico importante aproximadamente en 700 nm, que corresponde a la absorción de la película de Au. Dos horas después se obtuvo el espectro de absorción de la misma muestra y se identificó un pico en 550 nm, característico del plasmón de superficie de las nanopartículas de oro. A través de TEM se caracterizaron las AuNP sobre las fibras de PTBC, la figura 2 muestra la micrografía de una nanopartícula de Au sobre una nanofibra y la identificación de tres planos cristalográficos: zona A (i-ii), zona B (iii) y zona C (iv). En estas tres zonas se identificaron los parámetros de red cuyo grupo

espacial es $Fm\bar{3}m$ (225) que pertenece a una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) a partir de la transformada rápida de Fourier (FFT).

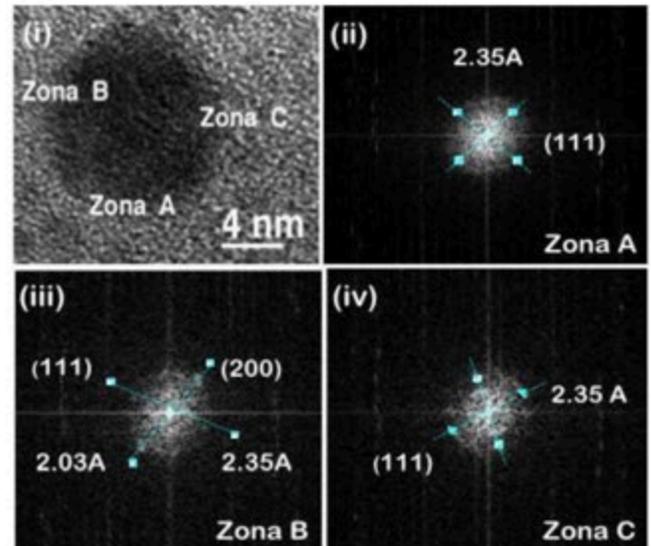


Figura 2 (i) Micrografía de TEM de una partícula de Au sobre las fibras de PTBC. FFT de tres planos identificadas. (ii) Zona A (iii) Zona B y (iv) Zona C.

Este mismo fenómeno de **transformación espontánea de películas delgadas de metales en superficie a nanopartículas** se estudió en películas de PTBC, el cual ocurre de manera similar que, en las fibras, pero es más lento.

Con la técnica de transmisión convencional (C-TEM) se evaluó el fenómeno de redistribución en función del tiempo (de la película de oro a nanopartículas de oro), sobre las superficies de las fibras y películas de PTBC, fenómeno similar al **dewetting**, descrito en la literatura como la ruptura de una película delgada que se agrupa en forma de gotas del metal sobre la superficie del sustrato.

Se realizaron las cinéticas sobre películas de PTBC con diferentes espesores de oro (1, 3, 5, 7 y 10 nm). En la figura 3 se puede apreciar la cinética que corresponde a 1 nm de espesor, a las 0hrs (i) y a las 24hrs (ii) después de la pulverización catódica, se puede observar el fenómeno de

dewetting, que también ocurrió para los demás espesores.

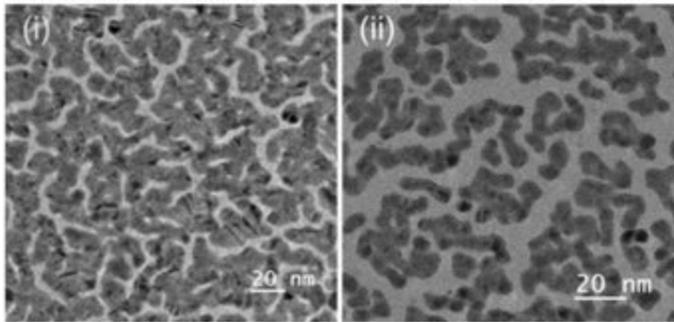


Figura 3 Micrografía de TEM (i) Cinética en películas de PTBC de 1 nm de espesor de Au. (ii) Película 24 hrs. Después

Durante el proceso de transformación de película delgada a AuNP se pudieron apreciar cambios de tamaño y morfología en el oro. En la Figura 4 se observan nanopartículas de oro (i) con un arreglo cristalino que corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras [FCC (ii)]. Estas nanopartículas de oro pueden tener diferentes tamaños desde 10 nm hasta 50 nm (iii) y diversas geometrías: triángulos, hexágonos o barras (iv) dependiendo de la etapa del proceso.

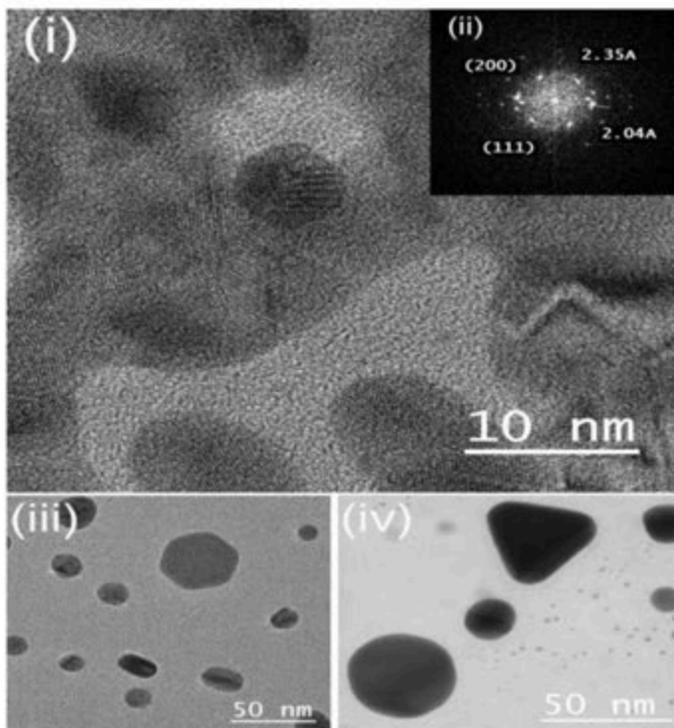


Figura 4 (i) Micrografía de TEM fenómeno de cristalización en partículas de Au. (ii) FFT de nanopartículas de Au. (iii) Tamaños de las nanopartículas (iv) Formas de las nanopartículas.

Conclusión

Esta es la primera vez que se observa la transformación directa de películas metálicas a nanopartículas sobre polímeros multifuncionales, presentando importantes ventajas respecto a los métodos desarrollados hasta el momento, como son:

- 1) Alta pureza de las nanopartículas metálicas, 2) control de la forma, el tamaño y la separación entre partículas, 3) las nanopartículas formadas están libres de compuestos químicos residuales (precursores, estabilizantes, agentes reductores, etc.), 4) capacidad de controlar la velocidad de la transformación mediante la plastificación de la matriz polimérica. El uso de polímero no plastificado permite una transformación completa en menos de 2 hrs, mientras que la plastificación polimérica disminuye la velocidad de transformación, 5) La estabilidad a largo plazo de las nanopartículas en las muestras con soporte de polímero y 6) la fácil manipulación de las nanopartículas como soporte de polímero.

Si bien este trabajo se centró en el fenómeno de transformación de películas delgadas de oro a nanopartículas, se espera un comportamiento similar para otros metales como plata y cobre, lo que incrementa las oportunidades de construcción de nuevas nanoestructuras complejas con polímeros multifuncionales.

Bibliografía

1. Pankhurst Q A, Connolly J., Jones SK. and Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. D: App. Phys.* 36 (2003), R-167-R181.
2. Herizchi R., Abbasi E., Milani M., Akbarzadeh A. Current methods for synthesis of gold nanoparticles. *Art. Cell, Nanomed. Biotech.* 44 (2014), 1-7.
3. Yoshikiyo H., Onishi K., Nishikawa K. Effects of sputtering conditions of formation of gold nanoparticles in sputter deposition technique. *RSC Advance.* 1 (2011), 1815-1821.

4. Rangareddy P, Mohanaraju K, Subbaramireddy N. A Review on Polymer nanocomposites: Monometallic and Bimetallic Nanoparticles for Biomedical, Optical and Engineering Applications. *Chem. Sci. Rev. Lett.* 1 (2013), 228-235.
5. Ostdiek A.M., Ivey J.R., Grant D.A., Gopaldas J., Grant S.A. An in vivo study of a gold nanocomposite biomaterial for vascular repair. *Biomaterials*, 65 (2015), 175-183.
6. Dykman L., Khlebtsov N. Gold nanoparticles in biomedical application: recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012), 2256-2282.
7. Daraee H., Eatemadi A., Abbasi E., Fekri Aval S., Kouhi M., Akbarzadeh A. Application of gold nanoparticles in biomedical and drug delivery. *Artif. Cell. Nanomed. & Biotech.* 44 (2016), 410-422.
8. Shah M., Badwaik V. Biological Applications of Gold Nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014), 344-362.
9. Zhang X. *Gold Nanoparticles: Recent Advances in the biomedical Applications. Cell Biochem. Biophys.* 72 (2015), 771-775.
10. Shevach M., Fleischer S., Shapira A. and Dvir T. Gold Nanoparticles-Decellularized Matrix Hybrids for Cardiac Tissue Engineering. *Nano Lett.* 14 (2014), 5792-5796.
11. Dvir T., Timko P. Brighman D., Naik S., Karajanagi S., Levy O. Nanowired Three-dimensional cardiac patches. *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011), 720-725.
12. Shevach M., Maoz B., Feiner R., Shapira A., and Dvir T. Nanoengineering gold particle composite fibers for cardiac tissue engineering. *J. Mater. Chem. B.* 1 (2013), 5210-5217.
13. Hernández-Cruz O., Zolotukhin M.G., Fomine S., Alexandrova L., Aguilar-Lugo C. High-Tg Functional Aromatic Polymers. *Macromolecules.* 48 (2015), 1026-1037.
14. Hernández-Cruz O., Avila-Gutierrez L., Zolotukhin M.G., Gonzalez G., Monroy B.M., Vera-Graziano R., Romero-Ibarra J. E., Novelo-Peralta O., Massó Rojas F.A. Spontaneous, Solvent-Free, Polymer-Templated, Solid-Solid Transformation of Thin Metal Films into Nanoparticles. *Nano Lett.*, 16, (2016), 5420-5427

Síntesis de nanopartículas magnéticas recubiertas. Fácil preparación, mayor potencial de aplicación

Fernando Belmont Bernal*, César Gabriel Vera De la Garza, Jonathan Cruz Vargas, Patricia Guadarrama*.

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

*E-Mail: fbelmont@astate.edu, *patriciagua@iim.unam.mx

Resumen

Se presenta un método simple y rápido para sintetizar nanopartículas esféricas de Fe_3O_4 recubiertas con dodecilamina (DDA). Se incorporó un régimen de agitación balística para promover la nucleación rápida y el crecimiento de los precursores de hierro (Fe II), y el recubrimiento in situ mediante el surfactante DDA. Las nanopartículas sintetizadas ($\text{Fe}_3\text{O}_4@DDA$) corresponden a la fase de magnetita, con un tamaño promedio de 31 nm. El análisis termogravimétrico confirma la presencia del recubrimiento en forma de mono y bi-capas. Las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@DDA$ exhibieron una magnetización de saturación (M_s) y una coercitividad (H_c) de 73,7 emu/g y 66 Oe respectivamente. Tanto el comportamiento magnético, así como la dispersabilidad en el agua observada para las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@DDA$, las colocan como un material potencial para su uso en la hipertermia.

Introducción

En México, los problemas de salud que concentran la mayor atención en la comunidad médica y científica son la obesidad, la diabetes y el cáncer [1]. Particularmente en nuestro grupo de investigación hemos dirigido el presente estudio hacia el cáncer como padecimiento objetivo. Tan solo en los últimos 7 años se ha disparado significativamente el diagnóstico en casos de cáncer de mama, cáncer de colon y tumor

cerebral [2]. Actualmente existen disponibles de manera comercial numerosos tratamientos para la prevención y cura de estos padecimientos; sin embargo, siguen siendo el reto clínico más grande del siglo XXI.

En este contexto, la ciencia de los materiales ha aportado una serie de estrategias novedosas para generar alternativas terapéuticas, que se puedan aplicar directamente en la clínica, aportando así posibles soluciones a esta problemática. La Terapia Macromolecular (uso de macromoléculas como mediadoras para transportar/liberar fármacos), así como el uso de Nanopartículas (NPs) [3], son estrategias sintéticas que amplían las posibilidades a considerar para aplicaciones terapéuticas.

Durante los últimos años, el campo de estudio de las NPs ha sido muy variado, desde su aplicación en catálisis heterogénea [4], hasta acarreamiento de fármacos [5], convirtiéndose en materiales versátiles para diversas terapias como la llamada Hipertermia [6], cuando se trata de NPs magnéticas. Esta terapia consiste en incrementar la temperatura de células cancerosas de forma selectiva, provocando su muerte, sin dañar a las células sanas, como respuesta a un campo magnético externo que provoca la vibración de dichas NPs.

No obstante el potencial de las NPs, el control estructural (tamaño y forma), así como la facilidad (bajo costo e infraestructura accesible) y reproducibilidad de los métodos sintéticos, se han convertido en los principales desafíos a superar para desarrollar esta tecnología.

Resultados y discusión

Síntesis

En el Laboratorio de Materiales Funcionales Orgánicos del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM (IIM-UNAM) se está desarrollando una estrategia de síntesis de NPs magnéticas de Fe_3O_4 en condiciones suaves de reacción, tomando en consideración dos puntos importantes:

- 1) La incorporación de un régimen de agitación tipo balístico, cuya característica es maximizar la eficiencia de transferencia de energía, con un mínimo de transferencia de masa; y
- 2) El análisis profundo de predominio de especies de Fe, dependiendo de las condiciones de pH, para favorecer la formación de núcleos de Fe_3O_4 .

Normalmente en la literatura se reporta el uso de agitación turbulenta para mantener homogéneo el medio de reacción

en la síntesis de NPs [7]; sin embargo, en el presente estudio se reemplazó este régimen de agitación por un régimen de agitación balística [8], que resultó en una mejora significativa en la obtención de NPs.

Esta estrategia permite obtener NPs de magnetita de manera rápida, sencilla y eficiente; y en presencia de un surfactante como dodecilamina (DDA), las NPs son recubiertas por una bicapa orgánica que les confiere buena solubilidad. En conjunto, se logra tener un material soluble con propiedades magnéticas, que podría ser utilizado en pruebas de hipertermia.

El material obtenido fue caracterizado por rayos-X e identificado como hierro en fase de magnetita, con una bicapa orgánica de DDA ($\text{Fe}_3\text{O}_4@DDA$). Si bien cualitativamente la obtención de NPs fue mejorada, cuantitativamente los rendimientos de reacción eran bajos (35%), por lo que el siguiente objetivo consistió en mejorar los rendimientos de reacción. Para lograr lo anterior, fue necesario ahondar en el entendimiento del mecanismo de formación de las NPs en estas condiciones. Haciendo uso del conocimiento en Química Analítica, es posible establecer cuáles especies de Fe predominan, en función del pH (o del pOH en este caso) [9]. En la figura 1 se muestra el predominio de especies en un intervalo de pOH de 0 a 14.

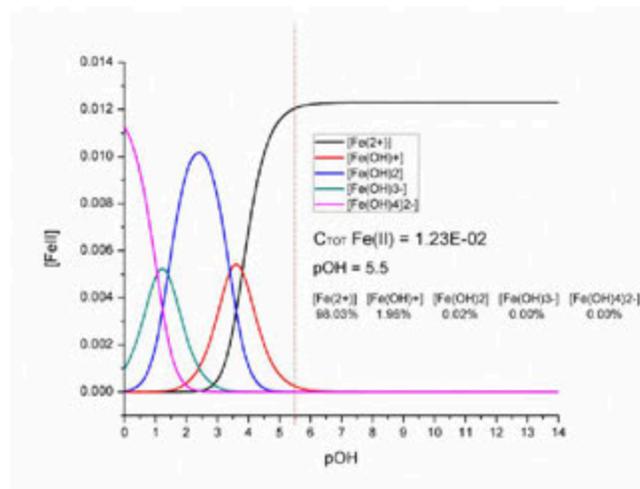


Figura 1. Gráfica de variación de especies para los complejos hidroxilo con Fe(II) como función del pOH. Línea punteada: pOH utilizado en síntesis previamente reportadas, con baja eficiencia.

Considerando la información de la figura 1, se propuso aumentar la concentración de hidroxilos, mediante la adición de KOH, para incrementar la interacción entre Fe^{2+} y una especie de oxígeno. Así, el pH sería impuesto por el KOH, y no por la DDA.

El análisis químico realizado, permite fijar un pOH de manera más racional para favorecer la formación de especies idóneas de Fe, a diferencia de otras síntesis reportadas (por ejemplo de Bajaj y colaboradores [10]) en las que se trabaja a un pH fuera del rango adecuado para tener dichas especies. En este caso, el pOH idóneo es alrededor de 4.

Con las adecuaciones aquí descritas se logró mejorar el rendimiento de reacción hasta en un 70%, duplicando así los rendimientos reportados en la literatura y, más importante aún, en un tiempo de reacción que no supera los 5 minutos.

El método sintético desarrollado es reproducible y extrapolable a otros sistemas nanoparticulados de hierro, por ejemplo para la obtención de NPs sin recubrimiento, o bien, NPs con otros recubrimientos como polietilenglicol, oleilamina, tetradecilamina, etc.

Caracterización

Rayos X

El análisis por difracción de rayos X de las NPs de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@DDA$ revela una coincidencia con el patrón de difracción indexado a la magnetita (AMCSD n° 0000945, figura 2).

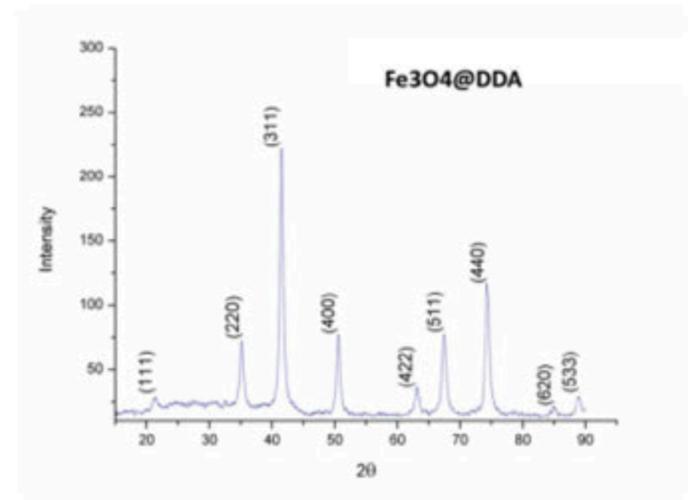


Figura 2. Patrón XDR para las NPs magnéticas $\text{Fe}_3\text{O}_4@DDA$ con recubrimiento orgánico, sintetizadas a 90°C por 5 minutos ($K\alpha \text{ Co} = 1.7903 \text{ \AA}$).

En contraste con otros métodos sintéticos reportados en la literatura [11], el nuevo método aquí descrito garantiza la misma fase cristalina correspondiente a magnetita, independientemente de la presencia o ausencia del recubrimiento. De acuerdo con la ecuación de Scherrer [12], el tamaño de partícula es 35.32 nm y, como se mostrará a continuación, existe una coincidencia con las mediciones microscópicas.

Caracterización morfológica del material por SEM

El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) mostró NPs esféricas bien definidas, con un tamaño medio de 31 nm (figura 3).

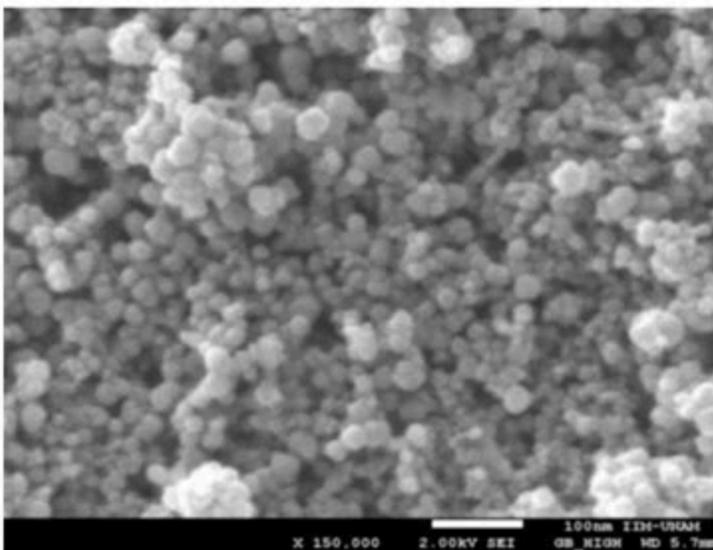


Figura 3. Análisis SEM para NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@DDA$ sintetizadas a 90°C durante cinco minutos. Tamaño medio: 31 nm con una distribución estándar de ± 11.4 nm.

FT-IR

A continuación se muestra la caracterización de Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@DDA$ por medio de la técnica de FT-IR (figura 4).

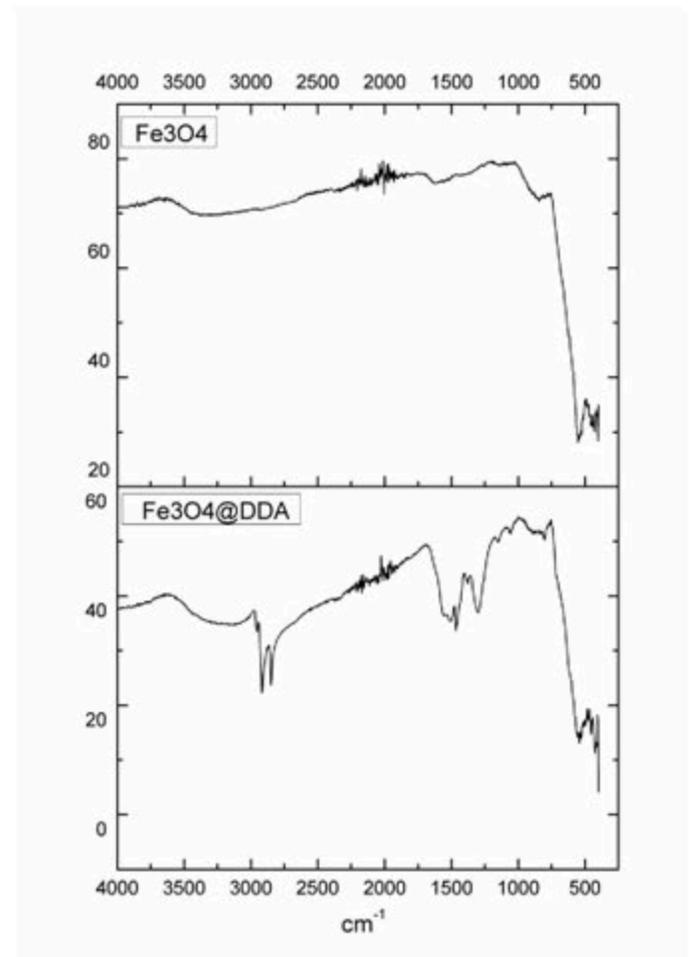


Figura 4. FT-IR mediante ATR de las NPs Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@DDA$ respectivamente.

A partir de la comparación de ambos espectros de FT-IR, es posible demostrar la presencia del recubrimiento orgánico en la muestra de $\text{Fe}_3\text{O}_4@DDA$, a través de las bandas ubicadas alrededor de 2900 cm^{-1} , correspondientes a la vibración de grupos $-\text{CH}_2$ de la DDA. En la región de 3250 cm^{-1} se observa una banda ancha, típicamente atribuida a la vibración de enlaces O-H de las moléculas de agua.

2.2.4. Análisis térmico

Los análisis termogravimétricos (TGA) se llevaron a cabo en atmósfera de aire o nitrógeno, tanto para aquellas NPs recubiertas, como para las no recubiertas (previamente liofilizadas), a una velocidad de calentamiento de 10 grados por minuto [13].

Como se muestra en la figura 4, la comparación entre las muestras Fe_3O_4 en aire (negro) y $\text{Fe}_3\text{O}_4@DDA$ tanto en aire (rojo) como N_2 (azul), refuerza la observación FT-IR de la presencia del recubrimiento orgánico de DDA, con una degradación en el rango de temperatura entre $120\text{--}680^\circ\text{C}$.

La pérdida de peso observada en el intervalo de 80 - 100 °C está relacionada con la pérdida de agua, que permanece incluso después del proceso de liofilización de las muestras. Esto sugiere fuertemente que estas moléculas de agua deben formar puentes de hidrógeno con los grupos terminales -NH₂ del surfactante, convirtiéndose así en moléculas estructurales del material. En el caso de Fe₃O₄@DDA/Aire, se detecta una pérdida abrupta de masa entre 145 - 360 °C, lo que implica la degradación de la capa orgánica por oxidación, debido a la presencia de oxígeno atmosférico presente en las condiciones del experimento.

La información más relevante proviene del análisis de TGA de Fe₃O₄@DDA/N₂ (azul). La pérdida de peso de la capa orgánica muestra un patrón de degradación en dos etapas, el primero entre 155 y 400 °C y el segundo se registra de 400 a 680 °C, indicando que, en presencia de atmósfera inerte, el proceso de degradación de pirólisis es lo suficientemente lento como para observar la pérdida de masa de dos capas de recubrimiento diferentes, la más externa que se mantiene unida mediante interacciones débiles, y la interna covalentemente unida a la superficie de las NPs. Es importante mencionar que la pérdida de peso total en ambos escenarios es similar.

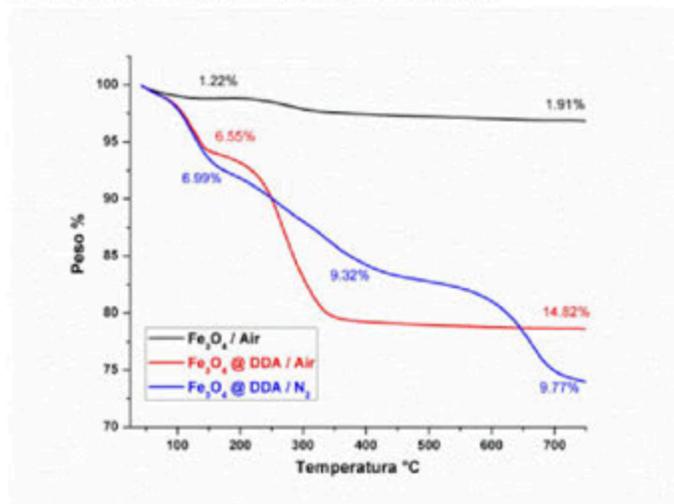
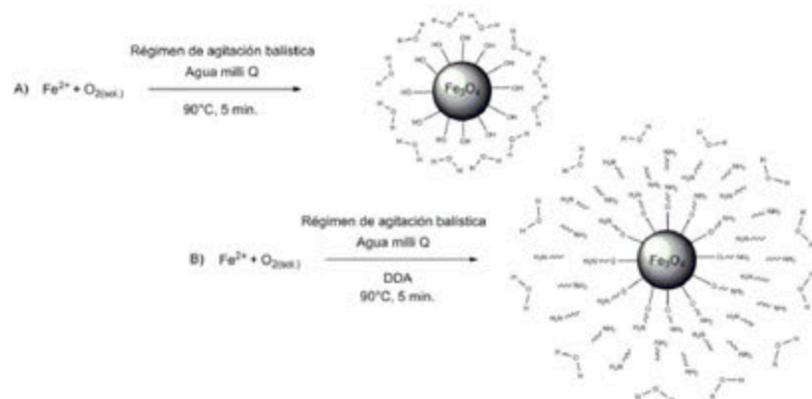


Figura 5. Análisis termogravimétricos (TGA) de las muestras Fe₃O₄@DDA/Aire (rojo) y Fe₃O₄@DDA/N₂ (azul) previamente liofilizados. En rojo el 21.39% de la masa es degradada, correspondiente a la capa orgánica (DDA), mientras que en azul el primer proceso de pérdida corresponde al 16.2 % y el segundo corresponde al 25.28% de la masa total lo que sugiere la presencia de dos capas diferentes. Se tomó como referencia la muestra no recubierta: Fe₃O₄/Aire (negro) la cual presenta una ligera pérdida de 1.91 % atribuida a la pérdida de moléculas de agua estructurales.

Con la información obtenida de las diferentes técnicas de caracterización, se plantea un esquema de formación de las NPs recubiertas (Esquema 1), que se describe a continuación: Una vez concluidos los procesos de nucleación y crecimiento, para el caso de las NPs de Fe₃O₄ (esquema 1A), la superficie queda recubierta por una serie de moléculas de agua, mediante puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo (-OH) terminales del núcleo inorgánico. Con base en el análisis de TGA, la pérdida de estas moléculas de agua representa un 1.22% de la masa total de la NP.

Con respecto a los resultados obtenidos a partir del análisis por TGA para las NPs de Fe₃O₄@DDA/N₂ (Figura 5, línea azul), en el Esquema 1B se presenta un modelo hipotético para la formación de la bicapa orgánica. Se propone la existencia de una capa interna unida mediante enlaces covalentes entre el núcleo inorgánico y las cadenas de carbono saturadas de la DDA, y una segunda capa externa de DDA que bien podría estar conformada por dos tipos de interacciones de largo alcance: puentes de hidrógeno (entre los grupos terminales -NH₂ y -NH₂---HOH de moléculas de agua) e interacciones de Van der Waals (entre grupos hidrofóbicos -CH₂ de la DDA).



Esquema 1. Propuesta de esquema de formación de NPs magnéticas: A) Fe₃O₄ y B) Fe₃O₄@DDA

Conclusiones

Las NPs de magnetita Fe₃O₄ y Fe₃O₄@DDA se obtuvieron mediante un método fácil, rápido y reproducible que incorpora dos parámetros clave; el primero, ajustar las condiciones de pH (en términos del pOH fijado en 4), adecuadas para aumentar el rendimiento de reacción; y el segundo, incorporar un régimen de agitación ballística, que favorece la transferencia de energía por encima de la transferencia de masa, fenómeno asociado con una síntesis eficiente de la fase

cristalina de la magnetita (Fe_3O_4), y su recubrimiento orgánico. Las NPs de Fe_3O_4 @DDA exhibieron una morfología esférica y una distribución homogénea de tamaño, con un promedio de 31 nm. Según la termogravimetría, se obtuvieron mono y bi-capas de recubrimiento con DDA, siendo que sus respectivas temperaturas de degradación pueden estar relacionadas con la intensidad de la interacción con la superficie de las NPs (capas interna y externa).

Agradecimientos

I. Q. Karla Eriseth Morales Reyes, Laboratorio de Análisis Térmico; IIM; UNAM.

M. en C. Adriana Tejeda Cruz, Laboratorio de Difracción de Rayos X; IIM; UNAM.

Dr. Omar Novelo Peralta, LUME; IIM; UNAM.

Fis. Josué E. Romero Ibarra, LUME; IIM; UNAM

Referencias

- [1]<http://www3.inegi.org.mx/sistemas/sisept/Default.aspx?t=mdemo125&s=est>
- [2]Roberts A. M. ; Miyamoto D. K. ; Huffman T. R. ; Bateman L. A. ; Ives A. N. ; Akopian D. ; Heslin M. J. ; Contreras C. M. ; Rape M. ; Skibola C. F. ; Nomura D. K. *Chem.Biol.* 2017, 12 (4), pp. 899–904.
- [3]Ringsdorf H. ; *J. Polym. Sci. Pol. Sym.* 1975, 51, pp. 135. Bader H. *Angew. Makromol. Chem.* 1984, 123, pp. 457-475. Kopeček J. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2000, 50, pp. 61-70.
- [4]Wang J.; Gu H. *Molecules* 2015,20, pp. 17070-17092.
- [5]Murthy S.K. *Int. J. Nanomed.* 2007,2, pp. 129–141.
- [6]Petryk A.A. ; Cassim M. ; Tate J.A. ; Baker I. ; Hoopes P.J. *Nano Life* 2010,1, pp. 1-23.
- [7]Li H. ; El-Dakdouki M. H ; Zhub D.C. ; Abelad G.S. *Chem. Commun.* 2012,48, pp. 3385–3387.
- [8]Huang R. ; Chavez I. ; Taute K.M. ; Lukic B. ; Jeney S. ; Raizen M.G. *Nat. Phys. J.* 2011,7, pp. 576-580. LaMer V.K. ; Dinegar R.H. *J. Am. Chem. Soc.* 1950,72, pp. 4847-4854.
- [9]Gayer K. H. ; Woontner L. *J. Phys. Chem.*, 1956, 60 (11), pp. 1569–1571.
- [10]Bajaj B. ; Malhotra B.D. ; Choi S. *Thin Solid Films* 2010,1, pp. 1219–1223.
- [11]Strobel R. ; Pratsinis S.E. ; *Adv. Powder Technol.* 2009,20, pp. 190–194.
- [12]Alexander L. ; Klug H.P. *J. Appl. Phys.* 1950,21, pp. 137-142.
- [13]González M. ; Martín-Fabini I. ; *Mat. Chem. Phys.* 2012,132, pp. 618-624.

Análisis de las propiedades optoelectrónicas de nanoalambres de ZnO

Andrés Galdámez*, Amauri Serrano, Alejandro Arana, Ateet Dutt, Guillermo Santana-Rodríguez.

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Cd Universitaria, CP. 04510. CDMX, México. e-mail: galdamez.m@ciencias.unam.mx

Resumen

Se sintetizaron nanoalambres (NWs) de óxido de zinc (ZnO) sobre películas delgadas de óxido de zinc dopadas con aluminio (AZO) por la técnica vapor-líquido-sólido (VLS) utilizando oro como metal catalizador. Las capas semilla de AZO fueron depositadas utilizando un equipo magnetron sputtering. Se estudió la dependencia del tiempo de crecimiento en las propiedades ópticas y morfológicas de las nanoestructuras.

Se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar la morfología de las nanoestructuras obtenidas. Se empleó la técnica de fotoluminiscencia (PL) para estudiar las propiedades ópticas del material.

Los resultados mostraron que las propiedades ópticas y morfológicas de los nanoalambres obtenidos tienen una fuerte dependencia respecto al tiempo de crecimiento.

Introducción

El ZnO posee numerosas características atractivas para dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Presenta un ancho de banda prohibido directo de 3.1 eV[1], lo que provoca

que sea técnicamente transparente al espectro visible. La energía de amarre de su excitón es de aproximadamente 60 meV, por lo que presenta una luminiscencia natural. La movilidad de los electrones por efecto Hall a temperatura ambiente en un cristal único de ZnO es de $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ y una conductividad tipo n, la cual puede ser aumentada con impurificantes de elementos de la familia IIIA[2]. Además, el óxido de zinc (ZnO), exhibe un comportamiento semiconductor, piezoelectrico, piroeléctrico, entre otras interesantes propiedades.

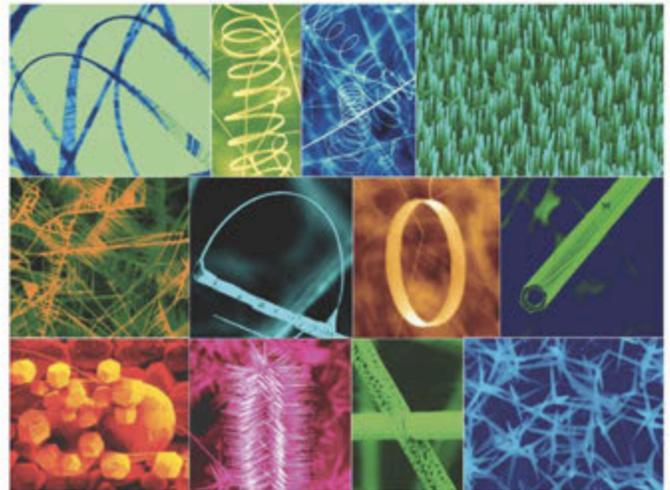


Figura 1. Colección de nanoestructuras de ZnO sintetizadas bajo condiciones controladas utilizando técnicas de evaporación térmica[3].

Utilizando distintas técnicas de crecimiento, basadas en sublimación térmica en la fase vapor - sólido, se han sintetizado diversas nanoestructuras de ZnO, tales como: nanopeines, nanoanillos, nanohélices, nanoarcs, nanocintas, nanoalambres y nanocajas (Figura 1). Es debido a esta gran variedad que se considera a la familia de nanoestructuras de ZnO como una de las más ricas, tanto en propiedades como en estructuras [3].

Dentro de las nanoestructuras unidimensionales, los nanoalambres ofrecen ventajas numerosas y únicas. En primer lugar, las propiedades ópticas y eléctricas pueden ser controladas durante la síntesis, así como su orientación cristalina. Segundo, la estructura de los NWs puede ser diseñada, tanto axial como radialmente para la integración de materiales con distintas composiciones químicas y estructuras

crystalinas, de tal forma que la nanoestructura resultante tenga multifuncionalidad y diversas propiedades [4].

El diámetro que presentan los nanoalambres se encuentra a una escala de magnitud similar a la de muchos fenómenos del estado sólido: radio de excitón de Bohr, camino libre medio del fonón, tamaño crítico de los dominios magnéticos, longitud de difusión del excitón, entre otros. Como consecuencia, muchas propiedades físicas de los semiconductores se alteran significativamente con el confinamiento en los NWs. Además, su gran tasa de superficie - volumen permite un comportamiento distinto y una mayor reactividad química. La dimensión que no se encuentra restringida puede permitir la conducción de partículas cuánticas como electrones, fonones y fotones. Este control sobre varias formas de transporte de energía hace a los NWs candidatos ideales para la fabricación de dispositivos avanzados de estado sólido [5].

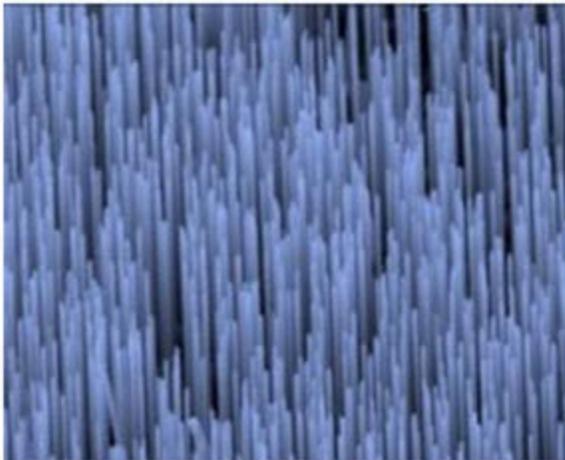


Figura 2. Nanoalambres de ZnO [nisenet.org/catalog/scientific-image-zinc-oxide-nanowires].

Dentro de todas las técnicas basadas en vapor, la técnica VLS parece ser la más adecuada para generar nanoalambres con una única estructura cristalina y en cantidades relativamente altas. Un proceso típico de VLS comienza con la disolución de los reactivos en fase gaseosa hacia una gota líquida de tamaño nanométrico de un catalizador metálico, depositado previamente sobre el sustrato donde se desean crecer las nanoestructuras. La gota líquida funciona como un sitio preferencial para la absorción del reactante en la fase gaseosa y, cuando alcanza la supersaturación, como un sitio de nucleación, cristalización y crecimiento del nanoalambre con

una única estructura cristalina. El proceso queda ilustrado en la Figura 3.

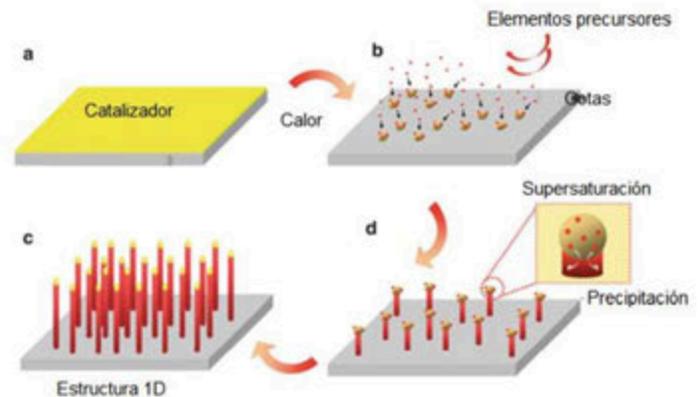


Figura 3. Crecimiento de nanoestructuras 1D por el mecanismo VLS [6].

El crecimiento de los nanoalambres es directamente producido y determinado por las características de las gotas del catalizador metálico, cuyo tamaño permanece inalterado durante el proceso de crecimiento. En este sentido, cada gota funciona como una semilla para el crecimiento de un nanoalambre.

Finalmente, el crecimiento termina cuando la temperatura se encuentra por debajo de la temperatura del punto eutéctico de la aleación catalizador reactante, o bien cuando el reactante se termina.

Metodología experimental

En la **Tabla 1**, se muestra el resumen de la metodología experimental para la obtención de los NWs. La capa semilla de óxido de zinc dopada con aluminio se depositó utilizando un sistema de magnetron sputtering, empleando argón como gas de trabajo.

Se utilizó oro como metal catalizador, depositando una película delgada de 4 nm sobre las capas semilla AZO.

Posterior al crecimiento de las nanoestructuras (NW's), se efectuaron nuevamente mediciones de XRD. Los difractogramas obtenidos se muestran en la **Figura 5**.

Tabla 1. Metodología experimental.

Etapa	Condiciones
Depósito capa semilla (RF sputtering)	Tiempo: 60 minutos Atmosfera: Ar Potencia: 40 W
Depósito catalizador (DC sputtering)	Tiempo: 20 segundos Atmosfera: Ar Corriente: 20 mA
Crecimiento VLS (horno de alta temperatura)	Tiempo: 60, 45 y 30 minutos Temperatura: 900 °C Precursores: ZnO+grafito

Finalmente, el crecimiento VLS se realizó en un horno de alta temperatura utilizando una mezcla de óxido de zinc con grafito en una relación 1:1 como precursores de las nanoestructuras. El tratamiento térmico se efectuó a 900 °C.

Resultados

Ya que el tiempo de crecimiento de los NWs fue el parámetro que se controló en este trabajo, la caracterización se agrupa en términos de este parámetro. Las muestras que tuvieron tiempos de crecimiento de 60, 45 y 30 minutos se etiquetan como A1, A2 y A3 respectivamente.

i) XRD

Para la caracterización estructural, se utilizó un equipo de difracción de rayos X Rigaku Ultima IV. Las mediciones se efectuaron utilizando el modo haz rasante ($\omega = 2^\circ$) con el ángulo 2θ variando desde 25° hasta 65° a una razón de 1° por minuto.

La **Figura 4** muestra el difractograma de rayos X de las capas semilla depositadas por la técnica de sputtering. En estos difractogramas observamos dos picos anchos y bien definidos. Haciendo la identificación cristalográfica, se determinó que la estructura cristalina de las muestras es la wurzita (96-900-8878). La indexación de estos picos mostró que el pico principal es el (002), el cual se relaciona a un crecimiento cristalino perpendicular al plano del sustrato.

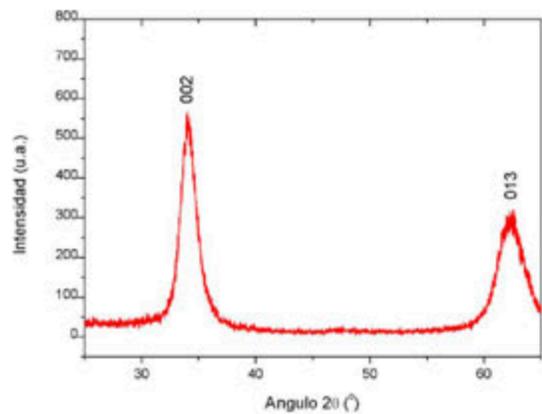


Figura 4. Difractogramas rayos X de las capas semilla depositadas por sputtering.

En estos difractogramas se observan picos con las mismas orientaciones cristalográficas que presentaban las capas semilla. Sin embargo, estos picos son mucho más intensos y estrechos, producto del tratamiento térmico al que se someten las muestras. Se observa también la presencia del pico (111) producido por el Au (96-901-1614).

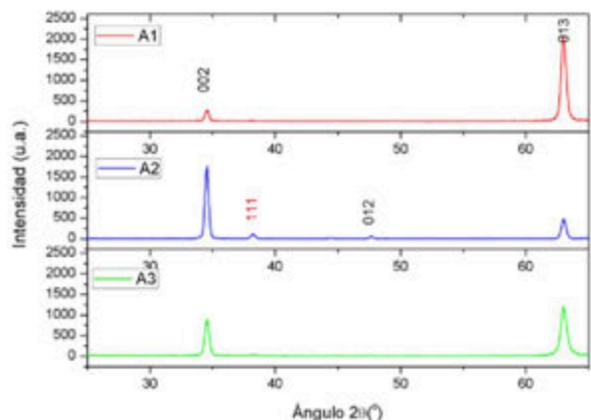


Figura 5. Difractogramas de rayos X para NWs sintetizados.

ii) SEM

Las propiedades morfológicas fueron estudiadas utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F equipado con una fuente emisora de electrones Schottky. Se obtuvieron imágenes en corte transversal de las muestras a distintas

resoluciones (100,000x, 50,000x, 25,000x y 10,000x) utilizando detectores de electrones secundarios (SEI) y de electrones retro dispersados (LaBE).

Las fotografías que se muestran en el lado izquierdo de la **Figura 6** corresponden a imágenes SEI en un corte transversal, mientras que las del lado derecho son imágenes SEI en vista superior. Estas imágenes nos permiten observar claramente la morfología de las nanoestructuras obtenidas. Podemos notar que las estructuras se encuentran altamente alineadas en la dirección perpendicular al plano del sustrato.

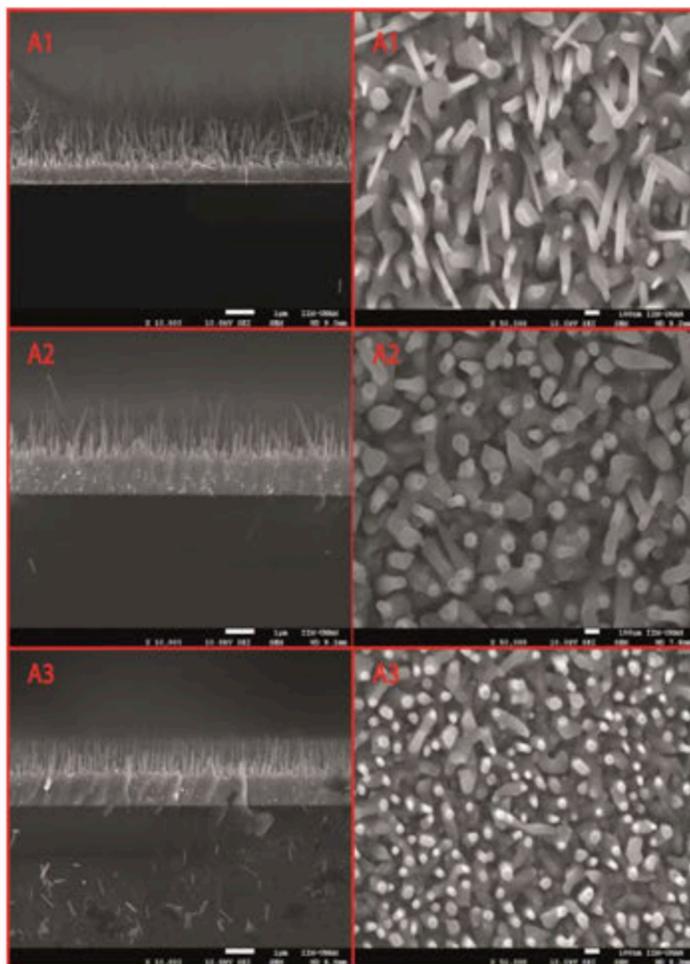


Figura 6. Imágenes de SEM (SEI) de los NWs en vista superior (lado izquierdo) y en corte transversal (lado derecho).

Haciendo un análisis estadístico de las imágenes de SEM se encontró que la longitud de los nanoalambres aumenta conforme aumenta el tiempo de crecimiento, teniendo una

longitud de $1 \mu\text{m}$, para un tiempo de crecimiento de 30 min y hasta una longitud de $1.5 \mu\text{m}$ para un tiempo de crecimiento de 60 min. El diámetro de los NWs también presenta un ligero aumento conforme al tiempo de crecimiento pasando de 50 nm para el menor tiempo de crecimiento, hasta 60 nm para el máximo tiempo de crecimiento.

Calculando la relación de aspecto de las nanoestructuras (razón entre la longitud y el diámetro) se encontró que ésta tiene un valor de 20 ± 5 y que es independiente del tiempo de crecimiento.

Haciendo una ampliación a la imagen de la muestra A2, podemos observar la forma hexagonal de la sección transversal de los NWs, que corresponde a la estructura cristalina hexagonal de la wurzita en la dirección (002).

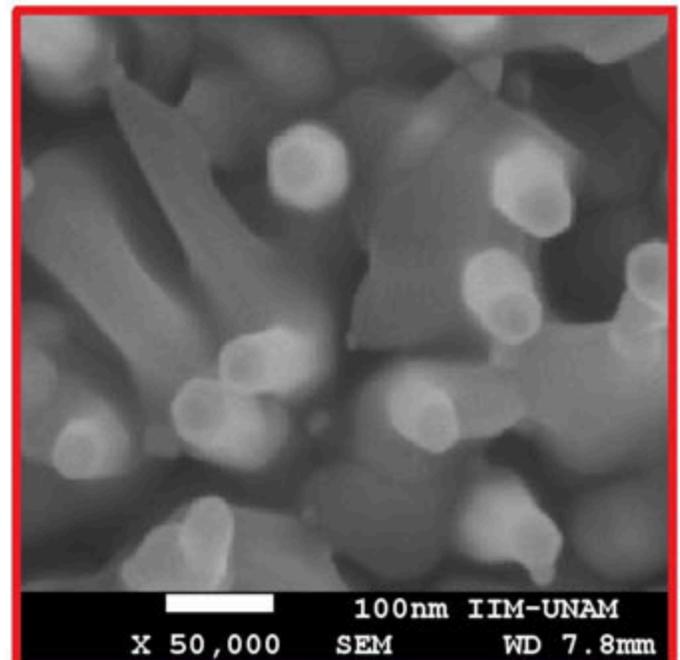


Figura 7. Ampliación de la muestra A2 mostrando la forma hexagonal de los NWs.

Utilizando los detectores LAbE, se obtuvieron imágenes de la muestra que presentasen contraste en dependencia de la composición de la mismas. En estas imágenes podemos observar un contraste en las puntas de los NWs, puntos que a través de un análisis EDS fueron identificados como partículas

de Au. Observar la presencia de partículas de Au en la punta de los NWs sintetizados, es una fuerte evidencia de que el proceso de crecimiento por el cual se obtuvieron estas nanoestructuras fue en efecto el proceso VLS.

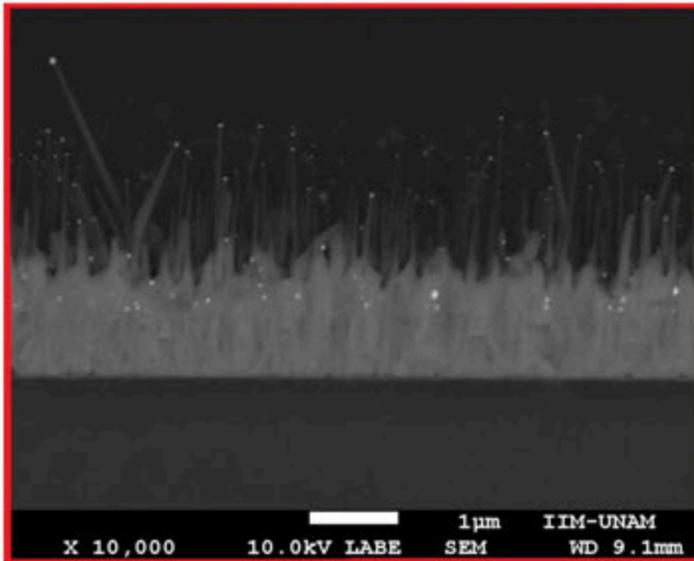


Figura 8. Imagen SEM (LABE) de los NWs en corte transversal (muestra A2).

iii) Fotoluminiscencia

Se obtuvieron los espectros de fotoluminiscencia excitando las muestras con un láser de He-Cd Kimmon KR1801C (325.0 nm, 20 mW) a temperatura ambiente. Para poder hacer la discriminación del espectro de emisión en función de la longitud de onda se utilizó un monocromador de doble camino óptico Spectra Pro 2500i, cuyo detector un fotomultiplicador de la misma marca se operaba con voltajes entre 600 y 900 V.

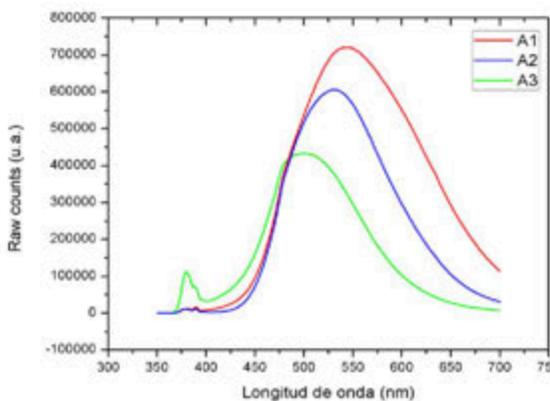


Figura 9. Fotoluminiscencia de los NWs obtenidos.

Los espectros de fotoluminiscencia de los nanoalambres se muestran en la **Figura 9**. Podemos ver que el espectro de emisión de las muestras puede dividirse en dos partes. Un pequeño pico en la región UV (380 nm) atribuido a la emisión excitónica del ZnO [7] y una banda de defectos en la región visible [8].

La fotoluminiscencia en la región visible de las estructuras de ZnO sin dopar se atribuyen a transiciones de electrones de vacancias de oxígeno ionizadas (V_o^+) hacia el borde de la banda de valencia. Este tipo de recombinación radiactiva de los huecos y electrones fotogenerados, produce un pico en color verde [9]. Los picos de emisión azul y amarillo, se asocian a vacancias de oxígeno neutras (V_o^x) y doblemente ionizadas (V_o^{++}) respectivamente [8]. El pico rojo se asigna a intersticios de zinc (Zn_i) en la estructura [10].

Para poder asociar la banda de defectos observada con los centros luminiscentes reportados en la literatura, se hizo una deconvolución de la banda obteniendo los resultados que se muestran en la **Tabla 2**.

Podemos ver que para las muestras tenemos picos de emisión en el amarillo-naranja (570 - 620 nm), verde (495 - 570 nm) y azul (450 - 495) nm.

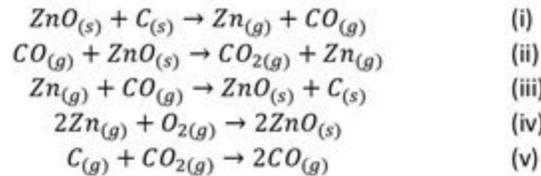
Tabla 2. Deconvolución de los espectros de PL para las muestras de NWs-sputtering.

Muestra	Intensidad(u.a.)	Centro (nm)
A1	578000	548.9
	242000	493.3
	303000	618.4
A2	456200	528.2
	262100	582.6
	174700	488.1
A3	293500	502.5
	218600	547.1
	173800	470.1

- En la **Figura 9** observamos que la muestra con mayor tiempo de crecimiento (muestra A1) es la que tiene la mayor intensidad en la respuesta fotoluminiscente, mientras que para la muestra con menor tiempo de crecimiento se tiene la menor intensidad en la

respuesta fotoluminiscente (muestra A3). Esto implicaría que la cantidad de vacancias de oxígeno tiene una relación con el tiempo de crecimiento VLS.

Esto puede ser explicado por el mecanismo de crecimiento de la técnica VLS que involucra al gas Ar. De acuerdo con Peidong [11], el proceso de crecimiento puede expresarse como:



De acuerdo con las reacciones (iii) y (iv), O₂ y CO aportan el oxígeno a la estructura de ZnO del nanoalambre. En nuestro crecimiento VLS, el Ar no funciona únicamente como gas portador sino también como regulador de la atmósfera dentro del horno, especialmente de la concentración de O. Cuando se iniciaba el flujo de Ar en el horno, la concentración de O₂ disminuía, y por tanto se producían más vacancias de oxígeno en los NWs. Conforme se aumenta el tiempo de crecimiento, se tiene cada vez menos oxígeno en el horno por lo que se aumenta aún más la cantidad de vacancias de O.

Conclusiones

Se presentó un crecimiento epitaxial de los NWs con respecto a la orientación cristalográfica de la capa semilla sobre el cual se sintetizan.

El tiempo de crecimiento juega un papel determinante en las dimensiones de las estructuras obtenidas, teniendo mayores diámetros y longitudes para los mayores tiempos de crecimiento. Las grandes relaciones de aspecto obtenidas sugieren una aplicación donde la proporción área superficial/volumen sea un parámetro determinante (fotocatálisis, sensores, celdas DSSC, etc).

Midiendo la respuesta PL de las nanoestructuras se encontró que la emisión dominante se debe a la presencia de defectos en la estructura. Haciendo una deconvolución de esta emisión se encuentran picos en el color verde, azul y amarillo. La emisión en estos colores se asocia a V₀⁺, V₀^x y V₀²⁺ respectivamente.

Se encontró que la intensidad de la emisión aumentaba conforme el tiempo de crecimiento incrementaba. Ya que la emisión se encuentra asociada directamente con la cantidad de vacancias en la estructura, hay entonces una relación entre la cantidad de vacancias y el tiempo de crecimiento; mayores tiempos de horneado presentan una mayor cantidad de vacancias de oxígeno.

Bibliografía

- [1] P.A.Rodnyi and I.Khodyuk, "Optical and luminescence properties of zinc Oxide (Review)," *Condens. Matter Spectrosc.*, vol. 111, no. 5, pp. 776–785, 2011.
- [2] A. J. Mughal, B. Carberry, J. S. Speck, S. Nakamura, and S. P. DenBaars, "Structural and Optical Properties of Group III Doped Hydrothermal ZnO Thin Films," *J. Electron. Mater.*, vol. 46, no. 3, pp. 1821–1825, 2017.
- [3] Z. L. Wang, "Nanostructures of zinc oxide," *Mater. Today*, vol. 7, no. 6, pp. 26–33, 2004.
- [4] S. Jeong *et al.*, "High-performance photoconductivity and electrical transport of ZnO/ZnS core/shell nanowires for..." *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 9, pp. 6170–6176, 2014.
- [5] P. Y. P. Yang, "Semiconductor nanowires for energy conversion," *Nanoelectron. Conf. (INEC), 2010 3rd Int.*, pp. 527–546, 2010.
- [6] H. Choi, *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices*, First Edit. Berlin: Springer, 2012.
- [7] B. K. Meyer *et al.*, "Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO," *Phys. Status Solidid Basic Res.*, vol. 241, no. 2, pp. 231–260, 2004.
- [8] Z. M. Liao, H. Z. Zhang, Y. B. Zhou, J. Xu, J. M. Zhang, and D. P. Yu, "Surface effects on photoluminescence of single ZnO nanowires," *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, vol. 372, no. 24, pp. 4505–4509, 2008.
- [9] L. li Yang *et al.*, "Photoluminescence and Raman analysis of ZnO nanowires deposited on Si..." *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 40, no. 4, pp. 920–923, 2008.
- [10] S. D. Kshirsagar, U. Pasha Shaik, M. G. Krishna, and S. P. Tewari, "Photoluminescence study of ZnO nanowires with Zn residue," *J. Lumin.*, vol. 136, pp. 26–31, 2013.
- [11] B. P. Yang *et al.*, "Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 12, no. 5, pp. 323–331, 2002.



