

Pequeñas pero potentes lecciones de Química a la Nanociencia (Parte I)*

Roald Hoffmann**

Entre la moda y lo revolucionario, las nanoestructuras han venido a llenar espacios vacíos en la cultura popular, la ciencia, la fantasía y la literatura de patentes. Su campo de acción es hermosamente interdisciplinario, con interacciones continuas entre los materiales, las técnicas y la experiencia de profesionales de la Química, la Física, y cada rama de la Ingeniería. El nivel de “exageración” es extraordinario, pero lo que está ocurriendo en este campo es enorme: la *meso* escala de las estructuras y la dinámica de la materia, por tanto tiempo ignoradas por la Química, aquí están siendo consideradas.

Entré a este campo demasiado tarde (en edad y en interés) como para estar a la moda y, aunque me pese, para hacer alguna contribución significativa. Soy alguien ajeno al área y estoy destinado a serlo como lo he sido para la Química Orgánica, la Inorgánica y la de Estado Sólido, o para la Química de Superficies y la ciencia de las altas presiones. Y para un *fuereño* siempre hay problemas. Carecerá del “conocimiento tácito” del campo, como lo llamaba Michael Polanyi [1]; esa intuición, lineamientos y convenciones que le permiten a los expertos mostrar en una conferencia un esquema con unas cuantas palabras técnicas y estar seguros de que todos en la audiencia lo entenderán. Pero incluso para los que somos ajenos al campo hay todavía una ventaja ya que al intentar darle sentido a nuestra interpretación de que es lo que hace la gente aquí, conectamos de forma natural los conceptos de las áreas que sí conocemos. No es que estemos revelando que el emperador está desnudo; es solo un intento desesperado de entrelazar lo que sabemos y lo que queremos decir, tratando de no hacer el ridículo en el intento.

El conocimiento es una construcción de arquitectura maravillosa, verdaderamente una casa de muchas moradas [2]. De hecho, es una casa moderna hiper-ramificada, en donde cada nuevo cuarto termina conectándose a todos los demás. A continuación, presento algunas de las conexiones que he hallado entre la química y la nanociencia mientras he ido adentrándome en esta disciplina. Esta no es una revisión profesional, sino meramente una reflexión informal. Por tanto, es probable que haya hecho una sobre-simplificación en lo que digo. Pero trato de decirlo de una manera simple y provocativa. Si desean opinar al respecto pueden hacerlo a mi correo electrónico [3] en donde pueden corregirme o compartir sus ideas.

La mayoría de las nanopartículas no están desnudas

Me tomó tiempo darme cuenta que cuando la gente hablaba de nanohojas y cúmulos de CdSe (agradezco a Taenghwan Hyeon, mi colaborador, por iluminarme al respecto), a lo que en realidad se referían era a hojas y cúmulos estabilizados por surfactantes coordinados.

Debería ser obvio que, en el caso de que sí estuviesen desnudos, estos nano-objetos serían mucho más reactivos. Pero como nunca he preparado nanopartículas, ni siquiera oro coloidal, me he perdido de la experiencia de las manipulaciones y los reactivos que se emplean para obtener una u otra morfología. Careciendo del conocimiento tácito del campo, me he inclinado más hacer esquemas. Si estuviera familiarizado con la literatura original sabría que hay mucha información sobre la necesidad absoluta de los ligantes, no solo para la síntesis de los nanomateriales sino también para asegurar su estabilidad [4-7]. Hoy en día disponemos de mucha información: hay estudios de RMN [8, 9] y de IR [10] sobre los ligantes enlazados a la superficie de las nanopartículas.

La razón para el calificativo “mayoría” en el título de esta sección es, por supuesto, que hay muchos nano-objetos cinéticamente persistentes en este Universo. Para empezar, la mayoría de los 70 millones de compuestos orgánicos que hemos preparado, en particular aquellos que forman cristales moleculares, están dentro de esta categoría. Algunos cúmulos de $(\text{CH})_n$ y $(\text{BH})_n^+$, así como cúmulos de metales de transición enlazados a carbonilos y ciclopentadienilos, e incluso la familia de cúmulos desnudos de metales del grupo principal llamados iones de Zintl (de quienes hablaremos más tarde), son muy estables. Pero la comunidad de la nanociencia, en su apego al culto de lo nuevo, prefiere no ver a las moléculas “normales” como nano-objetos. El pan y la sal del área, los fullerenos, nanotubos y el propio grafeno, son objetos moleculares suficientemente estables (cinéticamente) por sí mismos, como también lo son las capas exfoliadas de una amplia variedad de materiales estratificados, como los derivados del sistema MS_2 (donde M es un metal de transición), solo por mencionar algunos ejemplos.

Una clase de nano-objetos que no conozco bien son aquellos con estructuras plasmónicas: nanoestructuras metálicas con una impresionante variedad de arquitecturas [11-13]. Ya sea que se crezcan a partir de semillas o moldes, se preparan en presencia de varios ligantes y agentes reductores que son críticos para su síntesis. Algunas de estas moléculas empleadas, tal vez muchas, deben terminar ancladas en la superficie de las nanoestructuras

*Traducido por Miguel Angel Méndez-Rojas, Departamento de Ciencias Químico-Biológicas, Universidad de las Américas Puebla. miguela.mendez@udlap.mx (publicado originalmente, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 93 – 103)

**210 Baker Laboratory, Department of Chemistry and Chemical Biology, Cornell University, Ithaca, NY, 14853, USA. rh34@cornell.edu

plasmónicas. De hecho, es muy posible que sean necesarias para la función sensora o catalítica. No es claro si uno debe tener cuidado de no removerlas por completo.

Reactividad

En general, los nano-objetos de baja dimensionalidad, con la excepción de los listados previamente, son propensos a ser muy reactivos. Sean estos cúmulos cero-dimensionales (0D), varillas 1-dimensionales (1D) u hojas bidimensionales (2D), separarlas de un sólido molecular tridimensional (3D), rompiendo no solo las “fuerzas de dispersión” que las conectan, sino cortando los enlaces covalente entre los fragmentos implica ejercer una gran violencia energética sobre la molécula. La fuerza energética que controla el proceso trata de recuperar la estructura extendida, covalente o iónicamente enlazada, y es tremenda; en esta época en que los cálculos computacionales son sencillos, cada estudiante podría calcular por su cuenta cuánto gana energéticamente una varilla u hoja de ZnO al reconstruir el sólido tridimensional del que proviene.

También se crea reactividad. Si rompemos un sólido covalente, por ejemplo, silicio, producimos enlaces incompletos, radicales con un sólo electrón. Si separamos un compuesto más iónico del grupo III-V (o en general un compuesto N-(VIII-N)), creamos una reactividad ácido-base en el sitio del elemento III o V, respectivamente.

¿Cómo es que una nanoestructura pristina del tipo N-(VIII-N) responde a esta inestabilidad energética y a su reactividad cinética?

Pónganle cero en dimensionalidad

Antes de contestar esa pregunta, tengo que confrontar el problema que se me presenta solo por escribir acerca de (a) 0D, 1D, 2D y 3D, y de (b) cortar enlaces químicos. Ni la dimensionalidad ni los enlaces químicos son así de simples; no debería ni intentar explicarlos, pues no alcanzaría este ensayo para discutir sobre dimensionalidad. Pero tengo que hacerlo ya que la idea es fundamental para la nanociencia.

La mayoría de los estudios en condiciones estándar (T y P ambiental) implican usar una definición de sentido común de la dimensionalidad, y dependen de una descripción no clara del objeto no considerando conexiones debidas a fuerzas de dispersión o fuerzas electrostáticas multipolares como interacciones débiles, con los puentes de hidrógeno siendo considerados como tierra de nadie.

El último enunciado exige una explicación: la separación de los enlaces químicos “reales” de las fuerzas de dispersión es

altamente cuestionada por los adherentes de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM por sus siglas en inglés, *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) [14]. Y dicho enunciado asume que existe una estructura, la cual en nuestros días puede obtenerse para moléculas con más de 10 átomos a una resolución de 0.01 Å empleando difracción de rayos X o de neutrones. Una reflexión interesante para un químico que ha visto más de 700,000 estructuras de rayos X en la *Cambridge Structural Database* y aproximadamente unas 150,000 estructuras inorgánicas en la ICSD, es que la información estructural en nanociencia proviene raramente de difracción de rayos X de monocristales.

Incluso si uno no conociera acerca de las fuerzas de dispersión, y no contara con los cientos de años de tradición química separando las fuerzas de dispersión conceptualmente de los enlaces químicos, aun así, uno podría (conociendo la estructura) construir un histograma de la separación de todos los átomos para un átomo dado, el equivalente discreto de una función de distribución radial para un líquido.

La bi-dimensionalidad estructural del grafito se deriva precisamente de un histograma similar, uno en donde para cada átomo de carbono en el grafito hay tres vecinos cercanos a 1.42 Å, seis a 2.46, tres a 2.84 dentro de la capa, todos a menos distancia que la primera intercapa de separación de ~3.3 Å. La unidimensionalidad del polietileno isotáctico de manera similar podría resultar en más de 2 veces la razón entre los primeros contactos de van-der-Waals y las distancias C-H y C-C más cortas en la cadena. Uno podría considerar el criterio de dimensionalidad en el espacio recíproco, en el espaciamiento de los primeros picos de difracción de un cristal.

Regresaré un par de veces a la dimensionalidad, e intentaré distinguir entre los aspectos estructurales y electrónicos en su definición. Mencionaré la primera de muchas ambigüedades sobre la definición, la cual está enraizada en el mundo de $P = 1$ atm donde nos movemos (por supuesto que las llantas de bicicleta, el buceo en el océano, el proceso de Haber-Bosch y la superficie de Marte extenderán nuestro rango). ¿Cuál es la dimensionalidad de una muestra de, digamos, Xe? En un gas a 1 atm y 298 K, los átomos de Xe se encuentran en promedio unos 37 Å de distancia unos de otros. La muestra de gas es macroscópica, por tanto, 3D pero pienso que nadie estaría en desacuerdo de que es efectivamente 0D, formada a partir de interacciones débiles entre átomos. En el Xe sólido a 5 K, la distancia Xe-Xe en la red fcc es de 4.34 Å [15]. El sólido se caracteriza por interacciones de van der Waals atractivas entre los átomos del elemento (lo que explica su alto punto de fusión de 161 K), pero debo decir que es aun 0D en esencia. En este

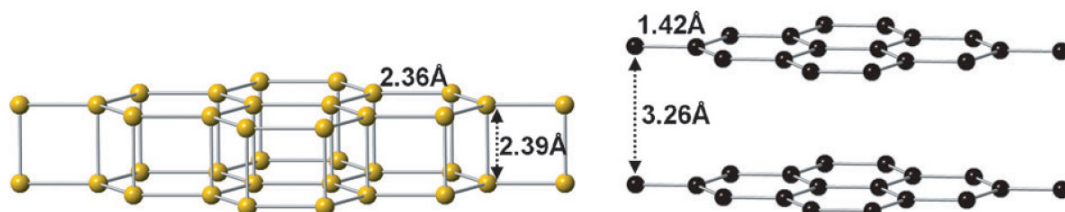


Figura 1. A la izquierda, la estructura optimizada de una bicapa de siliceno; a la derecha, la correspondiente bicapa de grafito. Ambos son empaquetamientos tipo AA.

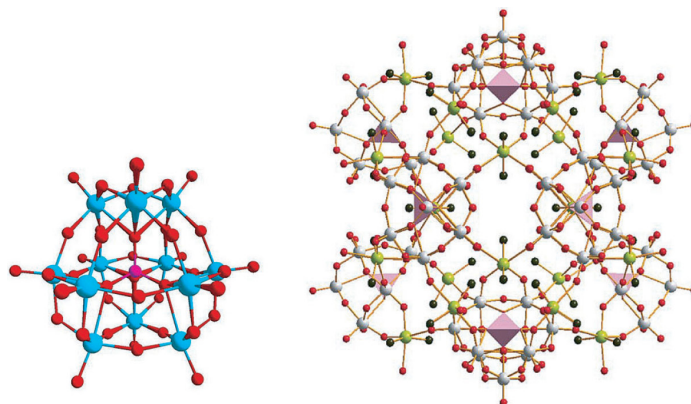


Figura 2. Dos polioxometalatos: a la izquierda el ión fosfotungstato, una estructura de Keggin arquetípica, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$; a la derecha $[\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_{24}\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\}_{12}(\text{A-PW}_9\text{O}_{34})_{12}]^{36-}$. Color: W, gris; Sn, verde; O, rojo; C, negro, PO_4 se muestra como tetraedros rosas.

punto ya estoy en un verdadero problema: al ser comprimido, el Xe se metaliza, a ~ 130 GPa [16]. A esta presión la distancia de separación Xe-Xe es de 2.93 Å. Y claramente el metal es 3D. Por tanto... ¿a qué distancia de separación Xe-Xe lo 0D se convierte en 3D? No tengo una respuesta, excepto: “Esa es una buena pregunta”.

Hay más que decir de la dimensionalidad, por supuesto. Pero regresemos a la forma en que los nano-objetos responden luego de formarse, en esas condiciones nada prometedoras de inestabilidad energética relativa y muchísimo incremento de reactividad.

Estables por sí mismos y con un poco de ayuda de sus amigos químicos

Por sí mismos, los objetos que son separados de una estructura preferente en estado sólido por rompimiento de sus enlaces covalentes, iónicos o donadores-aceptores intentarán reconstruirse, por decirlo de alguna forma. Experimentalmente, la respuesta puede ser analizada (espectroscópicamente) a presiones bajas de vapor o en matrices inertes congeladas. Hay también muchas pistas en lo que recomienda la literatura de Ciencia de Superficies al alto vacío, y regresaré a esto posteriormente con más detalle.

Si el nano-objeto (sea una partícula, polímero o película) es cinéticamente inestable, con sitios de gran acidez y/o basicidad, entonces las moléculas externas, bases o ácidos, podrían estabilizarlo ya sea formando enlaces covalentes o aceptores-donadores con éste. Demasiada estabilización inhibirá el crecimiento; muy poca no podrá evitar que colapse en un sólido macroscópico. El papel primario de un ligante es controlar la agregación de una nanopartícula en crecimiento. Este control se ejerce dinámicamente a través de ligantes que entran y salen. Factores tanto termodinámicos (energías de Gibbs) y cinéticos (energías de activación) son importantes en esta dinámica. Si el ligante es un surfactante, con regiones activas hidrofílicas o hidrofóbicas, esta característica puede jugar un papel importante en la síntesis de las nanopartículas mediante el control de la nucleación y el crecimiento. Tal y como ocurre en la catálisis, mucho dependerá de la cuidadosa selección de los ligantes.

Tengo aún más que decir sobre lo que la Química nos puede enseñar sobre la reactividad, el carácter ácido-base y los cambios estructurales que esperaríamos en nano-objetos puros estabilizados. Quiero justificar mi uso persistente del término “ligante” en vez de “surfactante”. El carácter surfactante de un ligante, con una parte típicamente hidrofílica y otra hidrofóbica, es de importancia en la cinética de la formación y en la estabilización estérica de la nanopartícula. Pero si nos enfocamos en el grupo hidrofílico que se enlaza a la nanopartícula, la nomenclatura hace incomprensible el hecho de que la mayoría de los nano-objetos, en particular aquellos compuestos de tipo N-(VIII-N) contengan sitios con funciones tanto básicas como ácidas de Lewis, las cuáles interaccionarán con fragmentos ácidos o básicos, respectivamente.

Los ligantes que han hecho posible mucho de la nanociencia de semiconductores son principalmente bases de Lewis. Menos explotados, los ácidos de Lewis también han sido empleados, siendo uno de los menos considerados los protones transferidos de los iones hidronio si estamos en medio acuoso. O el hidrógeno positivo enlazado a un oxígeno de un ácido orgánico si se emplea como surfactante. También hay un grupo importante de nanoestructuras, con frecuencia cúmulos metálicos catalíticamente activos, estabilizados con AlCl_3 ácido [17]. Quizá hay mucho que explotar sobre los ligantes ácidos de Lewis.

Un interludio del siliceno

Tenemos grafeno en multicapas y en monocapa, así como la intrigante física de éstos. Hay una literatura en expansión sobre el análogo con Si, el siliceno [18]. Y la literatura habla del siliceno como si fuera grafeno. En parte, esto es un intento para compartir el misticismo del grafeno, pero en parte se explica por nuestra carencia de conocimiento de su química [19]. No siempre digo cosas de forma categórica, pero diré que una capa pura, simple y libre de siliceno (o un nanotubo de Si) nunca podrá prepararse. El siliceno existe sólo si se prepara sobre un soporte de algún tipo, metálico o semiconductor.

La razón de lo anterior es, por supuesto, la bien conocida inestabilidad cinética y energética de los enlaces dobles Si-Si (o enlaces parcialmente dobles, como es el caso del siliceno).

El enlace π no importa mucho en un enlace Si-Si simple, con distancias de enlace de ~ 2.35 Å. El doble enlace Si=Si tiene que protegerse estéricamente para ser aislado [20]. De no ser así reaccionará químicamente con prácticamente cualquier fragmento molecular a su alrededor. El análogo de silicio del grafito es solo un objeto teórico: no existe nada similar al balance energético de las estructuras del grafito o del diamante para el Si. Dos capas de grafeno se condensan en bicapas unidas entre sí por fuerzas de dispersión, separadas entre ellas ~ 3.3 Å, con una pequeña energía de exfoliación. Por el contrario, dos hojas de siliceno se calcula que formarán enlaces Si-Si entre ellas (el Si en general no tiene inconveniente en ser pentacoordinado). La Figura 1 muestra la geometría calculada en el equilibrio de una bicapa libre [21]. Si pudiéramos más capas, la reacción de transformación hacia una estructura tipo diamante de Si es muy probable que sea espontánea.

Objetos cero-dimensionales y estabilización por cargas

En el contexto de la estabilidad, la química tiene mucho que decir respecto a las nanoestructuras 0D, o cúmulos de elementos o compuestos. Muchos de ellos existen solo en el vacío, flotando en la cámara de vacío de un espectrómetro, o en una matriz inerte (por lo regular de un gas noble) a bajas temperaturas. "Inerte" depende de la especie: puedes estudiar WH_6 en una matriz de Ar a 4K, pero no puede estudiar CH_3^+ en la misma matriz. Reaccionaría con el Ar inmediatamente. La temperatura evita apenas que la energía de activación sea rebasada; la concentración importa la mayoría de las veces. Mucha, mucha información detallada se ha obtenido acerca de moléculas metaestables en dichas condiciones [22]. Lo que se aprende es con frecuencia fascinante, y siempre instructivo. Pero tales moléculas metaestables no producirán un catalizador práctico.

Para persistir como un sólido o en el aire, para ser embotellable (una palabra que no se ocupa comúnmente, pero que es muy descriptiva), para existir a 1 atm y 293 K por al menos un día,

una molécula tiene que tener una energía de activación de 15-20 kcal/mol para no dimerizarse o reaccionar con el solvente. La mayoría de los cúmulos no son viables en estas circunstancias. Pero hay excepciones y es importante saberlo.

Algunos hidrocarburos poliédricos neutros son estables, aquellos sin exceso de tensión, por ejemplo, el dodecaedrano, $(\text{CH})_{20}$, y el cubano $(\text{CH})_8$. También tenemos unos cuántos análogos de los hidrocarburos del grupo 14 [23] y los alótropos del fósforo algunos que incluso son cúmulos. Hay también cúmulos neutros estables de metales de transición, no desnudos pero coordinados en su exterior por tres grupos carbonilos o el electrónicamente equivalente ciclopentadienilo (Cp , C_5H_5), entre los que encontramos al $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, el $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$, el $\text{FeC}(\text{CO})_{15}$ o el $(\text{CpRh})_3(\text{CR})_2$ [24]. Algunos de estos cúmulos tienen carga, y comparten con los iones estables poliédricos $(\text{BH})_n^{2-}$ un conteo electrónico mágico, descrito por las reglas de Wade-Mingos [25]. El conteo mágico de electrones juega un papel importante en la estabilidad de los cúmulos metálicos [26]. De éstos sabemos mucho experimentalmente, incluso aunque no son embotellables [27, 28]. Una de las cualidades mágicas del conteo de electrones es cómo puedes obtenerlo a partir de tantas aproximaciones teóricas distintas...

Para los elementos del grupo principal, en general, las mismas reglas y sus extensiones sugieren estabilidad para ciertos cúmulos desnudos del grupo principal con pares de electrones en su exterior, por ejemplo, Ge_9^{2-} o Sn_9^{4-} . Estos se denominan iones Zintl, en honor a Eduard Zintl, que reconoció su potencial. Y quien también descubrió un grupo fascinante de estructuras parcialmente iónicas, enlazadas a metales de grupo principal nombradas en su honor, las fases de Zintl [29, 30]. Los iones de Zintl son por lo regular negativos, algunas veces positivos. En el estado sólido se estabilizan por interacciones iónicas fuertes con un contraión, tal como el K^+ . El mayor logro de John Corbett fue reconocer que podían ser solubilizados, secuestrando el contraión, por ejemplo, con un [2.2.2] criptando [31].

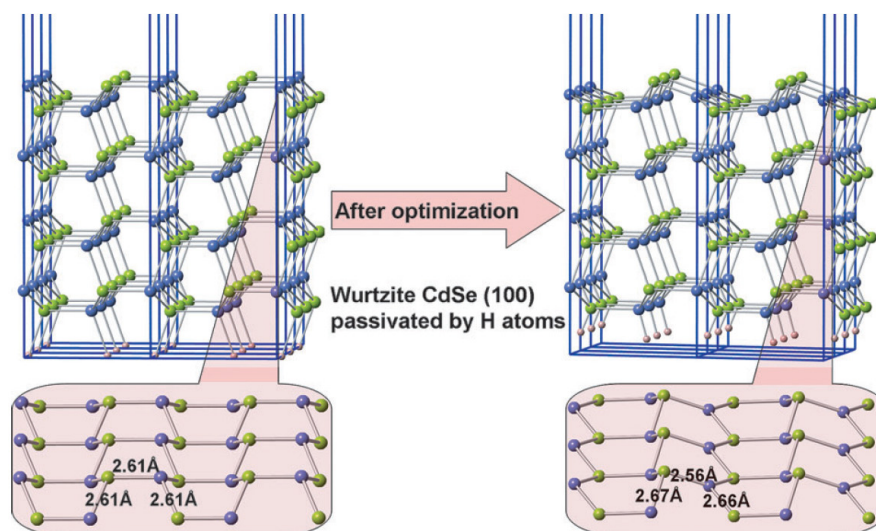


Figura 3. Una rebanada de cuatro capas de la red bidimensional de wurtzita, CdSe, pasivada en su parte inferior por hidrógenos y exponiendo la superficie del plano (100). Amarillo es para átomos de Se; gris para Cd; blanco para H.

Los aniones desnudos de Zintl son moderadamente estables en solución; las repulsiones Coulómbicas juegan un papel importante en dicha estabilización. Conozco pocos, y son por tanto preciosos, poliedros neutros de Zintl o de Wade-Mingos que sobrevivirían en una botella [32].

Otra clase de cúmulos nanométricos robustos (y altamente cargados) son los polioxometalatos [33], combinando $M=W, Mo, V$ con un gran número de oxígenos. Una estructura simple [34] y otra compleja en esta serie se muestra en la Figura 2.

La transición del cúmulo molecular, discreto y viable a uno embebido en una matriz de estado sólido es fascinante; el lector interesado debe leer la perceptiva discusión sobre esta transición escrita por Arndt Simon [36].

La geometría de la nanohoja

Objetos bi-dimensionales, simples o multicapa, son tema de interés de una buena parte de la nanociencia contemporánea. Excepto por el grafeno (BN también, y otras películas formados a partir de materiales en capas del tipo del MS_2 , M = metal de transición) y otras nanoestructuras cinéticamente persistentes de carbono (nanotubos, fullerenos), estos fragmentos han tenido que sufrir ser exfoliados de un material tridimensional estable y bien unido. La ciencia de superficies tiene mucho que enseñarnos sobre lo que ocurrirá: primero, dichas estructuras bidimensionales re-arreglarán su geometría para sanarse. Los términos operativos son: relajación y reconstrucción [37]. Los cambios geométricos esperados, a partir de consideraciones de enlace, son muy obvios; involucrarán con frecuencia el fortalecimiento de enlaces superficiales del nano-objeto, y probablemente, debilitamiento del enlace de la capa superficial hacia la capa sub-superficial. Me explico.

Suponga que con un cuchillo muy afilado remueve dos hidrógenos del etano. El fragmento molecular remanente, H_2C-CH_2 , sabe que debe hacer: debe reajustar su geometría haciéndose planar, formando un enlace π y disminuyendo la distancia CC de 1.54 a 1.34 Å.

Demos una mirada a un sistema típico II-VI, CdSe [38]. Sin importar que superficie cortemos de una red inicial de wurtzita, expondremos algunos átomos de Cd y Se. Desde un punto de vista iónico (Cd^{2+} , Se^{2-}), la superficie tendrá uno o más pares de electrones solitarios llenos sobre el átomo de Se, uno o más orbitales vacíos sobre el átomo de Cd. Si no ponemos sobre la superficie una función química básica o ácida para enlazar a los átomos de la superficie (más en este tema posteriormente), ésta buscará a su alrededor por opciones de enlace. El enlace π entre los átomos de Cd y de Se está disponible, mucho más si el Cd y el Se están lo suficientemente cerca. Considerando que el enlace a los átomos remanentes de la superficie lo permite, la planarización (como ocurre para el CH_2CH_2) podría inducir tensión desordenada. Como veremos, hay otra posible distorsión estabilizante.

Veamos un caso específico, un corte sin relajación sobre el plano (100) del CdSe, como se muestra a la izquierda de la Figura 3. Esta superficie expone átomos de Cd y Se piramidalizados, y con una separación Cd-Se de 2.61 Å.

A la derecha está el resultado de los cálculos de relajación mecánico-cuánticos. Varias características estructurales son aparentes: la distancia CdSe en la superficie se acorta respecto

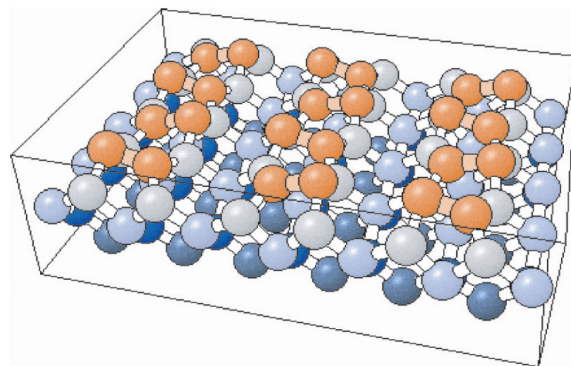


Figura 4. Reconstrucción (4 x 2) de la superficie de Si (100) [21]

a lo observado en el bulk, mientras que la distancia del par de enlace superficial CdSe a la capa inferior se alarga. Y los pares superficiales CdSe se “tuercen”, con el átomo de Se piramidalizándose y el de Cd “planarizándose” [39].

La explicación de la disminución de la distancia superficial Cd-Se se encuentra en el ya mencionado enlace π . El incremento en la distancia del par superficial a la capa inferior probablemente se debe al balance de tensión. Pero, ¿de dónde proviene la curvatura?

Primero, quizá SiSi sea un modelo más adecuado para el CdSe en lugar del CC. Esta torsión, con poca energía que la favorezca, ocurre en el bien conocido plano superficial (100) del Si, cuya forma se muestra en la Figura 4 [40]. La curvatura se ve favorecida energéticamente respecto a la estructura sin ésta y es solo unas cuantas kcal/Si más estable.

El fenómeno de curvatura es la alternativa geométrica preferida de los átomos/iones individuales. Compuestos de selenio tricoordinados (por ejemplo, los iones orgánicos de selenonio, SeR_3^+ , y SeI_3^+) son piramidales, con una barrera de inversión bien caracterizada. Los complejos de Cd tricoordinados son raros, pero en cálculos computacionales han mostrado ser planares [41]. El enlace π (maximizado en un fragmento planar $Se_2Cd-SeCd_2$) compite contra la intensa piramidalización del Se. Emerge un compromiso entre la curvatura (piramidalización del Se, planarización del Cd) y algo de enlace π .

Para leer un excelente resumen de las relajaciones superficiales de CdSe con y sin surfactantes estabilizadores, recomiendo el trabajo de Manna *et al.* [42], así como los trabajos de Rempel *et al.* [43] y de Kilina *et al.* [44].

Referencias

- [1] M. Polanyi, Personal Knowledge: Towards a Post-Critical Philosophy, University of Chicago Press, Chicago, 1962.
- [2] La Biblia Reina Valera, Juan 14:2, 1960.
- [3] Comentarios pueden ser enviados directamente al autor a través de su correo electrónico: rh34@cornell.edu.
- [4] M. Kuno, J. K. Lee, B. O. Dabbousi, F.W. Mikulec, M. G. Bawendi, J. Chem. Phys. 1997, 106, 1989 y referencias ahí contenidas.
- [5] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 12700-12706.

- [6] X. Peng, *Adv. Mater.* 2003, 15, 459-463; N. Pradhan, D. Reifsnnyder, R. Xie, J. Aldana, X. Peng, *J. Amer. Chem. Soc.* 2007, 129, 9500-9509.
- [7] G. Kalyuzhny, R. W. Murray, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 7012-7021.
- [8] G. P. Holland, R. Sharma, J. O. Agola, S. Amin, V. C. Solomon, P. Singh, D. A. Buttry, D. L. Yarger, *Chem. Mater.* 2007, 19, 2519-2526 and references therein; X. Ji, D. Copenhaver, C. Sichel, X. Peng, *J. Amer. Chem. Soc.* 2008, 130, 5726-5735.
- [9] L. Polito, M. Colombo, D. Monti, S. Melato, E. Caneva, D. Prospero, *J. Amer. Chem. Soc.* 2008, 130, 12712-12724.
- [10] For an interesting study of metal chalcogenide ligands on nanocrystals that used IR spectroscopy, see M. Kovalenko, M. Scheele, D. V. Talapin, *Science*, 2009, 324, 1417-1420.
- [11] H. Wang, D. W. Brandl, P. Nordlander, N. J. Halas, *Accs. Chem. Res.* 2007, 40, 53-62.
- [12] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 60-103.
- [13] M. R. Jones, K. D. Osberg, R. J. McFarlane, M. R. Langille, C. A. Mirkin, *Chem. Revs.* 2011, 111, 3736-3827.
- [14] R. F. W. Bader: *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [15] D. R. Sears, H. P. Klug, *J. Chem. Phys.* 1962, 37, 3002-3006.
- [16] K. Chan, T. Huang, T. Grzybowski, T. Whetten, A. Ruoff, *Phys. Rev. B*, 1982, 26, 7116-7118; K. Goettel, J. Eggert, I. Silvera, W. Moss, *Phys. Rev. Lett.*, 1989, 62, 665-668.
- [17] Ver el artículo de revisión de W. A. Alley, I. K. Hamdemir, K. A. Johnson, R. G. Finke, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2010, 315, 1-27, y el trabajo de los grupos de Schmidt, Goulon, y Bönemann mencionados ahí.
- [18] Un artículo de revisión recientes es A. Kara, H. Enriquez, A. P. Seitsonen, L. C. Lew Yan Voon, S. Vizzini, B. Aufray, H. Oughaddou, *Surface Science Reports* 2012, 67, 1-18.
- [19] S. Patai and Z. Rappoport, eds.: *The Chemistry of organic silicon compounds*, Wiley, New York, 1989.
- [20] Para una revisión nota reciente, vea R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1987, 26, 1201-1211; see also P. P. Power, *Chem. Rev.* 1999, 99, 3463-3504.
- [21] X.-D. Wen, T. J. Cahill, R. Hoffmann, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 6555-6566.
- [22] Algunas referencias al hermoso trabajo de Lester Andrews son: L. Andrews, *Chem. Soc. Rev.* 2004, 33, 123-132; Y. Gong, M. Zhou, y L. Andrews, *Chem. Rev.* 2009, 109, 6765-6808; M. F. Zhou, L. Andrews, and C. W. Bauschlicher, Jr., *Chem. Rev.* 2001, 101, 1931-1961.
- [23] A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 664-666.
- [24] T. P. Fehlner, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard: *Molecular Clusters*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- [25] K. Wade, *J. Chem. Soc. D: Chem. Comm.* 1971, 792; D. M. P. Mingos, *Nature Phys. Sci.* 1972, 236, 99.
- [26] W. A. de Heer, W. D. Knight, M. Y. Chou, M. L. Cohen, in *Solid State Physics*, ed. F. Seitz, D. Turnbull, Vol. 40, New York, Academic Press, p. 93 1987.
- [27] W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.*, 1993, 65, 611.
- [28] Otra clase de cúmulos estables en gases a baja presión son los met-cars, M. A. Sobhy, A. W. Castleman Jr., J. O. Sofo, *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 154106 y referencias ahí contenidas; B. D. Leskiw, A. W. Castleman, Jr., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 2002, 3, 251-272.
- [29] S. M. Kauzlarich (Ed.): *Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions*, VCH, New York, 1996.
- [30] S. C. Sevov, Chapter 6, *Zintl Phases in Intermetallic Compounds*; Vol. 3 Principles and Practice (Ed.: J. H. Westbrook, R. L. Fleischer), John Wiley and Sons, New York, 2002.
- [31] J. D. Corbett, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 670-690.; J. D. Corbett, *Structure and Bonding* 1997, 87, 157-193.
- [32] C. Schrenk, F. Winter, R. Pöttgen, A. Schnepf, *Inorg. Chem.* 2012, 51, 8583-8588; L. Feng, A. Muñoz-Castro, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press; DOI: 10.1002/anie.201202906.
- [33] Para una revisión en el campo, see D.-L. Long, E. Burkholder, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, 105-121.
- [34] El ion fue descubierto en 1826. See J. F. Keggin, *Proc. Roy. Soc. A*, 1934, 851, 75-100.
- [35] U. Körtz, F. Hussain, M. Reicke, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 3773.
- [36] A. Simon, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 2010, 368, 1285-1299.
- [37] G. A. Somorjai: *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, 1994.
- [38] Nuestras ideas sobre CdSe se inspiraron por un problema que nos presentó T. Hyeon; colaboramos en dos artículos: J. S. Son, X.-D. Wen, J. Joo, J. Chae, S.-I. Baek, J. H. Kim, K. An, J. H. Yu, S. G. Kwon, S.-H. Choi, Z. Wang, Y.-W. Kim, Y. Kuk, R. Hoffmann, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 6861-6864; Z. Wang, X.-D. Wen, R. Hoffmann, J. S. Son, R. Li, C.-C. Fang, D.-M. Smilgies, T. Hyeon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2010, 107, 17119-17124.
- [39] Una distorsión similar ocurre para la superficie de CdSe (110); ahí no se tiene un dímero de CdSe sino una cadena extendida tipo polyeno.
- [40] La imagen es tomada del NIST Surface Structure Database, NIST Standard Reference Database No. 42, by P. R. Watson, M. A. Van Hove, and K. Hermann. Las imágenes fueron preparadas del archivo de salida del NIST SSD y procesadas con BALSAC by K. Hermann. Tomada con permiso de.
- <http://www.fhi-berlin.mpg.de/~hermann/Balsac/SSDpictures.html#A>
- [41] P. L. V. K. Dasari, sin publicar.
- [42] L. Manna, L. W. Wang, R. Cingolani, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 6183-6192.
- [43] J. Y. Rempel, B. L. Trout, M. G. Bawendi, K. F. Jensen, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 18007-18016.
- [44] S. Kilina, S. Ivanov, S. Tretiak, *J. Amer. Chem. Soc.* 2009, 131, 7717-7726.