

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

Roald Hoffmann**

Como lo mencioné antes, la comunidad de ciencia de superficies tiene mucho que enseñarnos sobre relajación y reconstrucción [37]. Por ejemplo, en las superficies metálicas, entre más vecinos conserve una superficie atómica menor será el reajuste, mientras que en superficies semiconductoras, los cambios observados son a veces extensos; así ocurre con la dramática reconstrucción de una superficie 7x7 de Si (111). La mayor parte del tiempo los cambios son bastante predecibles: enlaces que se forman para mitigar un orbital incompleto, moléculas que forman enlaces π cuando les es posible.

Como comentarios finales a las estructuras 2D: Otro lugar en donde la bi-dimensionalidad es prominente es en las monocapas adsorbidas y en los materiales multicapa, desde las películas de Langmuir-Blodgett hasta las películas quimisorbidas (enlazadas) y fisorbidas (conectadas a través de fuerzas de dispersión), depositadas y nanofabricadas. El grado de homogeneidad y el control del grosor varían tremendamente.

En general, pienso que pueden existir algunas películas o rebanadas bi-dimensionales puras, delgadas (una o dos capas de grosor), un poco análogas a las moléculas 0-dimensionales en bajas presiones o atrapadas en matrices de neón. El grafeno y sus análogos, como mencioné, son una excepción. En contra de lo que digo están las impresionantemente limpias imágenes de STM que uno ve repetidamente en la literatura. Pero no son imágenes de materiales libres, sino soportados, por una multicapa del mismo material o de un metal o un óxido metálico por debajo.

La profundidad de la capa superficial casi no se discute. Hay, sin embargo, literatura sobre las especies sub-superficiales, en especial de los hidruros, su caracterización y la cinética de su surgimiento desde el sólido [45].

Las geometrías y reactividad de las nanoestructuras estabilizadas.

Las superficies inicialmente expuestas de una nanoestructura cortada de un sólido covalente o iónicamente enlazada son muy reactivas. En el caso del CdSe, se forma un ácido de Lewis muy potente debido a los orbitales vacíos de baja energía del Cd; y de igual manera, se forma una base de Lewis fuerte debido a los pares de electrones solitarios del Se. Esa reactividad es solo parcialmente disminuida por cualquier proceso de reconfiguración superficial que ocurra. La superficie relajada es muy probable que permanezca sin cambio en su reactividad.

Es fácil predecir aproximadamente, no exactamente, cuáles serán las consecuencias estructurales y de reactividad. La base coordinante y el ácido repararán hasta cierto punto el daño generado por la estructura inicial al removerla del sólido. De

manera que, si estamos hablando de una nanopelícula de CdSe, con la reconstrucción señalada cuando añadimos una capa de NH_3 (bases, enlazadas al Cd), uno obtendría la geometría mostrada en la Figura 5.

Observe el regreso de la distancia superficial de Cd-Se a más o menos el valor en el bulk. La planarización del Cd es, por supuesto, reducida, mientras que la piramidalización del átomo de Se se conserva. Si añadimos ahora un ácido de Lewis, modelado por una ligeramente no realista (desde el punto de vista de un reactivo práctico) molécula de borano, BH_3 , se obtendrán geometrías como la mostrada en la Figura 6.

En resumen, las bases y ácidos adicionados restablecen la estructura del bulk, sustituyendo los enlaces ácido-base internos que caracterizan al sólido. Que esto ocurra no es una visión compartida universalmente [46]. Debemos notar que las distancias Cd-Se en la superficie están relajadas; quizá eso sea un signo de las interacciones repulsivas $\text{NH}_3\text{-BH}_3$ en este modelo.

La superficie estabilizada será menos reactiva, lo que es redundante por supuesto, ya que por eso fue estabilizada, ¿o no?

Un puente.

Sorprendentemente, cristales muy estables de nanoestructuras de un semiconductor, 1D y 2D, estabilizadas con bases, han sido sintetizadas por Jing Li y colaboradores [47]. Las consecuencias geométricas de la estabilización pueden estudiarse a partir de sus estructuras y espectros. Una imagen de uno de ellos se muestra en la Figura 7. Algunas de las estructuras 2D (no mostradas aquí) están interconectadas químicamente en un patrón 3D; la naturaleza no va a dejar de someternos a juegos dimensionales.

Cero-dimensional otra vez.

¿Cuál será la respuesta de los cúmulos desnudos a su inestabilidad? Se relajarán y reconstruirán, en grados diversos, dependiendo de la fuerza de los enlaces remanentes, el casi mágico conteo de electrones y la ionicidad de la estructura.

En algunos trabajos, parcialmente publicados, hemos estudiado

*Traducido por Miguel Ángel 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

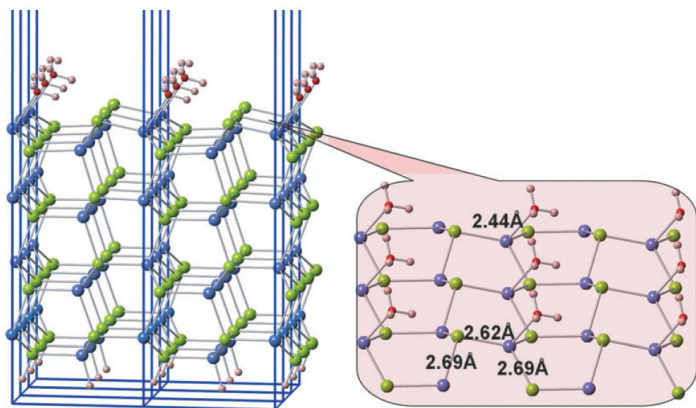


Figura 5. Geometría optimizada para la adsorción de NH_3 sobre una rebanada de superficie de 4 capas de CdSe (100). Los amarillos son átomos de Se; los grises C; los blancos H; y los azules N.

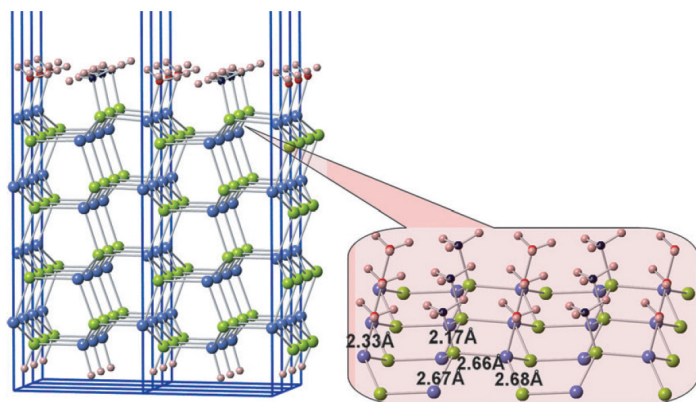


Figura 6. Geometría optimizada para la adsorción de NH_3 y BH_3 en una rebanada de 4-capas de un modelo de la superficie de CdSe (100) pasivado por átomos de hidrógeno. Los amarillos son Se; los grises Cd; los blancos H; los rosas B y los azules N.

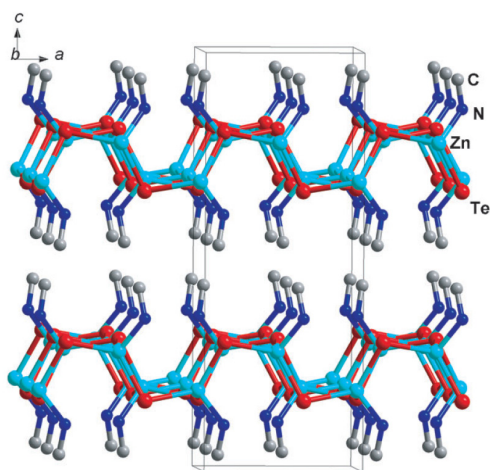


Figura 7. Estructura cristalina de una $[\text{ZnTe}(\text{metilamina})]$ 2D.

comparativamente las geometrías en equilibrio de cúmulos separados de una red covalente (con elementos del grupo 14), una estructura con enlaces parcialmente iónicos y a la vez principalmente covalentes o donadores-aceptores (CdSe), y un sólido muy iónico (NaCl). El daño causado al cúmulo de Silicio es extremo: uno a tres enlaces Si-Si se disocian. La reconstrucción es extensiva y las estructuras resultantes, estudiadas por muchos químicos teóricos, tienen poco que ver con el sólido primario [48]. Más aun, para cualquier tamaño de cúmulo parece haber un mínimo energético muy cercano uno al otro en energía (¿es el cúmulo una especie de estado líquido?).

Para nanocristales de CdSe , entre más pequeño sea el cúmulo, más rearrreglos estructurales ocurrirán [49, 50]. Conforme el tamaño de cristal se incrementa, la reconstrucción se lleva a cabo principalmente en el exterior del cúmulo; el interior se asemeja a la estructura en el bulk. Nada sorprendente en esto: los nanocristales se convierten en pequeños cristales y desarrollan una superficie. Hay excepciones a esto, cúmulos estables con tamaños bien definidos, muy diferentes a meros fragmentos de sólidos, como ocurre en el $(\text{CdSe})_{34}$ [51].

Para NaCl las geometrías preferentes del cúmulo difieren un poco de aquellas del sólido [52-54]. Una excepción parece ser un cúmulo de $(\text{NaCl})_{16}$ “máximamente expuesto”, que empieza como un cubo de $(\text{NaCl})_4$ cubierto seis veces en sus caras. La energética de los cúmulos cumple hermosamente una expresión energética muy conocida, la de Madelung. Mientras los cúmulos recuerden sus orígenes sólidos [55], las distancias seguirán el escenario de recuperación: así mientras que la separación de $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ es de 2.81 Å en la sal de roca, será (¡experimentalmente!) de 2.36 (r_0) en el NaCl molecular [56].

No tengo tiempo suficiente para explorar la fascinante pregunta del tamaño de cúmulo en el cual se empaqueta un gas noble y la transformación de un cúmulo metálico de su arreglo icosaédrico inicial mediante una operación de simetría traslacional hacia un empaquetamiento compacto [57]. ¿En qué tamaño de cúmulo un agregado de átomos de metales de transición se comporta como un metal? Uno no debería esperar una respuesta general: puede ser que exista un tamaño crítico para la energía cohesiva y otro para la conductividad.

¿Cuál es la fuerza que controla la relajación y la reconstrucción para estas grandes transformaciones de cúmulos desde sus estructuras fragmentadas en *bulk*? Para usar el lenguaje de la Física: es imperativo alcanzar tantos estados y electrones por encima de la región del nivel de Fermi y disminuir la energía. O, en la jerga química: hay que construir tantos enlaces como sea posible.

Dimensionalidad: dos casos de estudio.

La dimensionalidad es una de esas palabras cuyo significado todo mundo conoce pero que aun así es difícil de definir. Pero esto no es una excusa para olvidarnos de la palabra; el lector familiar con mis ideas sabe que aceptaré, aunque sea a regañadientes, la utilidad de una expresión imprecisa si con ello se avanza en conocimiento confiable [58]. Empecemos la discusión con dos casos de estudio personales, los cuáles conectan las numerosas ideas previas, y que nos permitirá enfocarnos en la pregunta de la dimensionalidad.

I. En mi grupo Xiao-Dong Wen hizo algunos cálculos sobre nanotubos de carbono a altas presiones y encontró que a cierta

presión pueden sufrir reacciones concertadas Diels-Alder, convirtiéndose en una red 3D. Los cálculos fueron en 3D, con condiciones periódicas limitantes, pero creamos un arreglo 2D efectivo mediante la maniobra usual de adoptar un espaciamento de red extenso.

Entonces pensamos que deberíamos intentar efectuar la reacción, con ayuda de Zhongwu Wang en Cornell. Nos fijamos en nanotubos de carbono reales que pudieran alinearse por sí mismos bajo compresión. La primera revelación (para una persona ajena, no para alguien en el campo) fue que no existía una estructura cristalina de un nanotubo. Sin embargo sabemos mucho, realmente mucho, de ellos. No hay estructura cristalina debido a que no hay cristales macroscópicos de ningún nanotubo, y no hay cristales macroscópicos debido a que los nanotubos de carbono no son monodispersos. Los nanotubos producidos regularmente tienen longitudes diversas (incluso cuando su diámetro y helicidad pueda ser controlado). Buscamos un grupo de investigación que pudiera darnos nanotubos lo más monodispersos: el grupo de Mark Hersam en Northwestern podía hacerlo. Con la ayuda de Sang-You Ju, XiaoDong Wen y Zhongwu Wang comprimimos los nanotubos. Los resultados fueron ambiguos, por eso no han visto el artículo. Pero no nos hemos dado por vencidos.

Las separaciones de nanotubos de carbón, hechas con mucho cuidado por Green y Hersam, comenzaron con muestras obtenidas comercialmente que contenían una mezcla de aproximadamente 45 distintos tipos de nanotubos quirales, con diámetros entre 0.71 a 1.1 nm. Su grupo fue capaz de separar los nanotubos quirales (6,5) de la mezcla, con gran selectividad y, en quiralidad y diámetro (~0.76 nm). La longitud promedio de los nanotubos es de 860 nm, con una cierta dispersión sustancial [59]. Dejando de lado la dispersión en longitud, uno podría preguntarse si estos nanotubos son un objeto 0D o 1D. Dada su longitud, tiene sentido llamarlos 1D. Si fueran más cortos, uno podría preguntarse cuál es el efecto de la terminación del tubo sobre sus propiedades electrónicas.

2. En otro trabajo [60], estudiamos teóricamente una cadena 1D neutra e infinita de Pb, separada de una estructura 3D de Au_2P_2Pb sintetizada por Eschen y Jeitschko [61] (ver Figura 8). Las relaciones de enlace del Au y el P indicaban que los estados formales de los elementos eran de enlace Au y P, ergo teníamos un Pb cero-valente. Con una distancia Pb-Pb de ~3.20 Å, más corta que un enlace de plomo metálico. Una cadena -Pb-Pb-Pb-Pb-, algo muy interesante [62, 63].

Para nuestra sorpresa (fuimos bastante ingenuos), la cadena de Pb extraída -en la computadora- del sólido 3D no se mantuvo lineal. Se retorció. Y cuando le permitimos transformarse en estructuras más complejas, formó hélices, como se muestra en la Figura 9. Cuando digo “se transformó”, quiero decir que la energía espontáneamente disminuyó con la distorsión. Nos sorprendió, pero la molécula estaba intentando enseñarnos una lección. Quería convertirse en una estructura 3D fcc, lo que sea que signifique “querer”. Estábamos forzándola a ser 1D, solo permitiéndole libertad para acomodar más y más átomos en una celda unitaria uni-dimensional. Claro que eligió mejor una celda unitaria “tipo tridimensional” que le permitiera dar más vecinos cercanos a más átomos. La línea 1D más simple no tuvo ninguna oportunidad.

Veo en estos ejemplos puertas de entrada al campo complejo de la dimensionalidad estructural. Los límites de cualquier definición

son aparentes, aunque tampoco estamos buscando una definición “precisa”. Es Química, no Matemáticas. Pero, ¿podríamos ganar algo de estudiar a la dimensionalidad de otra forma?

Dimensionalidad electrónica.

La dimensionalidad no es solo estructural. La dimensionalidad electrónica puede definirse en términos de la anisotropía de varias propiedades electrónicas. Pero éstas pueden, al final, relacionarse con la estructura de bandas y la densidad de estados de cualquier material, y es en estas características que nos concentraremos.

¿Cómo distinguir una estructura de menor dimensionalidad en un material complejo? Sugiero que nos enfoquemos en el ancho de banda que posee, relativo al espaciamento entre las bandas de valencia y conducción. Suponga que separa las unidades de un sólido hasta el infinito, y que en el proceso no separa a las moléculas en átomos individuales dentro de un sólido molecular; por ejemplo, si expande un cristal de benceno, mantenga las moléculas de benceno íntegras; separe el grafito en hojas de grafeno. Si lo hace de esta forma, entonces las bandas se harán más pequeñas. Haciendo el proceso inverso, desde la separación infinita de las subunidades al cristal en equilibrio, las bandas se ensancharán. Yo definiría a un material como de baja dimensionalidad (0D para cristales moleculares, 1D para polímeros orgánicos o inorgánicos, 2D para estructuras en capas resbaladizas), si el ancho de banda desarrollado en tal agregación es, digamos ≤ 0.1 eV.

Este número es arbitrario; lo elegí para que fuese aproximadamente el 10% del espaciamento típico de los niveles en una molécula debido a interacciones intramoleculares. En otras palabras, la dimensionalidad puede definirse por la proporción de traslapes *inter* e *intramoleculares*/iónicos, y me refiero a traslapes integrales mecano-cuánticos. Si esa relación es pequeña, la dimensionalidad disminuye.

Permítanme describir, dimensión por dimensión, algunas características especiales de cada una [64].

0D: Como he indicado previamente, a mayor separación de átomos (o grupos de átomos) uno de otro, se generan bandas más estrechas, ya que el traslape orbital genera dispersión de las bandas [65]. Puede haber otras razones para anchos de banda pequeños, por ejemplo simetrías cristalinas bajas y muchos entrecruzamientos prohibidos, pero si las bandas de valencia son pequeñas, eso es una indicación de 0-dimensionalidad electrónica.

¿Son las moléculas en un cristal molecular (digamos, benceno) 0D o 3D? Yo diría que son 0D; el criterio electrónico que acabo de discutir está muy presente en mi mente. ¿Qué hay con los cristales con puentes de hidrógeno, digamos de ácido acético? Todavía lo llamaría 0D, pero hay opiniones variadas alrededor de esto. Podría ser útil considerar a un cristal con puentes de hidrógeno como 0D electrónicamente, pero 3D estructuralmente.

1D: Estructuras poliméricas con todos los enlaces localizados (como el polietileno) se caracterizan por poseer bandas estrechas. Si el polímero tiene algunos electrones deslocalizados, por ejemplo bandas π como en el poliacetileno, la banda se puede ensanchar. Pero la densidad de estados de todas las bandas en sistemas uni-dimensionales tiene una forma característica: valores grandes de DOS (*density of states*, densidades de estado) (singularidades de van Hove) por encima y por debajo de cada banda.

2D: La huella electrónica de redes bi-dimensionales deslocalizadas es una distorsión aguda y “cuadrada” en las bandas en el DOS.

3D: La variedad de las bandas tridimensionales y sus curvas DOS resultantes es inmensa, con bandas delgadas y anchas, y mucho traslape de bandas en distintos puntos en la zona de Brillouin. Una característica de la mayoría de las estructuras tridimensionales, pero en especial de las metálicas, es una distorsión parabólica (en el fondo de la banda de valencia) de la densidad de estados.

El confinamiento cuántico, la expresión más impactante de lo *nano* en los nano-objetos, tiene una dependencia muy marcada con la dimensionalidad. Esto no es nuevo [66]; para una hermosa demostración experimental pueden leer el trabajo de Yu et al. [67].

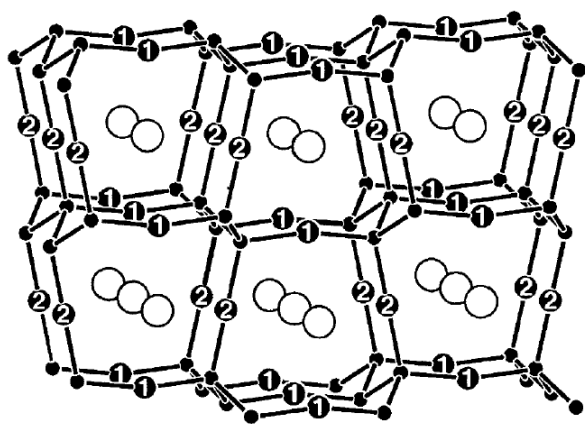


Figura 8. La estructura de Au_2P_2Pb . Los círculos abiertos son los átomos de Pb, las esferas negras numeradas son Au, las pequeñas esferas oscuras son P.

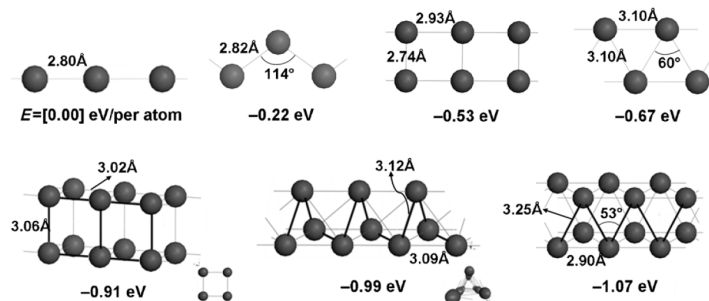


Figura 9. Las energías relativas de algunos polímeros 1D de átomos de Pb.

En general las dimensionalidades estructurales y las electrónicas van de la mano. Muchos cristales iónicos (como el NaCl) son una excepción interesante y bien entendida donde existen bandas de dispersión pequeñas, pero un arreglo cristalino tridimensional en su estructura. Algunos de los casos más intrigantes son los cristales metálicos en donde la dimensionalidad estructural y electrónica diverge; por ejemplo una estructura que es tridimensional por el criterio de separación interatómica pero en donde hay características bi-dimensionales, tipo capas, en la estructura electrónica [68].

Con mugre o sin mugre, da igual.

Las terminaciones de los nanotubos, las orillas del grafeno o de los listones de MoS_2 , las moléculas en las caras de una nanoestructura plasmónica... parecen no preocupar mucho a los experimentales o teóricos en la comunidad de las nanoestructuras. En principio, no disponemos de buenas técnicas analíticas para descubrir qué tipo de terminación hay, químicamente hablando. La literatura en general las ignora, escondiendo la mugre debajo de la alfombra por decirlo de alguna manera. Renombrarlos como “co-adsorbato oportunistas” parece ser útil. Hay excepciones, sabemos mucho acerca de las terminaciones de las superficies del silicio [69].

Pero la mugre es química, y no hay forma en este mundo de que un átomo de carbono con valencia incompleta en las orillas de una hoja de grafeno, o que los iones de un ión de Mo con una esfera de coordinación incompleta en los listones de MoS_2 permanezcan inalterados como tales en la realidad. Estos “defectos” son sitios de alta reactividad. Y el nanotubo o el nanolistón no están en el vacío, están en medio de una sopa química de complejidad variable en la cual el tubo ha sido sintetizado o el listón recortado. La cirugía no fue realizada por el demonio de Maxwell con su diminuto cuchillo: fue hecha mediante reacciones químicas. Las terminaciones y defectos son puntos químicos calientes; reaccionarán, se ensuciarán químicamente. Lo que hoy sabemos que ocurre en las superficies cuando pasan del alto vacío a p y T ambiental en un reactor catalítico, también ocurrirá en las orillas de nano-objetos 0D y 1D; todo puede ir a la superficie, a las terminaciones. Las terminaciones hidroxilo son populares, como lo es el hidrógeno (proveniente del agua), los sulfuros y los grupos SR que se enlazan fuertemente [70, 71].

¿La terminación importa? Si y no. Mi respuesta ambigua está basada en algunas analogías químicas. Tenemos mucha experiencia en los efectos de sustituyentes sobre la estructura (todas las estructuras de la *Cambridge Structural Database*). Para moléculas normales saturadas o insaturadas (piensa en un polietileno o en un oligómero de polieno, como el poliacetileno, $CH_3(CH_2)_nCH_3$ o $CH(HC=CH)_nCH_3$), los efectos de sustituyentes tipo σ o π donador o aceptor se pierden rápidamente con la distancia; he observado que no hay cambios más allá de 0.01 Å, las distancias típicas de dos o tres enlaces simples o dobles, respecto a lo que esperaríamos para moléculas sin sustituyentes. Pienso (sin soporte computacional) que podría haber algo especial en un sistema- π -electrónico con un número impar de átomos de C, en esencia un radical polienilo, que podría propagar el efecto de una interacción de un sustituyente π más allá de ese límite.

Algunas de las propiedades de los nano-objetos dependerán de los ligantes a su alrededor, oportunistas o ubicados ahí por diseño. La estabilidad (cinética, energética) depende de ellos. Otras

propiedades, con frecuencia electrónicas (confinamiento cuántico, oscilaciones del plasmón) pueden ser una propiedad inherente del nano-objeto. Si así es, quizá no haya razón de preocuparse acerca de cómo la nanoestructura termina.

Más adelante hablaremos de un problema especial que tiene la teoría con las terminaciones.

¿Qué le podemos confiar a la teoría?

Es claro que el modelaje mecano cuántico de moléculas y estructuras extendidas se ha convertido en un lugar común. Demasiado sencillo, yo diría. No debido a que no confío en los resultados de los cálculos, sino porque sé muy bien los efectos que un mal manejo de las correlaciones electrónicas puede tener sobre los resultados, en particular para las energías relativas, así como en las geometrías en el equilibrio. Lo que más me preocupa (y es lo que deberían esperar de mí...) es que los cálculos se hacen a ciegas, sin calibrarse respecto a una química de referencia, sin controles, con pura intuición química. Cuando esto se combina con una evaluación de percepción por la moda (lo pongo de esta manera debido al hecho de que las agencias de financiamiento que soportan nuestra investigación y los varios premios o comités que los otorgan, saben diferenciar muy bien entre moda y logros reales), el resultado neto es que muchas cosas poco confiables son publicadas.

A la larga esto está bien; los experimentales nunca son engañados por los excesos de los teóricos. Y aquellos de nosotros que conocemos la Química, les enseñamos a nuestros estudiantes a diferenciar entre resultados sin sentido y aquellos que señalan objetivamente a la realidad, los empujamos a través de una comprensión de lo real y lo predicho.

Hay un problema en particular que la teoría tiene con estructuras no determinadas: los listones tienen extremos incompletos, los polímeros carecen de terminaciones. Si la pasivación no es una estrategia elegida, entonces los orbitales de los radicales en esos átomos de carbono sin terminar, o los metales de transición con su esfera de coordinación incompleta, generarán estados que se encuentran apenas en el punto medio, energéticamente, por encima de los niveles llenos, por debajo de los niveles vacíos de una molécula típica que posee un espacio entre los niveles llenos y vacíos. Si tales niveles (estados, como los llaman los físicos) no son identificados como estados "intrusos", no reales, sino que surgen como un artefacto de la terminación, podrían terminar siendo considerados como estados reales en el band gap, lo que tiene consecuencias electrónicas. Y si los electrones son ubicados en éstos, no terminaríamos de meternos en problemas. Estos estados de band gap son, por supuesto, el origen de la reactividad de estos puntos, líneas o planos terminados pero no pasivados. Tienen poco que ver con la estructura electrónica fundamental del material.

Para regresar a la pregunta inicial de esta sección, mi respuesta en un buen día sería "*caveat emptor*" (bajo su propio riesgo). Y en un día malo, "no mucho". Particularmente sospechoso (para mí) en la literatura actual son los cálculos teñidos por surrealismo químico y físico. En esta categoría pondría numerosos reclamos que se han hecho sobre ser capaces de sintonizar los band gaps creando defectos físicos bizarros (para mí) y decoraciones químicas de nanolistones y grafenos. O cuando claman que ciertos cúmulos hipotéticos son estables en condiciones ambientales sin el simple

intento de calcular sus barreras energéticas de dimerización o su reacción a ácidos o bases.

Muy razonables para mí son los cálculos que pueden ser calibrados por comparación a experimentos en alguna etapa. Pienso que cálculos de los sitios preferidos para quimioabrasión y reconstrucciones superficiales de cúmulos 0D y superficies 2D son confiables. Los caminos de reacción son también un lugar en donde buena teoría puede ser muy informativa. Esto sin decir que la teoría es valiosa cuando se usa para realizar experimentos numéricos que capturan una tendencia. No números, sino una tendencia.

Un lugar esencial en donde la teoría tiene momentos difíciles es cuando lidiamos con materia amorfa. Además del prejuicio natural de la simplicidad, la gente quiere una periodicidad traslacional en sus cálculos, por lo que el problema mecano-cuántico se reduce a uno del tamaño de la celda unidad. Pero el mundo real se niega a sujetarse a nuestros prejuicios. Y por lo regular es aperiódico, lleno de defectos, amorfo, en donde existen funciones químicas emergentes en materiales que están tan lejos como pueden de la periodicidad. Debra Rolison documentó y capturó esta desagradable tendencia del mundo real en un muy acertadamente titulado artículo "Nanoarquitecturas catalíticas: la importancia de la nada y la poca importancia de la periodicidad" [72].

La dinámica molecular, ya sea empleando potenciales empíricos o mecánica cuántica, consumiendo todos los recursos computacionales disponibles, al menos nos mueve a considerar la realidad de un universo entrópico. Un reto real para la comunidad de la mecánica cuántica es conseguir nuevas formas de calcular la estructura electrónica de sistemas amorfos [73].

Pequeñas lecciones.

Espero que estas reflexiones hayan sido más que una exhibición de mi ignorancia en el tema. Los logros sintéticos de la nanociencia son increíbles: ¡Quién hubiera imaginado que alcanzaríamos un control tan preciso en la estructura en la mesoescala! El control en los colores, el magnetismo y la actividad catalítica [74] con detalle nanoestructural es realmente impresionante. Y el campo es tan interdisciplinario que fuerza a quienes lo practican a poner un pie fuera, cruzar entre áreas.

Las ideas que he discutido son muy simples (o quizá las he hecho más simples que lo que debería). Y estas ideas son parte importante de un conocimiento general que debe tener la comunidad. Que la inestabilidad asociada a segmentar los fuertes enlaces de un nano-objeto puede tener fuertes consecuencias sobre la estructura y la reactividad, debe ser obvio. Como lo es el hecho de que debemos poner atención a las lecciones de la ciencia de superficies sobre relajación y reconstrucción, con enlaces rompiéndose y formándose como una parte esencial de la manera en que pensamos ocurren estos procesos. Toma sentido la reactividad de los nano-objetos, así como las estrategias desarrolladas para su estabilización, y pueden entenderse con ideas simples de ácidos y bases. Argumentos de orbitales frontera, mi especialidad, son solo otra forma (muy útil) de aproximarnos a las preguntas sobre la reactividad. Las ambigüedades asomándose en nuestras suposiciones de dimensionalidad, las profundas y realistas preguntas sobre la dimensionalidad de los materiales que he expuesto, no son exclusivamente mías; se le pueden ocurrir a cualquiera que se detenga a pensar en los nano-objetos.

Poco es lo original que puedo decir, quizá hay algo de valor en ver lo que conocemos bajo una luz diferente.

La Química simple, sea esta de los enlaces múltiples SiSi o del Se y el Cd en sus compuestos, o las fases de Zintl y el $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, o las peculiaridades geométricas de una reconstrucción superficial de Si (100), claramente nos dicen algo nuevo del nano mundo. Lo hemos aprendido en la Química, hermoso conocimiento, sin esperar a que los microscopios nos permitan ver estas cosas, los nano-objetos. Es un mundo.

Referencias

- [37] G. A. Somorjai: Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, Wiley, New York, 1994.
- [45] S.T. Ceyer, *Accts. Chem. Res.* 2001, 34, 737; E. C. H. Sykes, L. C. Fernandez-Torres, S. U. Nanayakkara, B.A. Mantooth, R. M. Nevin, P. S. Weiss, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2005, 102, 17907-17911.
- [46] A. Puzder, A. J. Williamson, F. Gygi, G. Galli, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 92, 217401.
- [47] X. Huang, J. Li, Y. Zhang, A. Mascarenhas, *J. Amer. Chem. Soc.* 2003, 125, 7049-7055; J. Li, R. Zhang, *Progr. Inorg. Chem.* 2012, 57, 445-504.
- [48] A. Tekin, B. Hartke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004, 6, 503-509 and references therein.
- [49] M. C. Tropicovsky, J. R. Chelikowsky, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 943-949.
- [50] P. Deglman, R. Ahlrichs, K. Tsereteli, *J. Chem. Phys.* 2002, 116, 1585-1597.
- [51] A. Kasuya, R. Sivamohan, Y. A. Barnakov, I. M. Dmitruk, T. Nirasawa, V. R. Romanyuk, V. Kumar, S. V. Mamykin, K. Tohji, B. Jeyadevan, K. Shinoda, T. Kudo, O. Terasaki, Z. Liu, R. V. Belosludov, V. Sundararajan, Y. Kawazoe, *Nature Materials* 2004, 3, 99-102.
- [52] X.-D. Wen, sin publicar.
- [53] F. M. Bickelhaupt, M. Solà, C. Fonseca Guerra, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 5411-5418.
- [54] S. Zhang, N. Chen, *Physica B* 2003, 325, 172-183, and references therein.
- [55] K. J. Donald and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 11236-11249.
- [56] P. D. McCaffrey, R. J. Mawhorter, A. R. Turner, P. T. Brain, D. W. H. Rankin, *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, 6103-6114.
- [57] For some leading references see R. S. Berry, B. M. Smirnov, *Physics-Uspekhi*, 2009, 52, 137-164; D. Reinhard, B. D. Hall, D. Ugarte, R. Monot, *Phys. Rev. B* 1997, 55, 7868-7881.
- [58] J. Kovac, M. Weisberg (Eds.): *Roald Hoffmann on the Philosophy, Art, and Science of Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2011.
- [59] A. A. Green and M. C. Hersam, *Adv. Mater.* 2011, 23, 2185-2190.
- [60] X.-D. Wen, T. J. Cahill, R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 2009, 131, 2199-2207.
- [61] M. Eschen, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* 2002, 165, 238.
- [62] Hay una literatura persistente sobre los alótropos unidimensionales del carbono, en particular los carbinos; ver R. Lagow, *Science*, 1995, 267, 362-367, y referencias ahí contenidas. Cadenas de hasta 44 átomos de carbono, bien caracterizadas (terminadas por grupos voluminosos) han sido producidas: W. A. Chalifoux and R. R. Tykwinski, *Nature Chemistry*, 2010, 2, 967-971.
- [63] Para leer algunas referencias importantes sobre nanoalambres, ver M. S. Dresselhaus, Y.-M. Lin, O. Rabin, M. R. Black, G. Dresselhaus, in *Springer Handbook of Nanotechnology*, ed. Bharat Bhushan, pp. 99-145; New York, Springer, 2004.
- [64] Vea también A. P. Alivisatos, *Science* 1996, 271, 933-937.
- [65] R. Hoffmann: *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, New York, 1988.
- [66] A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* 1993, 42, 173-266 y referencias ahí contenidas.
- [67] H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, L.-W. Wang, W. E. Buhro, *Nature Mater.* 2003, 2, 517-520.
- [68] J. Feng, R. Hennig, N. W. Ashcroft, R. Hoffmann, *Nature* 2008, 451, 445-448.
- [69] Para una referencia importante reciente, ver P. M. Ryan, J. Livadaru, G. A. DiLabio, R. A. Wolkow, *J. Amer. Chem. Soc.* 2012, 134, 12054-12063, y referencias ahí contenidas.
- [70] Para un ejemplo fascinante de un enlace S-S entre partículas de nanocristales de II-VI, ver I. R. Pala, I. U. Arachchige, D. G. Georgiev, S. L. Brock, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 3661-3665.
- [71] Para una referencia reciente sobre ingeniería molecular de nanoliones de grafeno, ver A. Chuvilin, E. Bitchouskaia, M. C. Gimenez-Lopez, T. W. Chamberlain, G. A. Rance, N. Kuganathan, J. Biskupek, U. Kaiser, A. N. Khlobystov, *Nature Materials*, 2011, 10, 687-692.
- [72] D. R. Rolison, *Science*, 2003, 299, 1698-1701.
- [73] Lea el artículo de revisión de aproximaciones teóricas por M. F. Thorpe, D. Weaire, in J. Stuke, W. Brenig, Eds, *Amorphous Liq. Semicond.*, *Proc. Int. Conf.*, 5th, 2, 917-37, 1974.
- [74] J. M. Thomas: *Design and Applications of Single-Site Heterogeneous Catalysts: Contributions to Green Chemistry, Clean Technology and Sustainability*, Imperial College Press, London, 2012.