

Propiedades Fisicoquímicas de Películas Nanoestructuradas

*Tesis para obtener el grado de
Doctor en Ingeniería y Ciencia de Materiales*

M. C. Edgar Rogelio Alvizo Páez

Director de Tesis:

Dr. Jaime Ruiz García

28 de octubre de 2009

Dedicatoria

A la memoria de Miguel Angel Tenorio Páez “Winter”

A mis padres Rogelio Alvizo Rocha y Eloisa Páez Lara
A Eloisa Suheil Alvizo Páez y Claudia Leticia Cerecero Castillo

Agradecimientos

Al Dr. Jaime Ruiz por su apoyo, sus enriquecedoras discusiones, y comentarios.

A los doctores José Luis Hernández y José Manuel Romo Herrera por su apoyo y comentarios durante el desarrollo de esta tesis. Así también quiero agradecer a los doctores Mauricio y Humberto Terrones del Departamento de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Ciencia y Tecnología IPICYT, por apoyarnos con el uso de sus equipos de caracterización.

A los doctores Armando Encinas, Ricardo Guirado, José Refugio Martínez, y Mauricio Terrones.

Asimismo a los técnicos y estudiantes del IPICYT por su ayuda durante la caracterización de las distintas muestras, Ing. Daniel Ramirez, MC. Grisel Ramírez Manzañares, M. C. Gladis Judith Labrada, y Fis. Jessica Rosaura Campos.

Al Dr. Facundo Ruiz de la Facultad de Ciencias por facilitarnos el uso de los espectrómetros UV-vis y FT-IR.

A los miembros del Laboratorio de Fisicoquímica del Instituto de Física, Ing. Emmanuel Vázquez técnico de nuestro laboratorio por el soporte técnico y ayuda con los equipos de caracterización. A los miembros del cuerpo de investigación Ana Lilia Flores, Roger Vega, y Donato Valdez por su ayuda y comentarios.

Resumen

En el siguiente trabajo de tesis es presentado un método de Purificación Suave de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiples y Dopados con Nitrógeno CN_x. La técnica incluye un tratamiento hidrotérmico/ultrasónico del material en conjunto con otros tratamientos subsecuentes, incluyendo la extracción de compuestos poliaromáticos, disolución de partículas metálicas, exfoliación de bundles (ramilletes de CNT's), y dispersión uniforme. Este método en general evita protocolos oxidativos violentos que queman (tratamientos térmicos) o funcionalicen (introduciendo grupos funcionales) a los nanotubos de carbono. En el capítulo 3 mostramos un cuidadoso análisis de cada paso del proceso de purificación y demostramos que esta técnica nueva es extremadamente eficiente, al caracterizar el material usando técnicas tales como microscopia electrónica de barrido SEM (Scanning Electron Microscopy), análisis de energía dispersiva de rayos-X EDAX (Energy Dispersive X-ray Analysis), microscopia electrónica de transmisión de electrones STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), difracción de rayos-X XRD (X-ray Diffraction), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier en el método de reflectancia difusa DRFTIR (Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy), y análisis termogravimétrico TGA (Termogravimetric Analysis).

Asimismo mostramos el Comportamiento Físicoquímico en dos Dimensiones de Nanotubos de Carbono Dopados con Nitrógeno CN_x, mediante la técnica de Langmuir-Blodgett (L-B) en las interfases aire/agua y aire/sólido. La técnica de L-B, permite variar la densidad superficial de nanotubos de carbono y medir sus isothermas de adsorción. La auto organización en la interfase aire/agua fue observada *in-situ* mediante la técnica de Microscopia de Angulo de Brewster BAM (Brewster Angle Microscopy), la cual en términos generales permite observar dominios microscópicos de películas con espesor molecular. En complementación las películas de CNT's fueron transferidas sobre sustratos de mica y silicio modificado para ser analizadas mediante las técnicas de Microscopia de Fuerza Atómica AFM (Atomic Force Microscopy) y Microscopia Electrónica de Barrido SEM (Scanning Electron Microscopy), con el objetivo principal de determinar los arreglos nanoscópicos presentes. El espesor promedio de estas películas transferidas fue medido con la técnica de Elipsometría, junto con la reflectancia óptica en la región UV-vis, y los espectros Raman de varias regiones de las muestras.

Por último realizamos la detección de Ácidos Nucleicos del λ -ADN mediante la técnica de Dispersión Raman Mejorada por la Superficie (Surface Enhanced Raman Scattering) mejor conocida como SERS, para lo cual aprovechamos las propiedades ópticas de los materiales nanoestructurados como los nanotubos de carbono, nanopartículas de plata, y películas electro depositadas de oro. Este trabajo mostró que de manera fácil es posible elaborar un biosensor, al aprovechar las propiedades ópti-

cas excelsas de los materiales nanoestructurados junto con la espectroscopia Raman. Para lo cual depositamos dispersiones acuosas de los nanomateriales sobre silicio, para posterior a su secado, depositar soluciones de ADN a muy bajas concentraciones. Lo anterior se debe a que la meta de esta técnica es el poder detectar analitos a muy bajas concentraciones, ya que la mayoría de biosensores requieren grandes concentraciones de este, así como el uso de reactivos especializados y algún diseño experimental sofisticado que requiriese el uso de múltiples técnicas. Nuestros resultados muestran la facilidad de elaboración de este tipo de biosensor, así como también que tipo de material nanoestructurado ofrece la mayor intensidad de la señal Raman.

Índice general

1. Introducción	5
1.1. Los Nanotubos de Carbono y su Importancia Tecnológica	5
1.2. Nuevos Alótropos del Carbono	6
1.2.1. El Descubrimiento y Síntesis en Bulto de Fullerenos	6
1.2.2. Estructuras de Carbono Tipo Cebollas	7
1.2.3. Haeckelitas	8
1.2.4. Nanotubos de Carbono	9
1.3. Nanotubos de Carbono Dopados con Nitrógeno CNx	12
1.4. Polaridad en Nanotubos Dopados con Nitrógeno CNx	14
1.5. Métodos de Síntesis más Comunes	15
1.5.1. Descarga de Arco	15
1.5.2. Pirolisis de Hidrocarburos	15
1.5.3. Vaporización con láser	18
1.5.4. Electrolisis	18
1.6. Propiedades Mecánicas, Electrónicas y Térmicas	19
1.6.1. Propiedades Mecánicas	19
1.6.2. Propiedades Electrónicas	19
1.6.3. Propiedades Térmicas	20
1.7. Fuerzas de van der Waals	20
1.7.1. Leyes de Fuerza para Cuerpos con Diferentes Geometrías	22
1.7.2. Teoría de Lifshitz para las Fuerzas de van der Waals	22
1.8. Nanotubos de Carbono como Herramienta Analítica	23
1.8.1. Solubilización de los Nanotubos	24

Índice general

1.8.2. Nanotubos Usados como un Blanco Analítico	24
1.8.3. Nanotubos Usados como una Fase Adsorbente	25
1.8.4. Nanotubos Usados en Biosensores Electroquímicos	25
1.9. Importancia Tecnológica de las Películas Autoensambladas	27
1.10. Monocapas y Películas de Langmuir-Blodgett	27
1.11. Isotermas de Adsorción	29
1.12. Técnicas Experimentales Para Caracterización de Películas	31
1.13. Las Nanopartículas y su Importancia Tecnológica	33
1.14. Métodos de Síntesis más Comunes para Nanopartículas	33
1.14.1. Formación de Nanopartículas a Partir de Vapor	33
1.14.2. Síntesis de Nanopartículas en Fases Condensadas	36
1.14.3. Síntesis en Espacios Confinados	37
1.14.4. Abrasión Mecánica	39
1.15. Aplicaciones en Biomedicina de las Nanopartículas de Óxidos de Hierro	40
1.15.1. Imágenes de Resonancia Magnética (MRI)	40
1.15.2. Tratamiento de Hipertermia Contra Células Malignas	41
1.15.3. Administración de Medicamentos Localizada	42
2. Técnicas Experimentales	43
2.1. Balanza de Langmuir-Blodgett	43
2.2. Microscopia de Ángulo de Brewster (BAM)	45
2.3. Elipsometría	47
2.4. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	52
2.5. Espectroscopia Raman	56
2.5.1. Teoría	56
2.5.2. El Espectrómetro Raman	58
2.6. Dispersión Raman Mejorada por la Superficie (SERS)	60
2.6.1. Mejoramiento en la Señal Debido al Campo Electromagnético .	61
2.6.2. Mejoramiento en la Señal Químico	61
2.6.3. Mecanismos Para el Factor de Mejora en la Señal Raman	62
2.7. Técnicas Experimentales Complementarias	64
2.8. Sección Experimental	68
2.8.1. Preparación de Muestras	68

3. Purificación Suave de Nanotubos de Carbono del tipo MWCNT's y CN_x	69
3.1. Introducción	69
3.2. Sección Experimental	70
3.3. Discusión de Resultados	71
3.3.1. Caracterización con Microscopia Electrónica de Barrido SEM . .	71
3.3.2. Caracterización vía STEM con Imágenes en Campo Brillante . .	75
3.3.3. Caracterización vía Difracción de Rayos-X	77
3.3.4. Análisis de Espectroscopia Infrarroja	78
3.3.5. Análisis Termogravimetrico (TGA)	81
4. Comportamiento Fisicoquímico en 2D de Nanotubos de Carbono CN_x	84
4.1. Introducción	84
4.2. Sección Experimental y Discusión de Resultados	86
4.2.1. Isotermas de Adsorción y Microscopia de Angulo de Brewster .	86
4.2.2. Difusión desde el Bulto a la Interfase Aire/Agua	89
4.2.3. Caracterización vía AFM y SEM	94
4.2.4. Elipsometría	96
4.2.5. Espectroscopias UV-vis y Raman	96
4.2.6. Películas de L-B de Nanotubos CN _x como Función de su Longitud	98
5. Detección de Ácidos Nucleicos λ-ADN Mediante la Técnica de SERS	100
5.1. Introducción	100
5.2. El Acido Desoxirribonucleico (ADN)	101
5.3. El Fago λ y el λ-ADN	103
5.4. Sección Experimental y Discusión de Resultados	105
6. Conclusiones y Aportaciones	117
7. Trabajo Futuro	120

Capítulo 1

Introducción

1.1. Los Nanotubos de Carbono y su Importancia Tecnológica

El carbono es uno de los elementos químicos más abundantes en la naturaleza, siendo parte esencial de todo organismo vivo. Actualmente es fácil encontrarlo en diversos artículos de uso cotidiano ya sea en una de sus diversas formas o formando compuestos, tales como el grafito, diamante, hidrocarburos, fibras, hollín, aceite, moléculas complejas, etc. Sin embargo, en la últimas décadas, desde el descubrimiento de los fullerenos (nanojaulas de carbono) y los nanotubos de carbono (hojas de grafito enrolladas), ha habido un creciente interés en el estudio y comprensión de sus propiedades fisicoquímicas, ya que éstas son muy diferentes a aquellas presentes en el grafito en bulto y el diamante [1]. Es de esperarse el poder aplicar en el futuro este tipo de materiales de novedosa estructura en diversas áreas tecnológicas.

El carbono posee cuatro electrones libres en su capa de valencia, siendo su configuración electrónica en el estado basal $1s^2 2s^2 2p^2$, en donde el diamante y grafito son considerados como las dos formas cristalinas naturales. Los átomos de carbono del diamante exhiben una hibridización del tipo sp^3 , donde sus cuatro enlaces están disecionados hacia las esquinas formando un tetraedro regular (figura 1.1 a), dichos enlaces para el carbono sp^3 poseen una longitud de 1.56 \AA , dando por resultado una red cristalina cúbica rígida, la cual le otorga al diamante características especiales, como su dureza extrema. En el grafito la hibridización presente es del tipo sp^2 , donde cada átomo de carbono está conectado regularmente a tres carbonos en ángulos de 120° en el plano $\{xy\}$. La longitud del enlace C-C sp^2 es de 1.42 \AA . Todo el conjunto de carbonos sp^2

1.2. Nuevos Alótropos del Carbono

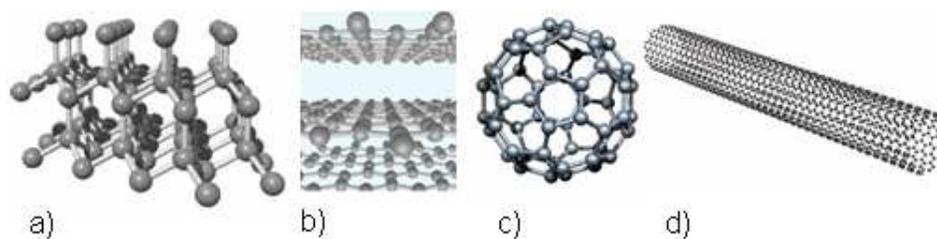


Figura 1.1: Estructuras cristalinas de a) diamante (adaptada de <http://facweb.bhc.edu/academics/science/Geol101/minerals.htm>), b) grafito (adaptada de <http://www.crystmol.com/crystalstructures.html>), c) C₆₀ buckminsterfullerene (adaptada de <http://www.physorg.com/news11668.htm>), y d) nanotubo de carbono de pared sencilla (SWCNT) (adaptada de http://automatesintelligent.blog.lemonde.fr/la_srenpidit_ou.html).

forman la red hexagonal típica de una lámina de grafito. El orbital p_z es el responsable de la interacción débil entre lámina y lámina de grafito conocida como interacción del tipo van der Waals, en donde el espaciamiento interlaminar es de 3.35 Å (figura 1.1 b). Los electrones libres del orbital p_z se mueven dentro de esta nube electrónica, esto es no permanecen en un solo átomo de carbono, por lo cual el grafito es un buen conductor eléctrico, caso contrario al diamante el cual actúa como aislante debido a que todos los electrones se encuentran localizados en los enlaces entre carbono y carbono.

1.2. Nuevos Alótropos del Carbono

1.2.1. El Descubrimiento y Síntesis en Bulto de Fullerenos

El descubrimiento de los fullerenos fue resultado de las investigaciones realizadas en los setentas y ochentas por Harry Kroto y David Walton, los cuales estudiaban cianopoliinas, moléculas del tipo $H(C\equiv C)_n C\equiv N$, teniendo éxito en la síntesis de HC_5N y HC_7N . Junto con el astrónomo Takeshi Oka y colaboradores, detectaron ondas de radio emitidas por estas cianopoliinas HC_nN ($n=5,7,9$), desde el centro de nuestra galaxia [2]. En 1984 Kroto y Richard Smalley, quien en ese entonces realizaba experimentos de clusters al vaporizar blancos de silicio sólido con un láser, compartió la idea de Kroto quien quería vaporizar grafito con el fin de probar que cadenas grandes de cianopoliinas podían ser formadas en el medio interestelar. A finales de agosto de 1985, durante los experimentos realizados en la Universidad de Rice, notaron el rol dominante jugado por los clusters de 60 átomos de carbono en sus análisis de espectroscopia de masas,

1.2. Nuevos Alótropos del Carbono

los cuales proveían el pico más intenso en el espectro. Después de ciertas conjeturas llegaron a la idea de que la estructura de este grupo de átomos podría ser adjudicada a una celda icosaedra, conformada por 20 hexágonos y 12 pentágonos, en la cual todos los átomos tendrían una hibridización del tipo sp^2 (figura 1.1 c) [3], otorgándole a esta molécula el nombre de *buckminsterfullerene* en honor al arquitecto estadounidense Richard Buckminster Fuller, el cual había diseñado domos geodésicos similares a esta molécula.

En 1990 Wolfgang Krätschmer, Donald Fuman y colegas, encontraron que el C_{60} podía ser producido en cantidades relativamente grandes formando cristales de fullerita, usando un aparato de arco descarga [4]. Actualmente, el C_{60} es usado como la base de un nuevo tipo de química, “la química del fulereno”, en la cual varios tipos de moléculas orgánicas, inorgánicas, y organometálicas se han hecho reaccionar con él. Cuando los cristales de C_{60} son dopados con metales alcalinos, tales como el potasio, cesio o rubidio, es posible obtener superconductividad a menos de 33 K. Entre las propiedades extrañas del C_{60} , se encontró que este podía inhibir al virus de VIH, el cual ya había sido detectado con anterioridad [5].

1.2.2. Estructuras de Carbono Tipo Cebollas

Sumio Iijima en 1980, fue el primero en reconocer la naturaleza concéntrica de las partículas poliédrales de grafito [6]. En 1992, Daniel Ugarte observó la transformación de partículas poliédrales de grafito en cebollas de carbono relativamente esféricas [7], cuando irradiaba las muestras con electrones acelerados dentro de un microscopio electrónico. Los teóricos propusieron que este tipo de estructuras se originaban gracias a la introducción de anillos de carbono pentagonales, heptagonales u octagonales, dentro de las celdas de carbono icosaedrales [8, 9] (figura 1.2). Estas cebollas de carbono pueden ser consideradas como arreglos concéntricos de fulerenos gigantes, cuyas capas adyacentes se encuentran separadas 3.4 Å. Iijima y Ugarte sugirieron que el centro de estas cebollas podría estar formado por fulerenos pequeños como el C_{60} [10].

En 1997, M. Terrones y H. Terrones [11] propusieron un mecanismo, el cual explicaba la transformación de las partículas poliédrales de grafito en cebollas, postulando que el haz de electrones dentro del microscopio al golpear estas partículas, tendía a crear sitios activos en las regiones mas inestables del grafito (anillos de carbono pentagonales). En donde, bajo esas circunstancias la estructura perdía rigidez y podría moldearse hasta tornarse esférica. A fin de mantener dicha esfericidad recién adquirida, los sitios activos debían llenarse con heptágonos y pentágonos adicionales (figura 1.3).

1.2. Nuevos Alótropos del Carbono

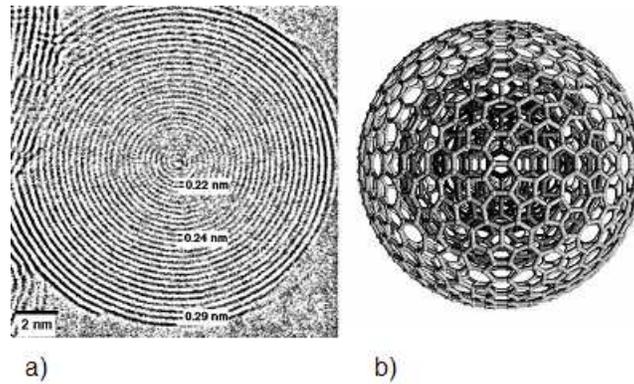


Figura 1.2: a) Cebolla de carbono esférica producida en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) a 700 °C y b) modelo, propuesto por H. Terrones y M. Terrones (1996), para cebollas de carbono esféricas, basado en la introducción de anillos de carbono heptagonales y pentagonales en la red de grafeno. Figura adaptada de la referencia [1].

1.2.3. Haeckelitas

Los teóricos han propuesto que la presencia de defectos en los fullerenos, tales como pentágonos y heptágonos, tiende a cambiar las propiedades electrónicas. Se cree que puede existir un nuevo tipo de hoja de grafeno hipotética, la cual admite pentágonos y heptágonos en igual cantidad, en donde la curvatura negativa que provee a la red la presencia de heptágonos es compensada con la presencia de pentágonos, los cuales imparten una curvatura positiva [12]. Este nuevo tipo de arreglo es conocido como *haeckelitas* en honor al profesor de zoología Ernst Haeckel, el cual realizó dibujos de radiolaria en los cuales se pueden observar anillos pentagonales y heptagonales (figura 1.4).

Una propiedad importante de las haeckelitas, es que todas ellas exhiben una señal considerable en los estados de densidad local al nivel de Fermi. Esto significa que todos estos sistemas deben poseer un comportamiento metálico. Es posible enrollar una haeckelita hasta formar nanotubos (figura 1.5), donde estos inherentemente presentarán un comportamiento metálico, sin importar su diámetro y arreglo helicoidal.

Otra propiedad importante de estos nanotubos, es que presentan la misma rigidez de los nanotubos de carbono clásicos, su modulo de Young es de alrededor de 1 Tera Pa (mismo orden que el de los nanotubos de carbono clásicos). Adicionalmente las haeckelitas exhiben una alta rugosidad local, debido a los dobleces locales producidos por los pentágonos y heptágonos (figura 1.5). Por lo cual, al comparar el efecto

1.2. Nuevos Alótipos del Carbono

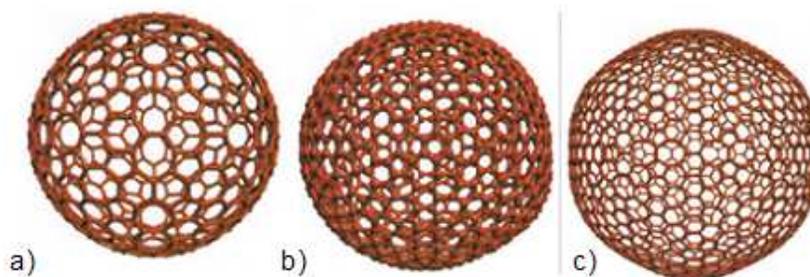


Figura 1.3: Fullerenos cuasi-esféricos con heptágonos y pentágonos adicionales: “Modelo Terrones”. a) C_{540} , b) C_{960} , c) C_{1500} . Figura adaptada de la referencia [10].

producido por los electrones a alta velocidad provenientes del haz de electrones en el microscopio electrónico sobre las partículas poliedrales de grafito, produciendo en este tipo de partículas defectos tales como la introducción de pentágonos y heptágonos en la estructura, para dar origen a las cebollas de carbono; es posible que este mismo efecto sobre nanotubos de pared sencilla (SWCNT´s) pudiera dar origen a una haeckelita.

1.2.4. Nanotubos de Carbono

Los intentos por encontrar nuevas nanoestructuras de carbono, de alto peso molecular en comparación con los fullerenos, motivó tanto a físicos como a químicos a realizar mucho trabajo, presentándose un gran avance en este campo; por ejemplo, en 1991 el microscopista japonés Sumio Iijima descubrió los nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT´s), al percatarse de que el grafito podía ser doblado hasta formar este tipo de tubos concéntricos [13], los cuales poseían diferentes quiralidades y helicoidalidades, las cuales están estrechamente relacionadas con la manera en la cual los anillos hexagonales de carbono están enrollados con respecto al eje del tubo (figura 1.6).

De lo anterior, al basarnos en la estructura hexagonal tipo panel que posee una hoja de grafito, es posible crear nanotubos de pared sencilla (SWCNT´s) con diferentes quiralidades las cuales son descritas por los índices m , n . Donde m y n son las componentes del vector quiral (m, n) el cual, en términos coloquiales, puede ser descrito como la dirección de enrollado de la hoja de grafeno. De ahí que las propiedades fisicoquímicas de los nanotubos sean determinadas tanto por el diámetro, como por la quiralidad de los mismos.

1.2. Nuevos Alótipos del Carbono

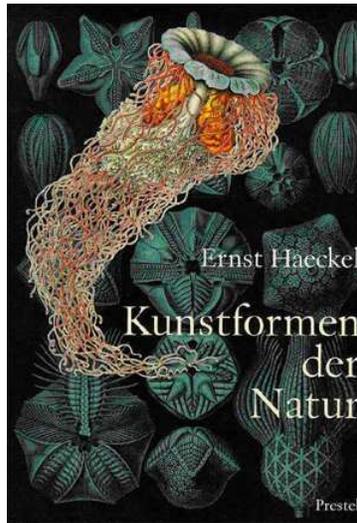


Figura 1.4: Dibujo de radiolaria, el cual presenta algunos de los dibujos de Haeckel. Figura adaptada de <http://www2.uni-jena.de/biologie/ehh/forum/ausstellungen.htm>.

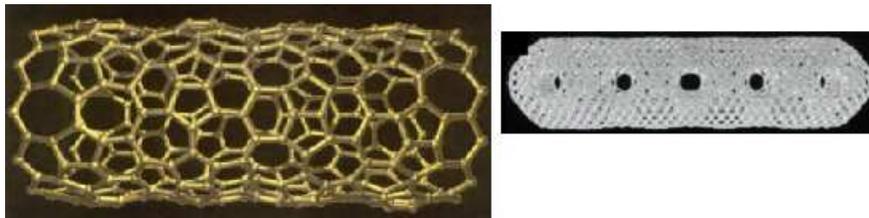


Figura 1.5: Tubo oblicuo haeckelita corrugada. Figura adaptada de la referencia [10].

Al usar estos índices podemos construir un nanotubo quiral o no quiral, habiendo dos tipos de nanotubos no quirales: i) zig-zag cuando $n=0$ ($m,0$), y ii) el tipo arm-chair, donde $n=m$ (m,m). En los nanotubos quirales los índices m y n son diferentes (m,n) (figura 1.6). En 1992 Hamada et al. [14], predijeron teóricamente que las propiedades electrónicas de los nanotubos dependían de sus diámetros y quiralidades asombrando a la comunidad científica, en particular predijeron que los nanotubos del tipo arm-chair podrían presentar un comportamiento metálico, y los zig-zag semiconductores, exceptuando los casos en los cuales $m-n$, es un múltiplo de tres.

Estas propiedades electrónicas únicas en los nanotubos de carbono se deben principalmente al confinamiento cuántico de los electrones en la normal al eje del tubo. En la dirección radial, los electrones están restringidos por el espesor de la monocapa de la

1.2. Nuevos Alótipos del Carbono

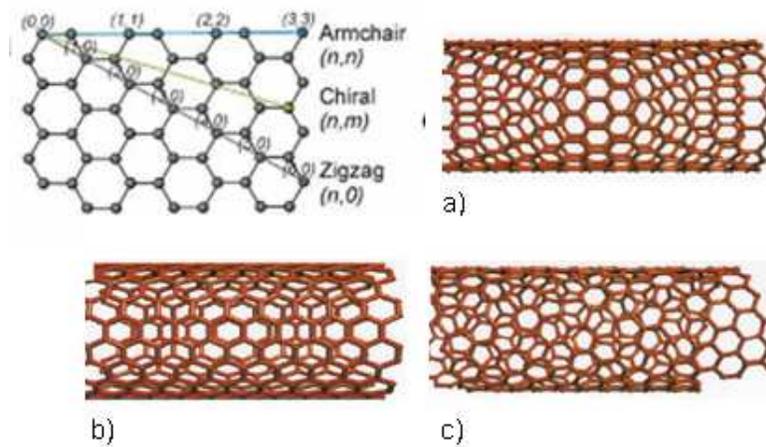


Figura 1.6: Estructuras de los nanotubos de carbono a) nanotubo zig-zag, b) nanotubo arm-chair, c) nanotubo quiral o helicoidal. Figura adaptada de la referencia [10].

hoja de grafeno. Como consecuencia, los electrones solo pueden propagarse a lo largo del eje del nanotubo.

Por todo esto y más, hoy en día los nanotubos de carbono están siendo materia de investigación a nivel científico, en campos tan diversos como la química, transporte electrónico, mecánica, propiedades de emisión de campo, etc. Las perspectivas para sus aplicaciones presentes y futuras son muy interesantes. Sus principales aplicaciones potenciales son: como fibras de reforzamiento en materiales compuestos (alta resistencia, alta estabilidad térmica y química), nanocables conductores, emisores de campo (emisores de campo de nanotubos individuales, paneles de pantalla plana de gran área), y nanoherramientas (puntas para microscopia de tunelamiento, microscopia de fuerza atómica, microscopia óptica de barrido de campo cercano, nanomanipuladores, nanopinzas) [15].

1.3. Nanotubos de Carbono Dopados con Nitrógeno CN_x

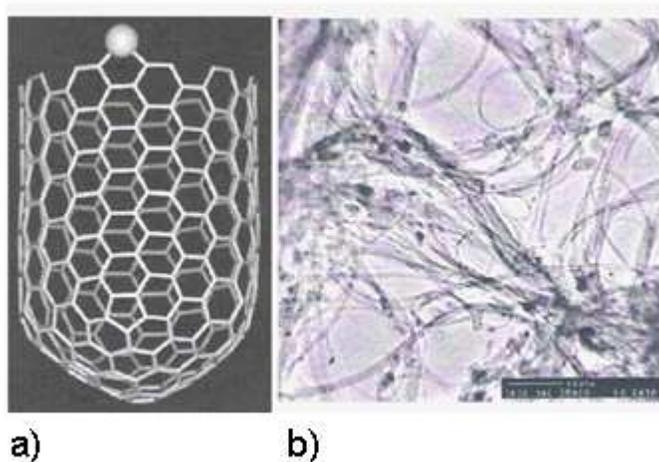


Figura 1.7: a) Imagen esquemática de un fragmento de un nanotubo de carbono de pared sencilla. b) Imagen obtenida en un microscopio electrónico de barrido SEM, de nanotubos producidos por la vaporización con láser de un blanco de carbono. Figura adaptada de la referencia [16].

1.3. Nanotubos de Carbono Dopados con Nitrógeno CN_x

El dopaje con nitrógeno de nanotubos carbono es de gran interés en la comunidad científica ya que con esto es posible crear defectos superficiales en la red del grafeno. Dado que los nanotubos de carbono puros son químicamente inertes, ya que su funcionalización o modificación superficial es un elemento crucial para volverlos químicamente activos.

Teniendo en mente que el nitrógeno contiene un electrón adicional comparado con el carbono, es de esperar la aparición de nuevas propiedades electrónicas si los átomos de N directamente substituyen a los de C en la red de grafeno. Debido a su tamaño, el N puede generar defectos en la estructura del tubo requiriéndose un reordenamiento en los átomos de C vecinos. El comportamiento electrónico depende en gran medida de la nueva geometría generada haciendo posible un dopaje del tipo p, gracias a los defectos ocasionados por la substitución directa de heteroátomos y reordenamientos atómicos que esto involucra.

1.3. Nanotubos de Carbono Dopados con Nitrógeno CN_x

Si un SWCNT es dopado con un átomo de nitrógeno, este vera modificadas en gran medida sus propiedades electrónicas con respecto a su estado inicial. Esto mismo se observa en MWCNT's ya que las propiedades electrónicas difieren en gran medida debido a los efectos de confinamiento cuántico y a la curvatura de la estructura. Las propiedades de las estructuras basadas en carbono están intrínsecamente relacionadas con el tipo de hibridación en la cual los átomos de C se enlazan con sus vecinos. Estudios relacionados con las propiedades en bulto de sistemas grafiticos dopados con nitrógeno muestran que los átomos de N tiende a introducir desorden en los planos de grafeno, además que la substitución de C por N introduce curvaturas en las hojas de grafito [17]. El dopaje substitucional generalmente es relacionado a la remoción de átomos de C de la red cristalina del CNT, esta remoción induce la formación de defectos estructurales los cuales afectan las propiedades en distintas maneras. El N también puede formar un dopaje tipo piridínico [18]. La configuración piridínica implica una doble coordinación del N creando un sitio vacante, lo cual se asume causa el comportamiento metálico en los MWNCT's dopados. Si bien la configuración substitucional conlleva a la formación de un material del tipo n, estudios teóricos han sugerido que este tipo de configuración puede dar lugar a un material del tipo n ó p dependiendo de las posiciones atómicas de los átomos de N [19].

La morfología de los nanotubos dopados con nitrógeno MWCNT'S-CN_x difiere en gran medida con la de los MWCNT's que son estructuras tubulares con núcleos huecos. Los CN_x a lo largo de su longitud no exhiben núcleos completamente huecos ya que hay una fuerte correlación entre la incorporación de N en la red de grafeno y la morfología. Su estructura se divide en secciones huecas separadas por una o algunas cuantas capas grafiticas (estructuras tipo bambú con compartimentos definidos ver fig. 1.10).

Muchas de las aplicaciones presentes o potenciales de este tipo de nanotubos tiene que ver con su alto grado de reactividad, haciéndolos componentes ideales en sensores de gases, como matrices en materiales compositos mejorando la conductividad eléctrica y propiedades mecánicas del material composito. En dispositivos de emisión de campo donde emite con altas densidades de corrientes, demostrado por Li *et al.* [20] que la presencia de nitrógeno es de esperar inflencie de manera significativa las propiedades de emisión de campo causado un desplazamiento en la emisión a bajas energías. Otra aplicación potencial es su posible uso en baterías de iones de Li, esperando que estos almacenen una gran cantidad de Li gracias a sus defectos de red.

Otras aplicaciones serian su uso en sensores químicos y biológicos basándonos en el hecho de que su conductividad eléctrica variara en función de la adsorción y desorción de diferentes grupos funcionales sobre las paredes del nanotubo.

1.4. Polaridad en Nanotubos Dopados con Nitrógeno CNx

Al formarse una molécula covalentemente, el par de electrones tiende a desplazarse hacia el átomo con mayor electronegatividad, como es el caso del enlace N-C. Originándose una densidad de carga desigual entre los núcleos que forman el enlace, dando lugar a la formación de un dipolo eléctrico. El enlace entre el nitrógeno y los carbonos vecinos será polar, ya que el nitrógeno es un átomo más electronegativo (3.04) que el carbono (2.55) y por lo tanto los electrones serán atraídos con una mayor fuerza por el N haciendo a este enlace polar.

El grado de polaridad del nanotubo CNx dependerá en gran medida de la cantidad de enlaces polares formados por el nitrógeno presente en la red del grafeno de manera sustitucional y piridínica. La polaridad total como resultado de la suma de los dipolos presentes en el nanotubo influirá en el estado de agregación que estos presenten al interactuar con las moléculas de agua del solvente.

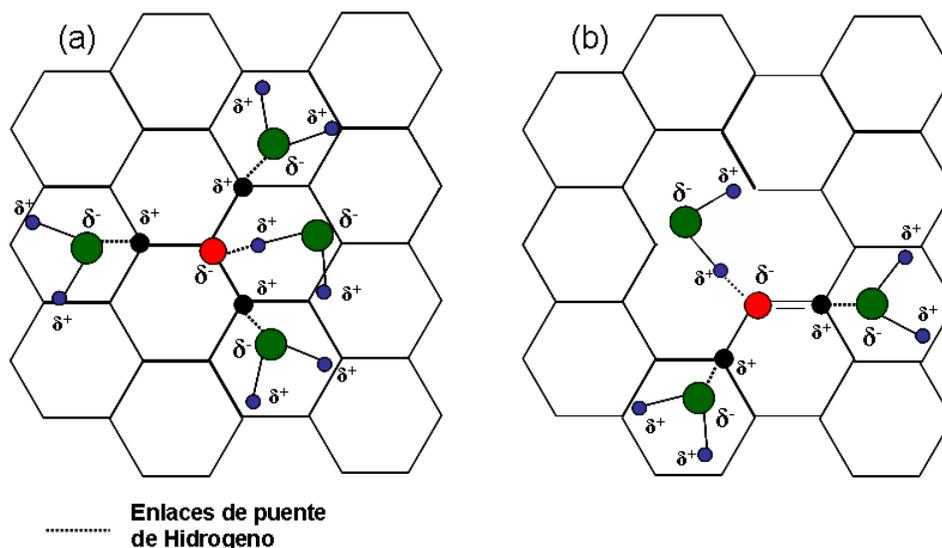


Figura 1.8: Esquema representativo donde se detalla la interacción entre los dipolos presentes en el nanotubo y las moléculas de agua del solvente. Dopaje sustitucional (a) y piridínico (b).

Como se puede ver en la figura 1.8, al interactuar los dipolos negativos del nanotubo y el agua se da lugar a la formación de una capa de solvatación. Motivo por el cual el nanotubo dopado con nitrógeno CNx posee la cualidad de formar dispersiones relativamente estables a bajas concentraciones en agua, además de que gracias a esto

1.5. Métodos de Síntesis más Comunes

una vez que el material se agrega y sedimenta es posible redispersarlo de manera fácil mediante ultrasonido. De aquí que proponemos que la buena solubilidad de los nanotubos CN_x, se debe a la formación de dipolos debido al enlace C-N; estos dipolos tenderán a formar enlaces tipo puentes de hidrogeno con las moléculas de agua que los solvatan.

1.5. Métodos de Síntesis más Comunes

Los nanotubos de carbono pueden ser producidos empleando cuatro diferentes métodos: método de descarga de arco, pirolisis de hidrocarburos, vaporización con láser y electrólisis.

1.5.1. Descarga de Arco

Este proceso de síntesis es muy similar al usado para fulerenos (figura 1.9), con la diferencia de que las presiones de trabajo son de alrededor de 500 torr (para fulerenos esta presión es de alrededor de 100 torr), durante el proceso de síntesis los nanotubos son depositados en el cátodo. El método da como resultado nanotubos bien ordenados con diámetros entre 2 - 30 nm, y cuyas longitudes pueden ser superiores a 30 micras. Las condiciones óptimas para la producción de nanotubos con esta técnica consisten en el uso de una corriente de 150 amperes y voltaje de 25 V. Los electrodos de grafito usados deben tener diámetros entre 6 y 8 mm, y su distancia de separación debe ser de aproximadamente 1 mm. Todo el proceso de síntesis debe realizarse en una atmósfera de helio. Uno de los problemas presentes en este método, es que debido a que la descarga de arco es muy violenta, es difícil controlar las condiciones, por lo cual es probable que la calidad del material varíe entre lote y lote.

1.5.2. Pirolisis de Hidrocarburos

Los nanotubos de carbono obtenidos mediante la descomposición de hidrocarburos en la presencia de catalizadores metálicos, en comparación con otros métodos de síntesis, tales como descarga por arco o vaporización con láser, brinda nanotubos usualmente largos los cuales pueden crecer alineados en el caso en que se use un substrato con algún patrón como catalizador.

La ruta de síntesis involucra la pirolisis del rocío de una solución de ferroceno [Fe(C₅H₅)₂]/benceno (C₆H₆), en una atmósfera de argón. El equipo en donde se lleva a cabo el proceso de pirolisis, consiste de una boquilla de vidrio pirex de un diámetro de aproximadamente 0.35 mm, la cual va unida en un extremo a un contenedor donde se almacena y libera la solución de ferroceno/benceno. En el otro extremo de la boquilla va

1.5. Métodos de Síntesis más Comunes

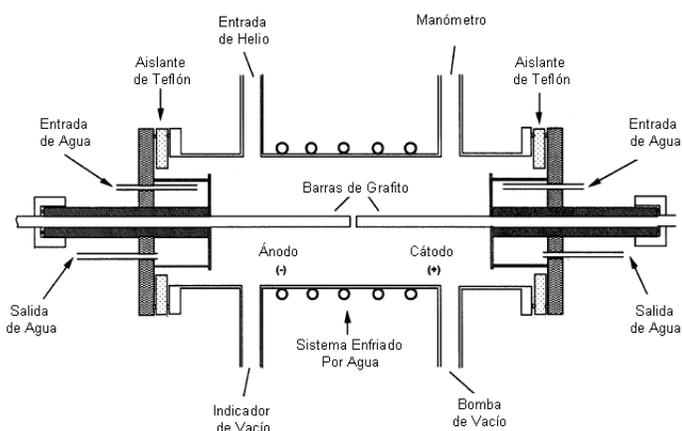


Figura 1.9: Dispositivo empleado para la síntesis de fulerenos y nanotubos de carbono mediante el método de descarga de arco. Figura adaptada de la referencia [10].

acoplado un tubo de cuarzo de diámetro interno de 10 mm, el cual a su vez está acoplado a un horno, la boquilla está contenida en un tubo pirex con un diámetro de salida de 0.5 mm la cual dirige el flujo del gas de acarreo Ar alrededor de la boquilla. El argón además, es utilizado para ejercer presión en el contenedor de la solución a fin de poder regular el flujo del líquido dirigido a la boquilla durante el rocío. El tubo de reacción se precalienta a temperaturas entre 700 y 950 °C dentro del horno; subsecuentemente la solución de ferroceno/benceno es atomizada haciendo fluir el argón con lo que se logra formar el rocío el cual posteriormente es pirolizado. El tiempo de rociado por lo general se encuentra entre 5 y 15 minutos, dependiendo del volumen de solución y la velocidad de flujo de argón (figura 1.10). Al final del proceso de pirolisis el horno se mantiene por 15 minutos a la temperatura de operación, todo esto con la finalidad de recocer el producto.

1.5. Métodos de Síntesis más Comunes

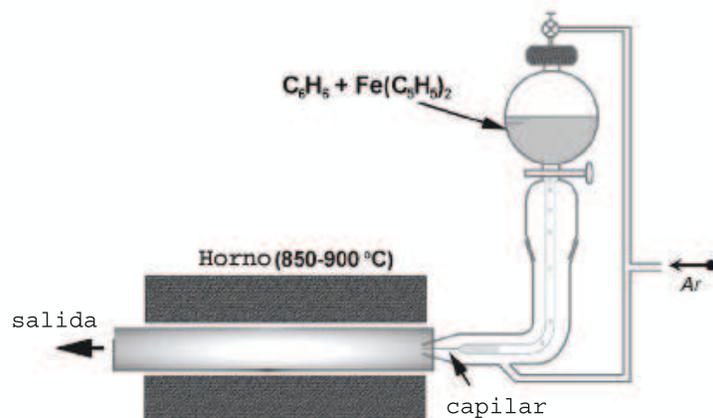


Figura 1.10: Esquema del equipo donde se lleva a cabo la pirolisis de la mezcla de ferroceno y benceno, para la síntesis de nanotubos de carbono. Figura adaptada de la referencia [21].

Con esta ruta de síntesis, a través de algunas modificaciones es posible generar películas delgadas de nanotubos de alta pureza, materiales compuestos robustos, y microfiltros. Además, de que es posible dopar a los nanotubos *in-situ* al mezclar los elementos dopantes deseados junto con los hidrocarburos en solución, al momento de preparar la mezcla reactiva [21].

Una mejora al método de síntesis anteriormente propuesto por Kamalakaran *et al.* [22], consiste en usar una mezcla reactiva de ferroceno/niqueloceno $65Fe:35Ni$ en benceno, con lo que se mejora el grado de pureza de los nanotubos de carbono obtenidos, así como la alineación de estos.

Una de las ventajas de este proceso de síntesis, es que al sustituir alguno de los precursores, por alguno con nitrógeno o boro es posible obtener nanotubos dopados, en este tipo de nanotubos los agentes dopantes ocupan sitios sustitucionales, con lo cual proporcionan a este tipo de nanotubos ciertas propiedades interesantes. Por ejemplo, los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno CN_x de composición controlada vislumbran un amplio rango de usos (figura 1.11), debido a que al poder controlar la cantidad de nitrógeno enlazado a los carbonos de las paredes de los nanotubos, es posible fabricar materiales con propiedades electrónicas y mecánicas controladas.

Grobert *et al* [23] reportaron que la termólisis de mezclas ferroceno/ C_{60} , en atmósferas de argón resultaba en la formación de nanotubos de carbono alineados y nanotubos rellenos con Fe. Debido a que el alineamiento de los nanotubos es crucial, si

1.5. Métodos de Síntesis más Comunes

se desea que éstos sean usados como sondas de barrido de larga duración, sensores de gas, pantallas de paneles planos, etc.

La síntesis de los nanotubos de carbono del tipo CN_x , se realiza en un horno de dos etapas con controles de temperatura en una atmósfera de reacción compuesta de amonio en donde se lleva a cabo la pirolisis de la mezcla en polvo de ferroceno/ C_{60} (1:1 en peso). Esta mezcla es introducida en un tubo de cuarzo y es pirolizada a 1050°C dentro de un flujo de NH_3 a razón de ($20-40\text{ cm}^3/\text{min}$). Después del proceso de pirolisis el sistema se deja enfriar a temperatura ambiente, para proceder con la remoción de los depósitos del tubo de cuarzo. Los productos obtenidos poseen un grado de nitrogenación promedio correspondiente a CN_x ($x < 0.1$).

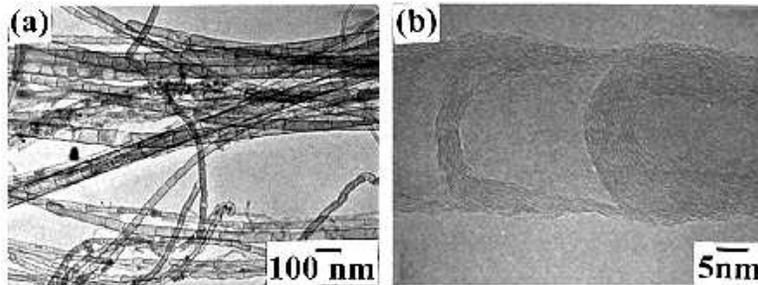


Figura 1.11: a) Micrografía obtenida en TEM mostrando un grupo de nanotubos de carbono alineados. b) HRTEM micrografía de un nanotubo CN_x . Figura adaptada de la referencia[24].

1.5.3. Vaporización con láser

Este método para la producción de nanotubos de paredes múltiples (MWCNT's), involucra el hecho de hacer incidir un láser de alto poder (tipo YAG), contra un blanco de grafito dentro de un horno a 1200°C en una atmósfera de argón [25, 26]. En este método la condensación del material generado por el láser es responsable de la formación de nanotubos. Si se añade níquel o cobalto al blanco de grafito, se pueden obtener nanotubos de pared sencilla [27], estos nanotubos poseen diámetros de alrededor de 15 \AA los cuales forman un cristal bidimensional con una constante de red de 17 \AA .

1.5.4. Electrolisis

Este método desarrollado por Hsu *et al.* [28, 29], involucra el uso de electrodos de grafito inmersos en cloruro de litio fundido, contenido dentro de un crisol de grafito

1.6. Propiedades Mecánicas, Electrónicas y Térmicas

bajo una atmósfera de argón, y aplicando un voltaje de corriente directa entre los electrodos. Bajo condiciones óptimas es posible con este método generar entre un 20 y 40% de MWCNT's usando esta técnica en fase líquida. Tanto la profundidad del cátodo y la corriente (3-10 Amperes), juegan un importante rol en la formación de los nanotubos. Algunos estudios realizados en la Universidad de Cambridge indicaron que la producción de nanotubos dependía tanto de la sal fundida, y la temperatura del electrolito [30].

1.6. Propiedades Mecánicas, Electrónicas y Térmicas

1.6.1. Propiedades Mecánicas

El enlace carbono-carbono presente en el grafito, es uno de los más fuertes de la naturaleza y por lo tanto hace de los nanotubos de carbono, una de las estructuras más rígidas y robustas jamás sintetizadas.

Los primeros intentos por determinar la rigidez que presentan estos materiales, fueron realizados por Treacy y colegas [37] usando microscopia electrónica de alta resolución HRTEM, con la finalidad de medir las amplitudes de las vibraciones presentes en los nanotubos al ser irradiados por el haz de electrones, con lo cual de manera indirecta calcularon el módulo de Young [38, 39]. Encontrando que los nanotubos de paredes múltiples exhibían un módulo de Young del orden de 1.8 Tera Pa (1 Tera Pa=1e¹² Pa), lo cual es comparablemente más grande al módulo de Young que exhiben las fibras de carbono 800 Giga Pa (1 Giga Pa=1e⁶ Pa). Mediciones directas usando microscopia de fuerza atómica, revelaron que el módulo de Young para MWCNT's era de alrededor de 1.28 Tera Pa [39]. Estos valores de módulo de Young hacen de los nanotubos de carbono una de las estructuras más fuertes de la naturaleza. Sin embargo, el reto final es lograr construir un material súper fuerte de nanotubos de carbono. Los valores, pueden decrecer considerablemente (ej: 3-4 GPa a 0.5 TPa) por la presencia de defectos en la estructura cristalina, tales como la presencia de pentágonos y heptágonos, vacancias y defectos intersticiales, los cuales están usualmente presentes en los nanotubos sintetizados por medio de la pirolisis de hidrocarburos.

1.6.2. Propiedades Electrónicas

Los nanotubos de pared múltiple, de manera individual, exhiben propiedades conductoras únicas: resistividades a 300 K de aproximadamente 1.2e⁻⁴-5.1e⁻⁶ Ω cm, y energías de activación menores a 300 meV para nanotubos semiconductores [38].

Usando microscopia de tunelamiento, ha sido posible determinar la densidad

1.7. Fuerzas de van der Waals

electrónica local para nanotubos de pared sencilla, demostrando con esto que este tipo de nanotubos pueden tener un comportamiento metálico o semiconductor, dependiendo de las pequeñas variaciones en el ángulo quiral o diámetro [25]. Kasumov *et al.* [33] demostraron de manera experimental la posibilidad de que los nanotubos de carbono pudieran presentar superconductividad ($T_c = 0.55$ K). Poco después Tang *et al.* [34] reportaron que los nanotubos de pared sencilla con diámetros de alrededor de 4 Å embebidos en matrices de zeolitas, presentaban superconducción a temperaturas por debajo de 20 K.

1.6.3. Propiedades Térmicas

McEuen y colaboradores [35] determinaron que la conductividad térmica en nanotubos de pared múltiple individuales, era mucho mayor que la del grafito (3000 W K^{-1}) a temperatura ambiente, y dos ordenes de magnitud mayor a la obtenida para tapetes de nanotubos de este tipo. Hone *et al.* [36], midieron la conductividad térmica de tapetes de nanotubos de pared sencilla orientados al azar ($35 \text{ W m}^{-1}\text{K}$) y para nanotubos alineados (mayor a $200 \text{ W m}^{-1}\text{K}$).

1.7. Fuerzas de van der Waals

Los diferentes tipos de fuerzas físicas provienen por lo general de interacciones electrostáticas que generalmente involucran partículas cargadas o moléculas dipolares. Otro tipo de fuerza común es la gravitacional que actúa sobre todos los átomos y moléculas, incluso sobre aquellas totalmente neutras como el helio, dióxido de carbono e hidrocarburos. Sin embargo, existen otro tipo de fuerzas se conocen como fuerzas de dispersión o fuerzas de London, fuerzas de fluctuación de carga, fuerzas electrodinámicas, y fuerzas (dipolo inducido-dipolo inducido). Estas fuerzas generalmente son referidas como fuerzas de dispersión, el origen de este nombre tiene que ver con su relación a la dispersión de la luz en la región del visible y UV.

Las fuerzas de dispersión son la tercera o quizás más importante contribución, a la fuerza total de van der Waals entre átomos y moléculas en comparación con las fuerzas de inducción y rotacionales. Las fuerzas de dispersión juegan un rol importante en fenómenos tales como la adhesión, tensión superficial, adsorción física, mojado, propiedades de los gases, líquidos y películas delgadas, la fuerza de los sólidos, la floculación de partículas en líquidos, y las estructuras condensadas de macromoléculas tales como proteínas y polímeros. Sus características generales son:

1. Son fuerzas de largo alcance, dependiendo de la situación pueden ser efectivas a

1.7. Fuerzas de van der Waals

distancias tan grandes como 10 nm hasta tan pequeñas como los espaciamentos interatómicos (alrededor de 0.2 nm).

2. Pueden ser repulsivas o atractivas, y en general la fuerza de dispersión entre dos moléculas o partículas grandes no sigue una ley de potencia simple.
3. Las fuerzas de dispersión no solo atraen entre si a las moléculas, sino que tiende a alinearlas mutuamente, este efecto orientacional generalmente es débil.
4. La interacción dispersiva de dos cuerpos es afectada por la presencia de otros cuerpos en la cercanía. Esto se conoce como interacción no aditiva.

Las fuerzas de dispersión tienen un origen cuántico, lo que hace que puedan tratarse teóricamente de manera muy compleja. Su origen puede ser entendido intuitivamente de la manera siguiente: para un átomo no polar como el helio, el tiempo promedio de su momento dipolar será cero, aun a cualquier instante existe un momento dipolar dado por las posiciones instantáneas de los electrones cerca de los protones del núcleo. Este dipolo instantáneo genera un campo eléctrico que polariza a cualquier átomo neutro cercano induciendo un momento dipolar en él. La interacción resultante entre los dos dipolos da lugar a una fuerza atractiva entre los dos átomos, y el tiempo promedio de esta fuerza es finito.

La famosa expresión de London para la energía de interacción de dispersión $w(r)$ entre dos átomos idénticos o moléculas es

$$w(r) = \frac{-C_{disp}}{r^6} = -\frac{3}{4}\alpha_0^2 h\nu / (4\pi\epsilon_0)^2 r^6 = -\frac{3}{4}\alpha_0^2 I / (4\pi\epsilon_0)^2 r^6, \quad (1.1)$$

y para dos átomos disímiles,

$$w(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_{01}\alpha_{02}}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{h\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_{01}\alpha_{02}}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}. \quad (1.2)$$

Donde C_{disp} es la constante de interacción, α_0 es la polarizabilidad electrónica de cada átomo o moléculas, ϵ_0 es la permitividad en el vacío, r es la distancia intraatómica, h es la constante de Plank, ν es la frecuencia e I es el potencial de ionización.

A partir de este modelo simple podemos ver que mientras las fuerzas de dispersión son de origen cuántico (en determinar los momentos dipolares instantáneos pero fluctuantes de los átomos neutros), las interacciones sucesivas son esencialmente electrostáticas.

1.7.1. Leyes de Fuerza para Cuerpos con Diferentes Geometrías

Para un potencial de par interatómico de van der Waals de la forma $w(r)=-C/r^6$, podemos integrar las energías de todos los átomos en un cuerpo con todos los átomos en el otro, y así obtener el potencial para dos cuerpos, ya sea para un átomo cerca de una superficie, una esfera cerca de una superficie, o dos superficies planas, etc. Este procedimiento puede extrapolarse para otro tipo de simetrías. Para el caso de dos nanotubos de carbono interactuando entre sí, tenemos el modelo simple para interacción entre dos cilindros en términos de la constante de Hamaker convencional A

$$W = \frac{AL}{12\sqrt{2}D^{3/2}} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{1/2}. \quad (1.3)$$

$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2. \quad (1.4)$$

Donde L , D , R_1 , R_2 son la longitud del nanotubo, distancia de separación entre nanotubos, radios de nanotubo 1 y 2, respectivamente. En la ecuación de la constante de Hamaker C , ρ_1 , ρ_2 son la constante de interacción y son las densidades numéricas de átomos en cada nanotubo, respectivamente.

1.7.2. Teoría de Lifshitz para las Fuerzas de van der Waals

Las suposiciones descritas anteriormente para la estimación de la constante de Hamaker ignoran la influencia de los átomos vecinos sobre la interacción entre cualquier par de átomos. Primeramente la polarizabilidad efectiva de un átomo cambia cuando este está rodeado por otros átomos. Segundo, si un tercer átomo está presente, este también será polarizado por el campo instantáneo del átomo 1, y este dipolo inducido por el campo actuará sobre el átomo 2. Así, el campo del átomo 1 alcanza al átomo 2 directamente y por reflexión del átomo 3. La existencia de reflexiones múltiples y los términos de fuerza extra se incrementan, haciendo que en una instancia posterior la adición se rompa, y el problema se torne complicado cuando muchos átomos están presentes.

En medios gaseosos estos efectos son pequeños, y las suposiciones de adición se pueden mantener, más sin embargo en medios condensados esto no aplica. Lo que hace que las suposiciones de aditividad no puedan ser extendidas a cuerpos interactuando en un medio.

El problema de aditividad es completamente evitado en la teoría de Lifshitz donde la estructura atómica es ignorada y las fuerzas entre cuerpos grandes son tratadas como un medio continuo, derivándose en términos de las propiedades del bulto como las constantes dieléctricas e índices de refracción.

1.8. Nanotubos de Carbono como Herramienta Analítica

La teoría original de Lifshitz requiere un minucioso conocimiento y trabajo dentro del campo de la teoría cuántica, por lo cual muchos han persistido en considerar la aproximación de aditividad para el cálculo aproximado de la constante de Hamaker. Por lo que Langbein, Ninham, Parseguian, Van Kampen y otros, mostraron como las ecuaciones esenciales podían derivarse usando aproximaciones teóricas mucho más simples.

La constante de Hamaker para la interacción de dos medios 1 y 2 a través de un medio 3, puede expresarse en términos de la ecuación de Mc Lachlan, para C para $\rho_1\alpha_1$ y $\rho_2\alpha_2$ como sigue:

$$\begin{aligned} A &= \pi^2 C \rho_1 \rho_2 = \frac{6\pi^2 kT \rho_1 \rho_2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \sum_{n=0,1,\dots}^{\infty} \frac{\alpha_1(i\nu_n)\alpha_2(i\nu_n)}{\epsilon_3^2(i\nu_n)} \\ &= \frac{3}{2} kT \sum_{n=0,1,\dots}^{\infty} \left[\frac{\epsilon_1(i\nu_n) - \epsilon_3(i\nu_n)}{\epsilon_1(i\nu_n) + \epsilon_3(i\nu_n)} \right] \left[\frac{\epsilon_2(i\nu_n) - \epsilon_3(i\nu_n)}{\epsilon_2(i\nu_n) + \epsilon_3(i\nu_n)} \right]. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Reemplazando las sumatoria de las frecuencias discretas por una integración sobre n $dn = (h/2\pi kT) d\nu$ tenemos que la expresión para la constante de Hamaker basada en la teoría de Lifshitz queda de la siguiente manera.

$$\begin{aligned} A_{Total} &= A_{\nu=0} + A_{\nu>0} \approx \frac{3}{4} kT \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) \\ &+ \frac{3h}{4\pi} \int_{\nu_1}^{\infty} \left(\frac{\epsilon_1(i\nu) - \epsilon_3(i\nu)}{\epsilon_1(i\nu) + \epsilon_3(i\nu)} \right) \left(\frac{\epsilon_2(i\nu) - \epsilon_3(i\nu)}{\epsilon_2(i\nu) + \epsilon_3(i\nu)} \right) d\nu. \end{aligned} \quad (1.6)$$

donde ϵ_1 , ϵ_2 y ϵ_3 son las constantes dieléctricas estáticas de los tres medios, $\epsilon(i\nu)$ son los valores para ϵ a las frecuencias imaginarias, y $\epsilon_n = (2\pi kT/h)n = 4 \times 10^{13}$ n/s a 300 K. El primer término de la ecuación da la energía de la interacción de van der Waals a frecuencia cero e incluye las contribuciones dipolares de Keesom y Debye. El segundo término da la energía de dispersión e incluye las contribuciones de la energía de London. Estas ecuaciones no son exactas, ya que solo los primeros términos de la serie infinita tienen una contribución importante en la constante de Hamaker retardada. Los otros términos son muy pequeños y raramente contribuyen más de un 5 % [40].

1.8. Nanotubos de Carbono como Herramienta Analítica

Los nanotubos de carbono, especialmente los SWCNT's, se vislumbran como una gran promesa para aplicaciones avanzadas en la industria aeroespacial, electrónica y

1.8. Nanotubos de Carbono como Herramienta Analítica

médica. Sin embargo, todas estas industrias requieren que el material esté sujeto a controles de calidad rigurosos.

1.8.1. Solubilización de los Nanotubos

Debido a que los nanotubos de carbono son químicamente inertes, entre ellos se presentan fuertes interacciones del tipo van der Waals, lo cual complica sus usos. Sin embargo, es importante separar nanotubos de manera individual de los ramilletes, a manera de maximizar los efectos intrínsecos de sus propiedades mecánicas, por lo que el lograr solubilizarlos es un paso importante para su aplicación.

En general, las metodologías para la dispersión/solubilización de los nanotubos de carbono pueden ser clasificadas en tres grupos: (i) dispersión seguida de un tratamiento oxidativo con ácidos; (ii) estabilización no covalente, y; (iii) estabilización covalente. Uno de los métodos de solubilización más comúnmente utilizados involucra un tratamiento oxidativo con ácidos, tal como lavar el material en un reflujo de ácido nítrico diluido, o realizar un reflujo/agitación con ultrasonido en una mezcla concentrada de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ [38]. Sin embargo, este proceso de solubilización puede generar defectos superficiales, lo que algunas veces conlleva a recortes en los nanotubos. Por esta razón, la mayoría de los investigadores recomiendan la estabilización covalente de los nanotubos en solución, debido a que la estructura y propiedades de los nanotubos se mantienen después de la dispersión. Esta aproximación significa que los nanotubos de carbono son solubilizados/dispersados en ambientes acuosos a través de la derivación o complejación con miscelas, polímeros u otros sistemas. Estos agregados tienen una coraza hidrofóbica, el nanotubo, y una superficie hidrofílica, resultando en una cierta solubilidad en agua [39]. Dodecilsulfonato de sodio, Triton X-100, Dodecylbencensulfonato (SDBS), son algunos de los surfactantes típicos usados.

1.8.2. Nanotubos Usados como un Blanco Analítico

Los nanotubos de carbono usualmente contienen residuos de carbono amorfo, y partículas metálicas de catalizador como consecuencia de su proceso de producción. Por otro lado durante el proceso de síntesis se generan nanotubos de diferentes tamaños, por lo que un proceso de purificación es necesario antes de poder utilizar el material en cualquier aplicación.

El creciente uso de nanotubos de carbono en el desarrollo de nanodispositivos, como componentes electrónicos o sensores, ha generado un nicho de mercado todavía no aprovechado al 100 % para las industrias de nanotecnología.

La aplicación de nanotubos en diversas áreas es claramente obstaculizada por las

1.8. Nanotubos de Carbono como Herramienta Analítica

dificultades involucradas en la producción a gran escala de este material purificado. Los métodos de producción actualmente disponibles generan nanotubos con diferentes longitudes, diámetros, y estructuras. Adicionalmente, los lotes obtenidos varían con contenidos entre un 50 y 90 %, de productos secundarios indeseables (fulerenos, carbono amorfo y grafitico).

1.8.3. Nanotubos Usados como una Fase Adsorbente

Las estructuras características y propiedades electrónicas propias de los nanotubos de carbono, les permiten interactuar fuertemente con moléculas orgánicas. La superficie, hecha de arreglos hexagonales de átomos de carbono en las hojas de grafeno (figura 1.12), interactúa fuertemente con los anillos bencénicos presentes en los compuestos aromáticos.

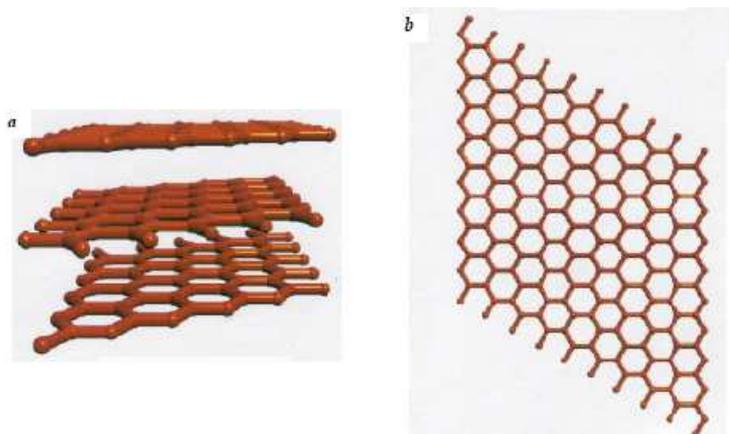


Figura 1.12: a) Tres hojas de grafeno separadas 3.35 Å para formar grafito, b) hoja de grafeno vista desde arriba, en donde se denotan los anillos de carbono hexagonales. Figura adaptada de la referencia [10].

Las películas de nanotubos de carbono proveen una superficie activa para adsorción/desorción de moléculas orgánicas pequeñas como el hexano y el tolueno.

1.8.4. Nanotubos Usados en Biosensores Electroquímicos

Estudios recientes han demostrado que los nanotubos de carbono mejoran la reactividad electroquímica de ciertas biomoléculas, y promueven las reacciones de transferencia de electrones en las proteínas. Estas propiedades hacen de los nanotubos un material eficiente para ser usado en una amplia gama de biosensores electroquímicos,

1.8. Nanotubos de Carbono como Herramienta Analítica

como por ejemplo biosensores para reacciones de hibridación de ADN (figura 1.13). Para hacer a los nanotubos aptos en el uso de aplicaciones electroquímicas, estos necesitan estar propiamente funcionalizados e inmovilizados.

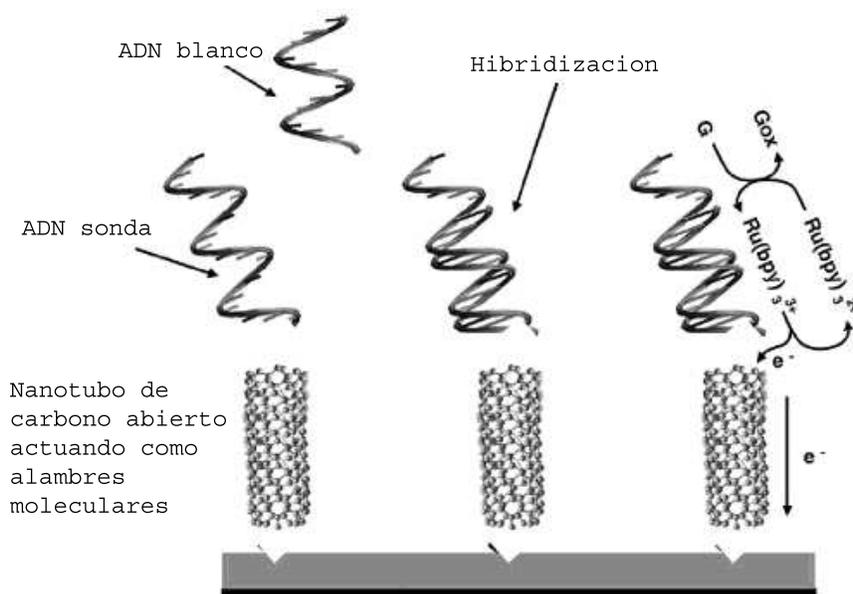


Figura 1.13: Esquema del mecanismo para la detección de ácidos nucleicos, en donde el Ru(bpy)₃²⁺ actúa como mediador en la oxidación de la guanina. Figura adaptada de la referencia [41].

He y Dai [42], demostraron que cadenas de ADN con secuencias específicas, podían ser detectadas con una alta selectividad y sensibilidad usando secuencias específicas de ADN, químicamente adheridas a nanotubos de carbono alineados. Con lo cual, sensores como éste o parecidos pueden ser usados para diagnósticos de ADN en secuencias específicas. Estos biosensores de ADN, basados en los procesos de reconocimiento de ácidos nucleicos actualmente están experimentando un crecimiento importante, con miras a desarrollar pruebas para la detección de enfermedades genéticas e infecciosas, rápidas, simples y baratas.

1.9. Importancia Tecnológica de las Películas Autoensambladas

En las últimas décadas el interés científico se ha volcado hacia el desarrollo de técnicas que permitan realizar autoensambles de *quantum dots* de metales y semiconductores, para dar origen a superestructuras novedosas. El interés reciente se ha volcado hacia poder lograr autoensambles de constituyentes unidimensionales, tales como nanotubos, nanoalambres, y nanobarras. Estos autoensambles al ordenarse de manera racional, pueden dar origen a arquitecturas bidimensionales, las cuales nos ayudarían a poder investigar la influencia del tamaño y dimensionalidad, en propiedades colectivas tales como ópticas, magnéticas y electrónicas, así como otras aplicaciones tecnológicas de importancia [43]. Estos autoensambles de nanomateriales se pueden generar ajustando ciertos parámetros en el proceso de síntesis tales como presión, temperatura, concentración de los precursores, etc., ó empleando la técnica de Langmuir-Blodgett, en la cual se pueden realizar autoensambles bidimensionales de monocapas en una interfase aire/agua.

1.10. Monocapas y Películas de Langmuir-Blodgett

El estudio de las monocapas de moléculas anfifílicas sobre la superficie del aguase pontenció con los estudios realizados por el premio novel Irving Langmuir (1881–1957) y su colaboradora Catherine Burr Blodgett (1898–1979), desarrollándose así la química de superficies moderna. Una monocapa de Langmuir consiste en un arreglo de espesor molecular de moléculas anfifílicas sobre la superficie del agua, tales como los ácidos grasos completamente saturados de cadenas largas; dichas moléculas anfifílicas presentan en su conformación estructural una región hidrofóbica (no polar), la cual tiene la característica de ser insoluble en agua, dicha región generalmente está conformada por cadenas hidrocarbonadas. La segunda región está caracterizada por la presencia de una parte hidrofílica (polar), soluble en agua, esta parte hidrofílica generalmente está formada por grupos ácidos carboxílicos, sulfatos, sulfitos, amino, alcoholes, etc.

En una molécula anfifílica (figura 1.14), los grupos hidrofílicos son atraídos hacia el agua, por lo que las fuerzas actuando sobre ellos son predominantemente del tipo coulombico ($1/r$), y en los grupos hidrofóbicos la fuerzas que generalmente actúan son del tipo van der Waals ($1/r^6$), donde r es la distancia de separación intermolecular. Razón por la cual estas moléculas anfifílicas al tener dos tipos de fuerzas muy diferentes actuando entre sí, ocasionan que este tipo de moléculas puedan ser atrapadas en la interfase aire/agua, en donde los grupos polares están sumergidos en el agua y los grupos no polares tratando de evitar el contacto con el agua, quedan en contacto con

1.10. Monocapas y Películas de Langmuir-Blodgett

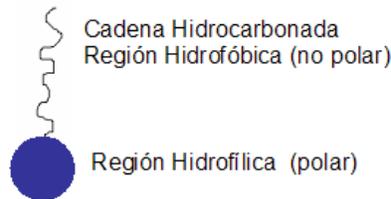


Figura 1.14: Esquema representativo de una molécula anfífila en donde se muestran, las regiones hidrofílicas e hidrofóbicas que la componen.

el aire.

Actualmente la deposición de mono y multicapas desde interfases fluidas viene adquiriendo gran importancia. Estas capas están formadas por procesos de autoorganización y tienen un futuro prometedor en el desarrollo de una gran variedad de tecnologías, incluyendo micro y optoelectrónica, almacenamiento de información óptica, resistencia a la corrosión y sensores químicos (figura 1.15). Las monocapas de anfífilos insolubles, depositados en la interfase agua/aire, nos permiten adentrarnos a los temas fundamentales de la física en dos dimensiones, siendo el sistema un buen modelo de membranas. Las monocapas moleculares densamente compactas, absorbidas en sustratos sólidos a partir de una solución, son conocidas como monocapas autoensambladas (SAM).

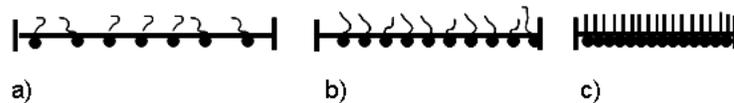


Figura 1.15: Diagrama esquemático de una monocapa de un tipo de molécula anfífila sobre la superficie del agua: a) expandida, b) parcialmente comprimida, c) compactada. De izquierda a derecha se puede apreciar como la superficie disponible de la monocapa es reducida. Figura adaptada de la referencia [44].

Las películas de Langmuir pueden ser transferidas desde la superficie del agua hacia sustratos sólidos mediante la técnica conocida como Langmuir-Blodgett (LB). En el método más comúnmente usado, el sustrato plano (ejemplo un porta objetos de vidrio) es primeramente sumergido a través de la monocapa dentro de la fase acuosa, y entonces es removido. A fin de mantener las condiciones de operación constantes durante el proceso, la presión superficial se mantiene constante mediante una barrera

1.11. Isotermas de Adsorción

movible. La secuencia de eventos en la cual se lleva a cabo la deposición se muestra en la figura 1.16. Como el porta objetos es sumergido, el menisco es arrastrado sobre la superficie misma del porta objetos, dejando atrás una monocapa con los grupos hidrofílicos en la dirección de la superficie del porta objetos. La unión de la monocapa al porta objetos es completada, después de que la película de líquido entre el porta objetos y la monocapa ha sido removida o evaporada. Después de la primera monocapa transferida, la superficie del porta objetos se vuelve hidrofóbica, debido a la monocapa depositada. Consecuentemente, cuando el porta objetos es sumergido en la fase acuosa por segunda vez, se establece el contacto cola a cola entre la capa superficial y la monocapa adsorbida. La segunda remoción de la fase acuosa reensambla la primera, excepto que en esta ocasión la nueva monocapa se deposita sobre los grupos cabeza hidrofílicos de la capa ya presente. Varios tipos de deposición son posibles, dependiendo del tipo de substrato, monocapa, subfase y presión.

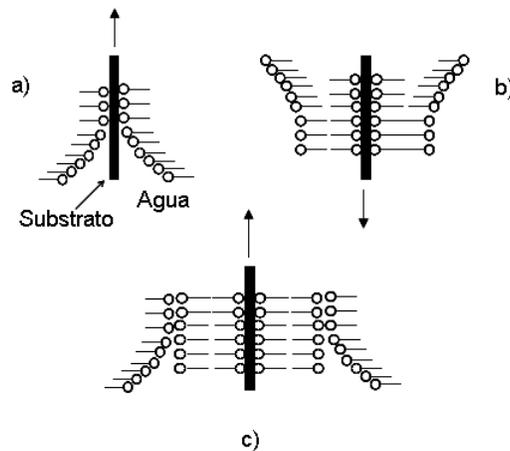


Figura 1.16: Deposición de capas por la técnica de Langmuir-Blodgett. a) primera remoción; b) segunda inmersión; c) segunda remoción. Figura adaptada de la referencia [44].

1.11. Isotermas de Adsorción

Como es bien conocido, las moléculas en solución están sujetas a fuerzas atractivas de valor equitativo en el bulto de la solución. Sin embargo, en la superficie o interfase estas fuerzas son desiguales, y su efecto neto tiende a jalar a las moléculas cercanas a esta interfase hacia la solución, este efecto se traduce en un aumento en la tensión

1.11. Isotermas de Adsorción

superficial la cual se define como el trabajo necesario para expandir una superficie isotérmicamente por unidad de área.

Gaines [45] en su libro de termodinámica de superficies líquidas menciona que la tensión superficial de una interfase plana está dada por la diferencial parcial:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial s}\right)_{T,P,n}, \quad (1.7)$$

donde G es la energía libre de Gibbs del sistema, s es el área superficial, T es la temperatura, P es la presión y n es la composición, donde T , P y n se mantienen constantes.

En el caso de las moléculas superficialmente activas que forman una monocapa de Langmuir, éstas tienden a acumularse en la interfase favoreciendo así su expansión, con lo que la tensión superficial de la subfase disminuye, brindándonos la posibilidad de monitorear los cambios en la tensión superficial como función directa de la cantidad de moléculas anfífilas presentes en la superficie del agua a un cierto tiempo.

La presión superficial, la cual es el análogo en dos dimensiones de la presión hidrostática se define como:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma, \quad (1.8)$$

donde π es presión superficial del sistema, γ_0 es la tensión superficial del agua pura (73 mN/m a 20°C), y γ es la tensión superficial de una monocapa en la interfase aire/agua a una cierta área de confinamiento.

Al poder medir la disminución en la tensión superficial de una monocapa a distintas etapas de compresión en una balanza de Langmuir, obteniendo así los cambios en presión superficial, es posible identificar las fases que presentan estas moléculas a distintas etapas de compresión debido a que al estar estas moléculas confinadas comienzan a ordenarse a escalas moleculares (a etapas de compresión bajas y concentraciones bajas el sistema se comporta como un gas en dos dimensiones), siendo estas fases reflejo de los distintos estados termodinámicos que presentan las moléculas de la monocapa sobre las superficie del agua. Las fases pueden identificarse fácilmente con la ayuda de una gráfica de presión superficial contra área ocupada por molécula, lo que representa una isoterma área-presión superficial.

En la figura 1.17 se muestra una isoterma generalizada para un ácido graso [46]. La monocapa está muy diluida cuando el área por molécula está en el intervalo de unos cientos de Ångstroms cuadrados, observándose aquí un comportamiento de un gas (G) en dos dimensiones. Al aumentar la presión superficial, cuando el área por molécula decrece aparece una meseta que nos indica la presencia de una región donde coexisten dos fases, una es el gas (G) y la otra se conoce como líquido expandido (LE). Una nueva compresión de la monocapa produce un cambio en la isoterma indicándonos la región de la fase (LE) pura. Una mayor compresión origina la formación de una segunda

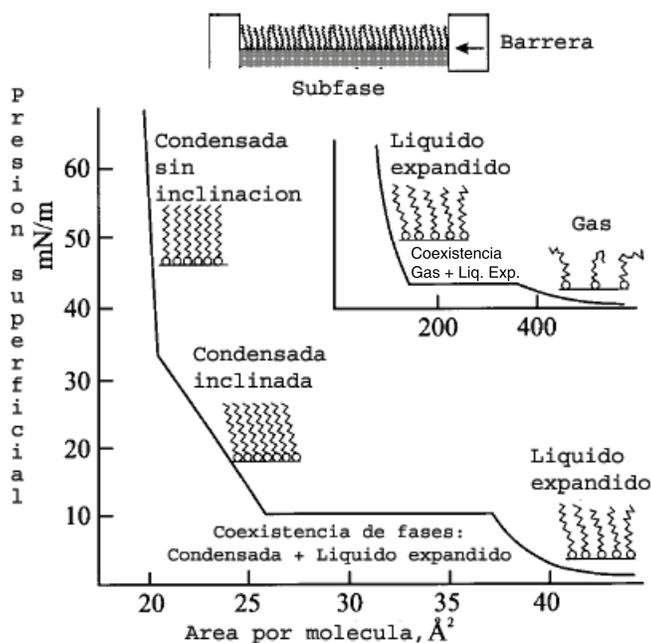


Figura 1.17: Esquema representativo de una isoterma de un ácido graso. Figura adaptada de la referencia [46].

meseta o plato, indicando una nueva región de coexistencia, ahora entre la fase (LE) y una nueva fase llamada líquido condensado (LC). Esta fase (LC) en realidad denota la formación de fases diferentes, la primera se encuentra al determinar el segundo plato y esta fase condensada se distingue por tener sus moléculas inclinadas con respecto a la superficie del agua. Si comprimimos la monocapa aún más, la inclinación de las moléculas disminuye, hasta que ocurre una transición de fase denotada solamente por un cambio de pendiente, donde las moléculas de la nueva fase condensada se encuentran perpendiculares a la superficie del agua, esto es, no presentan inclinación.

1.12. Técnicas Experimentales Para Caracterización de Películas

El estudio y caracterización de la microestructura superficial y volumétrica de películas delgadas, proporciona información que permite establecer las relaciones entre las propiedades eléctricas, mecánicas, magnéticas, químicas y ópticas de un material con su composición y su microestructura. La importancia de conocer la microestructura de

1.12. Técnicas Experimentales Para Caracterización de Películas

películas delgadas y poder relacionarla con sus propiedades, nos da la posibilidad de diseñar el material en vez de adaptar uno previamente existente.

Algunas de las técnicas experimentales empleadas para la caracterización de películas autoensambladas de nanomateriales son: microscopia de fuerza atómica (AFM), microscopia de ángulo de Brewster (BAM), elipsometría, difracción de rayos-X a ángulos razantes (GIXD), y reflectividad especular de rayos-X (XR).

La técnica de AFM nos permite determinar características tales como adhesión, dureza, fuerzas de atracción y repulsión e interacciones de van der Waals, a través de las interacciones entre la punta y la muestra, y obtener un mapeo general de la topografía presente en la muestra de estudio. Además de, por supuesto, caracterizar mediante el procesamiento de imágenes, las morfologías adoptadas por los componentes de las películas autoensambladas de espesores moleculares. La técnica de Microscopia de ángulo de Brewster nos permite estudiar la morfología, estructura, y texturas que presentan en la interfase películas de espesores moleculares de materiales tales como proteínas, lípidos, asfaltenos, ADN, etc. La elipsometría nos permite conocer el índice de refracción n , y espesor d , de películas finas de espesor molecular sobre sustratos con índices de refracción y coeficientes de extinción conocidos, como en el caso del cálculo de espesores de monocapas de Langmuir *in-situ* en la interfase aire/agua. Los métodos de dispersión de rayos X utilizando radiación de sincrotrón sensibles a superficies, tales como difracción de rayos-X a ángulos razantes (GIXD: grazing-incidence X-ray diffraction), y reflectividad especular de rayos-X (XR: specular X-ray reflectivity), proveen información microscópica directa de monocapas de sistemas tales como proteínas, lípidos, etc. [47]. GIXD nos permite investigar las propiedades estructurales de superficies tales como simetrías de red, y parámetros estructurales, debido a que el ángulo de incidencia razante de rayos X penetra solamente unas cuantas decenas de Angstroms en la superficie de la muestra, debido al efecto de reflexión total [48]. Con XR podemos conocer el perfil de la densidad de electrones a lo largo de una interfase, con lo cual es posible obtener información acerca de la estructura de una película monomolecular en la interfase [47].

1.13. Las Nanopartículas y su Importancia Tecnológica

La posibilidad de preparar nanopartículas monodispersas de materiales inorgánicos puros, en asociación con el recubrimiento de esas partículas por moléculas orgánicas de grandes cadenas (típicamente funcionalizadas), ha abierto amplio campo de investigación. Las nanopartículas inorgánicas cuentan con una innumerable gama de aplicaciones, desde las más tradicionales como agentes colorantes (en ventanas de vidrios entintados) y catalizadores, hasta aplicaciones de alta tecnología, como administradores de medicinas magnéticas, en terapia hipertérmica contra el cáncer, agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética, etiquetas magnéticas y fluorescentes en biología, en celdas solares fotovoltaicas, códigos de nanobarras, y como agentes de control de emisiones en vehículos a diesel. Por lo que el campo de las nanopartículas, gracias a estas y más posibles aplicaciones, está alcanzando un alto grado de madurez, por lo que es de gran importancia el desarrollar nuevos métodos de síntesis para estos materiales [49].

1.14. Métodos de Síntesis más Comunes para Nanopartículas

1.14.1. Formación de Nanopartículas a Partir de Vapor

La formación de nanopartículas a partir de reacciones desde una fase gaseosa involucra varias etapas para la ruta de conversión gas-partícula.

- Evaporación para producir un vapor supersaturado.
- Nucleación.
- Crecimiento de partícula por coalescencia y coagulación.
- Transporte y recolección de las partículas.

Método de Condensación de Gas

En este método un compuesto sólido con una alta presión de vapor (principalmente un metal), es evaporado mediante calentamiento resistivo hasta una alta temperatura, mediante evaporación con láser o haz de electrones. Para los precursores generalmente es escogida una temperatura de evaporación correspondiente a una presión de vapor de 10 Pa.

1.14. Métodos de Síntesis más Comunes para Nanopartículas

La formación de pequeños clusters de nanopartículas de tamaños casi homogéneos, se da por la nucleación homogénea localizada en las regiones cercanas a la fuente de vaporización. En las regiones alejadas al vaporizador, los clusters de nanopartículas crecen principalmente por la condensación entre clusters más pequeños, obteniéndose con esto una amplia distribución de tamaños. Un flujo convectivo de gas inerte entre las regiones calientes y frías tiende a acarrear a las nanopartículas hacia la región del dedo frío donde son colectadas. La convección puede ser combinada con un flujo forzado de gas inerte, el cual al estar a una alta presión hace que las colisiones entre los átomos del gas disminuyan la velocidad de difusión de los átomos lejos de la región de la fuente. Estas colisiones además ayudan a enfriar a los mismos átomos. Si la difusión no es limitada lo suficiente, entonces la supersaturación no es alcanzada, los átomos y clusters son depositados sobre la superficie de recolección (figura 1.18).

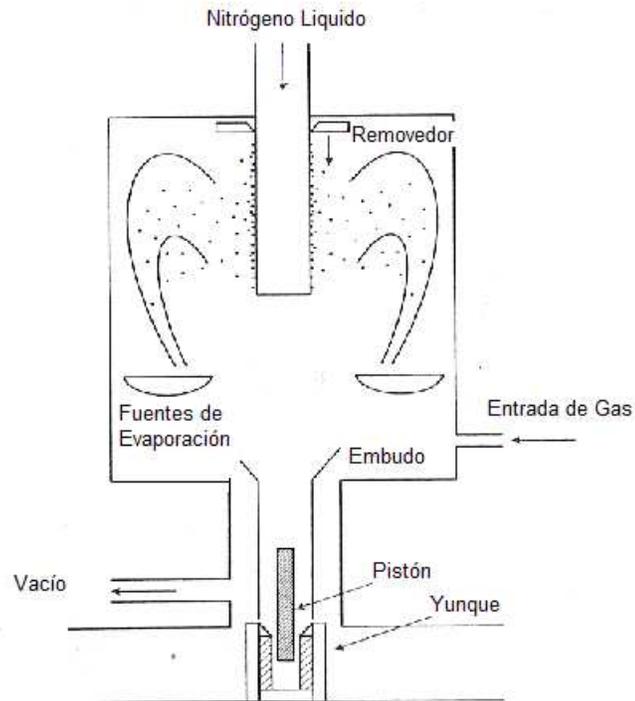


Figura 1.18: Esquema de una cámara de condensación de gas para la síntesis de nanopartículas, la cual está constituida por una cámara de alto vacío equipada con un dedo enfriado con nitrógeno líquido, un sistema de raspado, y una unidad de compactación in-situ para aglomerar los polvos colectados en la cámara. Figura adaptada de la referencia [50].

Método de Dispersión de Átomos Metálicos Solvatados

En este caso el metal es vaporizado, y depositado con un gran exceso de solvente orgánico a temperaturas de nitrógeno líquido, -196°C . Los átomos metálicos o pequeños clusters, son atrapados en la matriz orgánica sólida con lo que se evita que se recombinen con el metal precursor. Por lo que con esto se producen partículas ultrafinas altamente reactivas a temperatura ambiente (figura 1.19). Este método ha sido empleado con éxito en la preparación de una amplia variedad nanomateriales, tales como nanopartículas metálicas activas usadas como catalizadores y en síntesis orgánica, partículas bimetálicas, etc.

Generalmente el calentamiento lento de la matriz orgánica sólida usando una cantidad en exceso molar de solvente respecto al metal ó de solventes altamente polares, resultan en partículas más pequeñas.

En este método de síntesis la formación de las partículas puede ser entendida de la siguiente manera:

- Durante el lento calentamiento y ablandamiento de la matriz orgánica, los átomos solvatados o clusters empiezan a formar oligómeros.
- Este estado de agregación es reversible dentro de un amplio rango de temperaturas y viscosidad del solvente. Completándose con la reacción entre los átomos metálicos y el solvente.
- Conforme los clusters o partículas crecen, se vuelven menos móviles y eventualmente la coordinación del solvente a los átomos en la superficie cluster/partícula se vuelve más favorable deteniéndose después del crecimiento de los clusters [50].

1.14. Métodos de Síntesis más Comunes para Nanopartículas

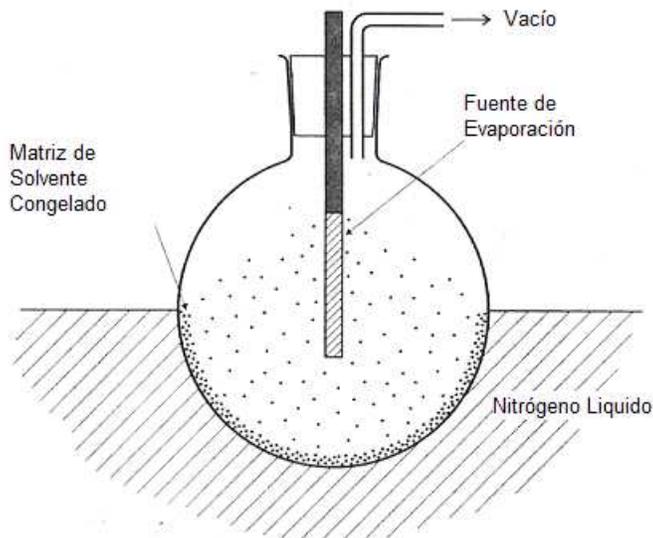
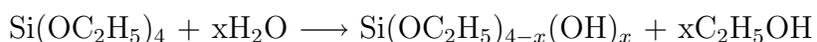


Figura 1.19: Esquema representativo del reactor usado en el método de síntesis de nanopartículas de dispersión de átomos metálicos solvatados. Figura adaptada de la referencia [50].

1.14.2. Síntesis de Nanopartículas en Fases Condensadas

El Método de Sol-Gel

El proceso sol-gel consiste en someter una solución o sol a una transición sol-gel, en donde una dispersión de partículas coloidales, sufre una transición en la cual se forman dos fases una de las cuales forma una red rígida e interconectada con poros del orden de submicrones, que atrapa e inmoviliza a una fase líquida, y cadenas poliméricas de longitud promedio mayor a $1\mu\text{m}$. El gel es la fase rígida interconectada, en el proceso de sol-gel el precursor puede incluir alcóxidos metálicos, soluciones salinas metálicas, entre otras conteniendo complejos metálicos. Siendo los precursores más comúnmente utilizados los alcóxidos metálicos, estos alcóxidos pueden reaccionar con agua a través de una serie de pasos de hidrólisis y condensación hasta llevarnos a oxi-hidróxido metálico amorfo, el alcohol producido durante la hidrólisis puede ser fácilmente removido del sistema durante el proceso. Un ejemplo típico del proceso sol-gel, involucra el sistema tetraetilortosilicato (TEOS) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, etanol y agua. En donde esta solución monofásica se somete a una transición sol-gel, para formar un sistema bifásico de sílice sólida (SiO_2) y un solvente contenido en los poros de la sílice [51].



1.14. Métodos de Síntesis más Comunes para Nanopartículas

Debido a la versatilidad del método, es posible incorporar dentro de la matriz de la sílice metales y otros materiales. Estas partículas de tamaño micro y nanométrico embebidas en la matriz vítrea nos ayudan a producir materiales con ciertos efectos cuánticos y ópticos no lineales [52].

Nanopartículas Semiconductoras

Las nanopartículas de semiconductores de alrededor de 1 a 20 nm de tamaño poseen estructuras de corto alcance las cuales son esencialmente las mismas que en los semiconductores en bulto, estas nanopartículas poseen propiedades eléctricas y ópticas las cuales son dramáticamente diferentes que las del bulto. Estas pueden ser preparadas por síntesis química en soluciones homogéneas, dentro de diferentes ensambles de surfactantes como micelas, vesículas y películas de Langmuir-Blodgett, en polímeros vidrios de sílice gel, zeolitas, y β -ciclodextrina.

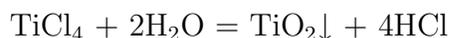
El método mas fácil y común para la preparación de nanopartículas de semiconductores, es la síntesis a partir de los reactantes primarios en solución por detención de la reacción a un cierto tiempo definido. Este método es conocido en ingles como Method of Arrested Precipitation.

Las nanopartículas de sulfuros metálicos son usualmente sintetizadas por la reacción de una sal metálica soluble en agua y H_2S ó Na_2S , en presencia de un estabilizante apropiado como el metafosfato de sodio. Por ejemplo el sulfuro de cadmio puede ser sintetizado mezclando $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ y soluciones de Na_2S .



Las partículas de CdS en crecimiento en el transcurso de la reacción son aprehendidas, por un abrupto incremento en el pH de la solución.

Las partículas coloidales de óxidos metálicos pueden ser obtenidas por la hidrólisis de sus correspondientes sales. Por ejemplo, el TiO_2 es formado por la hidrólisis del tetracloruro de titanio[53] .



1.14.3. Síntesis en Espacios Confinados

La ideas general de este método, es la de confinar el crecimiento de las partículas llevando a cabo las reacciones de síntesis dentro de nanoreactores (poros o canales en sólidos, o pequeñas gotas de líquido).

1.14. Métodos de Síntesis más Comunes para Nanopartículas

Micelas Inversas (Microemulsiones Agua-Aceite)

Cuando una pequeña cantidad de agua es añadida a la solución de surfactantes en solventes hidrocarbonados, las cabezas polares de las moléculas del surfactante tienden a juntarse, y así de esta manera logran dispersar pequeñas gotas de agua. Estas gotas de agua actúan como nanoreactores. Como ejemplo podemos citar a las sales de cadmio, las cuales son disueltas en las pequeñas gotas de agua, y cuando una fuente de sulfuros es agregada, CdS es precipitado en la gota de agua. El tamaño de partícula es gobernado por el tamaño de las gotas en la emulsión, lo cual es controlado por la relación agua-surfactante (figura 1.20).

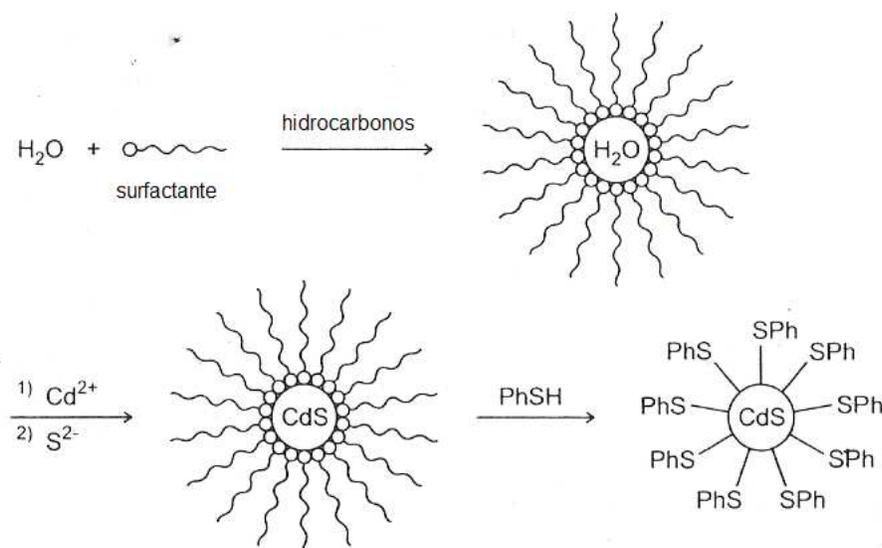


Figura 1.20: Método de microemulsiones para la preparación de nanopartículas de Sulfuro de Cadmio recubiertas. Figura adaptada de la referencia [50].

Dominios en Ionómeros

Las nanopartículas semiconductoras, también pueden ser preparadas dentro de ionómeros (copolímeros con grupos iónicos laterales como $-COOH^-$ o $-SO_3^-$). Los grupos iónicos tienden a agregarse entre ellos formando dominios los cuales son análogos a las micelas. Los iones metálicos pueden ser fácilmente intercambiados hacia el interior de esos dominios iónicos, lugar donde la síntesis de las nanopartículas semiconductoras puede ser llevado a cabo. Como ejemplo podemos citar a las nanopartículas de PbS

1.14. Métodos de Síntesis más Comunes para Nanopartículas

de tamaño controlable, las cuales pueden ser sintetizadas en un copolimero ácido de etileno-metacrílico.

La Estructura Enrejada de las Zeolitas

Las zeolitas han sido usadas para confinar el crecimiento de nanopartículas de semiconductores. Las zeolitas forman cavidades o poros del orden de unos cuantos nanómetros donde pueden atraparse iones. Por ejemplo, los iones Cd^{2+} pueden ser introducidos en los poros de la zeolita mediante intercambio de iones. La zeolita ya seca con los iones Cd^{2+} en su interior, es tratada con ácido sulfhídrico formándose así pequeños clusters de CdS en la red de poros de la zeolita.

Otros materiales sólidos porosos pueden ser utilizados de manera similar, tal como membranas, o inclusive nanotubos de carbono [50].

1.14.4. Abrasión Mecánica

En este método se propone que el diámetro de grano promedio de partículas de polvo puede ser reducido a escalas nanométricas (2-20 nm), mediante el empleo de un molino de bolas. Cuando se emplean mezclas de polvos, el proceso resulta en la aleación de las mismas (aleación mecánica).

El proceso de abrasión mecánica básicamente consiste, en colocar dentro del molino polvos con tamaño de partícula de alrededor de $50 \mu\text{m}$ junto con un cierto número de bolas de acero endurecido o recubiertas con carburo de tungsteno, el molino es sellado y agitado vigorosamente (figura 1.21). En este tipo de operación se recomienda una relación de 5:10 entre la masa de las bolas y los polvos.

Durante el proceso de abrasión las partículas están sujetas a una severa deformación mecánica, la cual se localiza en la primera etapa en las bandas de corte con un espesor de alrededor de $1 \mu\text{m}$ extendiéndose a través de toda la partícula, consistiendo en un arreglo de alta densidad de dislocaciones. Los granos de tamaño nanométrico son nucleados dentro de esas bandas de corte. Para tiempos de molienda largos se obtienen como resultados por lo general microestructuras de granos extremadamente finos [50].

1.15. Aplicaciones en Biomedicina de las Nanopartículas de Óxidos de Hierro

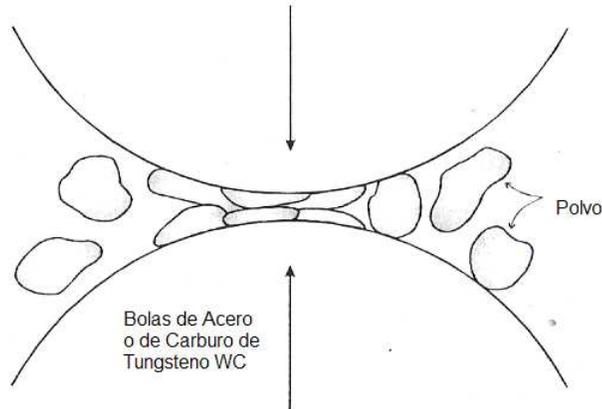


Figura 1.21: Proceso básico para la abrasión mecánica de partículas de polvo. Figura adaptada de la referencia [50].

1.15. Aplicaciones en Biomedicina de las Nanopartículas de Óxidos de Hierro

1.15.1. Imágenes de Resonancia Magnética (MRI)

Las imágenes de la estructura de los tejidos suaves del sistema músculo esquelético, se han vuelto del dominio de la MRI, debido a su superioridad sobre otras técnicas de imagen. Esta técnica mide los cambios en la magnetización de los protones de hidrogeno en las moléculas de agua situadas dentro de un campo magnético, después de que un pulso de radiofrecuencias las golpeo. Los protones de los diferentes tejidos reaccionan de manera diferente proporcionándonos una imagen de las estructuras anatómicas. Estas imágenes pueden ser mejoradas, mediante la utilización de agentes de contraste, los cuales agudizan el contraste afectando el comportamiento de los protones en las proximidades.

Los óxidos de hierro coloidales juegan un rol importante como agentes de contraste en MRI, tal como las partículas de hierro súper paramagnéticas, que fueron los primeros agentes de contraste usados en el hígado. Ha sido bien conocido por varios años que la inclusión de partículas magnéticas dentro de los tejidos permite obtener un mejor contraste, y por lo tanto una mejor imagen a la hora de realizar una resonancia magnética. A la fecha una amplia variedad de partículas han sido producidas para estos fines, variando en tamaño (tamaños de partícula hidrodinámicos 10-500 nm), y tipo de

1.15. Aplicaciones en Biomedicina de las Nanopartículas de Óxidos de Hierro

material de recubrimiento usado (dextran, almidón, albúmina, silicones, polietilenglicol). Por lo que se han clasificado en dos grupos principales de acuerdo a su tamaño, y como esto afecta la vida media y biodistribución del plasma. El primer grupo nombrado como SPIOs (óxidos de hierro súper paramagnéticos), donde las nanopartículas tienen un tamaño promedio de mayor a 50 nm incluyendo el recubrimiento, y el segundo grupo conocido como USPIOs (óxidos de hierro súper paramagnéticos ultra pequeños), donde las nanopartículas son menores a 50 nm. El tamaño de partícula influye en las propiedades fisicoquímicas y farmacocinéticas.

Las principales aplicaciones presentes y futuras del uso de nanopartículas como agentes de contraste en resonancia magnética, son la obtención de imágenes del tracto gastrointestinal, hígado, bazo, y nódulos linfáticos.

1.15.2. Tratamiento de Hipertermia Contra Células Malignas

El exterminio preferencial de células cancerígenas sin causar grandes daños a las células normales, ha sido una meta deseada en la terapia para el tratamiento del cáncer por varios años. El potencial de la hipertermia como tratamiento contra el cáncer, fue predicho siguiendo las observaciones de que varios tipos de células cancerosas, eran más sensibles a temperaturas superiores a los 41°C que sus contrapartes normales. El método se fundamenta en la teoría de que cualquier objeto metálico cuando es colocado en un campo magnético alternante, tendrá corrientes inducidas fluyendo dentro de él. La cantidad de corriente es proporcional al tamaño del campo magnético, y al tamaño del objeto. Como estas corrientes fluyen dentro del metal, el metal se resiste al flujo de corriente y de esta manera se calienta, mediante un proceso llamado calentamiento inductivo. Si el metal es magnético como el hierro, el fenómeno es ampliamente alcanzado. Por lo tanto cuando un fluido magnético es expuesto a un campo magnético alternante, las partículas se vuelven poderosas fuentes de calor destruyendo a las células del tumor.

El uso de óxidos de hierro en el calentamiento de tumores fue propuesto primeramente por Gilchrist en 1957, habiendo dos diferentes propuestas. La primera es conocida como hipertermia magnética, e involucra la generación de temperaturas en el rango de 45-47°C. Este tratamiento frecuentemente es empleado en conjunto con quimioterapia o radioterapia, sin embargo esto deja a las células más sensibles indefensas. La segunda técnica es llamada termo ablación magnética la cual usa temperaturas de 43 a 55°C, las cuales tienen fuertes efectos citotóxicos sobre las células cancerígenas y las células normales. La razón de uso de estas altas temperaturas, se debe al hecho de que alrededor del 50 % de los tumores, regresan temporalmente después del tratamiento hipertérmico a temperaturas por encima de 44°C. Por lo que el problema de los efectos dañinos sobre las células sanas es reducido mediante la inyección intratumoral de las partículas.

1.15. Aplicaciones en Biomedicina de las Nanopartículas de Óxidos de Hierro

1.15.3. Administración de Medicamentos Localizada

Los principales problemas actualmente asociados con la administración típica de medicamentos incluyen, la biodistribución de los fármacos a través del cuerpo, el tener que llevar a los medicamentos hacia un sitio patológico, la necesidad de una gran dosis para lograr una alta concentración local, la toxicidad no específica y otros efectos colaterales adversos debidos a las altas dosis de medicamentos. Por lo que la administración localizada de medicamentos podría solucionar la mayoría de estos problemas.

El desarrollo de las técnicas que podrían selectivamente transportar moléculas de medicamentos hacia un sitio enfermo, sin un concurrente incremento de nivel de estas en los tejidos sanos, es actualmente una de las más activas áreas de la investigación contra el cáncer. Los primeros experimentos clínicos en humanos relacionados con la administración localizada de medicamentos magnética fue reportado por Lübbe y colaboradores en 1997, ellos usaron un fluido ferromagnético el cual contenía partículas del orden de 100 nm, a las partículas se les unió químicamente con el medicamento epirubicin el cual es un bien conocido antibiótico para el tratamiento de tumores sólidos. El protocolo del tratamiento consistía en una infusión intravenosa del medicamento unido a las partículas en conjunto con quimioterapia, durante la infusión y por 45 minutos se aplico un campo magnético en la zona donde el tumor se localizaba, los resultados de este tratamiento basados en técnicas de MRI, farmacocinética, y detección clínica mostraron que el mismo parecía ser seguro, y que se necesitaban mejoras para que este fuese mas efectivo en el combate del cáncer [54].

Capítulo 2

Técnicas Experimentales

2.1. Balanza de Langmuir-Blodgett

La balanza de Langmuir-Blodgett es un equipo, el cual nos permite elaborar películas autoensambladas de moléculas anfífilas en la interfase aire/agua, y transferirlas a sustratos sólidos. La balanza de Langmuir-Blodgett consiste de un reservorio cuyas paredes están fabricadas de teflón, con el propósito de evitar que el material a trabajar se adhiera a las mismas, además de que el teflón es resistente a los ácidos, y en general, muy inerte (figura 2.1).

El equipo cuenta con un par de barreras móviles, cuyo principal objetivo es reducir el área superficial de la interfase aire/agua, por lo cual al momento de encontrarse sobre esta moléculas anfífilas, es posible observar las transiciones de fase en dos dimensiones que presentan las películas formadas por estas moléculas al ser confinadas. Dichas transiciones de fase pueden medirse directamente al conocer los cambios de presión superficial a lo largo del proceso de compresión o isoterma, para lo cual el equipo cuenta con un sensor de presión basado en la placa de “Wilhelmy”, la cual se describe más adelante.

Una vez que la película ha sido formada sobre la interfase, es posible transferir dicha película a un sustrato sólido, utilizando la técnica de Langmuir-Blodgett. Esto se realiza con un “dipper”, el cual es un brazo móvil que penetra de manera vertical a la interfase, en su extremo tiene colocada una pinza la cual retiene el sustrato sobre el cual ha de transferirse la película. Esto se logra gracias a la acción de un motor que eleva el sustrato a velocidades de extracción muy lenta y constante, con lo que es posible asegurar que el orden alcanzado en la interfase aire/agua sea conservado en la nueva interfase aire/sólido.

2.1. Balanza de Langmuir-Blodgett

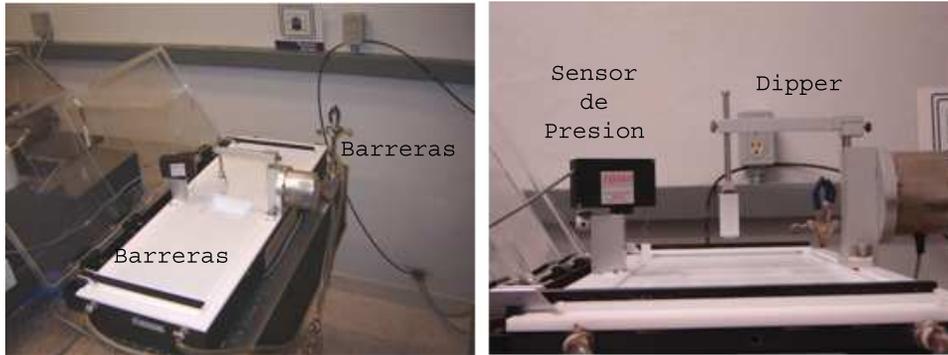


Figura 2.1: Balanza de Langmuir-Blodgett.

Medición de la Presión Superficial

El sistema base para la medición de presión superficial en la balanza de Langmuir es la placa de Wilhelmy (figura 2.2), la cual en nuestro equipo está constituida por una tira de papel filtro (papel Whatman No.1), el cual cuando pasa a través de la interfase aire/agua es jalado hacia abajo en dirección al bulto por la tensión superficial del agua. La tensión superficial en cualquier líquido descenderá a fin de poder minimizar la energía libre de la superficie. La fuerza actuando sobre la tira de papel es medida por medio de una microbalanza electrónica.

Las fuerzas actuando sobre la placa son la gravedad y tensión superficial actuando de manera descendente hacia la subfase, y la fuerza boyante, debida al agua desplazada, actuando hacia arriba.

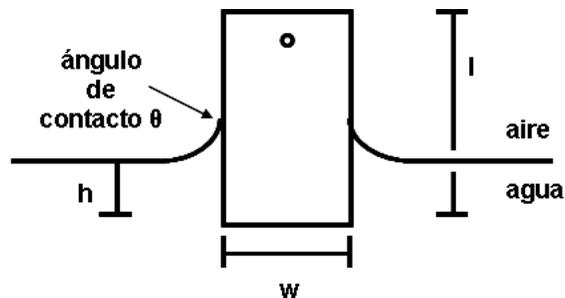


Figura 2.2: Esquema representativo de una placa de Wilhelmy suspendida en la interfase aire/agua.

Si la placa tiene dimensiones $l \times w \times t$ (longitud, anchura y espesor respectiva-

2.2. Microscopia de Ángulo de Brewster (BAM)

mente) y una densidad ρ , y está inmersa en el agua a una profundidad h , entonces la fuerza neta actuando hacia abajo F , puede ser descrita por la siguiente ecuación.

$$F = \rho g l w t - \rho' g h w t + 2\gamma(t + w) \cos \theta , \quad (2.1)$$

(fuerza = peso - empuje hacia arriba + tensión superficial)

donde γ es la tensión superficial del liquido, θ es el ángulo de contacto entre la placa y el liquido (0° cuando el papel esta completamente mojado), g es la aceleración debida a la gravedad (9.8 m/s^2) y ρ' es la densidad de la subfase.

Debido a que en nuestro caso la balanza es puesta en ceros antes de cada medición, el peso y el empuje hacia arriba son eliminados de la ecuación 2.1.

La diferencia en la fuerza hacia abajo ΔF , experimentada por la placa entre la inmersión en agua pura y en agua cubierta por algún surfactante, es dada por:

$$\Delta F = 2(\gamma' - \gamma)(t + w), \quad (2.2)$$

donde γ' es la tensión superficial del agua pura (72.8 mN/m a 25°C). Si el espesor de la placa es considerado como despreciable comparado con la anchura la ecuación 2.2 puede simplificarse a:

$$\Delta F = 2(\Delta\gamma), \quad (2.3)$$

donde $\Delta\gamma$ es la diferencia entre la tensión superficial de el agua pura y agua cubierta por algún surfactante.

Entonces $\Delta\gamma$, es definida como la presión superficial π :

$$\Delta\gamma = \gamma' - \gamma = \pi, \quad (2.4)$$

por lo que,

$$\Delta F = 2\pi. \quad (2.5)$$

2.2. Microscopia de Ángulo de Brewster (BAM)

La morfologías, estructuras y texturas que presentan las monocapas de Langmuir pueden ser estudiadas con ayuda de la técnica de microscopia de ángulo de Brewster, nombrada así en honor del físico escocés Sir David Brewster, quien a principios del siglo XIX descubrió el fenómeno de la polarización de la luz reflejada por los materiales en ciertos ángulos específicos. En sus investigaciones sobre la polarización de la luz, descubrió que cuando la luz incidía sobre una superficie reflectora a un cierto ángulo, el haz de luz era transmitido totalmente y una mínima parte era reflejada, siendo este ángulo conocido como ángulo de Brewster, θ_B .

2.2. Microscopia de Ángulo de Brewster (BAM)

El ángulo de Brewster para un haz de luz polarizada pasando de un medio con índice de refracción n_1 , incidiendo sobre un medio con índice de refracción n_2 se define como:

$$\theta_B = \tan^{-1}(n_1/n_2). \quad (2.6)$$

Como nuestro propósito consiste en estudiar directamente las estructuras y morfologías que las monocapas presentan *in-situ* sobre la superficie del agua, tendremos que uno de los medios es el aire, cuyo índice de refracción es aproximadamente igual a 1, y el medio sobre el cual este mismo haz incidirá será el agua cuyo índice de refracción es de 1.3333, por lo que el valor del ángulo de Brewster en la interfase aire/agua es de $\theta_B = 53.13^\circ$.

El microscopio de ángulo de Brewster hace uso del principio de reflectividad cero en la interfase aire/agua, por lo que cuando en la interfase se encuentre una monocapa presentando alguna fase condensada, ocurrirá un cambio de reflectividad (figura 2.3). La luz reflejada puede ser usada para formar la imagen que nos dará idea de la morfología que presenta la monocapa.

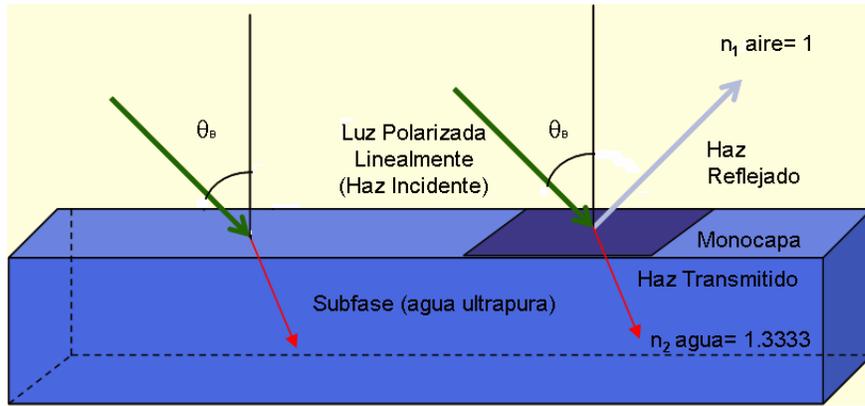


Figura 2.3: Principio físico del microscopio de ángulo de Brewster, en donde se muestra que cuando la subfase está limpia, el haz incidente es transmitido totalmente, caso contrario cuando en la interfase está presente una monocapa parte del haz también es reflejado. Figura adaptada de la referencia [55].

En general un BAM está compuesto por un par de goniómetros que controlan dos brazos los cuales están en el ángulo de Brewster para una interfase aire/agua; en uno de los brazos se encuentra un láser de luz monocromática, un polarizador y un compensador, en el segundo brazo se encuentran colocados una lente objetivo, y un analizador (figuras 2.4 y 2.5).

2.3. Elipsometría

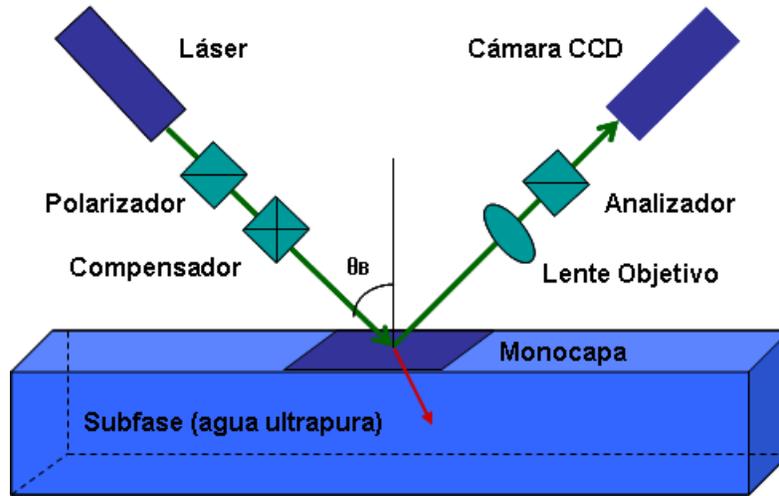


Figura 2.4: Componentes de un microscopio de ángulo de Brewster. Figura adaptada de la referencia [55].

2.3. Elipsometría

La elipsometría es una técnica que ha sido estudiada por décadas, la cual recientemente ha encontrado un nicho en la caracterización no destructiva de sólidos, particularmente películas semiconductoras. Su definición general es el estudio del proceso de medición y análisis de la polarización elíptica de la luz [56].

El elipsómetro basa su diseño, en los principios fundamentales establecidos por Drude [57], en los cuales mostró que películas de unos cuantos \AA de espesor, recubriendo una superficie metálica pulida, podían ser detectadas directamente al medir la elipticidad de la luz, después de la reflexión de la misma sobre la superficie del metal. Si un haz de luz linealmente polarizada en un plano, presenta un ángulo de reflexión diferente a 0° ó 90° respecto al plano de incidencia, la luz reflejada entonces será elípticamente polarizada [58] (figura 2.6). La forma y orientación de la elipse, depende del ángulo de incidencia y de las constantes ópticas del metal. Cuando una película delgada y transparente recubre una superficie metálica, los parámetros de la elipse serán alterados, siendo la magnitud de estos cambios función directa de los parámetros ópticos de la película tal como el índice de refracción, el cual nos permite conocer el espesor de la misma.

Los elipsómetros miden las cantidades Δ y Ψ , donde Ψ expresa la forma de la elipse, y Δ la orientación. Al usar estas dos cantidades es posible calcular las propiedades ópticas de la película bajo estudio.

2.3. Elipsometría

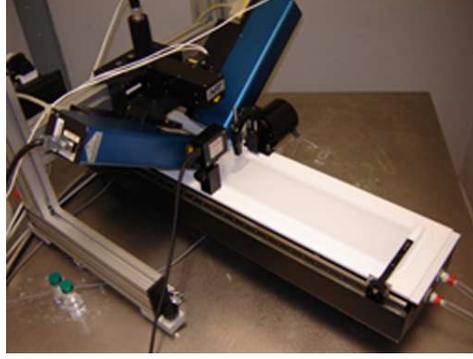


Figura 2.5: Microscopio de ángulo de Brewster con una balanza de Langmuir adaptada, el cual se utilizó en el presente trabajo.

Considerando un sustrato (silicio), el cual tiene adsorbida una película delgada y transparente (monocapa) inmersa en un medio (aire) (figura 2.7), tenemos que el sistema puede ser definido por tres índices de refracción n_1 (aire), n_2 (monocapa de Langmuir), y n_3 (silicio). El haz de luz polarizada cae sobre la superficie de la monocapa con un ángulo de incidencia φ_1 , y es reflejado en la monocapa, la cual es considerada como isotrópica. Para un haz de luz incidiendo sobre una película delgada, el coseno del ángulo de refracción es:

$$\cos \varphi_2 = [1 - ((n_1/n_2) \sin \varphi_1)^2]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.7)$$

Debido a la reflexión de la superficie, el estado de polarización de la luz reflejada difiere de aquel del haz incidente. Las componentes de la luz con un vector eléctrico paralelo P y perpendicular S al plano espejo, son reflejadas de diferentes maneras. Los coeficientes de reflexión paralelo y normal (coeficientes de Fresnel) en este caso son:

$$r_{12}^P = \frac{n_2 \cos \varphi_1 - n_1 \cos \varphi_2}{n_2 \cos \varphi_1 + n_1 \cos \varphi_2}. \quad (2.8)$$

$$r_{12}^S = \frac{n_1 \cos \varphi_1 - n_2 \cos \varphi_2}{n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2}. \quad (2.9)$$

Los coeficientes de reflexión sobre el límite película-superficie pueden ser expresados en términos similares como r_{23}^P y r_{23}^S . El coeficiente de reflexión total para las dos componentes es entonces dado por las ecuaciones de Drude.

$$R^P = \frac{r_{12}^P + r_{23}^P \exp(D)}{1 + r_{12}^P \exp(D)}, \quad (2.10)$$

$$R^S = \frac{r_{12}^S + r_{23}^S \exp(D)}{1 + r_{12}^S r_{23}^S \exp(D)}, \quad (2.11)$$

2.3. Elipsometría

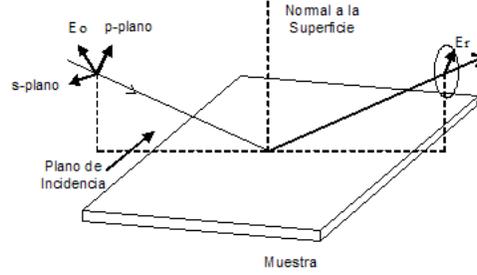


Figura 2.6: Cuando luz p-polarizada es reflejada por un material a un ángulo oblicuo de incidencia, esta generalmente es polarizada elípticamente, donde el s-plano es el plano polarizado perpendicularmente al plano de incidencia, p-plano es el plano polarizado paralelamente al plano de incidencia, y E_r es la amplitud del campo eléctrico de la luz reflejada [56].

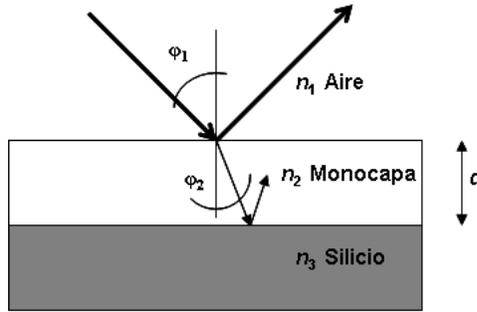


Figura 2.7: Reflexión a través de una película delgada [59].

D representa la magnitud,

$$D = -4\pi i \left(\frac{d}{\lambda}\right) n_2 \cos \varphi_2, \quad (2.12)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz incidente; n_2 es el índice de refracción de la película; d es el espesor de película (magnitud requerida); $i = \sqrt{-1}$.

La proporción entre los coeficientes de reflexión normal y paralelo está dada por,

$$\rho = \frac{R^P}{R^S}, \quad (2.13)$$

o

$$\rho = \tan \Psi \exp(i\Delta). \quad (2.14)$$

Donde Δ es la diferencia en el cambio de fase entre la luz s- y p-polarizada y $\tan \Psi$

2.3. Elipsometría

es la medida de la absorción relativa de ambos componentes. La ecuación anterior nos permite explorar todo el plano complejo al área $0 \leq \Psi \leq \pi/2$, $0 \leq \Delta \leq 2\pi$.

El valor del índice de refracción complejo, de una superficie reflectora puede ser determinado de la siguiente ecuación,

$$n_3 = n_1 \tan \varphi_1 [1 - ((4\rho \sin^2 \varphi_1)/(\rho + 1)^2)]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.15)$$

El espesor de la película adsorbida puede ser determinado como sigue. Si los índices de refracción del sustrato y de la película son conocidos, entonces para un valor dado de d , podemos calcular ρ a partir de (2.7) a (2.13), $\tan \Psi$ y Δ a partir de la ecuación (2.14).

En la figura 2.8 se muestra el arreglo más común en un elipsómetro, el cual es llamado sistema PCSA "Polarizer-Compensator-Sample-Analyzer" (Polarizador-Compensador-Muestra-Analizador). El compensador es a menudo una placa de un cuarto de onda, y el analizador es un elemento polarizador.

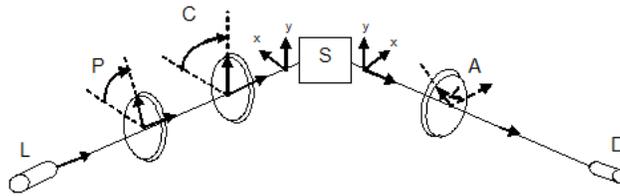


Figura 2.8: Esquema representativo de un elipsómetro del tipo PCSA. Figura adaptada de la referencia [56].

Trayectorias para Películas Transparentes

La figura 2.9 ilustra la trayectoria de los ángulos Δ y Ψ , como ejemplo para el caso de una película delgada de óxido de silicio con índice de refracción $n=1.46$. Los valores de estos ángulos para el silicio puro, el cual en este caso es el sustrato son de $\Delta^\circ = 178.5^\circ$ y $\Psi^\circ = 10.5^\circ$, los cuales corresponden a un índice de refracción de $n_3 = 3.872 - j0.037$. Si la película de óxido de silicio esta adherida al sustrato de silicio, los valores de los ángulos Δ y Ψ cambian, observándose inicialmente un aumento en los valores de Ψ y una disminución en los de Δ .

La trayectoria de los ángulos Δ y Ψ , es indicada por la línea sólida y los valores para espesores con incrementos de 10 nm son denotados por los cuadros.

El espesor al cual la trayectoria de los ángulos Δ y Ψ , regresa al punto de partida (silicio puro) es conocido como el punto de periodo. Para películas transparentes (la

2.3. Elipsometría

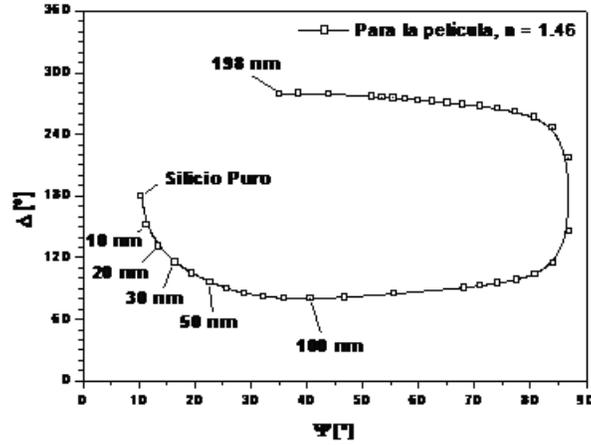


Figura 2.9: Trayectoria Δ/Ψ , para una película de óxido de silicio sobre un sustrato de silicio, con un ángulo de incidencia $\varphi_1=70^\circ$ y una longitud de onda $\lambda=632.8$ nm. Figura adaptada de la referencia [60].

parte imaginaria del índice refracción adquiere un valor de, $k=0$), y la trayectoria se acerca a un valor de espesor de película.

$$d = \frac{\lambda}{2\sqrt{n_2^2 - \sin^2 \varphi_1}}. \quad (2.16)$$

El periodo depende de la longitud de onda, el ángulo de incidencia, y los índices de refracción de la película. Para una $\lambda=632.8$ nm y $\varphi_1=70^\circ$, un periodo corresponde a aproximadamente un espesor $d=283.2$ nm.

El Elipsómetro Nulo

En este sistema, el polarizador y compensador son ajustados hasta producir un haz de luz elípticamente polarizada, la cual es cancelada por la reflexión de la misma sobre la superficie de la muestra. Esta luz reflejada se vuelve linealmente polarizada, y al ajustar el analizador es posible cancelarla por completo. Los ángulos tanto del polarizador y analizador en el estado de nulidad, nos proveen la información relacionada a la diferencia de fase y atenuación causada por la reflexión, lo cual nos permite conocer los valores de los ángulos Δ y Ψ .

2.4. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica es una variación del microscopio de tunelamiento STM (Scanning Tunnelling Microscope) desarrollado en 1981 por Binnig y Gerber. Este microscopio utiliza un fenómeno de la física cuántica, denominado efecto túnel, para proporcionar imágenes detalladas de muestras conductoras. Este tipo de microscopio cuenta con una punta metálica afilada, la cual en el mejor de los casos tiene un átomo en su extremo. Esta punta generalmente es colocada a una distancia de pocos Ångstroms de la superficie del material, y se aplica un voltaje pequeño entre la superficie de la muestra y la punta, que generalmente oscila en el rango de 10 a 1000 mV. A causa de la poca distancia de separación, algunos electrones escapan, generando una corriente de tunelamiento. La magnitud de la corriente del efecto túnel depende de la distancia entre la muestra y la punta. Siendo el flujo de corriente mayor cuando la punta se acerca, y disminuye cuando se aleja. A medida que el mecanismo de barrido mueve la punta por encima de la superficie, se ajusta automáticamente la altura de la misma para mantener constante la corriente del efecto túnel. Estos pequeños ajustes permiten dibujar las ondulaciones que la superficie de la muestra presenta, con lo que después de realizar una serie de barridos es posible generar una imagen tridimensional de la superficie de la muestra.

Debido a la restricción de que el microscopio de tunelamiento solo funciona con muestras conductoras, años más tarde apareció el microscopio de fuerza atómica (figura 2.10) el cual puede ser utilizado para estudiar materiales tanto conductores como no conductores, e inclusive nos permite obtener imágenes de muestras en ambientes acuosos mediante el aditamento de una celda líquida.

En el microscopio de fuerza atómica, a medida que la punta se mueve a lo largo de la superficie de la muestra las nubes electrónicas de los electrones de la punta son repelidas por las nubes electrónicas de los átomos de la muestra. La altura de la punta se ajusta de modo automático para mantener constante la fuerza de repulsión. Un sensor registra el movimiento ascendente y descendente de la punta, entregando la información a una computadora, que a su vez la utiliza para bosquejar una imagen tridimensional de la superficie del espécimen.

En todos los microscopios SPM, los efectos de la vibración deben mantenerse al mínimo, debido a que la vibración puede afectar las lecturas realizadas por la punta durante el barrido lo cual ocasionaría que las imágenes que obtenidas tuviesen un bajo grado de confiabilidad, debido a que generarían una especie de líneas o barras sobre estas, debido al ruido producido por las vibraciones externas [61].

Los efectos de las vibraciones generalmente se pueden evitar, montando el microscopio sobre mesas antivibratorias, las cuales están soportadas sobre patas neumáticas, o

2.4. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

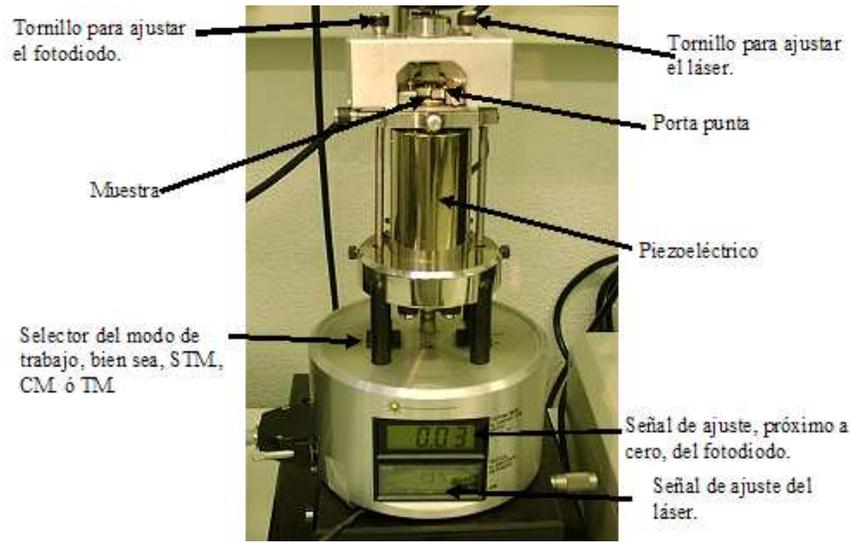


Figura 2.10: Esquema representativo de un microscopio de punta de barrido multimodo SPM-MM (Scanning Probe Microscope-Multi Mode), en donde se muestran las partes más importantes de las que consta. Cortesía de Donato Valdez Pérez.

como en nuestro caso soportando el microscopio sobre un columpio con cuerdas elásticas las cuales tienen la finalidad de absorber todas las vibraciones mecánicas presentes en el medio.

En general, el microscopio de fuerza atómica se compone de tres partes principales: el cabezal, el scanner y la base (figura 2.11). En el cabezal se encuentran los componentes ópticos del microscopio, los cuales son el láser, el fotodiodo y un par de espejos, el primer espejo tiene como fin apuntar el láser directamente sobre el cantilever, y el segundo guía el reflejo del láser sobre el cantilever hacia el centro del fotodiodo, este fotodiodo tiene como fin detectar los cambios de posición del láser debidos a las características topográficas de la muestra, interacciones atractivas y repulsivas, etc. y así con ayuda del software integrado en el microscopio poder generar una imagen. El cabezal además contiene al porta punta. El scanner consiste de un piezoeléctrico el cual mediante la aplicación de un voltaje se puede mover en la dirección x , y permitiéndonos barrer una cierta área de la superficie de la muestra, además de poderse mover en la dirección z dependiendo de la señal de retroalimentación que le sea enviada del fotodiodo como reflejo de las características de alturas y depresiones presentes en la topografía de la muestra, y de las interacciones atractivas y repulsivas entre los átomos de la muestra y la punta. En la base del microscopio SPM se encuentra el selector del modo de operación del equipo, ya sea AFM modo de contacto, AFM modo de tapping ó STM microscopio

2.4. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

de corriente de tunelamiento, el indicador de la señal próxima a cero del fotodiodo y el indicador de la intensidad de la señal del láser.

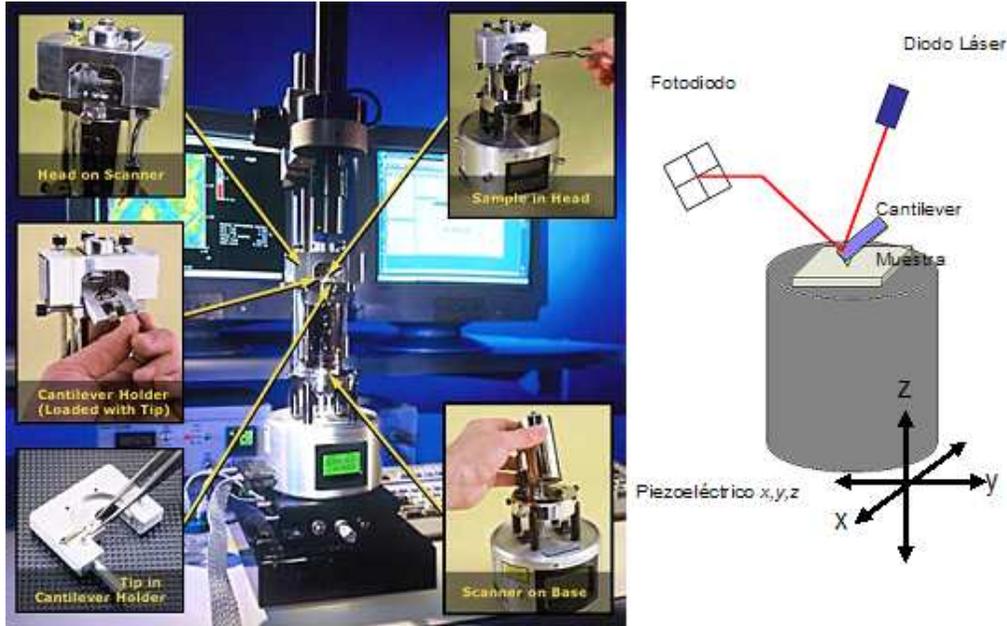


Figura 2.11: Esquema representativo de las partes que componen al microscopio de fuerza atómica. Adaptada de <http://www.veeco.com/>.

Los principales modos de operación del microscopio de fuerza atómica son el modo de contacto (contact mode), no contacto (non-contact mode), y modo intermitente (tapping mode).

Modo de Contacto

En este modo de operación, la punta durante el barrido se mantiene en perpetuo contacto con la muestra. Dicha punta está adherida al extremo de un cantilever, el cual presenta una constante elástica baja, en comparación con la constante elástica efectiva que mantiene juntos a los átomos de la mayoría de las muestras que se analizan. Conforme el escáner traza con la punta de manera gentil la superficie de la muestra, la fuerza de contacto ocasiona que el cantilever se doble con lo cual la altura de barrido z trabaja manteniendo una deflexión constante en el cantilever [61].

2.4. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

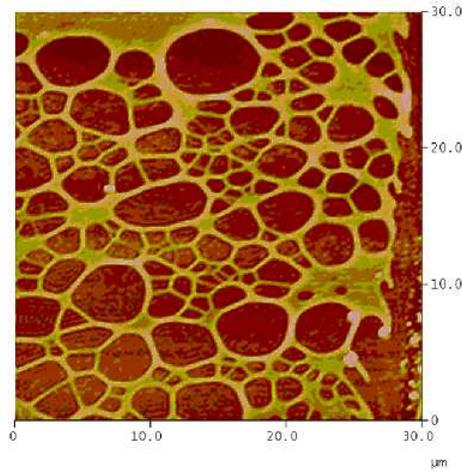


Figura 2.12: Imagen obtenida en un microscopio de fuerza atómica, operando en el modo de contacto de una muestra de λ -DNA esparcido sobre mica. Cortesía de Rubén Darío Cadena Nava.

Modo de No Contacto

Este modo de operación es recomendado cuando las muestras a analizar pueden ser fácilmente destruidas si se usa el modo de contacto, debido a la fuerte interacción presente entre la punta y la muestra. Durante el barrido la punta opera en una región de fuerza atractiva, en donde la interacción entre la punta y la muestra es minimizada. Para mejorar la sensibilidad entre las fuerzas atractivas, hay que modular la señal.

Durante el barrido, la punta oscila a una distancia muy cercana a la muestra debido a la energía térmica que flexiona al cantilever. Como las interacciones entre la punta y la muestra varían con el barrido de la superficie, esto ocasiona que la frecuencia efectiva de oscilación y la amplitud de las oscilaciones cambien. Un ciclo de retroalimentación mantiene una distancia de separación constante, a la vez que la frecuencia de oscilación se mantiene. De ahí que para obtener la mejor resolución posible en las imágenes, es necesario mejorar la sensibilidad a corto rango entre las fuerzas punta-muestra [61].

Modo de Tapping

Este modo de operación es de los más comúnmente usados, con él se pueden obtener mapeos de la topografía superficial de muestras mediante un ligero golpeteo de dicha superficie con una punta de barrido. La amplitud de oscilación del cantilever cambia en función de la topografía de la superficie, y la imagen de dicha topografía es

2.5. Espectroscopia Raman

obtenida a través del monitoreo de estos cambios.

El auge en el empleo de ésta técnica se ha debido a las limitaciones presentes en los modos de operación de contacto y no contacto al eliminar las fuerzas laterales que dañan a las muestras suaves y reducen la resolución de las imágenes. Otra de las mayores ventajas del modo de tapping esta relacionada con las limitaciones que acarrea la formación de pequeñas películas de líquido debido a la condensación capilar, sobre la mayoría de las superficies de las muestras al operar en aire, o en otras atmósferas gaseosas con humedad. Al ser la amplitud de oscilación del cantilever de órdenes menores a unas cuantas décimas de nanómetro, nos aseguramos que la punta no se atasque en esta película líquida antes mencionada.

En términos generales, el modo de tapping es mucho mas efectivo que los de no contacto y contacto, al momento de obtener imágenes a áreas de barrido grandes, las cuales podrían incluir grandes variaciones en la topografía de la muestra. Por lo que este modo de operación puede ser utilizado en ambientes gaseosos, líquidos y vacío [61].

2.5. Espectroscopia Raman

Cuando la moléculas dispersan la luz monocromática, se observa que una pequeña parte de la luz dispersada tiene una frecuencia diferente a la del haz irradiante; a esto se le llama *efecto Raman*. Desde su descubrimiento en 1928, el efecto Raman se ha convertido en un importante método para la dilucidación de estructuras moleculares, para localizar las posiciones de los grupos funcionales o de los enlaces en las moléculas para el análisis cuantitativo de mezclas complejas, especialmente en cuanto a sus componentes principales. Aunque los espectros de Raman están relacionados con los espectros de absorción infrarrojos, el espectro Raman se origina en una forma muy distinta y proporciona, por lo tanto, una información complementaria. Las vibraciones que son activas en Raman pueden ser inactivas en el infrarrojo y viceversa. Una de las particularidades de la dispersión Raman es que cada línea tiene una polarización característica, y los datos de polarización proporcionan información adicional relacionada con la estructura molecular [62].

2.5.1. Teoría

El efecto Raman se produce cuando un haz de radiación excitante monocromática e intensa pasa a través de una muestra que contiene moléculas que pueden cambiar su *polarizabilidad molecular* al vibrar. Por ejemplo, en estiramiento simétrico del dióxido de carbono, no se presenta una vibración del momento dipolar a medida que los dos centros negativos se desplazan a distancias iguales y en direcciones opuestas con respecto

2.5. Espectroscopia Raman

al centro positivo. Sin embargo, la nube electrónica que rodea a la molécula se alarga y se contrae alternativamente, con lo cual su polarizabilidad varía en la misma forma. En tal caso, el cambio de polarizabilidad molecular causara una modulación de la luz dispersada a la frecuencia vibratoria. Por lo tanto, el clásico dipolo oscilante inducido no solo irradia a la frecuencia de la luz incidente, sino que también lo hace a frecuencias que corresponden a la suma y a la diferencia de esta frecuencia y de las frecuencias vibratorias moleculares.

La mayoría de las colisiones de los fotones incidentes en las moléculas de la muestra son elásticas (dispersión de Rayleigh). Sin embargo, aproximadamente una de cada millón de colisiones es inelástica e implica un intercambio cuantizado de energía entre el dispersor y el fotón incidente, que produce líneas dispersas débiles que están separadas de la línea de excitación por frecuencias iguales a las frecuencias vibratorias del dispersor. En la representación de mecánica cuántica de origen de las líneas Raman, el fotón incidente eleva a la molécula dispersora a un estado casi excitado cuya altura por encima del nivel inicial de energía es igual a la energía de la radiación excitante (figura 2.13). Entonces, este estado casi excitado irradia luz en todas direcciones, excepto en la correspondiente a la línea de acción del dipolo, esto es, en la dirección de la radiación incidente. Al regresar al nivel energético normal, el dispersor puede quedar con un cuanto de energía vibratoria: cuando esto sucede, se presenta una disminución de la frecuencia de la radiación reemitida. Si la molécula dispersora ya está en un nivel vibratorio excitado del estado electrónico normal, puede emitir un cuanto de energía vibratoria, quedando en un nivel vibratorio más bajo y aumentando así la frecuencia de la radiación dispersada. Cualquiera que sea el caso, el desplazamiento de frecuencia de la radiación Raman dispersada es proporcional a la energía vibratoria involucrada en la transición. De esta forma, el espectro Raman se presenta como una serie de frecuencias definidas desplazadas simétricamente arriba y debajo de la frecuencia de la radiación excitante, formando un modelo característico de la molécula. El desplazamiento es independiente de la frecuencia de la radiación incidente; sin embargo. La intensidad de la radiación dispersada varía con la cuarta potencia de la frecuencia de dicha radiación incidente. Las líneas que suelen estudiarse son las de la zona de baja frecuencia (líneas de *Stokes*) que son más intensas que las de alta frecuencia. Se ha hecho costumbre expresar las posiciones de las líneas Raman como números de onda, aunque estrictamente son diferencias de números de onda, $\Delta\nu$

2.5. Espectroscopia Raman

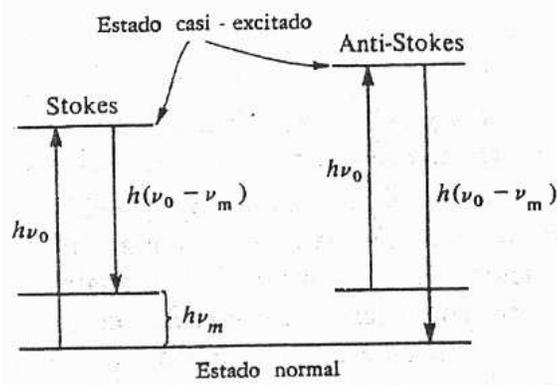


Figura 2.13: Representación cuántica del intercambio de energía involucrado en el efecto Raman. Figura adaptada de la referencia [62].

La técnica Raman tiene algunas desventajas. La frecuencia de la radiación excitante debe ser mas baja que las energías electrónicas de la molécula, para que no se presente una absorción de la luz incidentes. Si una sustancia absorbe en la región de excitación, reabsorberá la dispersión Raman y esto hará difícil detectar las líneas Raman y esto oscurece completamente el espectro Raman. Las frecuencias de excitación de las fuentes Raman se seleccionan de tal manera que queden por debajo de la mayoría de las transiciones electrónicas S-S* y por encima de la mayor parte de las frecuencias vibratorias fundamentales. Tanto las muestras sólidas como las liquidas deben estar exentas de partículas de polvo, o el espectro Raman quedara enmascarado por la dispersión Tyndall.

2.5.2. El Espectrómetro Raman

Un espectrómetro Raman debe contar con una fuente luminosa monocromática e intensa, una detección sensible y un alto poder colector de luz, además de estar exento de luz ajena a la fuente lumínica. Muchos de los instrumentos comerciales emplean un láser de He-Ne como fuente de radiación. Un monocromador doble reduce al mínimo la luz parasita en la longitud de onda del láser, lo que constituye un problema especial con las muestras en polvo o sucias. La luz dispersada se detecta con un fototubo multiplicador con una respuesta sensible al rojo (cuando la fuente es un láser He-Ne o Kr). El sistema óptico es de tipo visible y la totalidad de la región espectral se cubre con una sola rejilla. En la figura 2.14 se muestra el sistema óptico en forma esquemática. En la técnica Raman se requieren rejillas de lata calidad, pues las imperfecciones podrían producir fantasmas u otras anomalías que resultan en distorsiones espectrales

2.5. Espectroscopia Raman

en la técnica Raman de un solo haz. La resolución y la relación señal-ruido, por lo general están limitadas por la efectividad de la muestra como dispersor Raman, pues este procesos sumamente ineficiente.

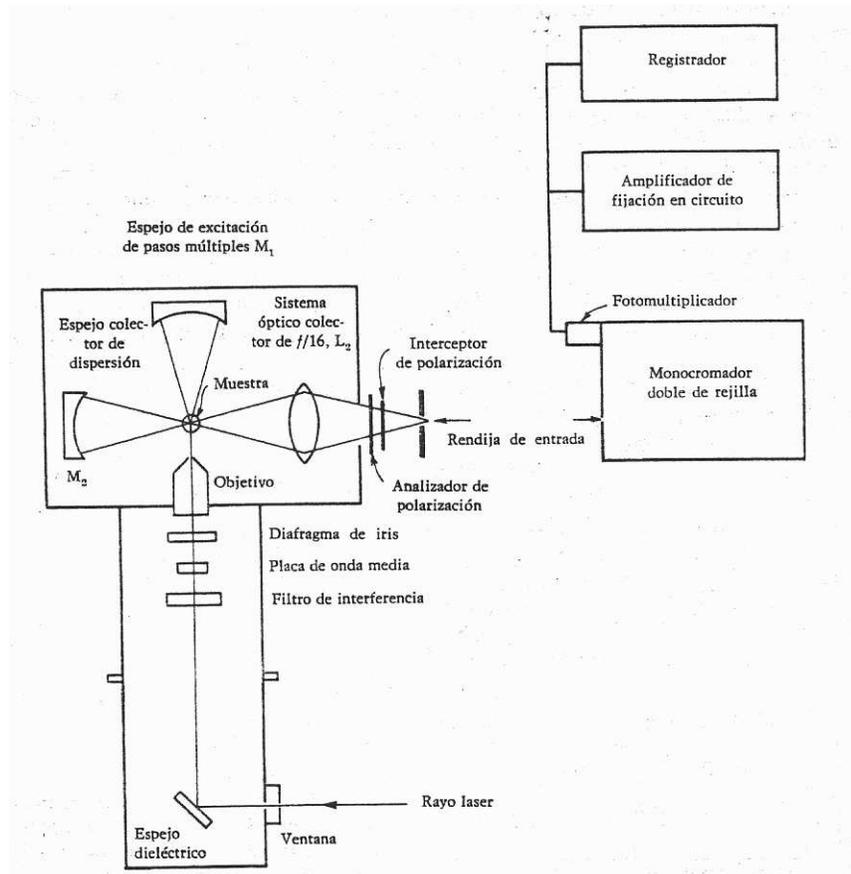


Figura 2.14: Diagrama esquemático de un espectrómetro Raman. Figura adaptada de la referencia [62].

El haz láser se enfoca en la muestra por medio de un sistema de lentes. Otra lente colecta y enfoca la luz dispersada enviándola al monocromador. Un haz de luz láser constituye una fuente monocromática casi ideal con una anchura de línea muy estrecha. Emite energía radiante coherente, paralela y polarizada. Un haz láser puede mantenerse en forma de un cilindro muy delgado de unos cuantos micrómetros de sección transversal. Comparado con las antiguas fuentes de arco de mercurio, la imagen de la muestra en la rendija puede ser hasta 1000 veces más brillante con el láser. El volumen de la muestra puede disminuirse de manera proporcional. La línea láser de He-Ne a 6328 \AA está convenientemente localizada en el espectro de una zona donde aparece un

2.6. Dispersión Raman Mejorada por la Superficie (SERS)

mínimo de problemas de fluorescencia en los análisis de rutina. Aunque la eficiencia de la excitación Raman disminuye con la cuarta potencia de la frecuencia de la excitación, la eficiencia de la excitación de fluorescencia por lo general decae con más rapidez. Además, las muestras muy coloridas o fotosensibles frecuentemente pueden examinarse excitando en la región del rojo a menos que, el material sea opaco al rojo.

Algunas otras fuentes láser ofrecen ciertas ventajas en determinadas aplicaciones. Entre estas se incluyen el láser de argón con líneas intensas a 4880 y 5145 Å y la línea a 5682 Å del láser de kriptón. La mayor potencia de suministro que se logra con estos dos láseres mejoran la intensidad Raman.

2.6. Dispersión Raman Mejorada por la Superficie (SERS)

Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) es una técnica espectroscópica, la cual combina la espectroscopia láser moderna con las propiedades ópticas de los materiales metálicos nanoestructurados, lo cual resulta en una fuerte intensidad en las señales Raman cuando las moléculas están adheridas a estas nanoestructuras metálicas. Este efecto provee información estructural contenida en la espectroscopia Raman junto con los límites de detección ultrasensitivos propios de este efecto. Debido a que SERS tiene lugar en los campos locales de las nanoestructuras metálicas, la resolución lateral de la técnica es determinada por el confinamiento de los campos locales, lo cual puede ser del valor de dos órdenes de magnitud con respecto al límite de difracción. Además, de que SERS es una técnica analítica, que puede proporcionarnos información sobre procesos superficiales e interfaciales.

En la actualidad SERS nos brinda una ventana de oportunidades en el campo de la espectroscopia biofísica y biológica, a través de la posibilidad de detección y caracterización de moléculas y procesos relevantes en estas áreas con una extremadamente alta resolución espacial. [63]

Desde un punto de vista meramente clásico del efecto Raman, la luz incidente es considerada como una onda electromagnética la cual induce polarización en una molécula. Entonces, el dipolo inducido emite o dispersa luz a la frecuencia óptica de la onda de luz incidente, más o menos la energía de una vibración molecular. La magnitud de la polarización inducida, P , esta relacionada con la polarizabilidad, α , y la magnitud de campo eléctrico incidente, E , por [64]:

$$P = \alpha E. \tag{2.17}$$

La fuerza de E es dependiente de la potencia y longitud de onda del campo electromagnético incidente. En SERS, el campo E es incrementado por un factor de

2.6. Dispersión Raman Mejorada por la Superficie (SERS)

10-1000 por las propiedades ópticas a nanoescala de los constituyentes del sustrato.

SERS es un efecto plasmónico, por el cual las moléculas sobre o cerca de la superficie del metal nanoestructurado del sustrato experimentan un incremento dramático en el campo electromagnético incidente debido a la alta rugosidad local presente a escala nanométrica, modificando las propiedades espectroscópicas de las moléculas adsorbidas que resultan en una alta intensidad Raman, del orden de 10^8 [65, 66], y en algunos casos bajo circunstancias especiales de 10^{14} [67, 68].

En SERS la morfología de la nanoestructura metálica es un factor primario que determina la magnitud de la señal mejorada y la sensibilidad de la detección [69]

El factor de mejoramiento (EF) de la dispersión de la señal Raman SERS, esta dada por:

$$EF = \frac{(I_{SERS}/C_{SERS})}{(I_{normal}/C_{bulk})}. \quad (2.18)$$

donde I_{SERS} es la intensidad de la señal Raman en el modo SERS, I_{normal} es la intensidad de señal Raman para la muestra usada como referencia, C_{SERS} es la concentración utilizada para las mediciones en SERS, y C_{bulk} es la concentración del bulto de la muestra medida como referencia.

2.6.1. Mejoramiento en la Señal Debido al Campo Electromagnético

Cuando una superficie metálica presenta rugosidad a escala nanométrica, posee modos electromagnéticos (EM) muy complejos, los cuales tienen importantes consecuencias para la luz incidente. Estos modos modifican las propiedades espectroscópicas de una molécula adsorbida sobre la superficie de manera radical al modificar el campo del láser incidente sobre la molécula, con lo cual es posible obtener mejoramientos en la señal de entre 10^5 - 10^6 veces [70].

2.6.2. Mejoramiento en la Señal Químico

La contribución química a SERS se ha atribuido a excitaciones de transferencia de carga entre la superficie metálica y los adsorbatos. La transferencia de un electrón del metal a un orbital molecular sobre el adsorbato, tenderá a cambiar el potencial en la molécula e inducirá un cambio en la posición del núcleo de los átomos en la molécula. Cuando estos electrones cedidos por el metal a la molécula adsorbida tunelan regresando a este, la molécula será dejada en un estado vibracional excitado. Dicha excitación de transferencia de carga proporciona un factor de mejora en la señal Raman del orden de

2.6. Dispersión Raman Mejorada por la Superficie (SERS)

10^2 veces [71].

2.6.3. Mecanismos Para el Factor de Mejora en la Señal Raman

La nanoestructura metálica, en una aproximación general, puede considerarse como una esfera pequeña con una constante dieléctrica compleja $\varepsilon(\nu)$ rodeada por un medio con constante dieléctrica ε_0 . El diámetro de la esfera ($2r$) es pequeño en comparación con la longitud de onda de la luz, ver fig 2.15. Una molécula en la vecindad de la esfera a una distancia d , es expuesta a un campo eléctrico E_M , el cual es la superposición del campo incidente E_0 y el campo del dipolo inducido en la esfera metálica, E_{sp} . Por lo cual, el factor de mejora $A(\nu)$ es la relación entre el campo en la posición de la molécula y el campo incidente.

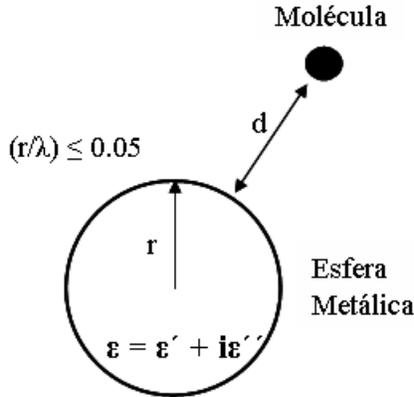


Figura 2.15: Diagrama esquemático donde se explica el concepto de mejora electromagnético de la señal Raman en SERS.

$$A(\nu) = \frac{E_M(\nu)}{E_0(\nu)} \sim \frac{\varepsilon(\nu) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\nu) + 2\varepsilon_0} \left(\frac{r}{r+d}\right)^3. \quad (2.19)$$

$A(\nu)$ es particularmente fuerte cuando la parte real de $\varepsilon(\nu)$ tiende a $-2\varepsilon_0$. Adicionalmente, para un fuerte mejoramiento en la señal debido al campo electromagnético, la parte imaginaria de la constante dieléctrica necesita ser pequeña. Estas condiciones describen la excitación resonante de los plasmones superficiales de la esfera metálica.

De manera análoga en relación con el campo del láser, los campos dispersados ya sean Stokes o anti-Stokes serán mejorados si están en resonancia con los plasmones superficiales de la esfera metálica. Tomando en consideración los efectos de mejora del

2.6. *Dispersión Raman Mejorada por la Superficie (SERS)*

láser y del campo Stokes, el factor de mejoramiento electromagnético para la señal Stokes, $G(\nu_S)$, es el siguiente,

$$G_{em}(\nu_S) = |A(\nu_L)|^2 |A(\nu_S)|^2 \sim \left| \frac{\varepsilon(\nu_L) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\nu_L) + 2\varepsilon_0} \right|^2 \left| \frac{\varepsilon(\nu_S) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\nu_S) + 2\varepsilon_0} \right|^2 \left(\frac{r}{r+d} \right)^{12}. \quad (2.20)$$

Esta formula basada en un modelo muy simple describe las propiedades importantes y peculiaridades del mejoramiento en la señal Raman electromagnético. El mejoramiento electromagnético en SERS no requiere contacto directo entre la molécula y el metal, este decrece al aumentar la distancia de separación descrita por un decaimiento del campo del dipolo sobre una distancia $(1/d)^3$ a la cuarta potencia, resultando en $(1/d)^{12}$.

En el caso del mecanismo de mejora de la señal Raman químico se discuten varios mecanismos los cuales generalmente son llamados “efecto de primera capa”, ya que en este caso se requiere de un contacto directo entre la molécula y el metal. Un posible mecanismo es atribuido a interacciones específicas, i. e. acoplamiento electrónico entre la molécula y el metal, y la formación de un complejo adsorbato-superficie, resultando en un aumento de la sección transversal Raman de la molécula adsorbida en el complejo comparada con la sección transversal de una molécula libre en un experimento Raman normal. Otros posibles mecanismos involucran un efecto resonante Raman, el cual se vuelve operativo debido al cambio y ensanchamiento de los niveles electrónicos en la molécula adsorbida comparados con los de una molécula aislada o debido a una nueva transición electrónica en el sistema molécula-metal (transferencia de carga). La figura 2.16 muestra un diagrama de niveles de energía típico de un sistema molécula-metal, donde las energías del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y del orbital molecular más bajo no ocupado (LUMO) son aproximadamente simétricos en relación con el nivel de Fermi del metal, ambos con procesos resonantes Raman posibles involucrando a los estados moleculares (camino (a)), y a los estados moleculares y metálicos (camino (b), (c)) [72].

2.7. Técnicas Experimentales Complementarias

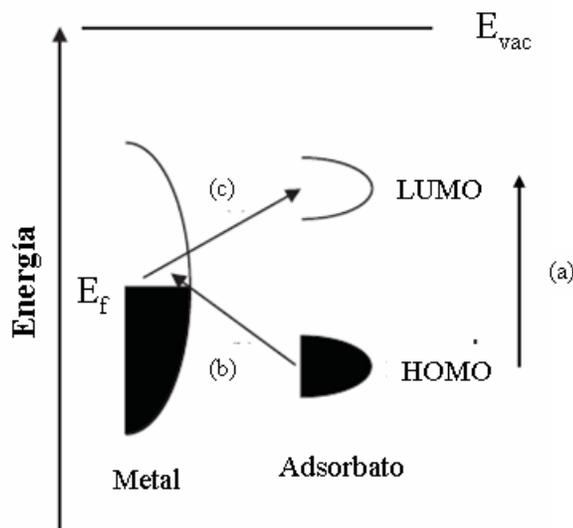


Figura 2.16: Diagrama de niveles de energía para un sistema molécula-metal mostrando los posibles procesos resonantes Raman involucrando a los estados moleculares (camino (a)) y los estados molecular y metálico (camino (b), (c)). Figura adaptada de la referencia [72].

2.7. Técnicas Experimentales Complementarias

Microscopio Electrónico de Barrido SEM.

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite enfocar a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, lo cual significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de microscopios electrónicos de barrido sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de carbono o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través de el cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectadas en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

2.7. Técnicas Experimentales Complementarias

Microscopio Electrónico de Transmisión

El microscopio electrónico de transmisión o TEM (Transmission Electron Microscopy) emite un haz de electrones dirigido hacia la muestra cuya imagen se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por esta y otros la atraviesan formando una imagen aumentada. Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores a un par de miles de ángstroms. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar la imagen de un objeto hasta un millón de veces. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

Las partes principales de un microscopio electrónico son:

- (i) Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan o atraviesan el espécimen, creando una imagen aumentada.
- (ii) Lentes magnéticas crean campos que dirigen y enfocan el haz de electrones.
- (iii) Sistema de vacío es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- (iv) Placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- (v) Sistema de registro muestra la imagen que producen los electrones.

Cristalografía de Rayos-X

La cristalografía de rayos-X es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos-X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se dispersa en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg. Es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable. Sus mayores limitaciones se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas biológicos *in vivo*, a sistemas amorfos o a gases.

Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, consiguiéndose diferentes datos en ambos casos. Para la resolución de los parámetros de la celda unidad puede ser suficiente la difracción de rayos-X en polvo, mientras que para una dilucidación precisa de las posiciones atómicas es conveniente la difracción de rayos-X en monocristal.

2.7. Técnicas Experimentales Complementarias

Existen tres métodos para producir difracción de rayos-X. Método de Laue, método de rotación de cristal y método polvos.

Método de Laue

Consiste en hacer incidir en un cristal un espectro continuo de rayos-X, de tal manera que para cada longitud de onda, existirá un determinado ángulo. En el método de transmisión de Laue los haces difractados forman un patrón de machas circular o elíptico y en cambio, el patrón formado en el método de reflexión de Laue son hipérbolas.

Método de rotación de cristal

Se hace incidir un haz de rayos-X monocromático sobre un cristal. Para detectar los haces difractados, la película es envuelta de forma cilíndrica de tal manera que rodee al cristal. El cristal se hace girar sobre el eje perpendicular al haz incidente, el cual coincide con el eje del cilindro. Para encontrar el ángulo al cual se cumple la ley de Bragg, el giro del cristal se hace sucesivamente de 0° a 90° , hasta encontrar el patrón de difracción.

Método de polvos

El cristal a analizar es reducido a polvo de tal manera que forme un conjunto de pequeños cristales. Si se tuviese un cristal y en él se hiciera incidir un haz monocromático, el haz se difractaría a un ángulo en particular. Al hacer girar este cristal de 0° a 360° , el haz formará un cono cuyo eje coincide con el del haz incidente. El interés de este método en tomar varios cristales, es formar este cono con las distintas orientaciones posibles de los diversos cristales.

Espectroscopia Infrarroja

Espectroscopia infrarroja (Espectroscopia IR) es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopia de absorción. Así como otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra.

La espectroscopia infrarroja es ampliamente usada en investigación y en la industria como una simple y confiable práctica para realizar mediciones, control de calidad y mediciones dinámicas. Los instrumentos son en la actualidad pequeños y pueden transportarse fácilmente, incluso en su uso para ensayos en terreno. Algunos equipos inclusive indican automáticamente cuál es la sustancia que está siendo medida a partir de miles de espectros de referencia almacenados.

Al medir a una frecuencia específica a lo largo del tiempo, se pueden medir cambios en el carácter o la cantidad de un enlace particular. Esto es especialmente útil para medir el grado de polimerización de mezclas poliméricas. Los equipos más modernos de

2.7. Técnicas Experimentales Complementarias

investigación pueden tomar mediciones infrarrojas a lo largo de todo el rango de interés con una frecuencia de hasta 32 veces por segundo. Esto puede realizarse mientras se realizan mediciones simultáneas usando otras técnicas. Esto hace que la observación de reacciones químicas y procesos sea más rápida y precisa.

Espectroscopia UV-vis

La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible, es una espectroscopia de fotones y una espectrofotometría. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. La espectroscopia UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados. Se utiliza extensivamente en laboratorios de química y bioquímica para determinar pequeñas cantidades de cierta sustancia, como las trazas de metales en aleaciones o la concentración de cierto medicamento que puede llegar a ciertas partes del cuerpo.¹

Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto como función de la temperatura. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. Estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico.

Aplicaciones

1. Identificación de polímeros
2. Determinación de humedad
3. Aproximación del porcentaje en masa de mezclas
4. Estabilidad Térmica
5. Descomposición térmica
6. Calculo de entalpías
7. Análisis de composición ²

¹Textos adaptados del sitio de Internet <http://es.wikipedia.org/>

²Texto adaptado del sitio de Internet <http://www.upct.es/>

2.8. Sección Experimental

2.8.1. Preparación de Muestras

Las películas de Langmuir-Blodgett fueron formadas en una balanza de Langmuir, la cual tiene acoplada un microscopio de ángulo de Brewster (LB trough modelo 601 BAM, Nima Technology LTD, England). Se usó una placa de Wilhelmy para medir los cambios en la presión superficial del sistema. La balanza de Langmuir se aisló de las vibraciones exteriores por medio de una mesa óptica, sobre la cual se montó el microscopio de ángulo de Brewster (BAM) modelo BAM I-ELLI 2000 (Nanofilm Technology LTD, Germany), el cual tiene la capacidad de actuar a la vez como un elipsómetro del tipo PCSA, con lo cual es posible obtener espesores de película. Debido a que la mayoría de los experimentos consumen mucho tiempo, todo el equipo mencionado con anterioridad esta aislado del exterior en un cuarto el cual posee una campana de flujo laminar para mantener el ambiente libre de contaminantes. La balanza de Langmuir fue limpiada con cloroformo (grado HPLC, 99.9 %, Sigma-Aldrich), con la finalidad de eliminar cualquier tipo de suciedad que perturbase al sistema; como subfase se empleó agua ultrapura tipo Millipore con una resistividad de 18.3 M Ω /cm (NANOPURE, Barnstead/Thermoline). Las isothermas se determinaron a una temperatura de 25°C, para lo cual se hizo recircular agua a esta temperatura en el intercambiador de calor con el que cuenta la balanza, así mismo a la balanza de Langmuir le era adicionada agua para mantener el nivel constante.

Para la elaboración de la películas de nanotubos la balanza se llenó con agua ultrapura, y se procedió a depositar gota a gota sobre toda el área de la misma cada una de las dispersiones de nanotubos de carbono dependiendo del caso, asegurándonos de depositar sobre la interfase una cantidad de aproximadamente 0.01 mg de material. En todos los casos para asegurarnos de que las dispersiones de nanotubos fueran lo más homogéneas posible, previo a cada experimento fueron llevadas durante 15 minutos a un baño de ultrasonido.

Una vez que las monocapas fueron formadas sobre la interfase aire/agua, se estudiaron *in-situ* con ayuda de la técnica de BAM con la finalidad de observar las estructuras formadas a escalas mesoscópicas. Posteriormente, estas películas se transfirieron a substratos de mica, y silicio modificado mediante un proceso de silanización. Estas películas se estudiaron mediante la técnica de microscopia de fuerza atómica (Modelo MMAFM-2, Digital Instruments Santa Barbara California, USA), en modo de tapping (tapping mode) empleando puntas de silicio (longitud nominal de 125 μ m, anchura nominal de 35 μ m y frecuencia de resonancia de 200-400 KHz) y los espesores promedio se estimaron usando la técnica de elipsometría.

Capítulo 3

Purificación Suave de Nanotubos de Carbono del tipo MWCNT´s y CNx

3.1. Introducción

Los nanotubos de carbono son conocidos por su amplio rango de aplicaciones potenciales, las cuales van desde materiales compósitos a componentes electrónicos moleculares, debido a sus interesantes propiedades electrónicas [73] y mecánicas [74]. Uno de los principales problemas en la fabricación de componentes usando nanotubos de carbono, es la necesidad de material de alta calidad y pureza sin dañar las propiedades originales del nanotubo. Desde principios de los 90s varios grupos de investigación desarrollaron varios protocolos para la purificación de CNT´s. El primer protocolo para MWCNT´s producidos por descarga de arco fue publicado por Ebbesen *et al.* [75], este consistía en la oxidación en aire del material a 700 °C durante al cual la mayoría de las partículas grafiticas eran reducidas considerablemente, resultando éste en un método simple y fácil de aplicar. Desafortunadamente, más del 95 % del material se perdía; poco después otros métodos para la producción de nanotubos de carbono involucrando la deposición química de vapor CVD (Chemical Vapor Deposition) sobre catalizadores metálicos fueron desarrollados, y por ende nuevos métodos para tratar de remover las partículas excedentes de catalizador y productos bilaterales fueron desarrollados [76]. Al mismo tiempo los nanotubos dopados con nitrógeno CNx fueron sintetizados de manera exitosa utilizando estos mismos métodos cuando un compuesto hidrocarbonado conteniendo nitrógeno era pirolizado. Este tipo de nanotubos son caracterizados por su morfología tipo bambú y por la presencia de átomos de nitrógeno enlazados en la red hexagonal del carbono a diferentes porcentajes (2-10 % atómico) [77, 78, 79, 80]. Hasta

3.2. Sección Experimental

la fecha diferentes métodos para la purificación de nanotubos han sido reportados: (a) tratamientos hidrotérmicos [81]; (b) oxidaciones gaseosas o catalíticas [82, 83]; (c) reflujo con ácido nítrico [84, 85, 86]; (d) reflujo con peróxidos [87]; (e) filtraciones a flujo cruzado [88], (f) purificación cromatográfica [89], y (g) calentamiento con microondas seguido de un tratamiento ácido (HCl 4M) [90]. Entre estos métodos, los más comunes involucran un proceso de dos pasos, una oxidación inicial selectiva capaz de remover el carbono amorfo, seguida de un reflujo con ácido nítrico concentrado, el cual es efectivo para la remoción del metal de catálisis [91, 92, 93]. A pesar de todos los esfuerzos para lograr nanotubos de alta pureza, solo entre 1 y 40 % wt del material inicial es recuperado [75, 76, 94, 95]. Inclusive aunque los tratamientos oxidativos a altas temperaturas muestran la remoción del carbono amorfo, su eficiencia es baja debido a que la mayoría de los nanotubos son incinerados. Además, de que los tratamientos con ácido nítrico o sulfúrico pueden conllevar a un daño severo en la estructura superficial del material [96], modificando considerablemente las propiedades mecánicas y electrónicas de los nanotubos.

En este capítulo describimos un método noble y no agresivo de purificación desarrollado en esta tesis, de nanotubos de carbono de paredes múltiples y CN_x, el cual es capaz de remover las impurezas tales como carburos de hierro, carbono amorfo y grafito presentes en el material producido vía CVD. Contrario a los trabajos reportados por Park [94], y Katayama [97], evitamos el uso de tratamientos tales como recocidos a altas temperaturas, y tratamientos oxidativos químicos para minimizar los daños estructurales y cualquier tipo de funcionalización química sobre las paredes de los nanotubos que pudiesen comprometer las propiedades físicas y químicas de estos.

3.2. Sección Experimental

La primera etapa del proceso de purificación conocida como extracción dinámica iniciada hidrotérmicamente HIDE (hidrotermally initiated dynamic extraction) [98], consiste en agregar en un matraz con un aditamento para reflujo 100 mg de la muestra cruda de nanotubos de carbono, ya sean multicapa MWCNT's ó dopados con nitrógeno CN_x, junto con 50 ml de agua ultrapura, para después ser calentados hasta reflujo por 12 hr, durante este proceso el material es continuamente dispersado con ultrasonido, gracias a la adaptación de una punta sonicadora (Cole Palmer Ultrasonic Procesor, Frecuencia de resonancia de la punta 20 KHz. \pm 50 Hz., Modelo VCX-500, Cole Palmer Instruments, Vernon Hills, Illinois USA), la cual fue operada a una amplitud del 21 % con pulsos de 1 segundo por cada 5. Con lo cual las hojuelas de material son desintegradas hasta tamaños micrométricos. El material procesado es centrifugado durante 30 minutos a 3000 rpm. hasta obtener un sobrenadante completamente turbio (Centrifuga

3.3. Discusión de Resultados

Centra-CL2 de International Equipment Company, equipada con un rotor de ángulo variable numero 215 con capacidad de 4 viales). Entonces la solución es filtrada, y el sólido es secado durante 12 hr a 60°C (333 K), para después ser llevado a un extractor Soxhlet con tolueno 99.8 % grado HPLC (Sigma-Aldrich), a fin de poder eliminar los fulerenos presentes en las muestras [99, 100], el material tratado es entonces nuevamente filtrado y secado a 60°C (333 K) durante 12 hr.

En la última etapa de purificación, la muestra es refluja durante 12 hr con una solución de ácido clorhídrico 6M (HCl 37 %, Merck), a fin de eliminar la mayoría de los complejos metálicos [101], después del procedimiento la solución ácida es transferida a tubos de centrífuga, y llevada a centrifugar a 2000 rpm. durante 30 minutos, después de este ciclo el sobrenadante turbio se recupera y el pellet es nuevamente redispersado en agua con ayuda de un baño de ultrasonido por 15 minutos y llevado a centrifugar, siendo este proceso repetido hasta obtener un sobrenadante turbio con un pellet muy pequeño.

Finalmente la muestra es filtrada y secada a 60°C durante 12 hr, después parte del material es llevado nuevamente a centrifugación durante 30 minutos a 2000 rpm, con el objetivo de llevar a cabo una separación por tamaños mediante la técnica de gradientes de densidad por pasos a fuerza g constante, motivo por el cual la muestra previamente es dispersada en una solución de sucrosa 1M (Sucrosa, Omnipur) en un baño de ultrasonido durante 30 minutos, y posteriormente centrifugada. Al término de cada centrifugación el sobrenadante obtenido es retirado, y el pellet resultante compuesto por los nanotubos de carbono nuevamente es redispersado en la solución de sucrosa, y centrifugado de nueva cuenta. Dicho proceso es repetido de manera constante, hasta obtener un sobrenadante totalmente clarificado, y el pellet obtenido en esta etapa es filtrado, lavado y secado durante 12 hr a 60 °C, obteniéndose como resultado de este proceso una muestra relativamente limpia de nanotubos, apta para nuestras necesidades.

3.3. Discusión de Resultados

3.3.1. Caracterización con Microscopia Electrónica de Barrido SEM

Los estudios con SEM (SEM, Philips FEG-XL-30) revelan que el material prístino está compuesto principalmente de estructuras alongadas (30 hasta 500 μm) y partículas aglomeradas; los nanotubos están alineados formando tapetes de hasta 1.5 mm^2 , tal como se denota en la figura 3.1. La dispersión mecánica implícitamente inducida dentro de cada uno de los pasos comprendidos por este proceso de purificación (sonicación, agitación, y centrifugación), juega un rol importante al remover los productos secun-

3.3. *Discusión de Resultados*

darios atrapados dentro los resquicios de los tapetes de CNT's. La figura 3.1 muestra la evolución microestructural durante cada etapa del proceso de purificación, partiendo de la muestra prístina compuesta por los tapetes de nanotubos hasta los "bucky papers" formados por nanotubos purificados y bien dispersos.

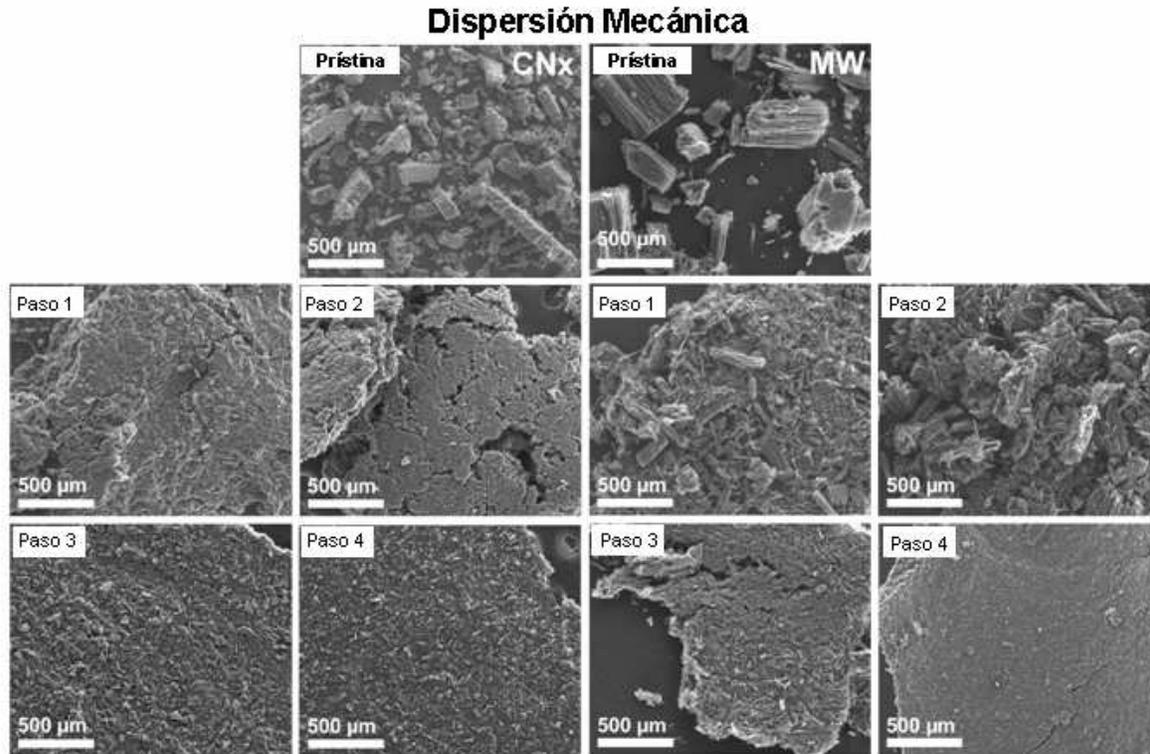


Figura 3.1: Micrografías obtenidas en SEM (Scanning Electron Microscopy) a baja magnificación, las cuales muestran como la dispersión mecánica aplicada al material durante el proceso de purificación lo exfolia.

Este protocolo de purificación está dividido en cuatro pasos principales:

- (i) Tratamiento Hidrotérmico y ultrasónico, este proceso tiene la finalidad de disgregar el material de manera rápida y eficiente, separando a cada nanotubo.
- (ii) Extracción Soxhlet con tolueno, ayuda a disolver los materiales tales como carbono amorfo, grafitico y fullerenos presentes en el material desde el proceso de síntesis.
- (iii) Reflujo con HCl 6M, en esta etapa se disuelven todos los complejos metálicos tales como carburos de hierro y hierro metálico.
- (iv) Centrifugación isopícnica con sucrosa, con este paso nos aseguramos de disgregar aún más el material, además de que separamos los remanentes de grafiticos, y metálicos.

3.3. Discusión de Resultados

La figura 3.2 presenta algunas micrografías a altas magnificaciones así como los espectros EDX, los cuales revelan una clara reducción de los productos secundarios no deseados. Las figuras 3.2 (a) y (b) nos dejan ver las morfologías características de las muestras prístinas que consisten de nanotubos bien alineados (inserto 3.2 (b)), la figura 3.2 (a) muestra una capa de productos secundarios con alto contenido de hierro sobre el tapete de nanotubos alineados tal como lo demuestra el espectro EDX de la figura 3.2 (g) (etiquetada como prístina). La presencia de hierro se debe principalmente a la descomposición del ferroceno (catalizador), así como a la presencia de algunos carburos y hierro puro. Al comenzar a purificar el material los nanotubos comienzan a dispersarse (figuras 3.2 (c) y (e)). De manera adicional las figuras 3.2 (b), (d) y (f) dejan ver una clara reducción de las partículas con morfología tipo gusano (productos secundarios marcados por flechas blancas) provenientes desde la síntesis. La figura 3.2 (f) consiste principalmente en MWCNT's dispersados aleatoriamente; finalmente el análisis EDX muestra un decremento en el contenido de hierro a partir de la muestra prístina.

3.3. Discusión de Resultados

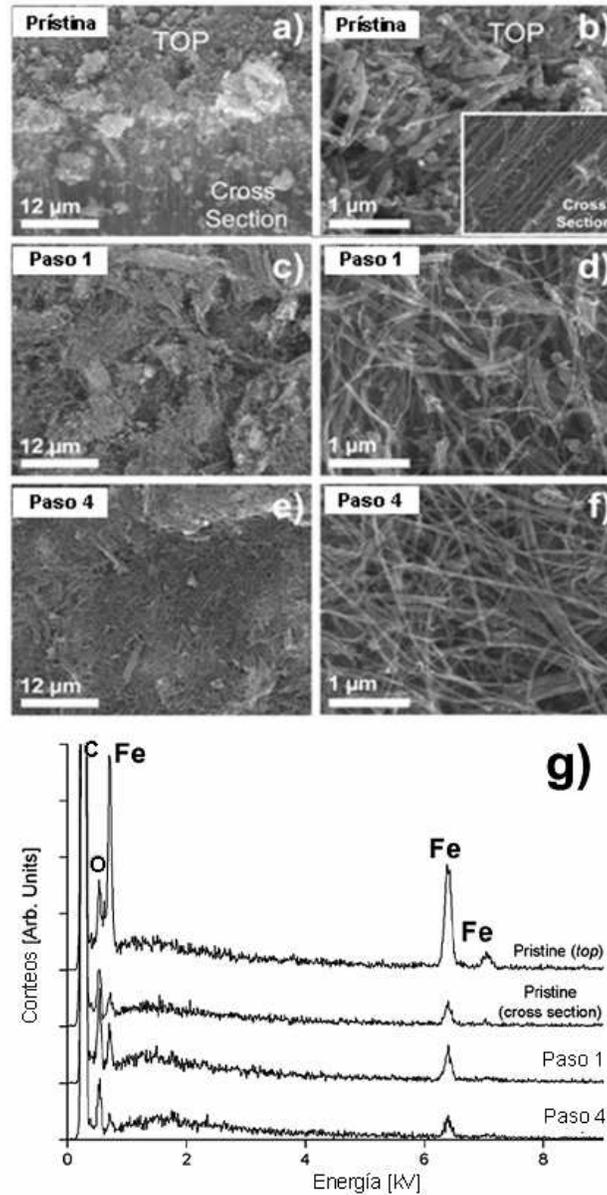


Figura 3.2: Micrografías obtenidas a altas magnificaciones las cuales muestran en una primera instancia a la muestra cruda y posteriormente como esta queda una vez que es purificada: Las figuras a) y b) presentan los tapetes de nanotubos de carbono alineados, coexistiendo con grandes cantidades de impurezas tales como carbono amorfo, grafitico, partículas de hierro y carburos. Al efectuar el microanálisis de estas muestras encontramos un pico muy intenso correspondiente al hierro fig. g). Una vez que llevamos a cabo el tratamiento hidrotérmico favorecemos la exfoliación del material, con lo cual ayudamos a que el efecto de limpieza de los posteriores tratamientos sea más efectivo (figuras c y d). Conforme las muestras son limpiadas (figuras e y f), lo que se observa mayoritariamente es la presencia de nanotubos de carbono. Al comparar los espectros resultantes del microanálisis, es palpable el hecho de que la presencia de hierro disminuye considerablemente.

3.3. Discusión de Resultados

3.3.2. Caracterización vía STEM con Imágenes en Campo Brillante

Mientras que la caracterización de las muestras vía SEM revela los efectos del proceso de purificación en el bulto de la muestra, la caracterización vía STEM (STEM, Philips FEG-XL-30) permite ver los efectos del proceso a escala nanométrica, donde la muestra prístina (figuras 3.3 (a) y (b)) presentan algunos clusters metálicos recubriendo a los nanotubos (solo una pequeña fracción de estas partículas parecen estar dentro de los nanotubos). La imagen de STEM (3.3 (b)) muestra una clara diferencia en contraste entre los nanotubos y las partículas metálicas, debido a la diferencia en número atómico entre el C y Fe. Al analizar la muestra obtenida al final del proceso de purificación, es posible denotar una significativa reducción de las partículas metálicas. Es importante decir que algunas partículas permanecen dentro de los nanotubos debido a que están protegidas por las paredes internas de los CNT's (figuras 3.3 (d) y (f)).

3.3. *Discusión de Resultados*

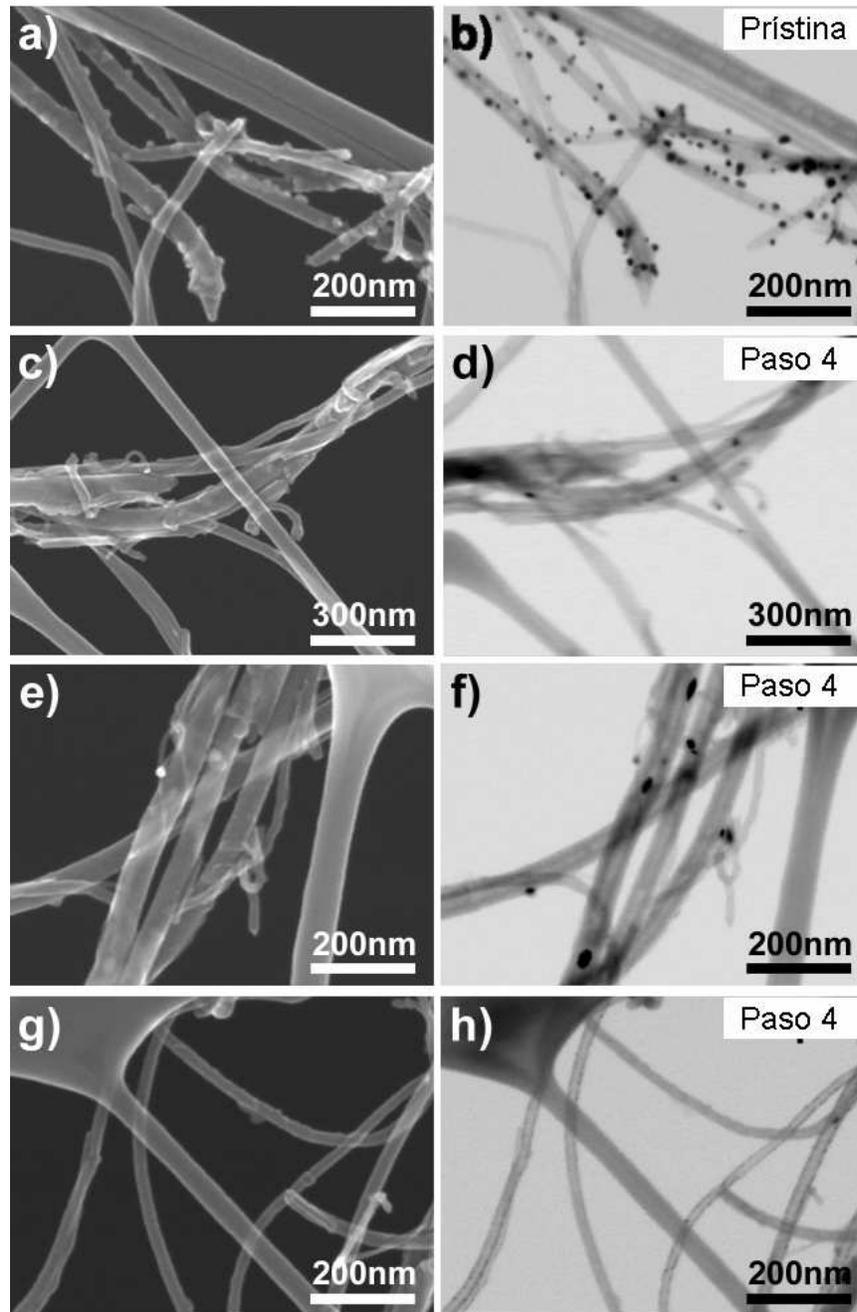


Figura 3.3: Micrografías obtenidas a altas magnificaciones tanto de las muestras no tratadas y purificadas de nanotubos del tipo CNx (a, c, e, g) comparadas con las mismas obtenidas en campo brillante (b, d, f, h). Donde se puede observar una significativa disminución de las partículas metálicas presentes en los nanotubos de carbono.

3.3.3. **Caracterización vía Difracción de Rayos-X**

La identificación de las fases cristalinas presentes en las muestras se realizó usando la técnica de difracción de rayos-X XRD (Bruker D8 Advanced diffractometer). Estos resultados se muestran en la figura 3.4, en donde uno puede fácilmente observar la evolución de los patrones de difracción durante cada paso del proceso de purificación. Un amplio pico es denotado a $(2\theta) = 26.4^\circ$ ($d = 3.42 \text{ \AA}$) el cual es característico del grafito turbostrático, junto con varios picos más pequeños localizados a ángulos (2θ) de 44.7° (110 Fe), 41.4° (002 Fe₃C), 43.2° (111 Fe₃C), 41.8° (020 Fe₂C), 42.7° (111 Fe₂C), 43.8° (210 Fe₂C), correspondientes a las fases de α -Fe, Fe₂C y Fe₃C (cementita). Las muestras prístinas presentan un amplio pico a alrededor de 44° debido a la presencia de carburos de hierro (posiblemente Fe₃C y Fe₂C), α -Fe y grafito turbostrático. Es importante enfatizar que la intensidad de este pico decrece a la vez que la muestra es llevada durante cada paso del proceso de purificación. Donde el pico (101) del grafito permanece intacto durante todo el proceso (línea punteada fig. 3.4), mientras que las reflexiones correspondientes a los carburos y hierro disminuyen de manera considerable. Mostrando con esto que el protocolo de purificación es responsable de la reducción del número de fases de hierro contenidas en las muestras prístinas.

3.3. Discusión de Resultados

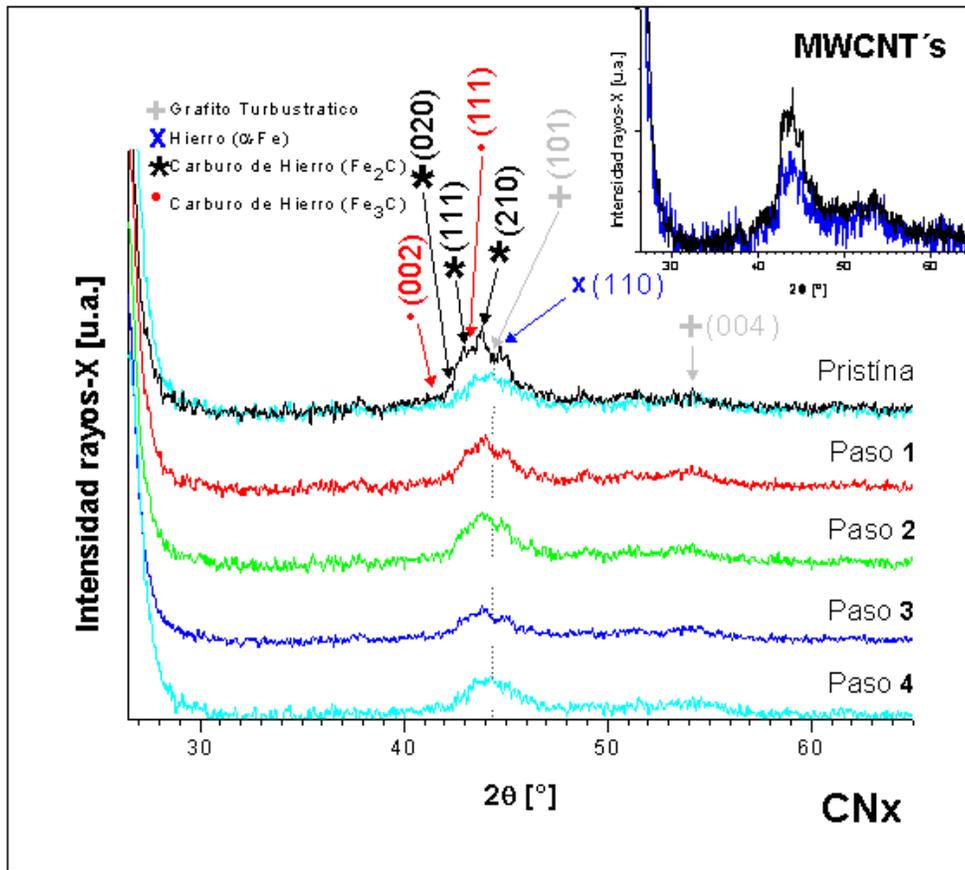


Figura 3.4: Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de nanotubos de carbono del tipo CNx y MWCNT's, durante cada etapa del proceso de purificación. El inserto muestra los patrones de difracción de los MWCNT's antes (negro) y después del cuarto paso del proceso de limpieza (azul). Las reflexiones ubicadas en $(41.4^\circ, 43.2^\circ, 44.7^\circ, 41.8^\circ, 42.7^\circ, \text{ y } 43.8^\circ)$ corresponden a la presencia de compuestos ferrosos, así como las presentes a 43.9° y 54.6° indican la presencia de grafito turbostratico.

3.3.4. Análisis de Espectroscopia Infrarroja

Todos los espectros IR (Perkin Elmer Spectrum GX spectrometer) obtenidos en el modo de reflectancia difusa (figura 3.5), para las muestras de CNx y MWCNT's muestran los picos típicos para CNT's entre $\nu = 1625$ y 1638 cm^{-1} , causados por el modo vibracional de estiramiento del enlace C=C. Al pasar el material por cada etapa del proceso de purificación, estos picos son resueltos y ensanchados de mejor manera.

Este resultado puede ser interpretado como un incremento en la cantidad de CNT's y la reducción de los productos secundarios no deseados en cada muestra.

3.3. *Discusión de Resultados*

Además observamos algunos picos en las regiones comprendidas entre $\nu = 2310-2368 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu = 3100-3670 \text{ cm}^{-1}$. De manera particular la región entre $\nu = 2310-2368 \text{ cm}^{-1}$ corresponde al adsorción de CO_2 el cual comúnmente esta presente en el ambiente. Los picos localizados entre $\nu = 3100-3670 \text{ cm}^{-1}$, y uno muy débil a 1627 cm^{-1} en todos los espectros pueden ser adscritos al estiramiento asimétrico y tijereteo de los enlaces -OH; debido a trazas de agua en el KBr usado en el análisis, y a la humedad adsorbida del ambiente. La ausencia de picos en la región entre $\nu = 1700-2300 \text{ cm}^{-1}$ donde generalmente aparecen los grupos -COOH (ácido carboxílico), -OH (ácidos débiles, fenoles e hidroquinonas), =O (quinonas y grupos no ácidos conteniendo un oxígeno), y -CO₂ (lactosas y grupos no ácidos conteniendo dos oxígenos) [102] que pudiesen estar presentes en las paredes de los nanotubos de carbono. Esta evidencia confirma que este protocolo de purificación es altamente efectivo ya que no se presenta ninguna oxidación química en el material.

3.3. Discusión de Resultados

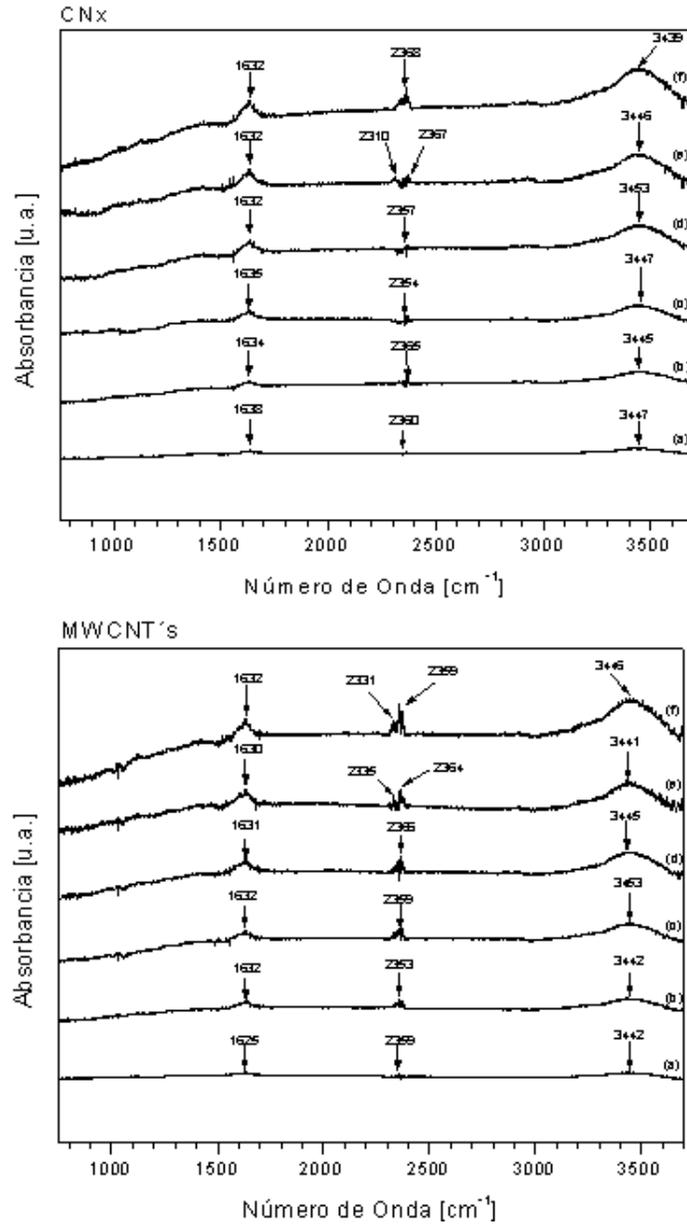


Figura 3.5: Espectros de infrarrojo obtenidos en el modo de reflectancia difusa de las muestras de nanotubos de carbono del tipo CNx y MWCNT's: a) muestras no purificadas, b) después del tratamiento hidrotérmico (pellet), c) (sobrenadante), d) después de la extracción soxhlet con tolueno, e) después del reflujo con HCl 6M, y f) después del proceso de centrifugación con sucrosa (pellet).

3.3.5. **Análisis Termogravimétrico (TGA)**

El análisis TGA (Mettler Toledo Cahn Varstherm HS; sensibilidad máxima 0.1 μg) de las muestras de CNx y MWCNT's se llevó a cabo tanto para los lotes de muestra prístina, como para los pasos 3 y 4 del proceso de purificación (figura 3.6(a)). En el termograma se puede apreciar que las pérdidas de peso dominantes son debido a la remoción de los materiales carbonaceos, otras impurezas, y a la descomposición de los nanotubos llevándose a cabo en dos diferentes rangos de temperatura: (a) entre 573 y 823 K para CNx, y (b) 673 y 873 K para MWCNT's. A partir de estos resultados, es claramente visible que los MWCNT's son más estables en aire en comparación con los CNx. Con cada etapa del proceso de purificación menos metal y productos secundarios carbonaceos están presentes en las muestras, lo que provoca que la temperatura de oxidación se incremente (inserto, figura 3.6(a)). Al calcular la derivada de los termogramas "TGA Diferencial", se puede observar un corrimiento hacia la derecha de la velocidad máxima de pérdida de material debido a la oxidación como función de la temperatura; desde 682 (muestra prístina) hasta 685 K (muestra paso 3) y 690 K (muestra paso 4) para CNx. Una tendencia similar es observada en el caso de MWCNT's con una velocidad máxima de pérdida de material a 776 y 782 K. Esto presumiblemente se debe a la menos cantidad de productos carbonaceos secundarios en el bulto de las muestras con lo cual se incrementa su estabilidad. El pequeño cambio entre el material prístino y el purificado después del paso 3 sugiere que la limpieza posterior no acarrearía estabilidad adicional, ya que todavía algo de hierro permanece dentro de los núcleos de los nanotubos. En los CNx notamos dos rasgos característicos (figura 3.6(b)). (i) A aproximadamente 461 K (de acuerdo con las curvas de TGA) hay una clara reducción de aprox. 5 % en peso debido al cuarto paso del proceso; esta pérdida no fue observada en la muestra prístina o en el paso 3. (ii) Hubo una reducción en la cantidad de material residual dejado en la muestra prístina comparados con la de los pasos 3 y 4 del proceso de purificación (ej. desde un 6 %wt a 4.5 %wt y 4 %wt respectivamente).

La primera pérdida de peso observada puede ser atribuida a la liberación de sucrosa embebida en las muestras de nanotubos, presentándose también después del cuarto paso del proceso de purificación. Incluso cuando éste último paso mejora la reducción de Fe, algo de sucrosa permanece en las muestras. Por lo que se sugiere que las muestras antes de ser usadas para cualquier proceso sean recocidas a 473 K, con miras a eliminar las sucrosa residual. Una segunda observación nos permite concluir que este método de purificación es altamente efectivo en la remoción de Fe (de acuerdo con las observaciones previas obtenidas en STEM, y los espectros de difracción de rayos-X). Después de la oxidación en aire a altas temperaturas (>873 K), el material residual pudiese corresponder a carburo de hierro (Fe_2C , Fe_3C) u óxidos de hierro (Fe_3O_4), los cuales están presentes como cristales pequeños granulados de color naranja después de

3.3. Discusión de Resultados

la oxidación. Una tendencia similar es observada en los MWCNT's con una pequeña pérdida de peso en el hierro residual desde 3 %wt en la muestra prístina, a un 2.5 %wt en las muestras tratadas después del paso 3 del proceso. Una interesante observación surge en este punto, ya que como se observa en los datos la muestra prístina de MWCNT's contiene menos Fe comparado con la muestra de CNx prístina. Con lo cual asumimos que durante el proceso de síntesis más metal es encapsulado dentro de los MWCNT's formando estructuras tipo nanoalambre de Fe, y que este elemento es altamente difícil de remover usando tratamientos ácidos, en comparación con los CNx, donde un mayor número de nanopartículas de Fe están presentes de manera superficial decorando a los nanotubos.

Los rendimientos totales obtenidos en cada paso del proceso de purificación se muestran en la Tabla 3.1. En general podemos decir que los rendimientos para CNx y MWCNT's fueron muy diferentes al comparar los del paso 1 y 4. Los CNx presentan un mayor grado de solubilidad y dispersión en agua que los MWCNT's, siendo este hecho claramente reflejado en el momento de separación por peso de la muestra durante el proceso de centrifugación isopícnica. En esta etapa una menor cantidad de CNx estaba presente en el sobrenadante desechado, lo cual se puede atribuir a su carácter más hidrofílico.

Tabla 3.1 Rendimientos obtenidos en el protocolo de purificación para CNx y MWCNT's. Cantidad inicial de material purificado: $m_0=100$ mg.

Etapas del proceso de purificación	CNx %wt	MWCNT's %wt
I. Tratamiento Hidrotérmico y ultrasónico	76.4	50.9
II. Extracción Soxhlet con tolueno	94.6	96.9
III. Reflujo con HCl 6M	75.3	68.6
IV. Centrifugación isopícnica con sucrosa	89.2	45.7

3.3. Discusión de Resultados

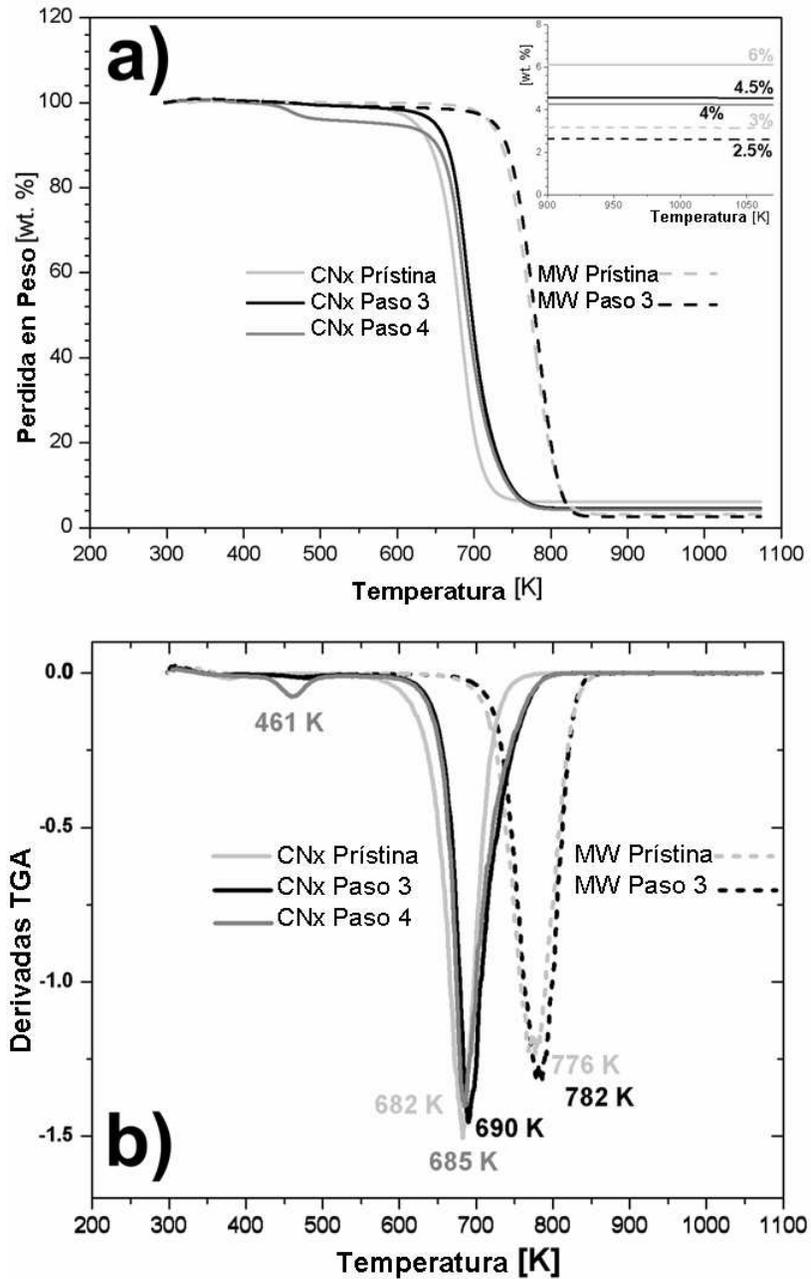


Figura 3.6: Mediciones de TGA, las cuales revelan una clara reducción del material residual en el caso de las muestras prístinas y purificadas (pasos 3 y 4). El material residual corresponde a los compuestos de hierro remanentes en las muestras.

Capítulo 4

Comportamiento Físicoquímico en 2D de Nanotubos de Carbono CNx

4.1. Introducción

Muchas aplicaciones potenciales han sido propuestas para los nanotubos de carbono. Sin embargo, la falta de métodos que pudiesen ensamblar estos bloques de construcción unidimensionales en películas delgadas bien ordenadas ha resultado todo un reto [103]. Estas estructuras ordenadas por lo general poseen elevadas relaciones entre longitud y diámetro, y las técnicas de ordenamiento van desde algunas extremadamente simples como el secado de dispersiones sobre sustratos, hasta procesos magneto-eléctricos [104]. Cuando el tamaño de los componentes a ensamblar tiende a dimensiones moleculares [105], empiezan a aparecer nuevas propiedades físicas y químicas; sin embargo, su control y manipulación se vuelve extremadamente difícil, aún con los desarrollos tecnológicos presentes. Algunos experimentos que tratan de demostrar el auto ensamblaje y obtener algunas propiedades de estos, enfrentan su principal problema a la hora de tratar de manipular a los nanotubos como entes individuales, así como la incorporación de nanotubos individuales en componentes. La reología de fluidos y medios viscosos han sido estudiados en gran detalle en un esfuerzo para tratar de entender el flujo del material [106]; El efecto de dispersión en dichos medios y el comportamiento de su deformación, permiten investigar los esfuerzos involucrados durante los diferentes procesos mecánicos que inducen el flujo del material. El ensamblaje de nanoestructuras en redes micro ordenadas es uno de los retos más formidables a tener en cuenta en el área de la nanotecnología moderna. Las superredes a partir de nanoestructuras como bloques de construcción, representan los cimientos para la construcción de micro y

4.1. *Introducción*

nano dispositivos en el área de la electrónica [107]. Varios grupos han demostrado de manera experimental que redes no covalentes en 2D pueden ser obtenidas usando como bloques de construcción nanoalambres de materiales inorgánicos [108, 109] y nanotubos de carbono (CNTs) [110]. Recientemente, ha sido posible ensamblar nanoalambres en arreglos ordenados apilados (no covalentes) usando la técnica de Langmuir-Blodgett [111], mostrando un gran control en los espaciamientos entre los componentes unidimensionales 1D y su arquitectura. Sin embargo estos nanoalambres no estaban conectados covalentemente ya que al unir covalentemente cada uno de los bloques constructores, el ensamble resultante poseerá propiedades mecánicas, electrónicas, y de porosidad significativamente diferentes a las de arreglos generados de manera no covalente. Razón por la cual, los nanotubos de carbono pudiesen ser candidatos óptimos para la generación de este tipo de arreglos, ya que estudios teóricos y experimentales han demostrado que CNTs de pared sencilla y doble pueden ser unidos covalentemente, usando irradiaciones controladas de electrones a altas temperaturas [112], o usando átomos como el Boro para unirlos durante tratamientos térmicos [113], posiblemente mejorando a sus propiedades electrónicas y de transporte únicas. Por lo que al extrapolar lo citado anteriormente es posible construir dichos arreglos bidimensionales de manera experimental, partiendo de la manipulación de cada uno de sus componentes, ya que mediante cálculos teóricos para predecir las propiedades de nuevos materiales encontré que este tipo de arreglos poseían propiedades ópticas (cristales fotónicos), electrónicas (posibilidad de guiar y redireccionar el transporte electrónico, al disminuir la conductancia a través de ciertos caminos al variar el diámetro y quiralidad de las terminales de las redes) y mecánicas (excelente rigidez y flexibilidad) únicas e inusuales. Además de que la elevada porosidad que poseen estos sistemas los hacen candidatos ideales para ser usados en el área de catálisis, sensores, filtros (tamices moleculares) y como contenedores para el almacenamiento de moléculas tales como hidrógeno [107]. La fabricación de redes uniformes de nanotubos de carbono con nanoestructuras controladas, y de espesores controlados es un prerequisite importante para un sin número de nanocomponentes ópticos y electrónicos. La alta polidispersidad, las fuertes interacciones entre nanotubo y nanotubo, hidrofobicidad y pobre solubilidad en solventes orgánicos [114] representan serios inconvenientes para la manipulación de los nanotubos y su alineamiento en películas organizadas. Los nanotubos de carbono pueden ser depositados sobre sustratos mediante técnicas de electrodeposición, para películas con espesores menores a 1 μm ; siendo difícil con esto obtener una película uniforme. El estado del arte en varios contextos de investigación ha apuntado hacia la dispersión sobre diferentes sustratos de suspensiones de SWCNT's en etanol [115], métodos de filtración en vacío de suspensiones diluidas [116], estiramiento de películas poliméricas con nanotubos embebidos en ellas [117], deposición de monocapas de mezclas de nanotubos y surfactantes o nanotubos químicamente funcionalizados y depositados sobre la subfase mediante la técnica de

4.2. Sección Experimental y Discusión de Resultados

Langmuir-Schäffer (L-S) [118], deposición electroforética [119], o modificando el material con grupos funcionales hidrofílicos [120], introduciendo un cierto carácter anfifílico en el material, o introduciendo nanotubos no modificados en matrices poliméricas [121], y recientemente empleando técnicas de auto ensamble [122]. Hasta ahora, todos los intentos para elaborar multicapas de nanotubos no modificados mediante la técnica de Langmuir-Blodgett han fallado, por lo que el poder elaborar una monocapa de nanotubos de carbono no modificados en la interfase/aire agua continua siendo un reto mayor. Ya que los SWCNT's prístinos son insolubles en gran cantidad de solventes, es casi imposible formar películas de L-B: Incluso si los nanotubos de carbono pudiesen ser suspendidos a bajas concentraciones, la floculación de estos gracias a las interacciones de tipo van der Waals estaría presente.

4.2. Sección Experimental y Discusión de Resultados

Para disminuir de manera considerable este problema mencionado con anterioridad, en este trabajo la técnica de L-B se utilizó para construir de manera novedosa estructuras bien ordenadas, orientadas y organizadas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno CN_x debido a que las interacciones de tipo van der Waals se ven disminuidas gracias a los tubos concéntricos, además de que el dopaje con nitrógeno les provee un cierto carácter polar haciéndoles formar dispersiones estables en agua a muy bajas concentraciones, y el carácter metálico que poseen en su densidad de estados (DOS) [123]. Las moléculas son atrapadas en la interfase, y si muchas de estas moléculas son ensambladas de esta manera, el resultado será una monocapa de nanotubos orientados al azar, inherentemente de espesor molecular. Estos nanotubos del tipo CN_x fueron sintetizados vía CVD, los cuales poseen una longitud promedio de 70 μm , y diámetros entre 30-60 nm [124, 125, 126]. Previo a nuestros experimentos la muestra fue purificada usando el método descrito en el capítulo anterior, con la finalidad de mantener intactas las propiedades fisicoquímicas y electrónicas del material [127].

4.2.1. Isotermas de Adsorción y Microscopia de Angulo de Brewster

Las propiedades interfaciales fueron estudiadas a partir de las isotermas de adsorción $\Pi=f(\Gamma)$ mediante la técnica de Langmuir-Blodgett (LB trough modelo 601 BAM, Nima Technology LTD, England) y microscopia de ángulo de Brewster BAM I-ELLI 2000 (Nanofilm Technology LTD, Germany), el cual tiene la capacidad de actuar a la vez como un elipsómetro del tipo PCSA, con lo cual es posible obtener espesores de película promedio. Donde Π y Γ son la presión superficial y concentración superficial.

4.2. Sección *Experimental* y *Discusión de Resultados*

$\Pi=\Pi(t)$ es estudiada usando los parámetros que describen la difusión del bulto, y monitoreando el ensamble de los nanotubos de carbono, su organización/reorganización y orientación en la interfase aire/agua mediante la técnica de Langmuir-Blodgett-BAM (ver Figura 4.1). Al comienzo del proceso de adsorción, la película de Langmuir para minimizar su energía total tiende a formar espumas bidimensionales con paredes que se encuentran, y estas forman ángulos de 120° en promedio, lo cual iguala las tensiones interfaciales. Estructuras similares han sido vistas en varios sistemas y ha sido de gran interés el entender su comportamiento tanto de manera experimental como teórica [128]. Los pasos iniciales en el atrapamiento de los nanotubos de carbono en la interfase aire/agua, son gobernados por la difusión de los nanotubos de carbono desde el bulto a la interfase, mientras que la última etapa del proceso puede ser regida por las energías libres interfaciales, seguidas por las fuerzas de interacción de van der Waals entre nanotubos. Estos dos últimos pasos se considera que juegan un rol importante en el proceso de ensamble y su estabilización [129].

4.2. Sección Experimental y Discusión de Resultados

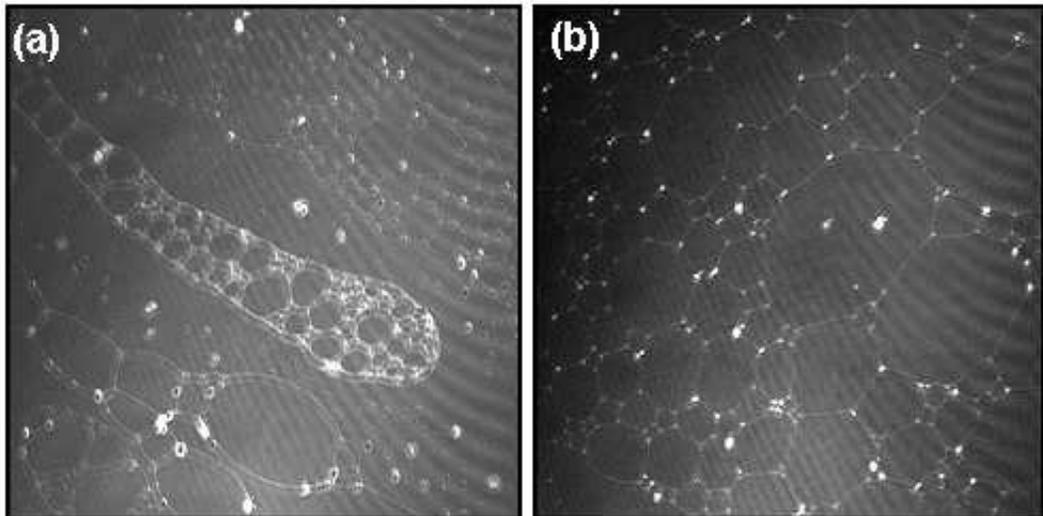
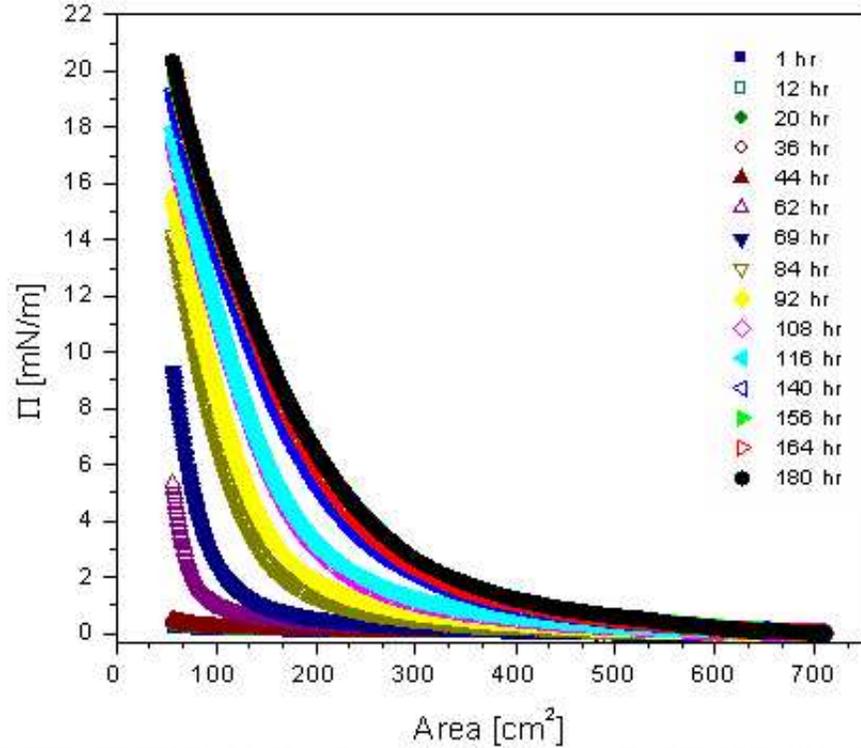


Figura 4.1: Isotermas Π -A como función del tiempo para la muestra de CNx en agua pura a $T = 298.15$ K y $\text{pH} = 6.0$. **Inserto inferior:** Imágenes de estructuras tipo espuma obtenidas con BAM después de (a) 1 h de tiempo de adsorción y $\Pi = 0.1$ mN/m, y (b) a 12 horas de tiempo de adsorción y $\Pi = 0.1$ mN/m. A áreas de compresión comprendidas entre $A = 200$ y 250 cm². La cantidad de muestra añadida a la subfase fue de $m_0 = 0.0101 \pm 0.005$ mg.

4.2.2. Difusión desde el Bulto a la Interfase Aire/Agua

Para el caso en que el proceso difusivo es controlado por adsorción, éste es gobernado por el gradiente de concentración. Por lo que, la primera etapa del proceso de adsorción puede ser obtenida a partir de la integración de la segunda ley de Fick. El modelo difusivo simple en un medio infinito [130] toma en cuenta los cambios en presión Π superficial con respecto al tiempo t ,

$$\Pi(t) = 2C_0k_B T \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2}. \quad (4.1)$$

La aplicación de ésta ecuación para el monitoreo de la cinética difusiva de los nanotubos de carbono desde el bulto a la interfase aire/agua es mostrado en la figura 4.2. Para construir éste grafico, cada punto (Π, t) fue tomado a un área constante, $A = 56.5 \text{ cm}^2$. Este gráfico presenta dos regímenes, el de tiempos corto y largos. Para la concentración elegida de nanotubos de carbono, observamos un buen ajuste de los puntos experimentales con la ecuación 4.1 dentro del intervalo de Π correspondiente al régimen de tiempos cortos, antes del tiempo de retardo (lag time $t_{lat} = 421 \text{ h}$). Donde t_{lat} es determinado como la intersección entre el eje del tiempo del ajuste a tiempos largos. Por lo que podemos concluir, que durante el periodo inicial la cinética de adsorción en la interfase aire/agua es controlada por el mecanismo difusional. El coeficiente de difusión D para los CNx es calculado a partir de la ordenada en el origen entre Π versus $t^{1/2}$ (línea en la figura 4.2).

4.2. Sección Experimental y Discusión de Resultados

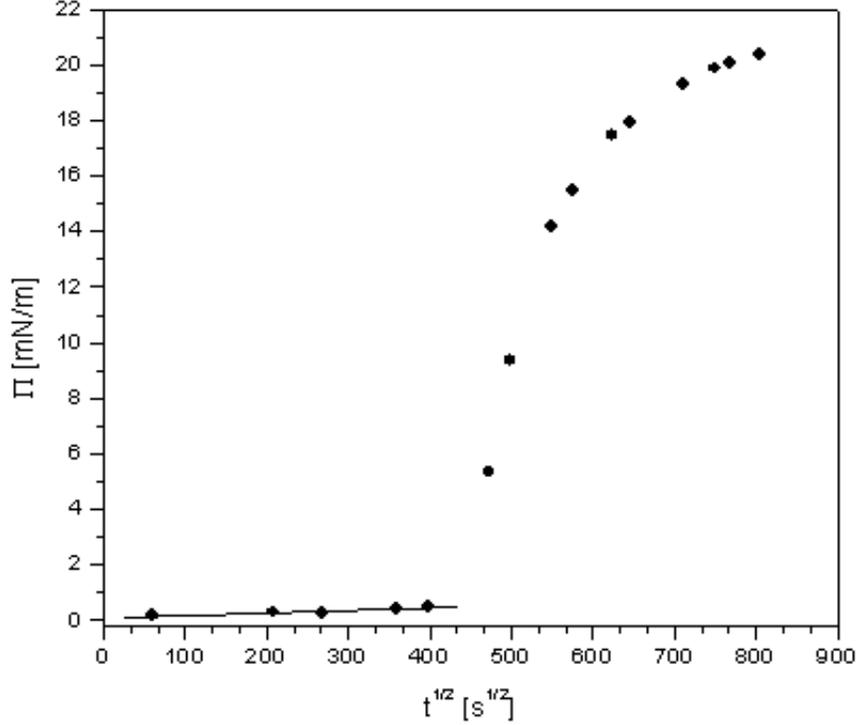


Figura 4.2: Comportamiento de los datos de Π vs. $t^{1/2}$ como consecuencia de la difusión de los nanotubos de carbono desde el bulto al interfase aire/agua.

Al proceso de adsorción intrínseco, además, hay siempre presente una resistencia hidrodinámica a esta. La convección natural o convección libre está siempre presente en la balanza de manera inherente, debido a las inhomogeneidades térmicas (diferencias de densidad) en la subfase. Estas proveen la fuerza motriz requerida para homogenizar las concentraciones de soluto a escalas de longitud grandes en comparación con la distancia característica δ adyacente a la interfase aire/agua, la cual puede ir de 3 a 1000 μm (ver figura 4.3) [131, 132]. La capa δ puede ser estimada a partir del coeficiente de transferencia de masa de la muestra en solución usando la correlación de Globe y Dropkin para la transferencia de calor por convección libre en cavidades rectangulares [133]. Substituyendo el número de Sherwood, Sh , para la transferencia de masa por el número de Nusselt, Nu , en transferencia de calor tenemos que,

$$Sh = \frac{K_{MT}L}{D} = 0.07Gr^{0.33}Sc^{0.407}. \quad (4.2)$$

4.2. Sección Experimental y Discusión de Resultados

Los números de Grashof, Gr y Schmidt, Sc , son definidos como

$$Gr = \frac{g\rho^2\beta L^3}{\eta^2}\Delta T \quad Sc = \frac{\eta}{\rho D}. \quad (4.3)$$

El número de Grashof representa la relación entre la fuerza boyante y viscosa, mientras que el de Schmidt relaciona físicamente a la capa hidrodinámica δ con la transferencia de masa. Donde k_{MT} es el coeficiente de transferencia de masa, L es la distancia desde el fondo de la balanza a la interfase aire/agua, D es la difusividad molecular, g es la aceleración de la gravedad, ρ , η y β son la densidad, viscosidad, y coeficiente de expansión térmica del fluido respectivamente, y ΔT es el gradiente de temperatura responsable de la convección. Si $K_{MT} = D/\delta$ y usando $L = 0.01$ m, el coeficiente de difusión $D = (5.91 \pm 0.31) \times 10^{-20}$ m²/s, $\Delta T \approx 0.2$ K, y considerando para ρ , η y β los valores para agua pura a 298.15 K [134], estimamos un valor para $\delta = 46.86 \pm 3.62$ μ m. A grandes tiempos de adsorción el modelo simple de la capa estacionaria propuesto por Lyklema [135] (ec. (4.4)) predomina sobre el modelo difusivo simple en un medio infinito. Subsecuentemente, al combinar los datos obtenidos de presión superficial para cada isoterma en función del tiempo $\Pi(t)$, es posible calcular la concentración superficial $\Gamma(t)$ como función de Π , si la dinámica del proceso estuviese controlada por el transporte de masa en el bulto (figura 4.4 (a)).

$$\Gamma(t) = \frac{D}{\delta}c_0t + \Gamma_0. \quad (4.4)$$

4.2. Sección Experimental y Discusión de Resultados

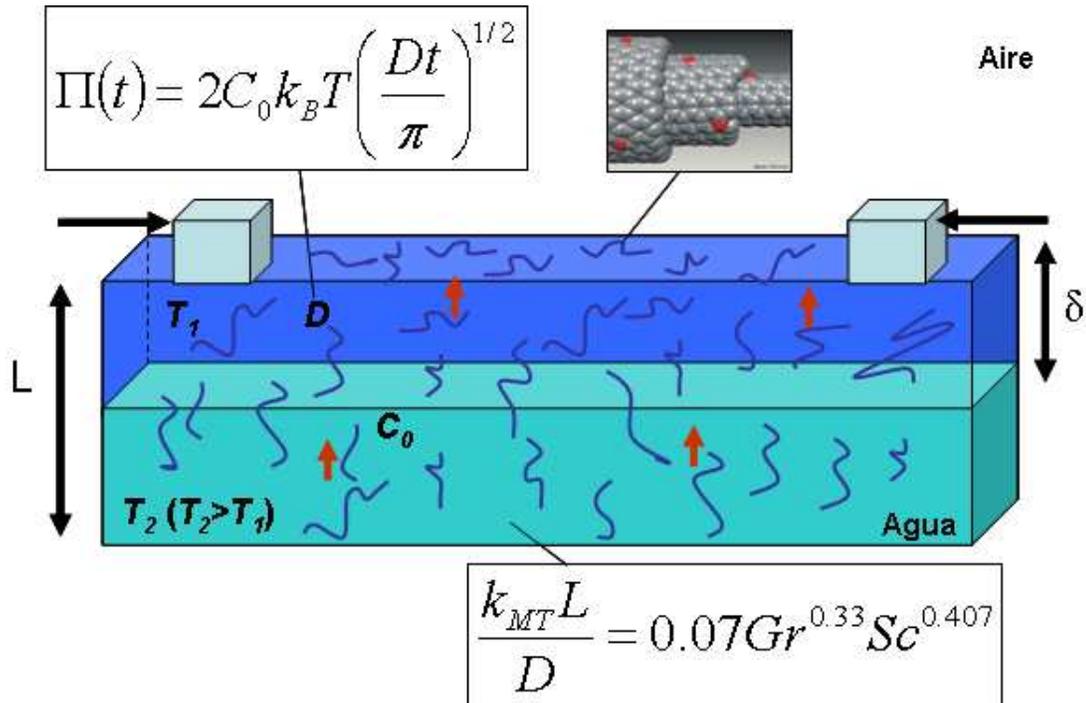


Figura 4.3: Esquema representativo donde se ilustra el mecanismo de migración de los nanotubos de carbono desde el bulto al interfase aire/agua.

Los valores experimentales determinados a partir de los parámetros de adsorción nos dan para $\Gamma_{t=180h} = 8.46 \mu\text{g}/\text{m}^2$ a 298.15 K. Este valor en la concentración superficial indica que a las 180 h de adsorción, la mayoría del material depositado en la subfase difundió hasta la interfase ($>84\%$), lo cual sugiere la formación de una monocapa compacta sobre la superficie del agua. La figura 4.4 (b) muestra los ciclos de expansión y compresión después de 180 h de tiempo de adsorción. La monocapa fue comprimida hasta 10 mN/m y entonces expandida hasta el punto original. Puede observarse que la histéresis del sistema es muy pequeña entre ciclo y ciclo, lo cual indica que la monocapa formada en la interfase aire/agua es muy estable.

4.2. Sección Experimental y Discusión de Resultados

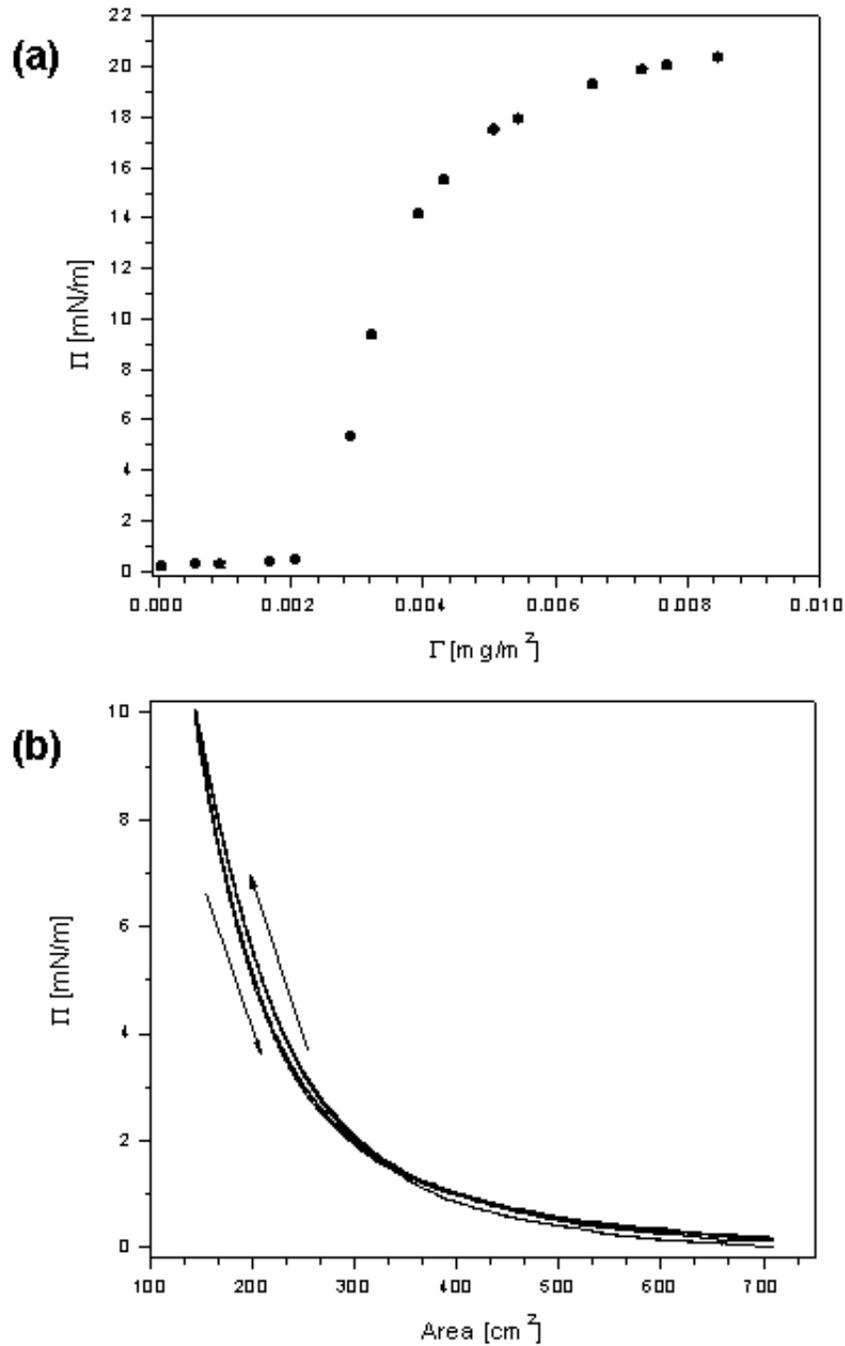


Figura 4.4: (a) Relación entre Π versus Γ calculada a partir de la ec. 4.4, asumiendo difusión y convección en el sistema para describir el transporte de masa de los CNx desde el bulto a la interfase aire/agua. (b) Ciclo de histéresis para la monocapa de Langmuir de CNx durante tres ciclos de compresión-expansión.

4.2.3. Caracterización vía AFM y SEM

Para evaluar la calidad de la película ultradelgada de CN_x, ésta fue transferida a substratos de mica y silicio modificado, y su morfología fue examinada vía microscopia de fuerza atómica AFM, y microscopia electrónica de barrido SEM. Las micrografías (figuras 4.5 (a) a la (f)) fueron obtenidas de muestras transferidas a $\Pi \sim 10$ mN/m, las cuales muestran los arreglos homogéneos de una red percolativa en dos dimensiones de estructura tipo espuma. Estas redes son formadas como resultado del autoensamblamiento de los nanotubos en la superficie, y el empaquetamiento inducido debido al proceso de compresión en la balanza de Langmuir. Al aumentar la presión superficial cada vez mas se empaqueta la red (ver figura 4.5). Una vez que estas películas son transferidas a substratos sólidos los arreglos son preservados gracias a las fuerzas atractivas de tipo van der Waals, y a las energías libres interfaciales entre nanotubo y nanotubo dentro de la red bidimensional tipo espuma. Este ordenamiento mostrado debe ocurrir para maximizar la entropía de la nanoestructura autoensamblada, minimizando el volumen excluido por partícula en el arreglo tal como lo predijo Onsanger [136].

4.2. Sección Experimental y Discusión de Resultados

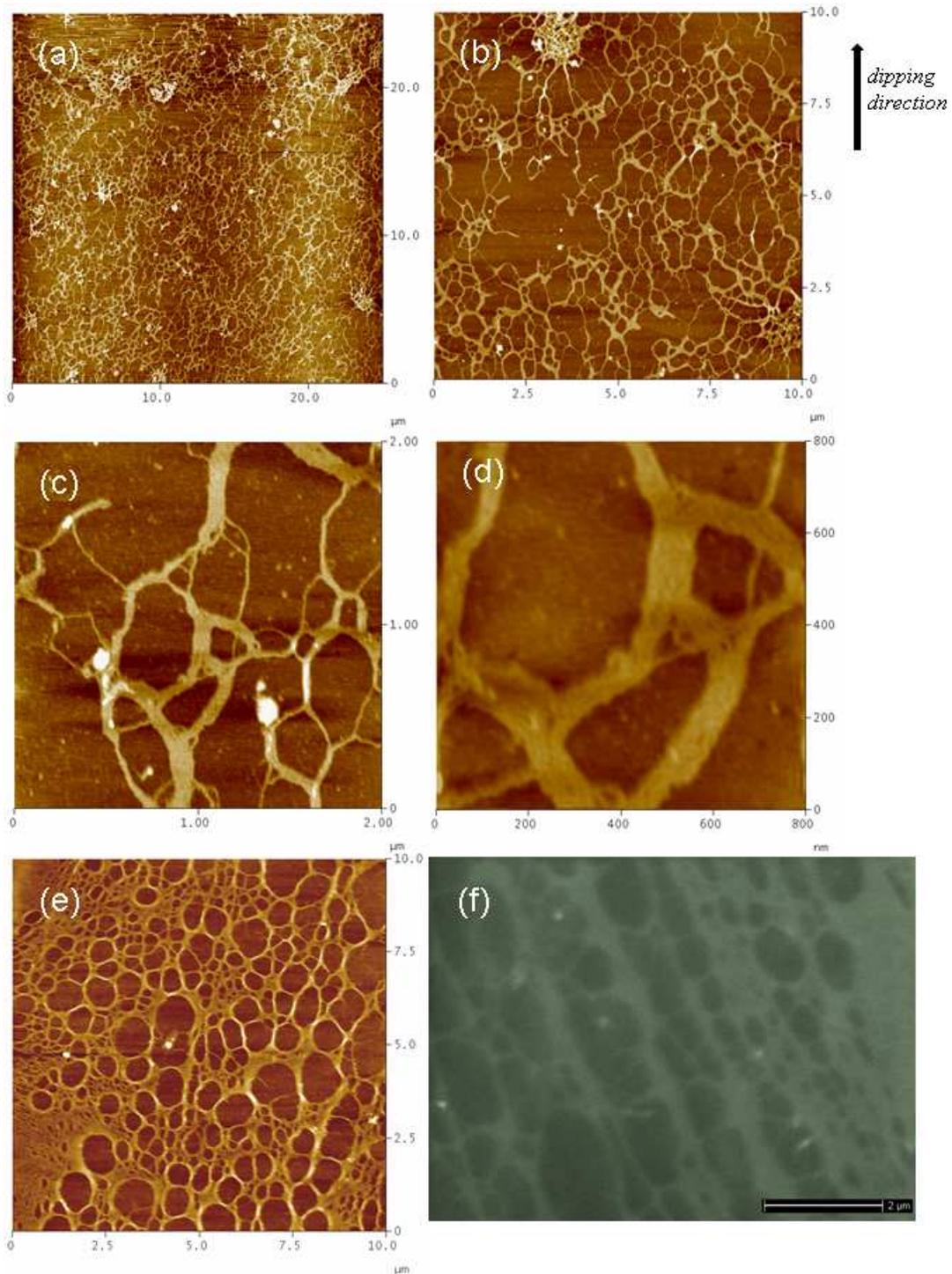


Figura 4.5: Micrográficas obtenidas vía AFM (a-e) y SEM (f) de las películas de CNx transferidas, las cuales presentan una red bidimensional tipo espuma relativamente homogénea. Las figuras (a-d) obtenidas a $\Pi \sim 10$ mN/m presentan las películas depositadas sobre mica; (e) y (f) presentan la misma película transferida en silicio modificado.

4.2. Sección Experimental y Discusión de Resultados

4.2.4. Elipsometría

El espesor promedio de la película de CNx depositada sobre silicio modificado fue medido con la técnica de elipsometría (BAM I-ELLI 2000 Nanofilm Technology LTD, Germany). Para lo cual se escogió un ángulo de incidencia de 60° para el haz de luz láser polarizada ($\lambda = 532\text{nm}$), y el compensador **C** se fijó a 45° . Después se procedió a lograr la condición de nulidad ajustando el polarizador **P** y analizador **A**, hasta obtener un valor de señal del fotodetector lo más bajo posible. Cabe mencionar en este punto que para la estimación de estos espesores de película se utilizaron los índices de refracción del aire (medio) y silicio (substrato). Obteniéndose un espesor promedio d para tres diferentes áreas de (49.35, 51.26 y 51.13 nanómetros), y un índice de refracción de $n_{CNx} = 1.5574$. Estos espesores obtenidos coinciden en gran medida con los presentados en los perfiles de altura obtenidos en AFM figura 4.6.

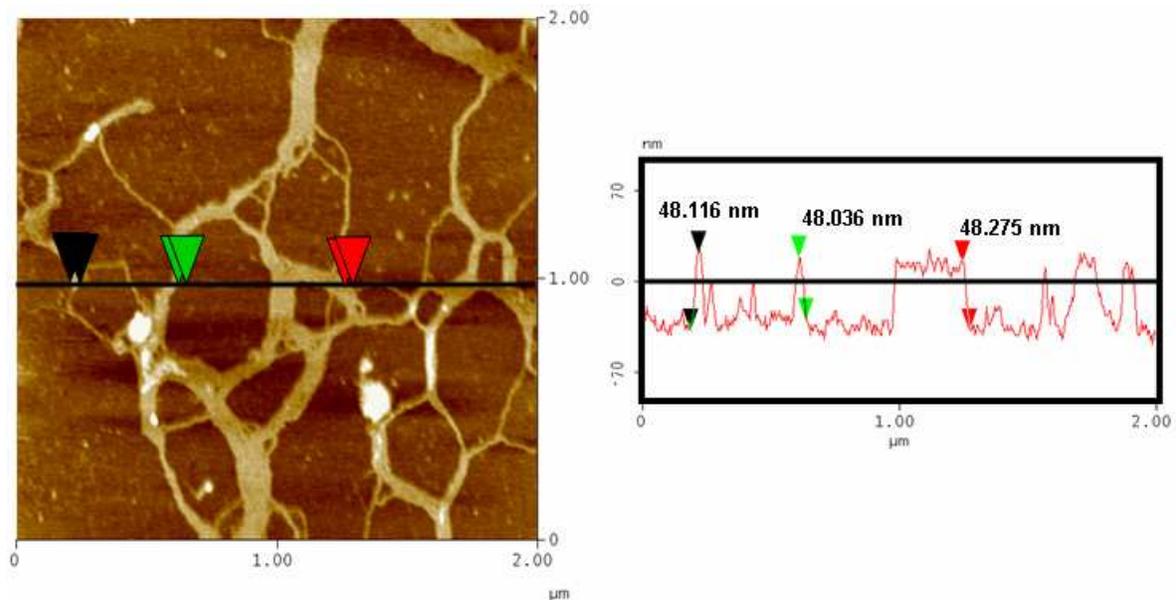


Figura 4.6: Perfiles de altura obtenidos vía AFM de la película de nanotubos de carbono depositada sobre mica.

4.2.5. Espectroscopias UV-vis y Raman

La reflectancia óptica en la región del UV-vis en el modo de reflectancia difusa (Ocean Optics Inc. USB4000 UV-vis Spectrophotometer) de la película de CNx depositada sobre silicio modificado es mostrada en comparación con la del sustrato desnudo.

4.2. Sección Experimental y Discusión de Resultados

Donde se puede ver que la mayoría de la luz es reflejada a todas las longitudes de onda debido a la extremada delgadez presente, a la alta porosidad, y transparencia óptica de la película depositada (figura 4.7). Siendo estos requisitos indispensables para la conducción eléctrica [137]. Con lo cual este tipo de película pudiese ser incorporada en componentes tales como pantallas, diodos emisores de luz, etc.

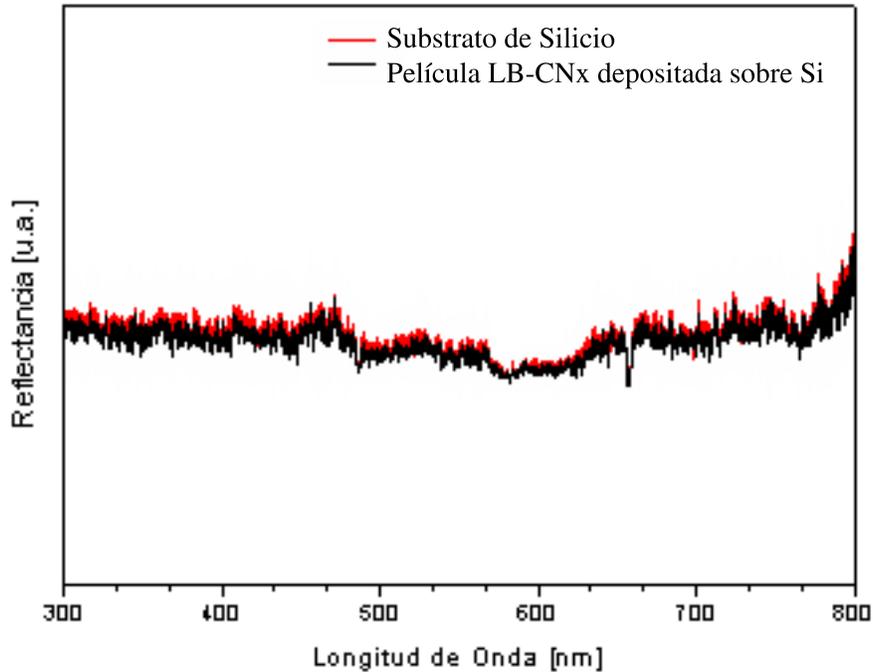


Figura 4.7: Espectro UV-vis obtenido en el modo de reflectancia difusa para la película delgada de CNx.

Así también obtuvimos los espectros Raman (inVia Raman Renishaw) de la película depositada sobre silicio (figura 4.8), donde se pueden observar los modos vibracionales atribuidos a la banda D asignada al desorden en la red sp^2 del grafeno alrededor de 1332 cm^{-1} y la banda G a 1584 cm^{-1} atribuida al orden en la red de grafeno. Dichas mediciones fueron obtenidas al incidir el haz de luz láser (tamaño de muestreo $2\text{ }\mu\text{m}$) sobre las regiones pobladas con nanotubos, en comparación con las mediciones también mostradas de las regiones en las que no se observa ningún modo vibracional, al incidir el láser sobre los huecos de la red bidimensional tipo espuma.

4.2. Sección Experimental y Discusión de Resultados

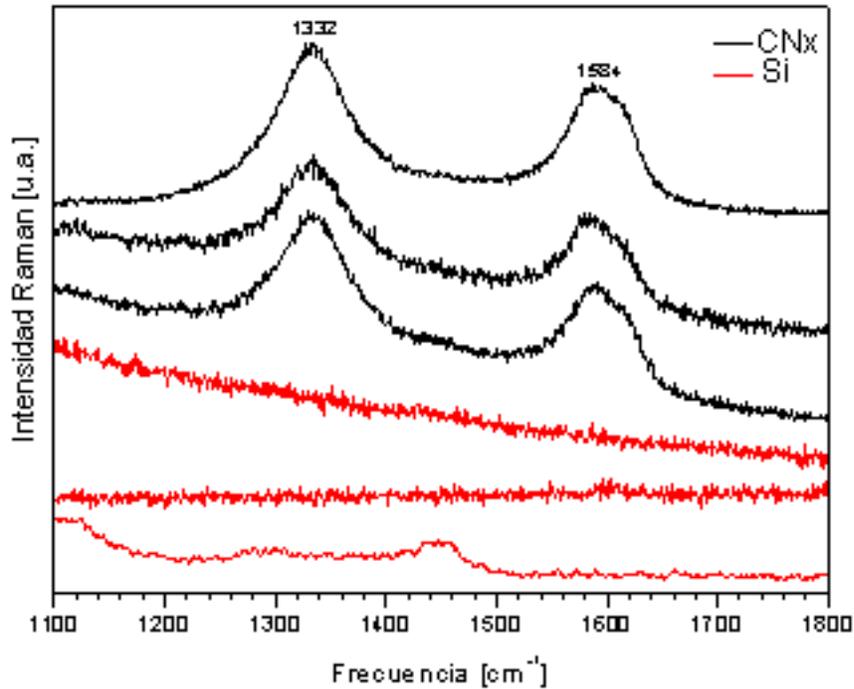


Figura 4.8: Espectros Raman obtenidos en diferentes regiones del sustrato de Si con la película de CNx depositada sobre el. Donde se puede observar que las regiones no pobladas de nanotubos no exhiben ningún modo vibracional (líneas rojas), en comparación con las pobladas (líneas negras).

4.2.6. Películas de L-B de Nanotubos CNx como Función de su Longitud

En este punto cabe mencionar que tratamos de formar este tipo de redes bidimensionales con nanotubos de longitudes menores a la reportada anteriormente. Sin embargo no pudimos obtener ningún arreglo homogéneo; ya que un requisito importante para la formación de este tipo de redes percolativas en 2-D es que la relación de aspecto (r_A) sea extremadamente grande como en el caso de los CNx con longitudes de $\sim 70 \mu\text{m}$ $r_A \approx 1166.66$. En el caso de los CNx con longitudes de ~ 10 y $1 \mu\text{m}$ tenemos que sus relaciones de aspecto son de 166.66 y 16.6 respectivamente. Hay que mencionar que los nanotubos con longitudes de aproximadamente 10 micras, fueron sintetizados vía CVD, y que su longitud fue controlada cortando el flujo de benzilamina en el reactor. Y que para lograr las longitudes de 1 micra, una dispersión en agua del material de 10 fue puesta en un baño de ultrasonido durante 36 horas, con la finalidad de recortar

4.2. Sección Experimental y Discusión de Resultados

el material. La figura 4.9, muestra las micrografías obtenidas con un microscopio de fuerza atómica de las películas de L-B de estas muestras de nanotubos más cortos. Con lo cual podemos corroborar lo previamente postulado.

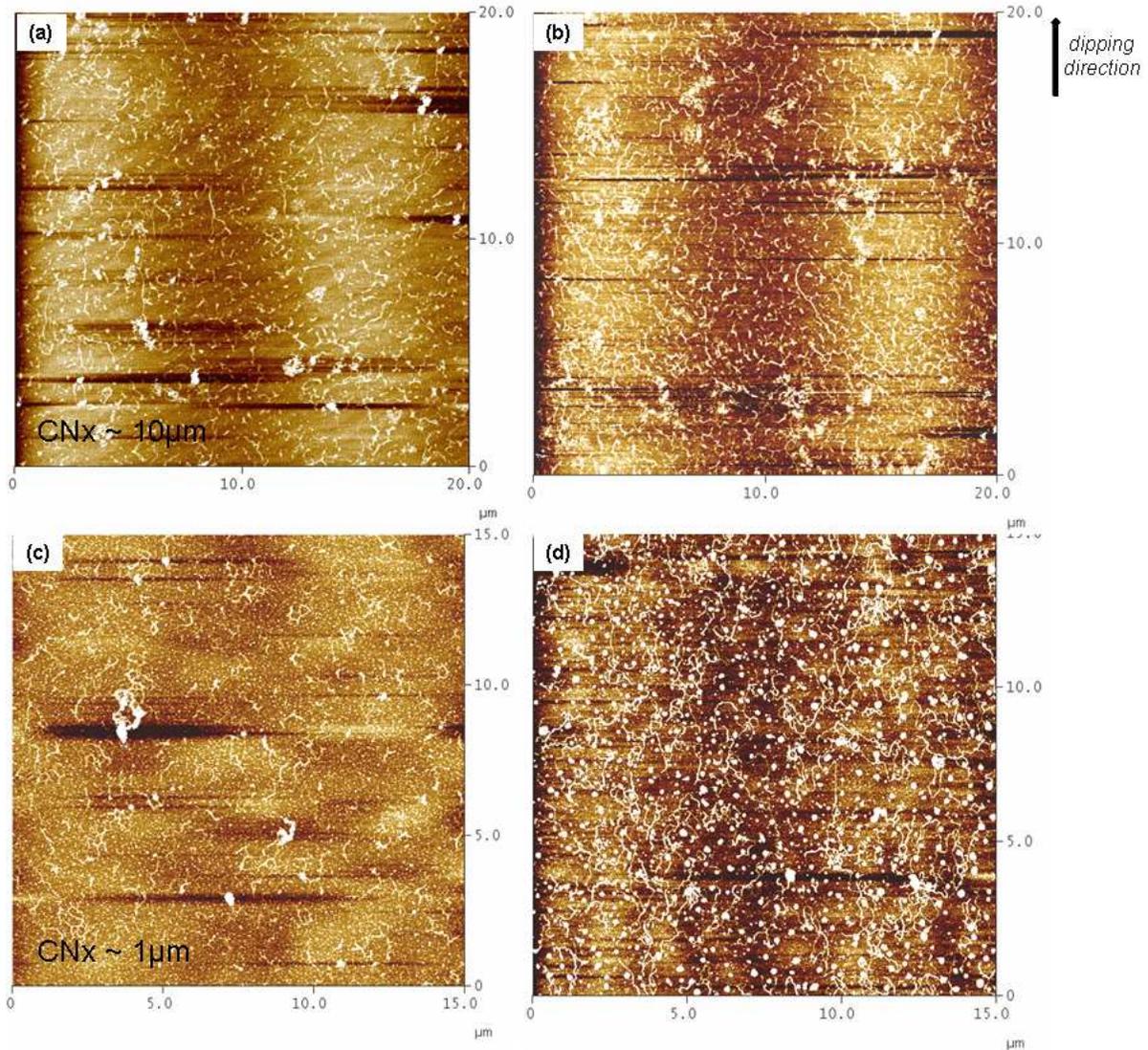


Figura 4.9: Micrografías obtenidas vía AFM de las películas de CNx con longitudes de ~ 10 y $\sim 1 \mu\text{m}$, las cuales no presentaron ningún arreglo de red bidimensional tipo espuma como las presentadas anteriormente. Las figuras (a) y (b) corresponden a los CNx con longitudes de $\sim 10 \mu\text{m}$ obtenidas a $\Pi \sim 5$ y 10 mN/m respectivamente; (c) y (d) corresponden a los CNx con longitudes de $\sim 1 \mu\text{m}$ obtenidas a $\Pi \sim 5$ y 10 mN/m .

Capítulo 5

Detección de Ácidos Nucleicos λ -ADN Mediante la Técnica de SERS

5.1. Introducción

Desde hace varios años, nuestro grupo de investigación ha estado estudiando biomacromoléculas, tales como proteínas, virus, ADN y ARN. De aquí que una inquietud dentro del presente trabajo de tesis consiste en probar que a través del uso de los materiales nanoestructurados de origen metálico, es posible fabricar substratos que nos permitan mejorar la detección de biomoléculas con miras a en un futuro próximo poder desarrollar algún tipo de biosensor. Para la detección se usó la técnica espectroscópica de Dispersión Raman Mejorada por la Superficie (SERS- Surface-Enhanced Raman Scattering). Esto se debe a que la mayoría de los sensores químicos y biológicos dependen en gran medida de la concentración de analito, este factor es fácilmente controlable en un estudio de laboratorio. Sin embargo, si queremos detectar agentes patógenos tales como el virus del ebola, ántrax, etc., debemos ser capaces de detectar concentraciones minúsculas, las cuales están fuera del rango de detección por los métodos actuales. Además, de que se requiere que las técnicas sean puestas en lugares tales como aeropuertos, aduanas, terminales portuarias y fronteras donde no se cuenta con una infraestructura de laboratorio. El uso de técnicas como la espectroscopia Raman en donde la dimensión del equipo es menor a la de una máquina de rayos-X, en conjunto con un trozo de silicio de menos de 1 cm^2 , y unos cuantos microlitos de plata coloidal, o algún otro metal, nos permitirían detectar estos agentes presentes incluso a concentraciones nanomolares de manera rápida y sencilla mediante la comparación de su huella espectral Raman en lo que se denomina la técnica de SERS. A continuación mostrare-

5.2. *El Acido Desoxirribonucleico (ADN)*

mos algunos estudios realizados con diferentes substratos y nanoestructuras metálicas para la detección de λ -ADN, así como los factores de mejora de la señal Raman.

5.2. El Acido Desoxirribonucleico (ADN)

El Acido Desoxirribonucleico (ADN) constituye el principal componente del material genético de la mayoría de los organismos, junto con el ARN. Es el componente químico primario de los cromosomas y el material en el que los genes están codificados. Su función principal es la de codificar las instrucciones esenciales para la fabricación de un ser vivo similar a aquel del que proviene, en caso de mezclarse con otra cadena como sucede en la reproducción sexual.

El ADN, fue aislado por primera vez por el biólogo suizo, Friedrich Miescher, alrededor de 1868. Posteriormente en los años 20, el bioquímico Phoebus Levene, analizó los componentes del DNA determinando que éste estaba formado por cuatro unidades básicas, conocidas hoy en día como nucleótidos. Cada nucleótido estaba formado por desoxirribosa, fosfato y una base nitrogenada (Adenina (A), Citosina (C), Timina (T) o Guanina (G)). En 1949, el bioquímico Edwin Chargaff, analizó las bases de DNA de varios organismos y descubrió que para todos los casos la cantidad de adeninas era igual a la de timinas, y la cantidad de guaninas igual a la de citosinas. Esto es precisamente lo que hoy conocemos como regla de Chargaff.

En los años 50's el físico Maurice Wilkins y la químico-física Rosalind Franklin, realizaron los primeros estudios con DNA mediante la difracción de rayos X. Con el patrón de difracción obtenido pudieron observar que la molécula de DNA es una cadena extendida formada por dos hebras helicoidales de aproximadamente 20 Å de diámetro. Su estructura, altamente ordenada, disponía los nucleótidos apilados con sus planos separados una distancia de 3.4 Å.

En el año de 1953, James Watson y Francis Crick dieron a conocer el modelo estructural de doble hélice del DNA, mismo que publicaron en la revista Nature. En el modelo, existen dos cadenas de polinucleótidos equidistantes, que se enrollan, una alrededor de la otra en sentido opuesto, formando una doble hélice. Las bases de cada hebra se unen a las de la otra hebra mediante puentes de hidrógeno, formando los "pares de bases" que se encuentran en un mismo plano perpendicular al eje de la hélice.

Los pares de bases están formados por una purina (A,G) y una pirimidina (T,C). La A se adhiere a la T mediante dos puentes de hidrógeno, mientras que la C se adhiere a la G por medio de tres puentes de hidrógeno (figura 5.1). Se sabe que la cantidad de A es igual a la de T, de igual forma C=G, pero no hay regla que rijas la cantidad de G+C y de A+T, la cual varía dependiendo de los organismos.

5.2. El Acido Desoxirribonucleico (ADN)

La genética es un área de las ciencias biológicas que se ha desarrollado rápidamente en las últimas décadas, un ejemplo práctico de este desarrollo son los organismos transgénicos. Los organismos transgénicos son aquellos que han sufrido alteraciones genéticas para modificar sus características, a fin de mejorar su calidad, su adaptación a diversos factores ambientales, entre otras que confieran alguna ventaja para el hombre sobre aquellas que no han sufrido modificación alguna, sin embargo, aún existen cosas que explorar al respecto. Tomando en cuenta estos antecedentes de la genética, y que los genes forman al ADN, todo indica que el estudio de esta molécula es de gran importancia para investigaciones, y el desarrollo futuro.

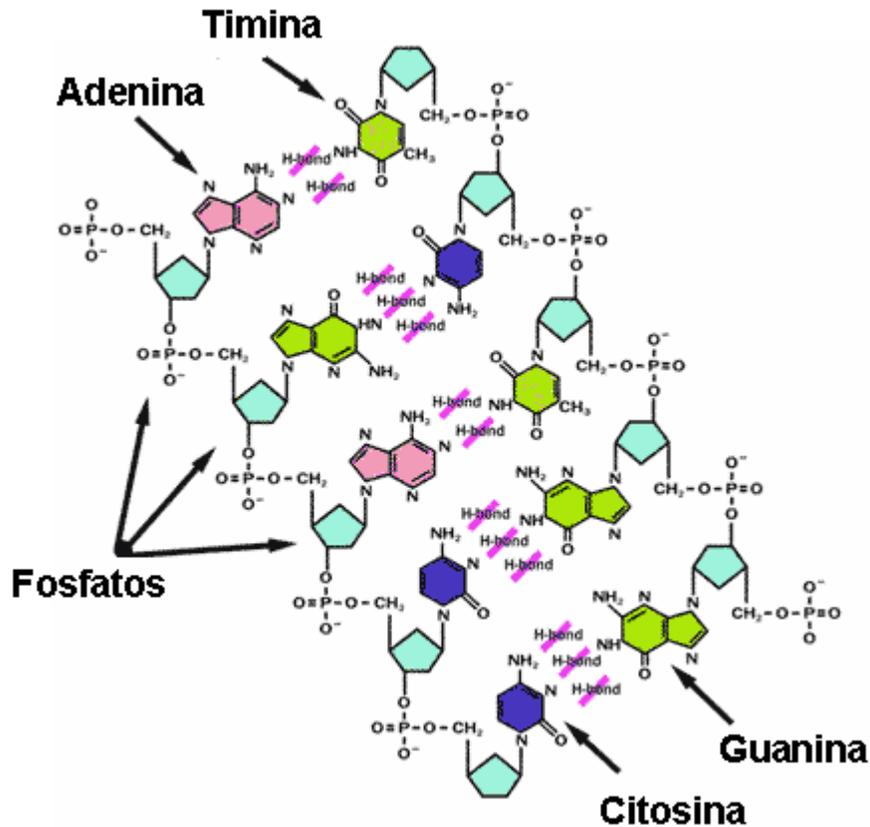


Figura 5.1: Estructura química del ADN: dos cadenas de nucleótidos conectadas mediante enlaces de puente de hidrógeno. Figura adaptada de <http://www.molecularstation.com/es/dna/dna-structure/>.

El uso de la espectroscopia Raman para el análisis del ADN se debe principalmente a que ésta es una técnica no destructiva, que además realiza el análisis directamente sobre la muestra, es decir, la muestra no necesita de algún tipo de preparación que altere

5.3. El Fago λ y el λ -ADN

su composición. Por otro lado, la intensidad del haz se puede regular, de tal forma que no se destruya el ADN.

5.3. El Fago λ y el λ -ADN

El bacteriófago lambda o Fago λ es un virus que infecta a la bacteria *Escherichia coli* (*E. coli*); descubierto en 1950 [138]. Se trata de un virus complejo de ADN lineal bicatenario (figura 5.2). Los extremos de su material genético son cohesivos y ello hace que tras la infección su genoma se haga circular, comportándose en caso de seguir un ciclo lisogénico como un plásmido y aprovechando las enzimas de la recombinación de la bacteria para integrarse en el genoma de ésta. El fago no tiene por qué integrarse, y de hecho es más habitual que se comporte como un virus de ciclo lítico.

Los virus líticos infectan la bacteria, tomando los genes virales el control del metabolismo bacteriano, así rápidamente se producen las nuevas proteínas virales y nuevas copias del genoma viral. Las proteínas virales se autoensamblan para formar la cápsides con su respectivo genoma viral. Finalmente se produce la lisis de la bacteria huésped (destrucción de la bacteria).

En el ciclo lisogénico el fago temperado, infecta la bacteria y se integra al genoma bacteriano, replicándose el ADN bacteriano junto con el ADN viral. El bacteriofago también puede mantenerse estable como plásmido, sin integrarse. De esta forma las bacterias infectadas por fagos temperados pueden llevar la información genética del virus durante múltiples generaciones, sin liberar el fago al exterior (este ciclo fue descubierto por André Lwoff). El fago queda "latente" hasta que en determinadas condiciones puede reactivarse (por ejemplo si el ADN de la bacteria es dañado, por falta de nutrientes, cambios de temperatura, rayos UV, agentes químicos mutágenos, etc.). Una vez reactivado el fago, comenzará a multiplicarse lo que llevará a la lisis bacteriana.

- En el ciclo lisogénico, el virus utiliza las enzimas de la recombinación para insertarse en un punto concreto del genoma de la bacteria. En este estado, el virus se replica cuando lo hace la bacteria, pasando su genoma a las réplicas de *E. coli*. Además, una bacteria que posea ya el ADN de un fago integrado no puede integrar otro, ya que el virus se introduce en un lugar concreto del cromosoma bacteriano.

El virus sintetiza a partir de su genoma el represor Cro, que inhibe la expresión del resto de sus genes. En condiciones de estrés celular, la bacteria activa el sistema de respuesta SOS. Una de las enzimas que intervienen en la respuesta, Rec A (que también interviene en la recombinación) actúa inhibiendo la actividad del represor Cro, lo que desemboca una respuesta en cascada que hace que el virus integrado pase a la vía lítica.

5.3. El Fago λ y el λ -ADN

- El ciclo lítico es la forma más habitual de actuación del virus al infectar la célula, y también es la vía que sigue al final del ciclo lisogénico. En ella se producen partículas virales que son liberadas al medio una vez que la bacteria hospedadora es lisada, es decir experimenta la rotura de sus membranas celulares matando a la bacteria en el proceso.

El virus replica su genoma circular empezando por un punto de éste, y desenrollando sólo una de las dos hebras. El resultado es un genoma lineal muy largo, consistente en una gran cantidad de repeticiones del genoma original de forma seguida, lo que se conoce como concatémero. De manera simples podemos decir que un concatémero es una molécula de ADN que contiene copias múltiples de una misma secuencia de nucleótidos dispuestas en serie, una tras otra (es decir, múltiples repeticiones en tándem). El virus también sintetiza las proteínas de su cápside, y se ensambla en el citoplasma de la bacteria. Finalmente, la célula es lisada, liberando los viriones (partículas virales morfológicamente completas e infecciosas) al medio.

El λ -ADN es obtenido del bacteriófago- λ , es un ADN lineal de cadena doble (Invitrogen TM). El cual tiene 48502 pares de bases, y un peso molecular promedio de 32×10^6 daltons.

5.4. Sección Experimental y Discusión de Resultados

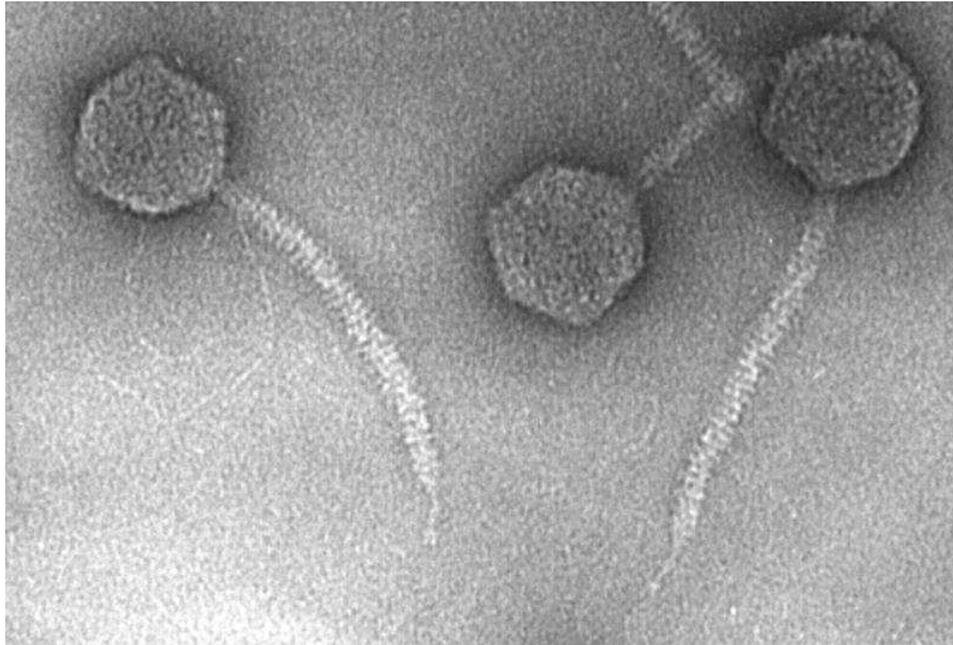


Figura 5.2: Imagen de bacteriofago- λ , obtenida via microscopia electrónica de transmisión. De éste fago, el cual infecta a las bacterias de la *E. coli*, se extrae el ADN utilizado para los experimentos de SERS. Figura adaptada de la referencia [139].

5.4. Sección Experimental y Discusión de Resultados

Los nanomateriales son de gran interés para la comunidad científica debido a sus numerosas aplicaciones ópticas. Como ejemplo tenemos que la fotoluminiscencia de los quantum dots de CdSe es fuertemente dependiente del tamaño de partícula, y los nanorods de TiO_2 poseen mejores propiedades fotocatalíticas que las películas de TiO_2 [140].

Las propiedades ópticas de nanopartículas de metales nobles han interesado a la comunidad científica en los últimos años. Gracias al hecho de que es posible ajustar su respuesta óptica, haciéndolas atractivas para aplicaciones en sensores químicos y bioquímicos [141].

Las nanopartículas plasmónicas de Au y Ag, las cuales debido a sus propiedades únicas originadas de la excitación de la resonancia de sus plasmones superficiales (SP) poseen propiedades interesantes [142].

Por lo anterior muchos investigadores han fijado su vista en las interesantes propiedades ópticas de nanoestructuras metálicas con formas de rodillo y alambre, debido a que la longitud de la partícula influencia estas propiedades.

5.4. Sección Experimental y Discusión de Resultados

La primera etapa del estudio, consistió en el depósito de $5 \mu\text{l}$ de λ -ADN ($C_{bulk}=1.650 \mu\text{g}$) sobre un sustrato de silicio el cual actuaría como patrón de referencia en cada una de las mediciones, así también depositamos $1 \mu\text{l}$ de ADN sobre cada uno de los sustratos de silicio previamente recubiertos con algunos nanomateriales ($C_{SERS}=0.330 \mu\text{g}$). Posteriormente las muestras se dejaron secar durante 12 horas a temperatura ambiente; todo esto con la finalidad de que las moléculas de ADN se anclaran de mejor manera sobre las nanoestructuras metálicas. Una vez hecho esto se procedieron a medir los espectros Raman (inVia Raman Renishaw), para lo cual se usó un láser con una longitud de onda de 633 nm, una potencia de 8mW y tiempos de colección espectral de 30 segundos.

Los materiales nanoestructurados utilizados fueron sintetizados de la siguiente manera:

Síntesis de Plata Coloidal en Medio Acuoso Método de Lee-Meisel

De manera general el método de síntesis de plata coloidal de Lee-Meisel [143], se basa en la reducción de plata iónica; para esto de manera estandarizada se disuelven 18 mg de AgNO_3 en 100 ml de H_2O y se lleva a ebullición. Entonces 2 ml de una solución de citrato de sodio al 1% es añadida, y finalmente la solución resultante se mantiene en ebullición durante 1 hora, con lo cual obtuvimos nanopartículas con diámetros de $\sim 18.18 \text{ nm}$.

Recubrimiento de Oro sobre Silicio (Sputtering)

Para este caso se tomó un trozo de Si, totalmente limpio y se procedió a recubrir con oro utilizando una recubridora (Cressington Sputter Coater 108 auto) utilizando una corriente de 40 mA, durante dos minutos de exposición con lo cual nos aseguramos de obtener una película homogénea sobre el sustrato.

Síntesis de Ag junto con MWCNT's Fase Acuosa

Se mezclan perfectamente en proporción 1:1 wt MWCNT's y AgNO_3 , y se dispersan en 100 ml de H_2O y la dispersión se lleva a ebullición. Entonces 2 ml de una solución de citrato de sodio al 1% es añadida, manteniéndose en ebullición durante 1 hora. Reduciéndose con esto la plata presente en el medio y en las paredes de los nanotubos.

5.4. Sección Experimental y Discusión de Resultados

Síntesis de Ag junto con MWCNT's Fase Sólida

Se mezclan perfectamente en proporción 1:1 wt MWCNT's y AgNO_3 , posteriormente se calientan a $230\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos (punto de Fusión AgNO_3 $212\text{ }^\circ\text{C}$) [144], para esto se llevan a cabo dos preparaciones.

Preparación de las mezclas A y B

A (MWCNT's + AgNO_3 sólido) y B (MWCNT's + AgNO_3 solución)

Las preparaciones de MWCNT's- AgNO_3 son dispersadas en agua y puestas a calentar hasta ebullición, para después agregarles una cantidad en peso igual de citrato de sodio (dejando hervir durante 60 minutos más), con la finalidad de reducir la plata adherida a los nanotubos y en el medio.

La figura 5.3 muestra cada uno de los substratos preparados, junto con su microanálisis. Permittiéndonos ver la variedad de morfologías presentes a nanoescala de cada uno de los materiales sintetizados. Las figuras 5.4 a 5.9 muestran cada uno de los espectros obtenidos para las diferentes nanoestructuras, junto con la identificación de las bases presentes cuyas frecuencias están reportadas en la Tabla 5.1. Finalmente la Tabla 5.2 muestra los factores de mejora de la dispersión de la señal Raman para cada caso de estudio.

5.4. Sección Experimental y Discusión de Resultados

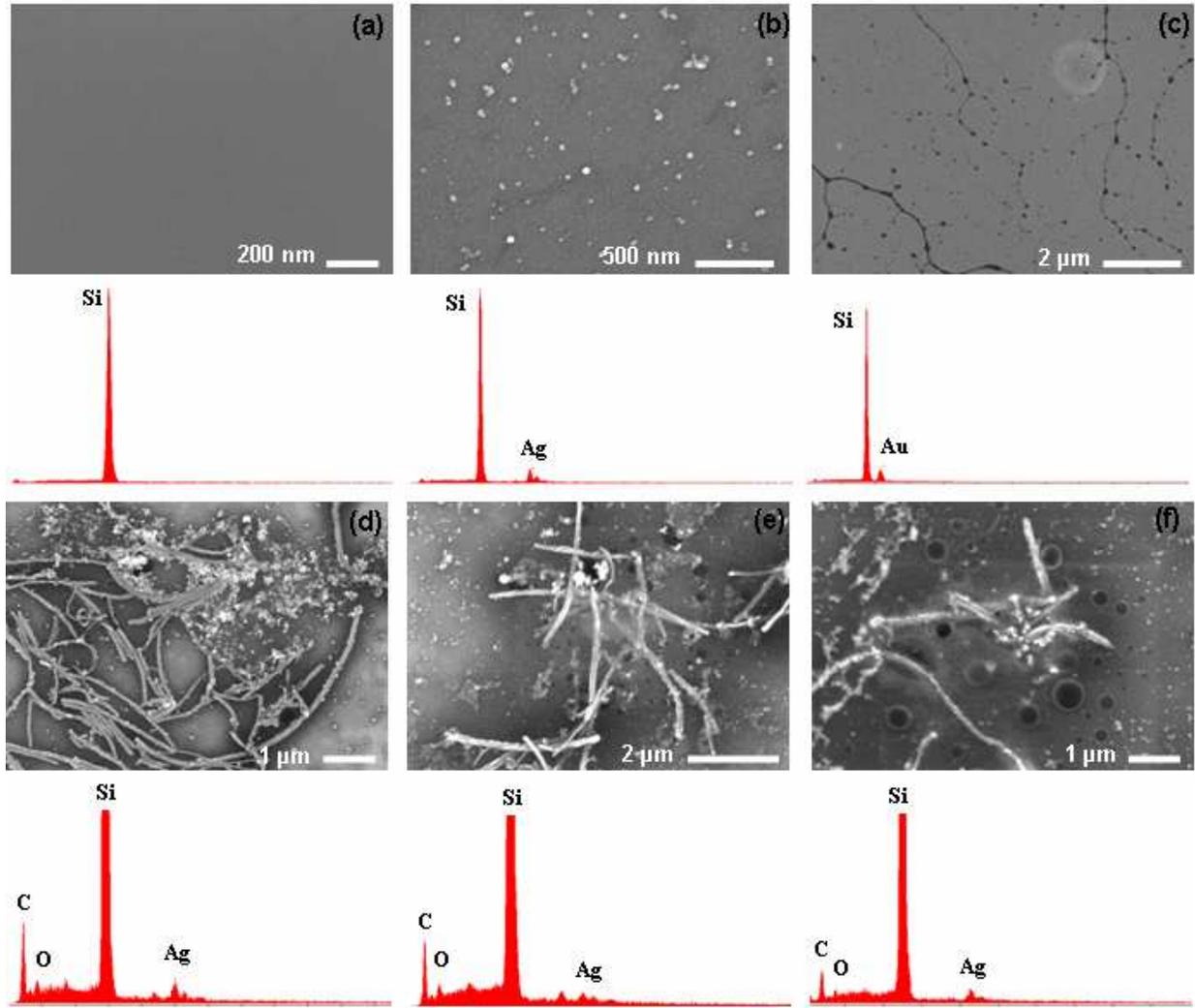


Figura 5.3: Micrografías obtenidas vía SEM del sustrato de silicio puro (a) y de cada uno de los materiales sintetizados al ser depositados sobre Si, junto con sus respectivos microanálisis; (b) plata coloidal en medio acuoso método de Lee-Meisel, (c) recubrimiento de oro sobre silicio (Sputtering), (d) Ag coloidal junto con MWCNT's fase acuosa, (e) Ag coloidal junto con MWCNT's fase sólida (mezcla A), y (f) Ag coloidal junto con MWCNT's fase sólida (mezcla B).

5.4. Sección Experimental y Discusión de Resultados

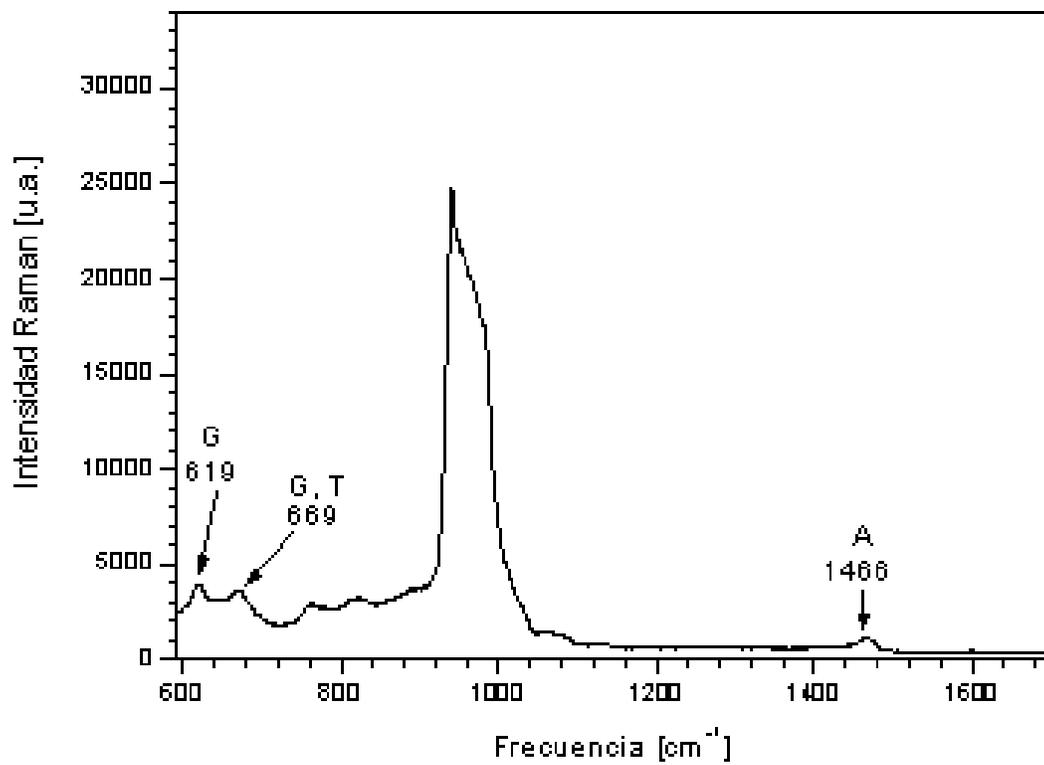


Figura 5.4: Espectro Raman para la muestra de Silicio Puro con λ -ADN depositado.

5.4. Sección Experimental y Discusión de Resultados

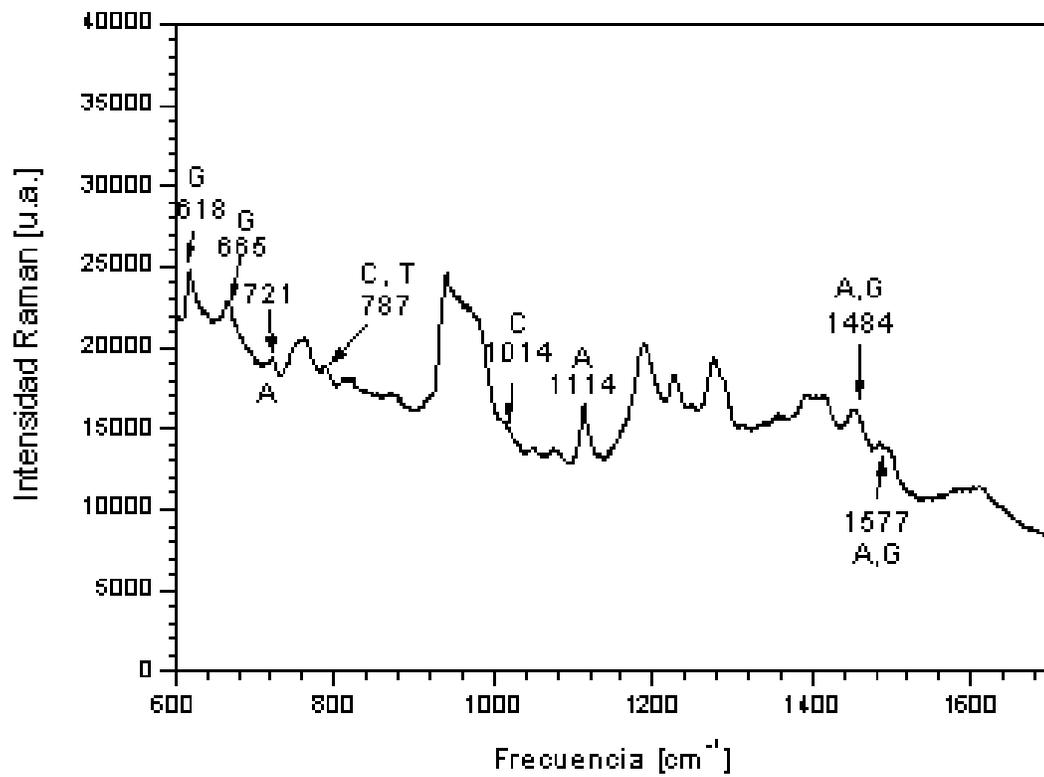


Figura 5.5: Espectro Raman para la muestra de Plata Coloidal con λ -ADN depositado.

5.4. Sección Experimental y Discusión de Resultados

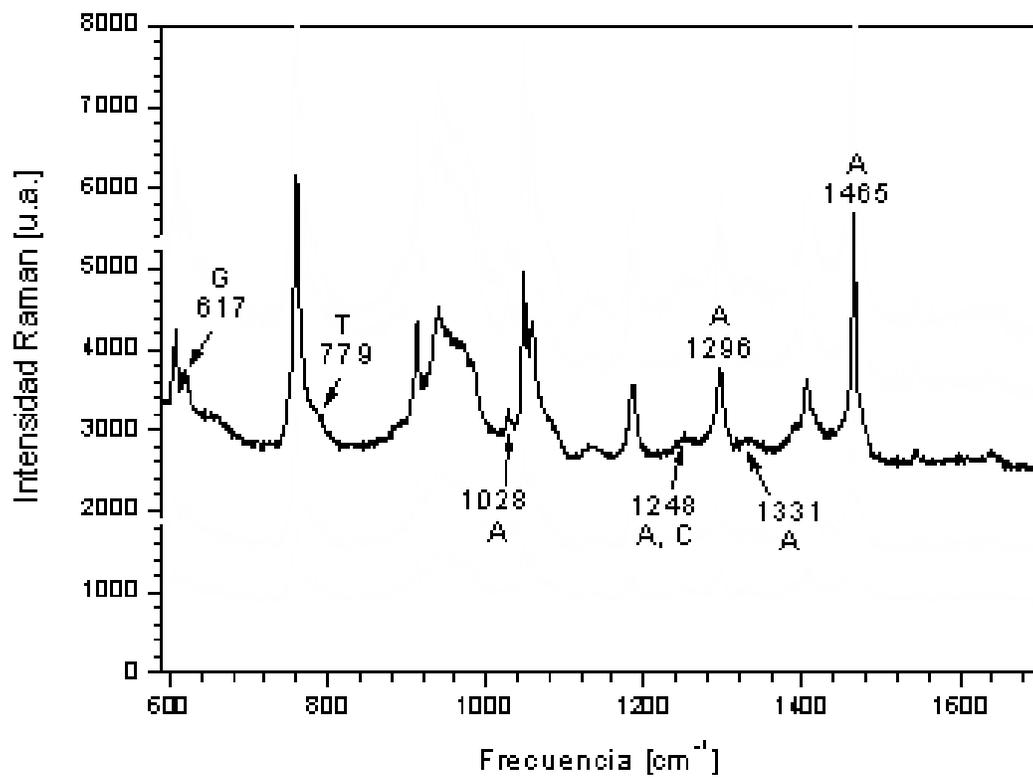


Figura 5.6: Espectro Raman para la muestra de Recubrimiento de Oro (Sputtering) con λ -ADN depositado.

5.4. Sección Experimental y Discusión de Resultados

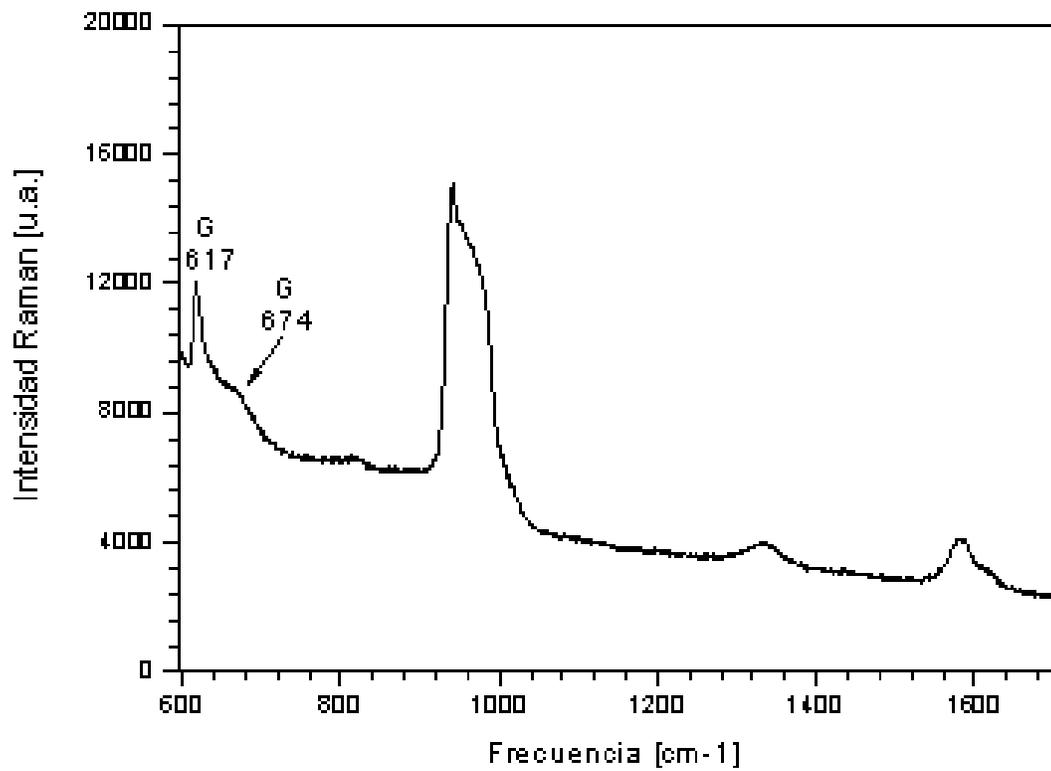


Figura 5.7: Espectro Raman para la muestra de Ag Coloidal junto con MWCNT's Fase Acuosa con λ -ADN depositado.

5.4. Sección Experimental y Discusión de Resultados

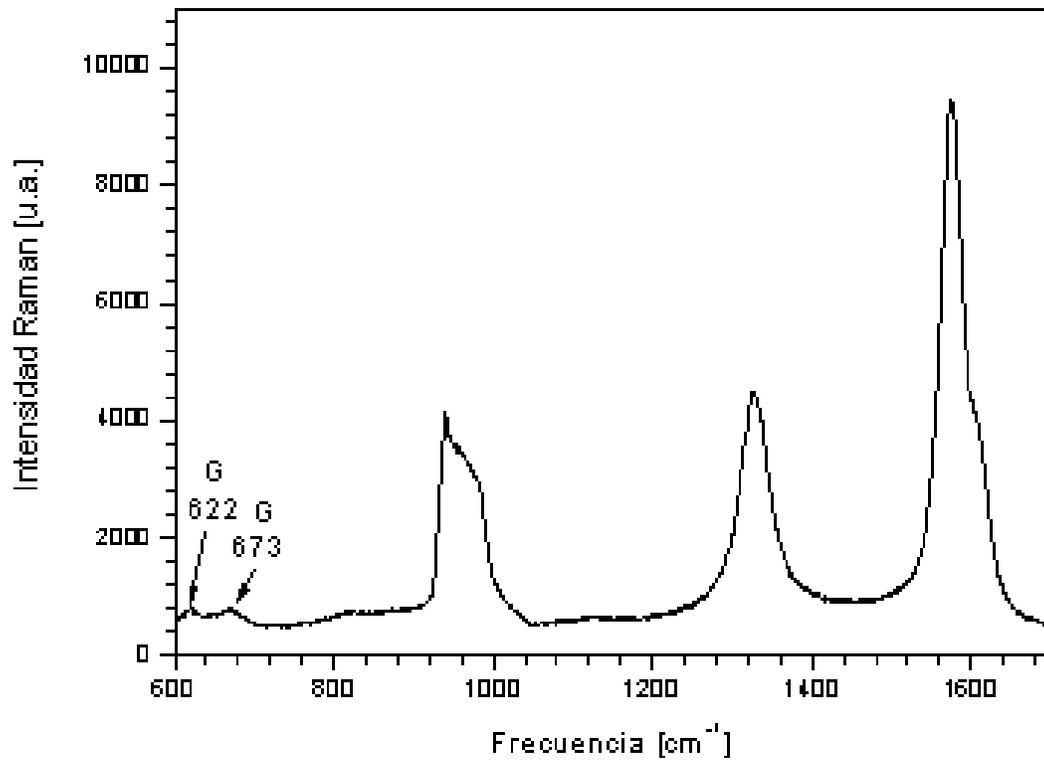


Figura 5.8: Espectro Raman para la muestra de Ag Coloidal junto con MWCNT's Fase Sólida (mezcla A) con λ -ADN depositado.

5.4. Sección Experimental y Discusión de Resultados

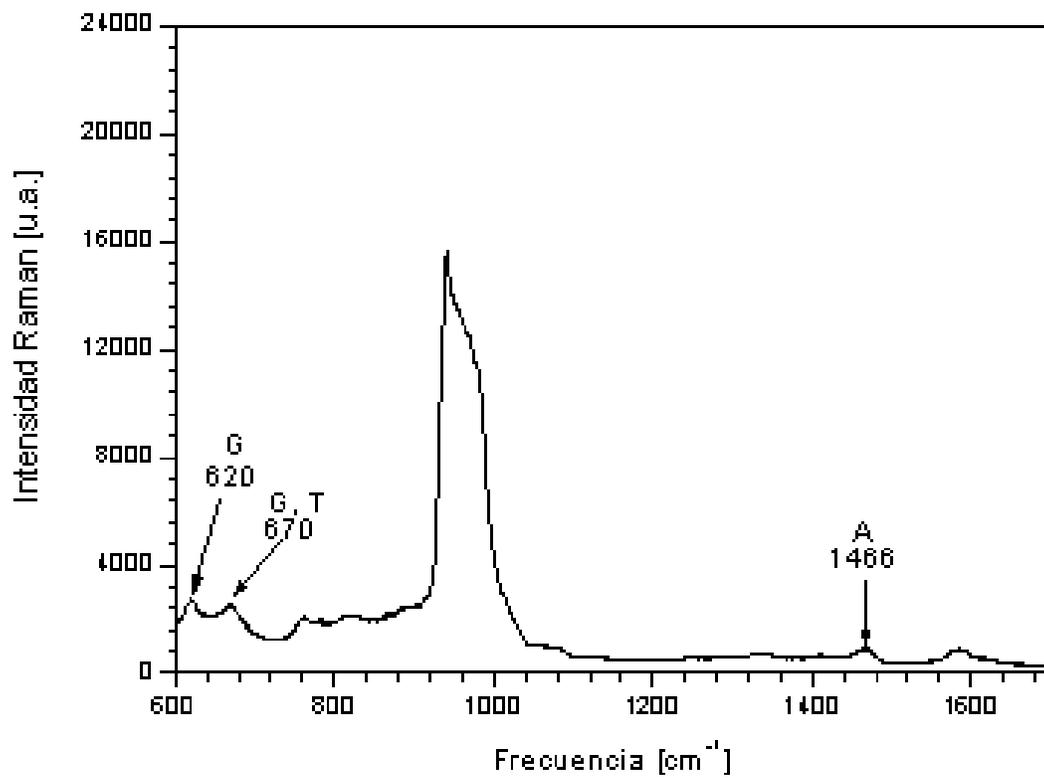


Figura 5.9: Espectro Raman para la muestra de Ag Coloidal junto con MWCNT's Fase Sólida (mezcla B) con λ -ADN depositado.

5.4. Sección Experimental y Discusión de Resultados

Tabla 5.1 Frecuencias a las Cuales las Base Presentes en el ADN Vibran al ser Excitadas. Datos obtenidos de las referencias [63],[145],[146].

Frecuencia cm^{-1}	Adenina	Guanina	Citosina	Timina
625		X		
627		X		
642		X	X	
660		X		
670		X		X
675		X		
681		X		
682		X		
688	X			
709				X
729	X			
734	X			
740	X			
744				X
745				X
748		X		
749				X
780				X
782			X	
783			X	X
784			X	X
786			X	X
798	X			
800			X	
1018			X	
1037	X			
1120	X			
1177	X			
1246	X			
1301	X			
1330	X			
1337	X			
1371	X	X		X

5.4. Sección Experimental y Discusión de Resultados

Frecuencia cm^{-1}	Adenina	Guanina	Citosina	Timina
1462	X			
1482	X	X		
1502	X			
1564	X			
1573	X	X		

Tabla 5.2 Factores de Mejora de la Dispersión de la Señal Raman.

Muestra	Factor de Mejora (<i>EF</i>)
Plata Coloidal	31.2214
Recubrimiento de Oro (Sputtering)	4.7063
Ag con MWCNT's Fase Acuosa	15.1365
Ag con MWCNT's Fase Sólida (mezcla A)	1.0311
Ag con MWCNT's Fase Sólida (mezcla B)	3.4048

De lo anterior podemos decir que el mayor factor de mejora de dispersión de la señal Raman, se encontró en la muestra de nanopartículas de plata; debido a que estas poseen un tamaño homogéneo de ~ 18.18 nm lo cual asegura que las propiedades ópticas de estas no varíen demasiado. Además, de que tenderán a formar superficies mas homogéneas caso contrario a la muestra de Ag Coloidal junto con MWCNT's Fase Sólida (mezcla A) con la que hay una diferencia de 30 veces el factor de mejora. Lo anterior se debe a que la mayor cantidad de plata presente en la muestra solo ayudó a intensificar los modos vibracionales (bandas D ~ 1332 cm^{-1} y G ~ 1584 cm^{-1} propios de los nanotubos de carbono, atenuando la señal Raman de la Guanina y Timina.

Capítulo 6

Conclusiones y Aportaciones

Purificación Suave de Nanotubos de Carbono del tipo MWCNT´s y CNx

En general podemos concluir que este protocolo de purificación dividido en cuatro pasos principales (i) Tratamiento Hidrotérmico y ultrasónico, (ii) Extracción Soxhlet con tolueno, (iii) Reflujo con HCl 6M, y (iv) Centrifugación isopícnica con sucrosa, es capaz de remover todos los productos secundarios no deseados y exfoliar de manera eficiente a los nanotubos de carbono, sin causar ningún daño estructural en las muestras ni modificación química a través de la adición de grupos funcionales, con lo cual las propiedades fisicoquímicas del material permanecen relativamente intactas. Además del alto rendimiento. Gracias a lo anteriormente mencionado es posible tener un material de alta calidad el cual nos servirá para la realización de películas auto ensambladas de nanotubos de carbono mediante la técnica de Langmuir-Blodgett.

Este protocolo podría ser de gran importancia para el desarrollo de la química y física de los nanotubos de carbono, ya que a parte de tener eficiencias de recuperación muy altas no infringimos ningún daño estructural al nanotubo, así mismo las propiedades fisicoquímicas quedan intactas ya que no se funcionaliza de ninguna manera al nanotubo tal como lo podemos constatar en los análisis de espectroscopia infrarroja.

Comportamiento Fisicoquímico en 2D de Nanotubos de Carbono CNx

En esta sección presentamos resultados extraordinarios, tales como la formación de películas homogéneas y ultradelgadas de nanotubos del tipo CNx a través de un efecto interfacial y usando la técnica de Langmuir-Blodgett. Así también pudimos describir la dinámica del proceso de adsorción al tomar únicamente en cuenta la difusión

del material desde el bulto a la interfase, y la convección natural presente en la balanza debido a las inhomogeneidades térmicas. Así mismo mostramos el proceso de formación de estas películas bidimensionales tipo espuma desde una escala mesoscópica hasta una microscópica con las técnicas de BAM y AFM, respectivamente. Además de que pudimos estimar los espesores promedio de estas películas con ayuda de la técnica de elipsometría, y corroboramos la transparencia óptica en la región UV-vis, así como los espectros Raman con los cuales pudimos observar los modos vibracionales correspondientes a las bandas D y G de los nanotubos de carbono.

Como conclusión final, podemos decir que la mas probable explicación para el mecanismo de atrapamiento de los nanotubos CNx en la interfase aire/agua esta dictado por una competencia entre la minimización de la energía libre superficial local que el sistema posee, tal como lo postulo Langmuir en su principio de acción independiente de la superficie [147], o debido a una contribución energética para maximizar la entropía del sistema: Esto es, la perdida de entropía por la adsorción de los CNx en la interfase aire/agua es sobre compensada por la ganancia en la entropía de la subfase debido a las moléculas de agua liberadas por la interfase. Este mecanismo no es exclusivo de los nanotubos de carbono, ya que puede ser generalizado para la adsorción de otros sistemas moleculares.

Este tipo de estructuras bidimensionales formadas por procesos de autoorganización sientan un gran precedente en el área de ciencia básica y aplicada. Debido a estudios teóricos relacionados con redes bidimensionales de nanotubos de carbono, han mostrado que estas poseen interesantes propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas. Por lo cual en términos de aplicaciones este tipo de películas formadas mediante la técnica de L-B, podrían contribuir al desarrollo y diseño de sensores químicos y biológicos, dispositivos ópticos y de almacenamiento, y nanocircuitos electrónicos resistentes a la corrosión y mecánicamente robustos.

Detección de Ácidos Nucleicos λ -ADN Mediante la Técnica de SERS

De manera general podemos concluir que es factible la elaboración de un biosensor utilizando la técnica de Dispersión Raman Mejorada por la Superficie SERS, además que pudimos observar que la técnica es muy sensible a la morfología de la partícula, ya que esto nos asegura que las propiedades ópticas no varíen en gran demasía. Lo anterior se observó en los sistemas mixtos de nanotubos y plata coloidal, donde los modos vibracionales de Timina y Guanina vieron afectada su intensidad Raman, al ser opacados por los modos vibracionales propios de los nanotubos de carbono, la muestra recubierta con oro mostró una eficiencia pobre debido a que los depósitos de oro generados vía Sputtering no son muy homogéneos a nanoescala ya que hay formaciones de depósitos de orden micrométrico. En los casos en los que se observó un factor de mejora bajo,

podemos decir que esto se debe a que estas nanoestructuras presentan una muy baja rugosidad a nanoescala lo cual afecta la intensidad de la señal Raman. Sin embargo, estas diferencias en las propiedades ópticas influenciadas por las morfologías y rugosidades propias de las nanoestructuras les confieren la posibilidad de ser utilizadas en otras áreas de investigación, y aplicaciones tecnológicas.

Los resultados obtenidos para los distintos casos nos dejan ver que los factores determinantes para la obtención de mejores intensidades en la señal Raman son el tamaño, forma y composición de la nanoestructura debido a que esto afecta en gran medida la resonancia de los plasmones superficiales. Lo anterior es un requisito importante para la elaboración de un sensor, ya que la variación de cada uno de los parámetros mencionados tendera a afectar en gran medida la sensibilidad de detección así como los límites de ésta. Hasta la fecha varios grupos de investigación han tratado de ver como la morfología y composición química de la nanoestructura mejoran de manera cualitativa la intensidad en la señal Raman, dejando a un lado el cálculo de los factores de mejora. Estudios referentes a la detección de bases no apareadas de nucleótidos de ADN se han centrado únicamente en detectar cada uno de los modos vibracionales propios de estas, sin hacer énfasis en como la morfología y composición de la nanoestructura mejoran la intensidad de la señal y la detección.

Capítulo 7

Trabajo Futuro

Una de las perspectivas futuras de nuestro trabajo consiste en lograr la formación de redes bidimensionales que presenten un orden orientacional tipo nemático, al trabajar con nanotubos con relaciones de aspecto más bajas que con las que trabajamos en esta tesis. Ya que estudios realizados por W. Song *et al.* [148] reportaron evidencia experimental sobre el comportamiento interfacial de nanotubos de paredes múltiples en dispersiones acuosas, donde estas presentan una transición de fase isotrópica en dos dimensiones a una nemática en nanotubos con relaciones de aspecto de 30 al secarse dichas dispersiones sobre substratos de vidrio.

En lo referente a nuestras redes bidimensionales tipo espuma, el siguiente paso de nuestro trabajo consistirá en tratar de medir propiedades electrónicas, sensar gases, moléculas biológicas, etc. Por último, en lo referente al campo de SERS, la siguiente meta consistirá en desarrollar un sensor biológico un poco más sofisticado, ya sea para medir glucosa en sangre, detección de antígeno prostático, detección de reacciones de hibridación de ADN, entre otras aplicaciones.

Apéndice

Artículos Publicados

Bibliografía

- [1] M. Terrones and H. Terrones, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* **361**, 2789 (2003).
- [2] H. W. Kroto, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* **31**, 111 (1992).
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [4] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes, 1st edn, pp 1-505. San Diego: Academic.(1996).*
- [5] S. H. Friedman, D. L. Decamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl and G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6506 (1993).
- [6] S. Iijima, *J. Crystal Growth* **50**, 675 (1980).
- [7] D. Ugarte, *Nature* **359**, 707 (1992).
- [8] P. J. F. Harris, *Carbon nanotubes and related structures: new materials for the XXI century. 1st edn, pp 1-293. Cambridge University Press. (1999).*
- [9] M. Terrones and H. Terrones, *Fullerene Sci. Technol.* **4**, 517 (1996).
- [10] H. Terrones, M. Terrones and J. L. Morán-López, *Current Science* **81**, 1011 (2001).
- [11] M. Terrones and H. Terrones, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1789 (1997).
- [12] H. Terrones, M. Terrones, E. Hernandez, N. Grobert, J. C. Charlier and P. M. Ajayan, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1716 (2000).
- [13] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [14] N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).

Bibliografía

- [15] L. Forró and C. Schönenberger, *Europhysics News* **32,3** (2001).
- [16] O. Masala and R. Seshadri, *Annu. Rev. Mater. Res.* **34**, 41 (2004).
- [17] J. Mandumpal, S. Gemming, and G Seifert, *Chem. Phys. Lett.* **447**, 115 (2007).
- [18] R. Czerw, M. Terrones, J. Charlier, X. Blase, B. Foley, and R. Kamalakaran, *Nano Letters* **1**, 457 (2001).
- [19] S. Kim, J. Lee. C. Na, J. Park K. Seo, and B. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **413**, 300 (2005).
- [20] L. J. Li, M. Glerup, A. Khlobystov, J. Wiltshire, J. L. Sauvajol, and R. Taylor, *Carbon* **44**, 2752 (2006).
- [21] R. Kamalakaran, M. Terrones, T. Seeger, Ph. Kohler-Redlich, M. Rühle, Y. A. Kim and T. Hayashi, *Applied Physics Letters* **77**, 3385 (2000).
- [22] M. Mayne, N. Grobert, M. Terrones, R. Kamalakaran, M. Rühle, D. R. M. Walton and H. W. Kroto, *Pure and Aligned Carbon Nanotubes Produced by the Pyrolysis of Benzene-Based Aerosols. Electronic Properties of Molecular Nanostructures*, edited by H. Kuzmany et al., *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics (2001).
- [23] N. Grobert, W. K. Hsu, Y. Q. Zhu, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R.M. Walton, M. Terrones, H. Terrones, P. Redlich, M. Rühle, R.Escudero and F. Morales, *Applied Physics Letters* **75**,3363 (1999).
- [24] W. Han, P. Kohler-Redlich, T. Seeger, F. Ernst, M. Rühle, N.Grobert, W. Hsu, B. Chang, Y. Zhu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, M. Terrones and H. Terrones, *Applied Physics Letters* **77**, 1807 (2000).
- [25] M. Terrones, W. Hsu, H. W. Kroto and D. R. M. Walton, *Nanotubes: a revolution in material science and electronics. In Fullerenes and related structures: topics in chemistry series* (ed. A. Hirsch), vol 199, pp189-234. Springer (1998).
- [26] P. J. F. Harris, *Carbon nanotubes and related structures: new materials for the XXI century*, 1st edn, pp 1-293. Cambridge University Press (1999).
- [27] A. Thess, et al. , *Science* **273**, 483 (1996).
- [28] W. Hsu, J. P. Hare, M. Terrones, H. W. Kroto, D. R. M. Walton and P. J. F. Harris, *Nature* **377**, 687 (1995).

Bibliografía

- [29] W. Hsu, M. Terrones, J. P. Hare, H. Terrones, H. W. Kroto and D. R. M. Walton, *Chem. Phys. Lett.* **262**, 161 (1996).
- [30] G. Z. Chen, X. D. Fan, A. Luget, M. S. P. Shaffer, D. J. Fray and A. H. Windle, *J. Electroanalyt. Chem.* **446**, 1 (1998).
- [31] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson, *Nature* **381**, 678 (1996).
- [32] E. W. Wong, P. E. Sheehan and C. M. Lieber, *Science* **277**, 1971 (1997).
- [33] M. Kociak, A. Y. Kasumov, S. Gueron, B. Reulet, I. I. Kodos, Y. B. Gorvatov, V. T. Volkov, L. Vaccarini and H. Bouchiat, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2416 (2001).
- [34] Z. K. Tang, L. Y. Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chan and P. Sheng, *Science* **292**, 2462 (2001).
- [35] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar and P. L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 215 (2001).
- [36] J. Hone, B. Batlogg, Z. Benes, A. T. Johnson and J. E. Fischer, *Science* **289**, 1730 (2000)
- [37] M. Treacy, T. Ebbesen, and J. Gibson, *Nature* **381**, 678 (1996).
- [38] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Science* **280**, 1253 (1998).
- [39] O. Matarredonda, H. Rhoads, Z. Li, J. H. Harwell, L. Balzano and D. E. Resasco, *J. Phys. Chem.* **107**, 13357 (2003).
- [40] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press 2nd Edition (1992).
- [41] M. Valcárcel, B. M. Simonet, S. Cárdenas and B. Suárez, *Anal. Bioanal. Chem.* **382**, 1783 (2005).
- [42] P. He and L. Dai, *Chem. Commun.* 348 (2004).
- [43] F. Kim, S. Kwan, J. Akana, and P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4360 (2001).
- [44] Ulrich Schubert, Nicola Hüsing. *Synthesis of Inorganic Materials*. WILEY-VCH Editors. 351-373, (2000).
- [45] G. L. Gaines, *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*. Wiley InterScience: New York (1966).

Bibliografía

- [46] V. M. Kaganer, H. Mowald and P. Dutta, *Rev. of Mod. Phys.* **71**, 779 (1999).
- [47] T. R. Jensen, K. Balashev, T. Bjørnholm and K. Kjaer, *Biochimie* **83**, 399, (2001).
- [48] H. Takahashi, J. Ohta, H. Fujioka, M. Oshima, and M. Kimura, *Journal of Crystal Growth* **237**, 1158, (2002).
- [49] O. Masala, and R. Seshadri, *Annu. Rev. Mater. Res.* **34**, 41 (2004).
- [50] U. Schubert, and Nicola Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*. WILEY-VCH Editors. 351-373, (2000).
- [51] J. R. Martínez, F. Ruiz, J. A. de la Cruz-Mendoza, and P. Villaseñor-González, *Revista Mexicana de Física* **45**, 472 (1999).
- [52] F. Ruiz, J. R. Martínez, and J. González-Hernández, *J. Mater. Res.* **15**, 1875 (2000).
- [53] R. F. Khairutdinov, *Russ. Chem. Rev.* **67**, 109 (1998).
- [54] C. Berry, and A. S. G. Curtis, *Journal of Physics D: Applied Physics* **36**, 198 (2003).
- [55] M. N. G. de Mul, and J. A. Mann Jr., *Langmuir* **14**, 2455 (1998).
- [56] T. E. Jenkins, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, R-45 (1999).
- [57] P. Drude, *Ann. p. Physik u. Chemie* **39**, 481 (1890).
- [58] A. Rothen, *The Review of Scientific Instruments* **16**, 26 (1945).
- [59] Y. S. Lipatov, and L. M. Sergeeva, *Adsorption of Polymers*, Keter Publishing House of Jerusalem Ltd. Israel pp. 6-10, (1974).
- [60] J. L. Hernández-López, *Ph. D. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität in Mainz, Mainz, Deutschland*, (2003).
- [61] *MultiModeTM SPM Instruction Manual Version 4.31ce*, Copyright 1996-1999 Digital Instruments Veeco Metrology Group.
- [62] B. J. Bulkin, *Raman Spectroscopy*, *J. Chem. Educ.* **46**, A859-871 (1969).
- [63] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, *J. Phys: Condens. Matter.* **14**, R597 (2002).

Bibliografía

- [64] R. L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 420, (2000).
- [65] C. L. Haynes, and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **107**, 7426 (2003).
- [66] A. D. McFarland, M. A. Young, J. A. Dieringer, and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **109**, 11279 (2005).
- [67] S. Nie, and S. R. Emory, *Science* **275**, 1102 (1997).
- [68] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1667 (1997).
- [69] Z. Tian, B. Ren, and D. Y. Wu, *J. Phys. Chem. B* **106**, 9463 (2002).
- [70] F. J. Garcia-Vidal, and J. B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1163 (1996).
- [71] B. N. J. Persson, K. Zhao, and Z. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207401 (2006).
- [72] A. Campion, and P. Kambhampati, *Chem. Soc. Rev.* **27**, 241 (1998).
- [73] N. Hamada, S. I. Sawada, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
- [74] M. M. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, *Nature* **381**, 678 (1996).
- [75] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, and K. Tanigaki, *Nature* **367**, 519 (1994).
- [76] M. Terrones, *Int. Mater. Rev.* **49**, 325 (2004).
- [77] M. Terrones *et al.*, *Adv. Mater.* **11**, 655 (1999).
- [78] M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W-K. Hsu, Y-Q. Zhu, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, J. P. Zhang, and A. K. Cheetham, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3932 (1999).
- [79] W-Q. Han *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1807 (2000).
- [80] J. C. Carrero-Sanchez, A. L. Elias, R. Mancilla, G. Arrellin, H. Terrones, J. P. Laclette, and M. Terrones, *Nano Lett.* **6**, 1609 (2006).
- [81] Z. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, and S. Iijima, *Solid State Commun.* **112**, 35 (1999).
- [82] E. Mizoguti, F. Nihey, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Ichihashi, and K Nakamura, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 297 (2000).

Bibliografía

- [83] J. L. Zimmerman, R. K. Bradley, C. B. Huffman, R. H. Hauge, and J. L. Margrave, *Chem. Mater.* **12**, 1361 (2000).
- [84] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan, and M. J. Treacy, *Adv. Mater.* **10**, 611 (1999).
- [85] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodríguez-Macías, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund, and R. E. Smalley, *Appl. Phys. A* **67**, 29 (1998).
- [86] A. C. Dillon, T. Gennett, K. M. Jones, J. L. Alleman, P. A. Parilla, and M. J. Heben, *Adv. Mater.* **11**, 1354 (1999).
- [87] S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley, and P. C. Eklund, *J. Phys. Chem. B.* **101**, 8839 (1997).
- [88] K. B. Shelmov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **282**, 429 (1998).
- [89] A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, J. Chang, G. Chen, and P. C. Eklund, *J. Phys. Chem. B.* **106**, 8671 (2002).
- [90] B. K. Pradhan, A. R. Harutyunyan, and P. C. Eklund, *PSU Invention Disclosure*, (2001).
- [91] K. Tohji, T. Goto, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, T. Ohsuna, K. Hiraga, and Y. Nishina, *Nature* **383**, 679 (1996).
- [92] J. M. Moon, K. H. An, Y. H. Lee, Y. S. Park, D. J. Bae, and G. S. Park, *J. Phys. Chem. B.* **105**, 5677 (2001).
- [93] T. W. Ebbesen, *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties*, ed T W Ebbesen (Boca Raton, FL: CRC Press) pp 155 (1997).
- [94] Y. S. Park, Y. C. Choi, K. S. Kim, D. C. Chung, D. J. Bae, K. H. An, S. C. Lim, X. Y. Zhu, and Y. H. Lee, *Carbon* **39**, 655 (2001).
- [95] H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. B.* **107**, 13838 (2003).
- [96] K. Jiang, A. Eitan, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, R. W. Siegel, N. Grobert, M. Mayne, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, and M. Terrones, *Nano Letters* **3**, 275 (2003).

Bibliografía

- [97] T. Katayama, H. Araki, H. Kajii, and K. Yoshino, *Synthetic Met.* **121**, 1235 (2001).
- [98] K. Tohji, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, J. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, S. Ito, and Y. Yishima, *J. Phys. Chem. B* **101**, 1974 (1997).
- [99] H. Takahashi, Y. Akiyama, T. Goto, B. Jeyadevan, K. Tohji, and I. Matsuoka, *Mater. Sci. Eng. A* **217/128**, 42 (1996).
- [100] H. Takahashi, B. Jeyadevan, K. Tohji, I. Matsuoka, A. Kasuya, Y. Nishima, T. Nirasawa, *Recent Advances in the Chemistry of Fullerenes and Related Materials*, K. M. Kadish, R. S. Ruoff (Eds), *The Electrochemical Society: Pennington NJ, Vol 3*, 72 (1996).
- [101] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, *Science* **280**, 1253 (1998).
- [102] K. Kinoshita, *Carbon, Electrochemical and Physicochemical Properties, USA: John Wiley and Sons, Inc.* (1998).
- [103] R. H. Baugman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer, *Science* **297**, 787 (2002).
- [104] P.M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, and D. Trauth, *Science* **265**, 121 (1994).
- [105] P. Calvert, *ibid.* **357**, 365 (1992).
- [106] H. L. Goldsmith, and S. G. Mason, in *Rheology, Theory and Applications*, F. R. Eirich, Ed. *Academic Press, New York*, vol. 4, pp. 86-246, (1967).
- [107] J. M. Romo-Herrera, M. Terrones, H. Terrones, S. Dag, and V. Meunier, *Nano Lett.* **7**, 570 (2007).
- [108] Y. Huang, X. Duan, Q. Wei, C. M. Lieber, *Science* **291**, 630 (2001).
- [109] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K. H. Kim, and C. M. Lieber, *Science* **294**, 1313 (2001).
- [110] A. Ismach, D. Kantorovich, and E. Josevelich, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11554 (2005).
- [111] D. Whang, S. Jin, Y. Wu, and C. M. Lieber, *Nano Lett. Textbf3*, 1255 (2003).
- [112] M. Terrones, F. Banhart, N. Grobert, J. C. Charlier, H. Terrones, and P. M. Ajayan, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 075505 (2002).

Bibliografía

- [113] M. Endo, H. Maramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, G. V. Lier, J. C. Charlier, H. Terrones, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, *Nano Lett.* **5**, 1099 (2005).
- [114] J. L. Bahr, E. T. Mickelson, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, and J. M. Tour, *Chem. Commun. (Cambridge)* **2**, 193 (2001).
- [115] (a) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba, *Synth. Met.* **103**, 2555 (1999); (b) S. Kazaoui, M. Minami, R. Jacquemin, H. Kataura, and Y. Achiba, *Phys. Rev. B* **60**, 13339 (1999).
- [116] L. Hu., D. S. Hecht, and G. Grüner, *Nano Letters* **4**, 2513 (2004).
- [117] M. Ichida, S. Mizuno, H. Kataura, Y. Achiba, and A. Nakamura, *Nanonetwork Materials, AIP Conf. Proc.* **590**, 121 (2001).
- [118] (a) V. Krstic, G. S. Duesberg, J. Muster, M. Burghard, and S. Roth, *Chem. Mater.* **10**, 2338 (1998); (b) M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, and S. Shinkai, *Langmuir* **17**, 5125 (2001).
- [119] (a) N. Nakashima, H. Kobae, T. Sagara, and H. Murakami, *Chem. Phys. Chem.* **3**, 456 (2002); (b) B. Gao, G. Z. Yue, Q. Qui, Y. Cheng, H. Shimoda, L. Fleming, and O. Zhou, *Adv. Mater.* **13**, 1770 (2001).
- [120] (a) Y. Kim, N. Minami, W. Zhu, S. Kazaoui, R. Asumi, and M. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 7629 (2003); (b) L. Feng, H.-J. Li, F.-Y. Li, Z.-J. Shi, and Z.-N. Gu, *Carbon* **41**, 2385 (2003).
- [121] (a) Y. Guo, N. Minami, S. Kazaoui, J. Peng, M. Yoshida, and T. Miyashita, *Physica B* **323**, 235 (2002); (b) Y. Guo, J. Wu, and Y. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **362**, 314 (2002).
- [122] (a) S. J. Shimoda, H. Z. Geng, R. J. Walker, X. B. Zhang, L. E. McNeil, and O. Zhou, *Adv. Mater.* **14**, 899 (2002); (b) B. Wu, J. Zhang, Z. Wei, S. Cai, and Z. Liu, *J. Phys. Chem. B* **105**, 5075 (2001); (c) Z. Liu, Z. Shen, T. Zhu, S. Hou, L. Ying, Z. Shi, and Z. Gu, *Langmuir* **16**, 3569 (2000); (d) H. Kong, P. Luo, C. Gao, and D. Yan, *Polymer* **46**, 2472 (2005); (e) H. Paloniemi, M. Lukkarinen, T. Ääritalo, S. Areva, J. Leiro, M. Heinonen, K. Haapakka, and J. Lukkari, *Langmuir* **2005** (Research Article); (f) H. Paloniemi, T. Ääritalo, T. Laiho, H. Liuke, N. Kocharova, K. Haapakka, F. Terzi, R. Seeber, and J. Lukkari, *J. Phys. Chem. B* **109**, 8634 (2005).
- [123] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, and K. Tanigaki, *Science* **265**, 1850 (1994).

Bibliografía

- [124] M. Terrones, *Int. Mater. Rev.* **49**, 325 (2004).
- [125] M. Terrones, P. Redlich, P. Grobert, S. Trasobares, W. K., H. Terrones, Y. Q. Zhu, J. P. Hare, C. L. Reeves, A. K. Cheetham, M. Rühle, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, *Adv. Mater.* **11**, 655 (1999).
- [126] M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W. K. Hsu, Y. Q. Zhu, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, J. P. Zhang, and A. K. Cheetham, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3932 (1999).
- [127] E. R. Alvizo-Páez, J. M. Romo-Herrera, H. Terrones, M. Terrones, J. Ruiz-García, and J. L. Hernández-López, *Nanotechnology* **19**, 155701 (2008) .
- [128] (a) J. Ruiz-García, *et al. Physica A* **236**, 104 (1997) (b) *ibid. Phys. Rev. E* **58**, 660 (1998). (c) *ibid. Physica A* **276**, 30 (2000).
- [129] M. J. O'Connell, *et al. Science* **297**, 593 (2002).
- [130] A. F. H. Ward, and L. Tordai, *J. Chem. Phys.* **14**, 453 (1946).
- [131] E. A. Moelwyn-Hughes, *The Kinetics of Reactions in Solution; Clarendon Press: Oxford, (1947).*
- [132] L. Minassian-Saraga, *J. Chim. Phys.* **52**, 181 (1955).
- [133] S. Globe, and D. Dropkin, *J. Heat Transfer* **81**, 24 (1959).
- [134] J. C. Geankoplis, *Transport Processes and Unit Operations; Prentice-Hall, Inc.: USA, 1993; 3rd Ed.; Appendix A2.*
- [135] J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science; Academic Press: San Diego, Vol. 1 (1991).*
- [136] L. Onsager, *The effects of shape on the interaction of colloidal particles. Ann NY Acad Sci*, **51**, 627 (1949).
- [137] G. Gruner, *J. of Mater. Chem.* **16**, 3533 (2006).
- [138] E. Lederberg, "Lysogenicity in *Escherichia coli* strain K-12, *Microbial Genetics Bulletin*, **v.1**, pp. 5-8 (1950).
- [139] M. Schnos, *Electron Micrograph Library, Institute for Molecular Virology. University of Wisconsin - Madison.*
- [140] S. J. Limmer, T. P. Chou, and G. Cao, *J. Phys. Chem. B* **107**, 13313 (2003).

Bibliografía

- [141] V. Wong, and M. A. Ratner, *J. Phys. Chem. B* **110**, 19243 (2006).
- [142] K. S. Lee, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **110**, 19220 (2006).
- [143] P. C. Lee, and D. Meisel, *J. Phys. Chem.* **86**, 3391 (1982).
- [144] D. Ugarte, A. Chatelain, and W. A. de Heer, *Science* **274**, 1897 (1996).
- [145] M. Manfait, A.J.P. Alix, P. Jeannesson, J.C. Jardillier, and T. Theophanides, *Nucleic Acids Res.* **10**, 3803 (1982).
- [146] S. E. J. Bell, and N. M. S. Sirimuthu, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15580 (2006).
- [147] I. Langmuir I. *Colloid symposium monograph. New York, USA: The Chemical Catalog Company; 48* (1925).
- [148] W. Song, I. A. Kinloch, A. H. Windle, *Science* **302**, 1363 (2003).