

NANOMATERIALES

MANUEL ELICES CALAFAT *

* Departamento de Ciencias de Materiales de la U.P.M. E.T.S. Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos.
Ciudad Universitaria 28040 Madrid

NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA

Exploradores del siglo XXI

Marco Polo tenía 21 años cuando se encontró en China con el gran Kublai Kan, nieto del conquistador Gengis Kan. Había recorrido más de 12.000 kilómetros siguiendo la ruta del sol naciente en un viaje que duró tres años y medio. Ningún explorador tiene en su haber una aventura tan dilatada; una odisea que se prolongó 24 años y concluyó en Venecia, en 1295, después de una larga travesía marítima por Sumatra y la India.

Marco relató esta aventura en una crónica titulada *La descripción del mundo*, más conocida como el *Libro de las maravillas*. Con el tiempo esta obra se convirtió en uno de los grandes acicates que incitaron a los europeos —Colón entre ellos— a explorar los confines remotos de la Tierra. En ella cuenta que en Taidú las casas se calentaban con “piedras negras que arden haciendo llamas como leños” y, añade, que el carbón era tan abundante que todos los ciudadanos se daban un baño caliente al menos tres veces por semana. Cerca del mar Caspio observó una “fuente de donde brota un licor tal que aceite”, primera descripción europea de un yacimiento petrolífero. También le impresionó el amianto con el que fabricaban telas ininflamables; “lo vi por mí mismo”, afirmó. Los europeos creían que las fibras procedían de la salamandra, que vivía en el fuego, pero Polo constató que se trataba de un mineral extraído de

minas en China. La imprenta, el papel moneda, la porcelana, ... son otras maravillas que narra en su libro.

No todas las fabulosas historias de Marco se aceptaron por sus contemporáneos y muchas se consideraron como las clásicas exageraciones de los viajeros que recorren tierras lejanas. Ni las joyas —que trajo escondidas en los dobladillos de los harapiertos trajes— ni el *paitzu* —salvoconducto de oro— sirvieron para dar crédito a las fantásticas y novedosas noticias pero, con el paso del tiempo, muchos relatos se fueron confirmando y el libro ganó credibilidad. Las personas singulares —como Marco Polo— están incentivadas por la curiosidad y por la esperanza de éxitos —materiales o espirituales— y se aventuran más allá del horizonte con la intención de regresar cargados con valiosos objetos y contar las cosas extraordinarias que han visto. Marco Polo ensanchó su mundo y marcó nuevos senderos para la civilización occidental.

Con la sugerente asociación entre Marco Polo y los científicos que sienten curiosidad por el nanomundo, empieza G. Timp su libro sobre nanotecnología. En la actualidad hay numerosos exploradores de procedencia muy diversa —físicos, químicos, biólogos, matemáticos e ingenieros— que, como Marco Polo, están motivados por la curiosidad y por las posibles recompensas intelectuales y crematísticas que les puede deparar cartografiar la *terra incognita* de un mundo microscópico cuyas fronteras caben en la cabeza de un alfiler. Estos territorios singulares son mucho más exóticos que el Lejano Oriente de Marco



Figura 1. “En la provincia de Gaidu existe un lago donde hay perlas. Nadie tiene derecho a pescarlas si no es el Gran Khan. Lo mismo sucede con las turquesas que se extraen de las montañas vecinas.”, del (Le Livre des Merveilles du Monde, manuscrito francés 2810 de la Biblioteca Nacional de Francia, folio 54).

Polo porque las leyes físicas que rigen en el mundo macroscópico quedan suspendidas al atravesar sus fronteras.

Los objetos que pertenecen al nanomundo tienen dimensiones que van desde el nanómetro hasta centenares de nanómetros. El mundo atómico (el del *angstrom*; una décima de nanómetro) lo bordea por debajo y el micromundo (el de la *micra*; mil nanómetros) lo limita por encima. El *nanómetro*, nm, tiene una dimensión de 10^{-9} m. Dicho de otra manera, equivale a una millonésima de milímetro; la relación que hay entre un kilómetro y un milímetro es la misma que existe entre un milímetro y un nanómetro. Una molécula de agua tiene el tamaño de 1 nm, más o menos.

La *nanociencia* y la *nanotécnica* estudian y utilizan materiales y dispositivos de tamaño nanométricos. Existe el convencimiento de que cuando se domine la nanotécnica —cuando se sepa manipular los átomos a esta escala— se producirá una revolución sin precedentes en electrónica, computación, medicina, biotecnología, diseño de materiales y en muchos otros campos. Es comprensible que existan dudas —como en tiempos de Marco Polo— sobre la viabilidad y el alcance de algunas aplicaciones. Los conocimientos geográficos copiados por Polo no empezaron a reflejarse en los rudimentarios mapas europeos hasta ocho décadas más tarde, todo parece indicar que la nanociencia y la nanotécnica se desarrollan con rapidez y que ya merece la pena correr riesgos en inversiones comerciales.

El tamaño de los materiales tiene importancia

En 1871, Lord Kelvin preguntó si “la temperatura de fusión de una pequeña partícula podía depender de su tamaño” y su pregunta quedó sin respuesta durante cien años. Se argumentó, a principios del siglo XX, que la temperatura de fusión en las partículas metálicas debería disminuir con su tamaño pero no se comprobó experimentalmente hasta 1976, cuando P. Buffat y J. Borel, en la universidad de Lausanne, midieron las temperaturas de fusión de nanopartículas de oro con la ayuda de un microscopio electrónico de transmisión. La temperatura de fusión del oro es de 1338 K, mientras que las nanopartículas funden a una temperatura menor, a 700 K.

El ejemplo citado indica que algunas propiedades de los materiales pueden variar con su tamaño. Este efecto es evidente cuando el comportamiento del aglomerado depende del porcentaje de átomos que ocupan la superficie; en una partícula esférica de unos 10.000 átomos, el 20 por ciento están en la superficie. Para que este porcentaje se reduzca al 1 por ciento —y por consiguiente las propiedades varíen poco al seguir aumentando el tamaño— hacen falta más de 64 millones de átomos. Otro motivo por el que las propiedades de los pequeños agregados pueden variar con el tamaño es que empiecen a manifestarse efectos cuánticos. Esto sucede si el tamaño es muy pequeño; del orden de la longitud de onda de *de Broglie* asociada a la partícula considerada, generalmente el electrón.

Las propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas o mecánicas de las nanopartículas son muy sensibles a su tamaño y se pueden modificar variando su forma y dimensiones. Por este motivo las nanopartículas resultan muy atractivas para fabricar dispositivos electrónicos y están destinados a tener un papel estelar en las nuevas tecnologías del siglo XXI.

Los puntos cuánticos (*quantum dots*) y sus aplicaciones —presentes en campos tan dispares como la industria electrónica y la biología— nos proporcionan un ejemplo para ilustrar estas ideas:

Puede considerarse, de forma muy simplificada, que una nanopartícula ocupa una posición intermedia entre un cristal y un átomo. Si la nanopartícula es muy pequeña —si contiene varios miles de electrones— se comporta como un superátomo y se la llama un punto cuántico. La razón de este nombre es porque los electrones de la nanopartícula están concentrados en un espacio muy reducido —casi un punto— donde ya empiezan a notarse los efectos cuánticos debidos al confinamiento¹. El espectro energético de estas partículas es discreto, como el de los átomos, con la ventaja de que se pueden variar los niveles de energía variando el tamaño de los puntos cuánticos. (**Fig. 2a**).

Con el seleniuro de cadmio CdSe, por ejemplo, se pueden formar nanopartículas que se comportan como puntos cuánticos si su tamaño es menor de 4 nm. Para nanopartículas grandes (30 nm, por ejemplo) el *gap* energético (la diferencia de energías entre las bandas de “valencia” y de “conducción”, E_g) es de 1,8 eV, muy parecido al de un cristal macroscópico. Sin embargo cuando el tamaño es de 1,2 nm, E_g vale 3,0 eV.

El valor de E_g está relacionado con el color. La percepción del color depende de la respuesta del ojo a la radiación electromagnética; sólo es sensible a las longitudes de onda entre 400 y 700 nm, más o menos. Cuando todas estas longitudes están presentes con una intensidad parecida observamos luz blanca. Cuando falta alguna, el ojo detecta colores. Por ejemplo, si observamos una sustancia que absorbe las longitudes correspondientes a los azules, el ojo verá luz amarilla.

Para que un semiconductor pueda absorber una determinada longitud de onda es preciso que su energía asociada (hc/λ , donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz y λ la longitud de onda) sea igual o superior a la energía del *gap*, E_g . Cuando E_g es menor que la menor energía de la luz visible (luz roja, $\lambda \approx 700$ nm, $E \approx 1.7$ eV) todas las longitudes de onda serán absorbidas y el semiconductor aparecerá oscuro o metálico, que es el aspecto que muestra el silicio cuyo $E_g \approx 1,1$ eV. Si E_g es mayor que la mayor energía de la luz visible (luz violeta, $\lambda \approx 400$ nm,

¹ El tamaño debe ser del orden de \hbar/p , donde \hbar es la constante de Planck dividida por 2π y p el momento del electrón, o bien $\hbar/(mk_B T)^{-1/2}$ donde k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y m la masa efectiva del electrón. Para un electrón en un semiconductor a temperatura ambiente, el tamaño es del orden de 4 nm.

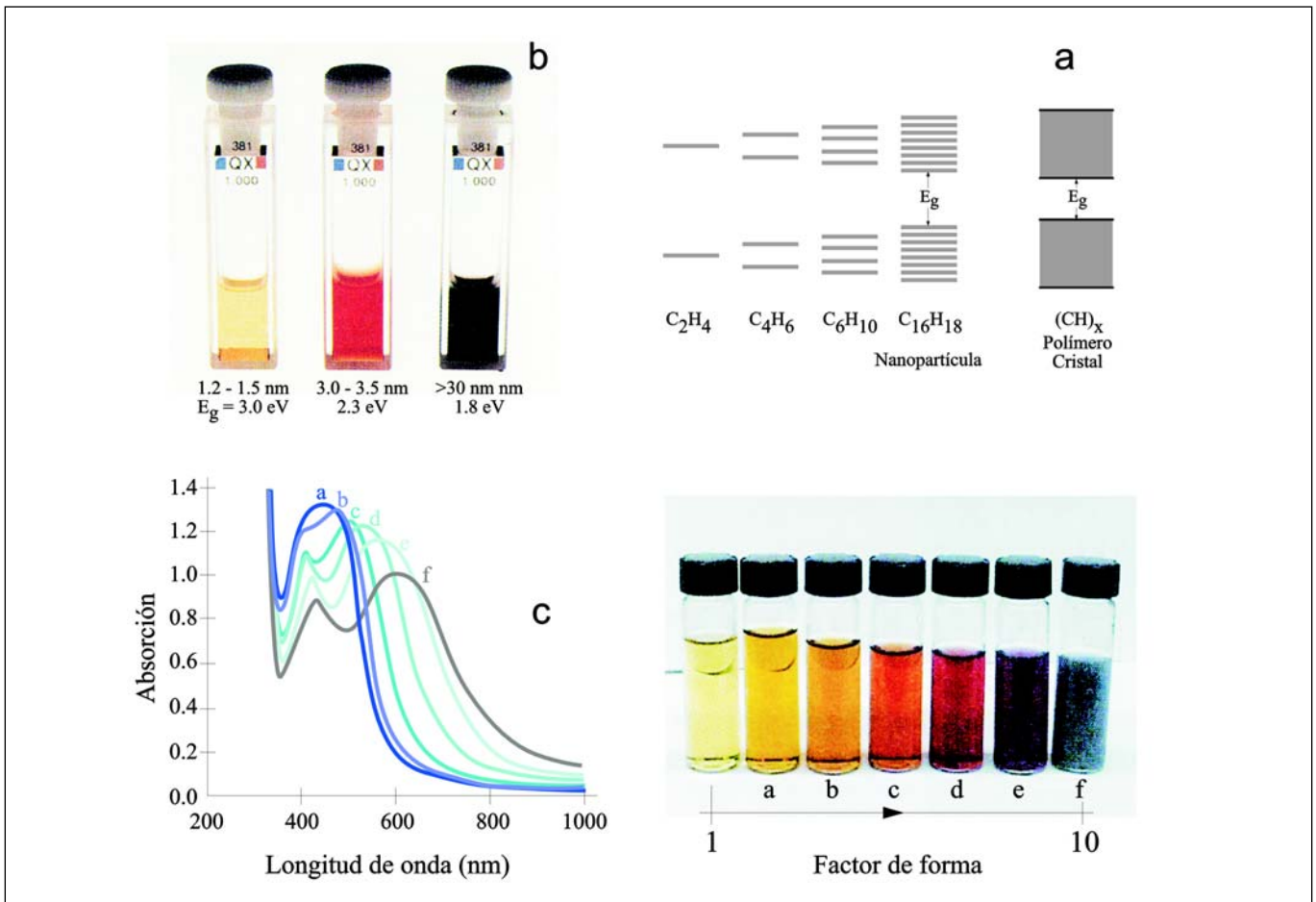


Figura 2. El color depende del grado del confinamiento cuántico.

a.- Variación de los niveles electrónicos (esquemática) al pasar de orbitales localizados (pequeñas moléculas, a la izquierda) a orbitales deslocalizados (moléculas grandes, derecha). Nótese la variación de la separación entre bandas, E_g .

b.- El color depende del tamaño. Los recipientes contienen nanopartículas de CdSe disueltas de distinto tamaño: las dimensiones de las nanopartículas, junto con el correspondiente valor de E_g se indican en la figura (Siegel 1993).

c.- El color depende de la forma. Los recipientes contienen una solución acuosa de nanocilindros de plata, excepto el tubo de la izquierda que contiene nanopartículas esféricas de 4 nm de diámetro. El factor de forma (longitud/diámetro) aumenta hacia la derecha, hasta un valor 10 (Murphy, Jana 2002).

$E \approx 3.0$ eV), ninguna longitud de onda será absorbida y el material será transparente, como sucede con el diamante cuyo E_g está alrededor de 5.4 eV.

El CdSe, al que antes nos hemos referido, posee un $E_g \approx 1,8$ eV. Con este valor del *gap* energético casi todas las longitudes de onda visibles serán absorbidas y el color del material será oscuro. En cambio las nanopartículas de CdSe de 3 nm muestran un color amarillo-naranja porque al ser $E_g \approx 2,3$ eV (que corresponde a la longitud de onda del azul claro) se absorbe el azul claro y las partículas exhiben el color complementario que es amarillo-naranja. Si el tamaño de las nanopartículas disminuye —por ejemplo a 1.2 nm— el

gap E_g aumenta —en este caso a 3 eV— y el color también varía; ahora se absorbe preferentemente el color azul violáceo y las partículas exhiben un color amarillo limón. Para nanopartículas grandes se recupera el valor de E_g que corresponde al cristal, 1,8 eV, y la solución tiene un color oscuro como se indica en la **Fig. 2b**.

Si estas partículas se dispersan en una matriz de vidrio se pueden fabricar filtros de colores en función de su tamaño. Es muy posible que algunos filtros de color comerciales contengan puntos cuánticos de compuestos II-VI. Los efectos cuánticos también pueden manifestarse a través de la forma. En este caso, el color

dependerá del aspecto de las nanopartículas, como se muestra en la **Fig. 2c**, en la que disoluciones acuosas de distintos nanocilindros de plata exhiben distintos colores.

También es posible que los puntos cuánticos estén relacionados con las vidrieras de color de las catedrales medievales aunque lo más probable es que en muchas vidrieras el efecto sea debido a otro fenómeno, también relacionado con las nanopartículas; la dispersión de la luz cuando el tamaño es del orden de la longitud de onda, (fenómeno conocido como dispersión de Mie). Si, por ejemplo, el vidrio contiene nanopartículas de oro, con un tamaño alrededor de 20 nm, la luz verde se absorbe debido a la dispersión y el vidrio se ve de color rojo. Los artesanos medievales guardaron celosamente los procedimientos para crecer las nanopartículas —hasta conseguir el tamaño deseado— durante la fabricación de los vidrios de colores y de los esmaltes (**Fig. 3**).

En la industria electrónica, un objetivo prioritario para diseñar nuevos dispositivos es poder modificar el *gap* energético, E_g , de los materiales—lo que se

conoce como *band gap engineering*— y se consigue habitualmente dopando el silicio de diversas formas. Con las nanopartículas, el *gap* E_g se puede modificar variando el tamaño. La fabricación de puntos cuánticos con propiedades electrónicas deseadas y su inserción masiva en un chip abre muchas posibilidades a las nuevas tecnologías. El desarrollo de estos dispositivos depende de la habilidad para fabricar redes tridimensionales de puntos cuánticos conectados entre sí y evitar que se unan o aglutinen. En algunos casos se ha recurrido a técnicas de autoensamblaje que imitan la fabricación de los materiales biológicos.

En el campo de la medicina también han encontrado aplicaciones las nanopartículas y los puntos cuánticos. Parece ser que en presencia de nanopartículas de óxido de cerio las neuronas tienen una vida más larga y resisten mejor la radiación ultravioleta. Los ensayos biológicos que miden la presencia o la actividad de determinadas moléculas pueden realizarse de forma más rápida y con más sensibilidad si se utilizan puntos cuánticos como marcadores. El rastreo habitual en un sistema biológico se hace mediante tinciones con colorantes orgánicos que se excitan con

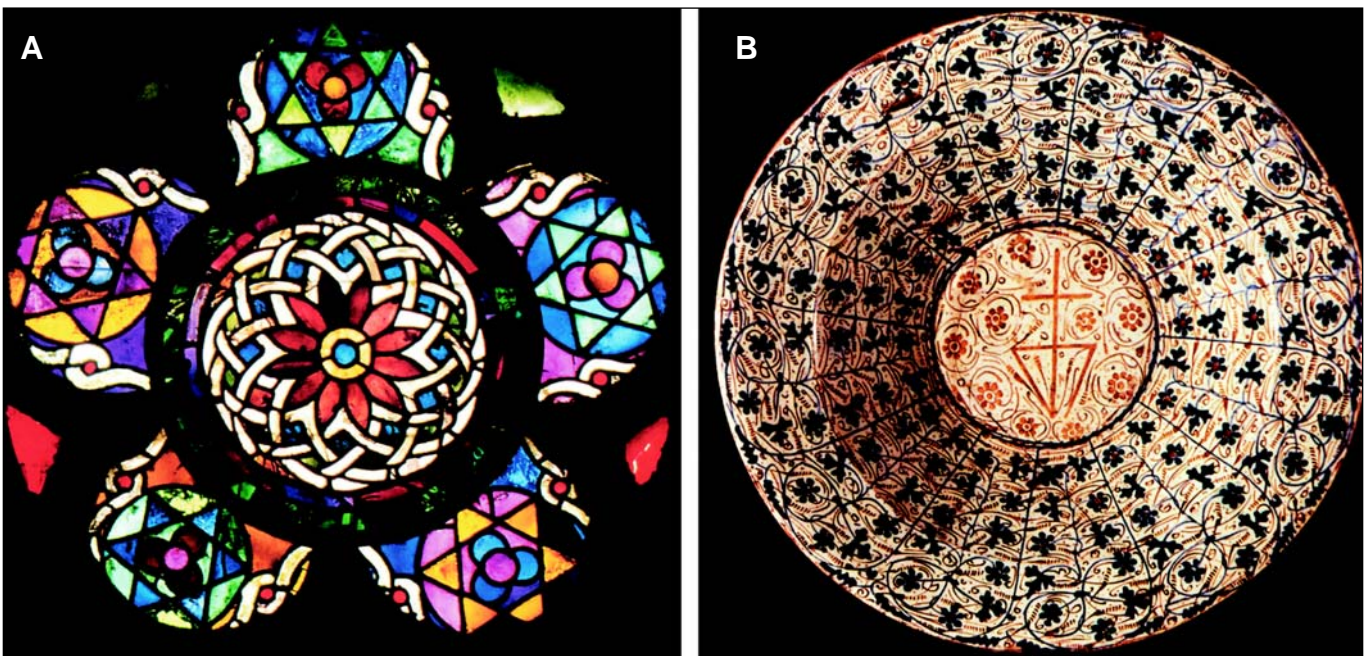


Figura 3. La nanotécnica ya era utilizada por los artesanos medievales. Vidrieros y ceramistas emplearon nanopartículas para colorear sus obras.

a.- Las vidrieras del Monasterio de Santes Creus, ejemplo de vidriería cisterciense en Cataluña, datan del siglo XIII.

b.- Cerámica de Manises, alrededor del siglo XI. El reflejo metálico y la iridescencia se conseguían con procedimientos análogos a los utilizados actualmente para fabricar películas metálicas de nanómetros de espesor (Pérez-Arantegui et al. 2001, cortesía de M. Vendrell y del Museo de Cerámica de Barcelona).

longitudes de onda diferentes. El proceso es lento y poco versátil. Si las moléculas seleccionadas se etiquetan con nanopartículas con un tamaño distinto para cada tipo de molécula, al activar los puntos cuánticos con luz normal cada molécula responderá con un color distinto. Este nuevo procedimiento ofrece varias ventajas; proporciona una enorme variedad de etiquetas (millones de colores) y es mucho más rápido porque el rastreo se hace simultáneamente.

Recientemente se ha conseguido conectar neuronas con puntos cuánticos (Winter *et al.* 2001) con el propósito de explorar el comportamiento y las posibles aplicaciones de las heterouniones entre moléculas biológicas y sustratos inorgánicos. El alcance de estos descubrimientos es difícil de prever, si tenemos en cuenta que las heterouniones con semiconductores y metales han transformado la industria de la microelectrónica y han estimulado el desarrollo de una gran variedad de dispositivos, desde láseres hasta ordenadores.

Propósito y contenido

La información que se publica sobre nanomateriales aumenta de forma explosiva, hecho que dificulta presentar una síntesis equilibrada de lo que está ocurriendo. El número de artículos en revistas especializadas ha crecido de forma exponencial en los últimos años. Los temas abordados van desde espejismos cuánticos hasta la aportación de pistas sobre la extinción de los dinosaurios. En el primer caso, la colocación de un átomo magnético de cobalto en uno de los focos de un anillo elíptico de átomos de cobre crea un espejismo del mismo átomo en el otro foco (Manoharan *et al.* 2000) lo que posibilitaría, quizás, transmitir información sin utilizar hilos. En cuanto a la extinción de los dinosaurios, se sospecha que fue debida, hace 65 millones de años, a la explosión provocada por el impacto de un asteroide que dejó un cráter cerca de Yucatán y una marca en forma de una delgada capa de minerales enriquecida con iridio, en la frontera entre el Cretácico y el Terciario. En esta delgada capa se han encontrado *nanopartículas* de óxido de hierro que se cree provienen del meteorito. Estas nanopartículas pueden proporcionar claves sobre la composición del meteorito e información sobre la dinámica del evento (Wdowiak *et al.* 2001).

En esta breve incursión en el campo de los nanomateriales sólo se han seleccionado, por falta de espacio, dos áreas en las que se desarrolla una gran actividad: los nanotubos de carbono y algunas técnicas de fabricación de nanomateriales basadas en el autoensamblaje:

Los nanotubos de carbono destacan entre los nanomateriales porque exhiben propiedades electrónicas y mecánicas extraordinarias, porque son unos nanomateriales que ya se saben modelizar razonablemente bien, y porque las aplicaciones que se entreen son interesantísimas.

Por otro lado, el desarrollo de la nanotécnica dependerá de la capacidad para fabricar eficazmente materiales de menos de 100 nm. Un procedimiento muy prometedor es el basado en métodos ascendentes (*bottom-up*) donde se ensamblan átomos o moléculas para formar nanoestructuras. Las técnicas de autoensamblaje —algunas inspiradas en los procesos de biomineralización— serán objeto de la segunda parte de este artículo.

NANOTUBOS DE CARBONO

Introducción

En 1991 Sumio Iijima, trabajando en un laboratorio de investigación básica en Tsukuba, Japón, descubrió una aguja en un pajar que ha revolucionado la nanociencia. La aguja era un cilindro hueco que se había formado en la punta de un electrodo de grafito. Tenía un diámetro de unos pocos nanómetros y una longitud de unas cuantas micras. Estaba hecha de carbono puro. Era un nanotubo de carbono.

Desde su descubrimiento hasta nuestros días, las aplicaciones de los nanotubos —algunas reales, otras potenciales— van creciendo de forma impresionante. Es posible que los nanotubos de carbono desempeñen el mismo papel que el silicio en los circuitos electrónicos, pero a escala molecular, donde el silicio y otros semiconductores dejan de funcionar. Ya se han

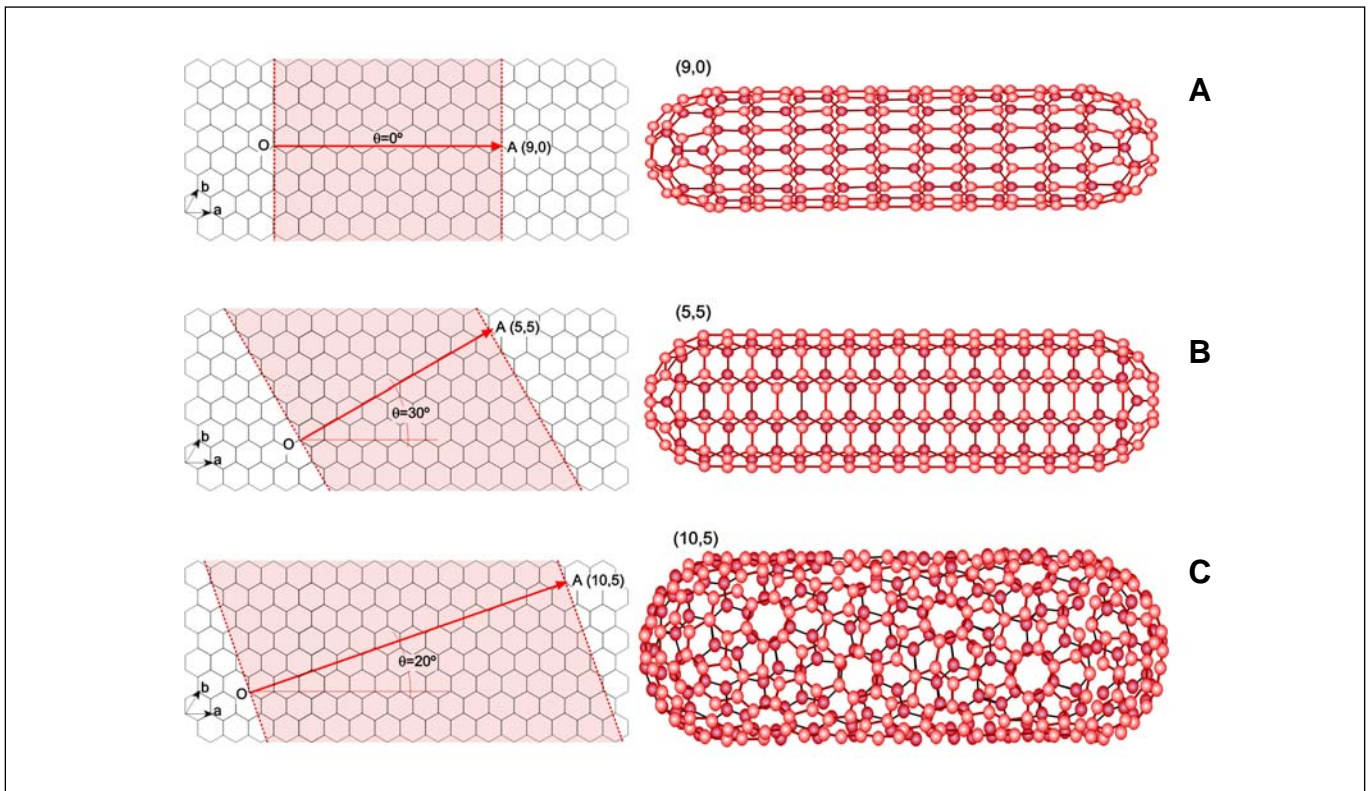


Figura 4. Nanotubos ideales obtenidos enrollando una lámina de grafito, haciendo coincidir el extremo A del vector OA (n,m) con su origen O, de manera que OA sea la circunferencia directriz del cilindro:

- a.- AO (9,0) Estructura en zig-zag.
- b.- AO (5,5) Estructura en armchair.
- c.- AO (10,5) Estructura quiral.

fabricado con nanotubos dispositivos lógicos —los componentes básicos de los ordenadores— y se han creado expectativas para producir, a partir de ellos, circuitos electrónicos e incluso ordenadores. De momento, los nanotubos de carbono han permitido mejorar la resolución de los microscopios de barrido basados en el efecto túnel, se han usado como sondas químicas en microscopios de fuerza atómica y como sensores extremadamente sensibles.

Recientemente, unos investigadores japoneses (Gao, Bando 2002) han fabricado el termómetro más pequeño del mundo llenando con galio un nanotubo de carbono. La altura de la columna de galio en el *nanotermómetro* varía linealmente con la temperatura, mientras que el diámetro del nanotubo apenas varía, debido al pequeño coeficiente de dilatación del tubo. El nanotermómetro opera entre 50 y 500°C y puede resultar muy útil para medir la temperatura en una gran variedad de microambientes. Sólo tiene un pequeño inconveniente; hace falta un microscopio electrónico

para leer la temperatura del termómetro.

La estructura de los nanotubos de carbono se ha observado utilizando microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. La forma ideal de un nanotubo se puede obtener enrollando una lámina de grafito, como la indicada en la **figura 4**, haciendo coincidir el extremo A del vector $OA(n, m)$ con su origen O de manera que OA sea la circunferencia directriz del cilindro. Las estructuras más simétricas se obtienen a partir de los vectores $(n, 0)$ —llamadas en zig-zag, donde $\theta = 0^\circ$ — y de los vectores (n, n) —llamadas en butaca (*armchair*), donde $\theta = 30^\circ$ —. Las estructuras intermedias, donde $0 < \theta < 30$, se llaman quirales porque pueden existir en dos formas con simetría especular. Los extremos de los tubos de carbono se cierran con medias moléculas de fullereno. Las estructuras que se observan frecuentemente son tubos de varias paredes, formadas por la superposición de tubos coaxiales. Son estructuras que recuerdan a las muñecas rusas.

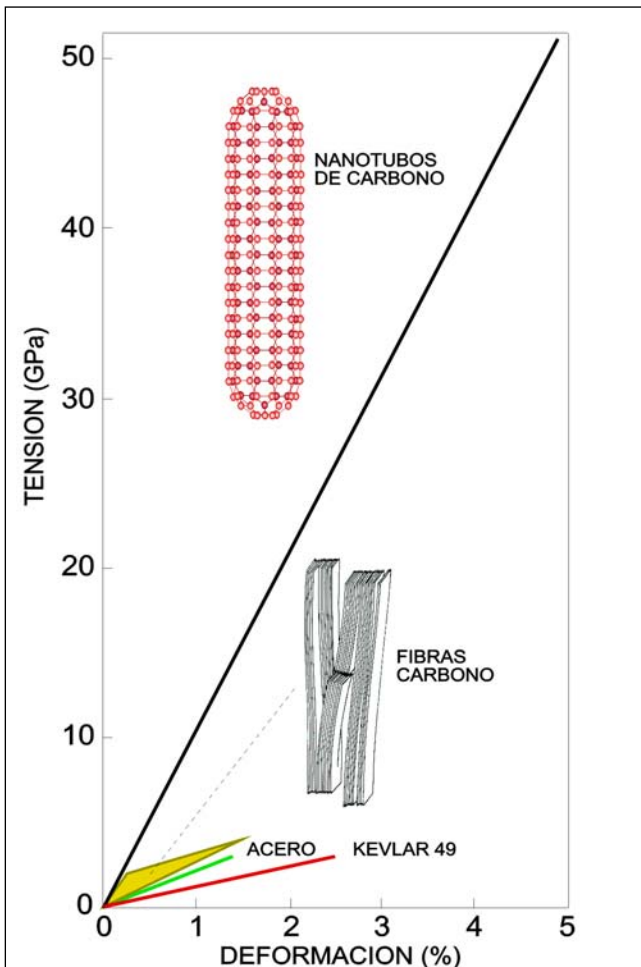


Figura 5. Comparación de la resistencia o tensión de rotura (extremos de las rectas) y de la rigidez o módulo de elasticidad (pendiente de las rectas) de los nanotubos de carbono con las fibras comerciales de más altas prestaciones (Kevlar 49, acero y fibras de carbono).

La fibra ideal

Cuando los átomos de carbono se unen para construir un diamante lo hacen mediante cuatro enlaces covalentes y forman una rígida red tridimensional que le confiere a la preciada gema su proverbial dureza. Cuando se unen para construir grafito, los átomos de carbono lo hacen a través de tres enlaces covalentes situados en un plano; la estructura sigue siendo muy resistente en este plano pero es débil en dirección perpendicular. Una forma de aprovechar esta resistencia es orientar estos planos de forma que las direcciones de máximo esfuerzo estén contenidas en ellos. Basta imaginar un mil hojas y tirar en la dirección paralela a las hojas en vez de hacerlo en dirección perpendicular. Arrollando estas hojas, como si fueran las de un

cigarro puro, se pueden obtener fibras de carbono muy resistentes.

Ya se producen, desde hace algún tiempo, fibras de carbono con esta estructura y se utilizan para fabricar palos de golf, cañas de pescar, coches de fórmula uno y aviones de combate. Estas fibras son rígidas (tienen un módulo de elasticidad elevado) y resistentes (una tensión de rotura grande) pero sus valores todavía están lejos de los valores teóricos debido a sus defectos e imperfecciones. Cuando se descubrieron los nanotubos de carbono —con una estructura casi perfecta— se despertaron muchas esperanzas y se empezó a especular sobre la posibilidad de obtener fibras ideales.

Muy pronto se hicieron estimaciones teóricas de las propiedades mecánicas de los nanotubos (Overney et al. 1993) y se confirmó que deberían poseer una rigidez y una resistencia superiores a cualquier otra fibra conocida, (módulo de elasticidad $E = 1250$ GPa y tensión de rotura, σ_R , alrededor de 60 GPa), pero la comprobación experimental de estas predicciones no resultó fácil por la pequeñez de los nanotubos y la dificultad de su manipulación; basta imaginar de qué forma se podría realizar un ensayo de tracción con una fibra de 5 nm de diámetro y 1 μm de longitud.

Recientemente, R.S. Ruoff y sus colaboradores (Yu et al. 2000) se las han ingeniado para ensayar a tracción 15 nanotubos de una sola capa. En algunos han observado que la deformación en rotura llega a alcanzar valores del 5%. También han medido las fuerzas en el momento de la rotura, obteniendo valores entre 400 y 1300 nN. Suponiendo que esta carga está soportada uniformemente por el borde del nanotubo, han deducido que las tensiones de rotura deberían oscilar entre 13 y 52 GPa. A partir de estos resultados también se puede estimar el módulo de elasticidad; el valor más alto —para una tensión de rotura de 52 GPa y una deformación del 0.05— es de 1040 GPa.

Estos resultados son muy parecidos a las predicciones teóricas, anteriormente señaladas, y están lejos de los mejores valores alcanzados por las fibras comerciales como el Kevlar® ($E=120$ GPa, $\sigma_R=3$ GPa), el acero ($E = 210$ GPa, $\sigma_R=3$ GPa), o algunas fibras de carbono (E entre 250 y 800 GPa y σ_R entre 3 y 4 GPa) como se muestra en la **figura 5** (Ver Elices, Llorca 2002).

La aparente sencillez del nanotubo de carbono ha estimulado cálculos teóricos más precisos y simulaciones utilizando dinámica molecular. J. Bernholc y sus colaboradores (Bernholc 1999, Bernholc et al. 2002) han simulado la respuesta de un nanotubo a un ensayo de tracción y han observado que pueden comportarse de forma dúctil o frágil, según las condiciones de contorno y la simetría de los nanotubos. A partir de un valor crítico de la tensión, el nanotubo libera parte de la energía elástica almacenada creando defectos (**Fig. 6**). Los cálculos indican que esto sucede cuando la deformación es del orden del 5%. Estos defectos pueden disparar la rotura o bien formar dislocaciones que iniciarán una deformación plástica. Nuevamente, la deformación crítica del 5% indica que los nanotubos pueden soportar tensiones de 60 GPa. Pero es en el campo de las propiedades electrónicas donde las predicciones teóricas ofrecen resultados más espectaculares.

Doble personalidad electrónica

Se han hecho predicciones muy interesantes sobre el comportamiento electrónico, magnético y térmico de los nanotubos de carbono, basadas en su pequeño tamaño —con diámetros de unos pocos nm los efectos cuánticos ya empiezan a notarse— y en sus curiosas simetrías.

Apenas descubiertos, grupos de investigadores en distintas universidades realizaron cálculos demostrando que los nanotubos tenían una doble personalidad electrónica —podían comportarse como metales o como semiconductores— según su estructura y diámetro y dejaron entrever la posibilidad de utilizar los nanotubos como componentes lógicos. Otros investigadores indicaron que los nanotubos podrían exhibir comportamientos cuánticos exóticos en presencia de campos magnéticos, como el efecto Bohm-Aharomov. En los primeros años resultó difícil comprobar experimentalmente las predicciones teóricas porque las muestras eran muy pequeñas y contenían diversos tipos de nanotubos. Estas dificultades se han superado y la experimentación con nanotubos es un área de mucha actividad; ya se hacen experimentos con un solo nanotubo y se han construido dispositivos electrónicos basados en nanotubos.

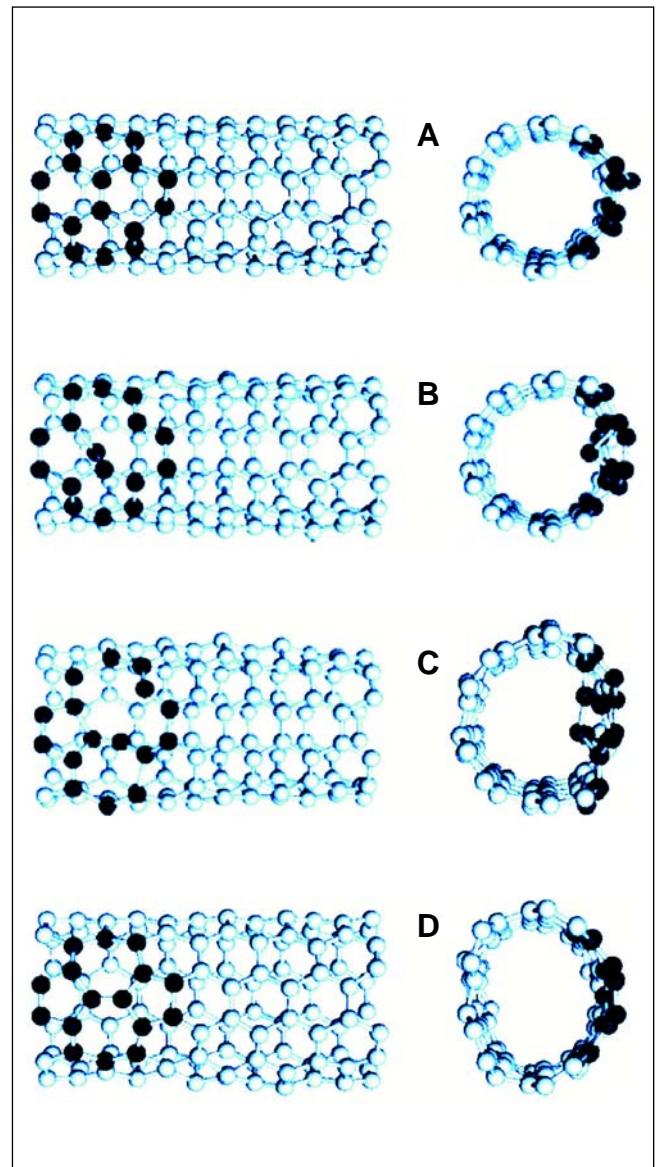


Figura 6. Formación de un defecto en un nanotubo de carbono sometido a tracción.

a.- Situación inicial.

b.- Rotura de un enlace.

c.- Rotura de dos enlaces.

d.- Formación del defecto (5-7-7-5). Simulación usando dinámica molecular. (Para más detalles ver Bernholc, cap. 15 del libro *Fiber Fracture*, M. Elices y J. Llorca Eds.).

Las primeras medidas de conductividad eléctrica se efectuaron con nanotubos de varias capas y mostraron que la resistividad variaba mucho de un nanotubo a otro, confirmando las predicciones teóricas de que las propiedades electrónicas dependían de la estructura de los nanotubos. Cuando se hicieron medidas con nanotubos de una sola capa —mediante una combinación de microscopía y espectroscopía de efecto túnel— se

pudo comprobar directamente las relaciones entre la estructura y el comportamiento electrónico (Wildöer et al. 1998, Odom et al. 1998).

La experimentación ha sido más fácil con los nanotubos más abundantes; los quirales o retorcidos. De entre todas las geometrías posibles, sólo un tercio de ellas combina el diámetro correcto y el correspondiente grado de torsión para ser conductores. Los dos tercios restantes son semiconductores; existe un *gap* energético, E_g , en su estructura electrónica (como ya se comentó al citar los puntos cuánticos). Eso significa que necesitan una aportación adicional de energía —en forma de luz o de un voltaje— para que fluya la corriente. La cantidad de energía depende del valor de E_g , que a su vez es función de la geometría del nanotubo. Variando el diámetro de estos nanotubos se puede variar E_g . Ningún otro material conocido puede afinarse con tanta precisión, propiedad que los hace muy atractivos para la industria electrónica. Las dificultades surgen a la hora de fabricarlos porque todavía no se sabe cómo crecer de forma controlada nanotubos con una geometría predeterminada.

Ya se han construido transistores de efecto campo a partir de nanotubos de carbono (Tans et al. 1998). En esencia, consisten en un nanotubo semiconductor con dos electrodos —uno en cada extremo para crear un canal por donde circulan los electrones— y un electrodo intermedio al que se le aplica un voltaje para activar o desactivar la corriente que fluye por el nanotubo. Este dispositivo funciona a temperatura ambiente con características electrónicas similares a los transistores comerciales de silicio y tiene la ventaja —por su pequeño tamaño— que consume menos energía. Estos conmutadores podrían trabajar mil veces más deprisa que los procesadores actuales.

En teoría se podrán fabricar diodos emisores de luz y láseres nanoscópicos a partir de nanotubos. También se podrán utilizar, con ventaja, como nanoconductores por su gran capacidad de transporte de corriente (estimada en 1000 millones de amperios/cm², cuando los hilos de cobre se funden con un millón de amperios/cm²) y su enorme conductividad calorífica (alrededor de 6000 W/mK, frente al diamante, considerado uno de los mejores conductores, con 3320 W/mK).

Por último, y por citar una noticia reciente, se ha descubierto que los nanotubos de carbono también son superconductores (Tang et al. 2001). Los superconductores son materiales que pierden la resistencia clásica por debajo de una cierta temperatura, llamada temperatura de transición o crítica. Por el momento, la temperatura de transición más alta registrada en nanotubos de carbono es de 15 K, demasiado baja para buscar aplicaciones prácticas, pero ya se ha disparado la carrera en busca de nanotubos de carbono superconductores a temperaturas más altas.

Estos interesantes resultados han fomentado muchas esperanzas en los nanotubos de carbono como componentes básicos de la *nanoelectrónica*. No cabe duda de que harán falta nuevas ideas si se quiere mantener el ritmo de miniaturización de las últimas cuatro décadas. En la actualidad, los detalles estructurales más pequeños en los chips comerciales de silicio tienen dimensiones alrededor de 350 nm. Es posible miniaturizar un poco más y llegar hasta los 100 nm pero, difícilmente, se podrá ir más allá usando la fotolitografía convencional. Cuando se llega a estas dimensiones conviene considerar las técnicas de fabricación que van de abajo hacia arriba (*bottom-up*) —ensamblando átomos o moléculas— en vez de apurar los procedimientos convencionales de miniaturización (*top-down*). Sin embargo, para fabricar un dispositivo que sea útil hace falta posicionar sobre un sustrato numerosos nanotubos con precisión casi atómica. La fabricación de estos nanomateriales es uno de los grandes desafíos que tiene la nanotécnica y se comenta, brevemente, en el siguiente apartado.

Los nanotubos de carbono ofrecen oportunidades muy interesantes además de las electrónicas, porque son robustos y químicamente poco reactivos. El mundo de los nanotubos no se limita a los nanotubos de carbono, otros materiales capaces de formar láminas —como el nitruro de boro, compuestos de boro, carbono y nitrógeno, y el sulfuro de molibdeno— también pueden formar nanotubos y, a partir de ellos, se pueden fabricar nanotubos compuestos (Rubio 1997) encapsulando en su interior otros materiales —como el galio, en el nanotermómetro comentado al comienzo de este apartado—. Las posibles aplicaciones tecnológicas de los nanotubos son ilimitadas.

FABRICACIÓN DE NANOMATERIALES

El sueño del autoensamblaje

Eric Drexler en su provocativo libro *Engines of Creation (Nanotecnología, 1993)* nos describe un mundo donde los ordenadores se fabrican ellos mismos. Los componentes nanométricos de estas máquinas se disuelven en un medio adecuado y se agita suavemente la mezcla. Toqueteando la química de los componentes, de forma que unos se atraigan y otros se repelan, las piezas se autoensamblan, como por arte de magia, y acaba surgiendo un ordenador que funciona.

Este es el tipo de mensajes que lanzan los entusiastas de la nanotécnica. Pero los científicos que trabajan en este campo saben que esto es un sueño lejano. Las posibilidades de inventar un sistema que sea viable comercialmente y capaz de producir dispositivos electrónicos sofisticados mediante el autoensamblaje de sus componentes, son muy remotas.

No obstante, poco a poco —pero mucho antes de lo que los expertos se habían atrevido a vaticinar— van surgiendo aplicaciones prácticas basadas en el autoensamblaje: en algunos casos ya se combina el autoensamblaje con procedimientos clásicos de fabricación y también existen procedimientos comerciales para seleccionar genes basados en el autoensamblaje guiado por el DNA.

La idea de fabricar materiales usando procedimientos de autoensamblaje proviene de la biología molecular, donde máquinas moleculares muy complejas se autoensamblan sin ningún control externo. Los ribosomas —las máquinas que producen las proteínas en las células— nos ofrecen un buen ejemplo: Los ribosomas constan de unas 80 proteínas y cuatro hebras de RNA. Todos los componentes están unidos entre sí por enlaces débiles —fuerzas de van der Waals y enlaces de hidrógeno, pero no enlaces covalentes—. Algunas sustancias, como los detergentes, pueden anular estas fuerzas débiles y separar los componentes del ribosoma, pero si se elimina el detergente las partes se reagrupan correctamente y se obtiene nuevamente un ribosoma que funciona. Es como si para montar un

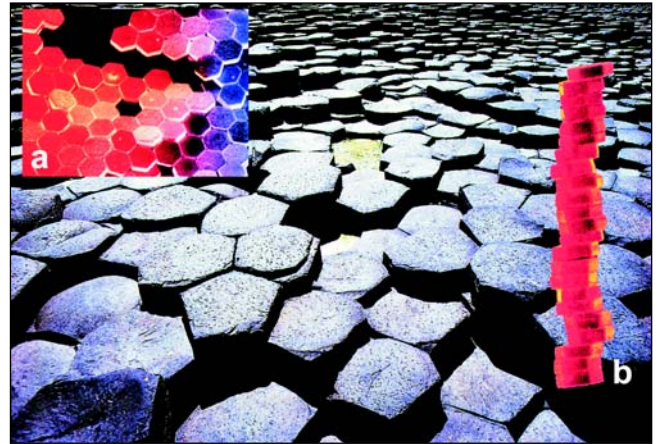


Figura 7. Sobre el fondo de la calzada del gigante (Irlanda del Norte) se han insertado estructuras nanométricas planas (a) y filiformes (b) formadas por partículas de oro autoensambladas.

reloj se mezclaran todas sus piezas en un recipiente con agua y después se agitará la mezcla.

Los científicos interesados en la fabricación de nanomateriales a partir de técnicas de autoensamblaje, utilizan sus conocimientos sobre la atracción y repulsión de las moléculas para ingeniar sistemas artificiales que funcionen de la misma forma que los ribosomas. De momento, ya han diseñado sistemas muy simples que permiten fabricar por autoensamblaje microtúbulos —como las proteínas del esqueleto celular— o capas de lípidos —como las membranas celulares.

Whitesides y sus colaboradores (Gracias *et al.* 2000, Clark *et al.* 2001, Oliver *et al.* 2001) en Harvard han conseguido fabricar estructuras —filiformes, planas y tridimensionales— autoensamblando nanopartículas de oro. Para ello han recubierto pequeños hexágonos de oro —de 10 micras de anchura y 50 nanómetros de espesor— con sustancias hidrófilas o hidrófobas (que atraen o repelen el agua). Cuando las partículas se disuelven en agua, las caras que están recubiertas con sustancias hidrófobas tienden a juntarse: Si solamente los bordes de los hexágonos son hidrófobos se obtienen láminas, semejantes a un suelo pavimentado con losetas hexagonales (**Fig. 7a**). Si sólo son hidrófobas las caras, se forman apilamientos de placas que recuerdan pequeñas columnas de monedas (**Fig. 7b**). Y si las caras y los bordes son hidrófobos se obtienen mazos de columnas, semejantes a las estructuras basálticas de la *calzada de los*

gigantes en Antrim, Irlanda. Se dice que la calzada fue construida por el gigante Fionn MacComhal para desafiar a su odiado rival Fingal, que había hecho una carretera parecida en la isla de Staffa.

Biom mineralización: Nanomateriales biológicos

Los fabricantes de materiales cerámicos buscan procedimientos baratos y eficaces para producir polvos muy finos —nanométricos— con el fin de elaborar cerámicas más fiables. Estos polvos tan finos se pueden sinterizar a temperaturas y presiones más bajas debido a su gran relación superficie/volumen. También permiten conseguir productos con menos defectos y con poros más pequeños; las cerámicas fabricadas a partir de nanopolvos suelen ser más tenaces que las cerámicas tradicionales. Ya se han fabricado prototipos de motores de explosión con componentes cerámicas a base de nanopolvos. Las ventajas son: menos peso, más resistencia a la corrosión y al desgaste, y mejor rendimiento. La dificultad está en conseguir nanopolvos baratos, ya que los procedimientos habituales —molienda y machaqueo— no permiten llegar a los grados de finura deseados. Por estos motivos los científicos han puesto los ojos en la naturaleza, en busca de ideas.

La naturaleza fabrica nanomateriales por biom mineralización. Desde las nanobrójulas que usan las bacterias hasta las estructuras macroscópicas de las conchas de los moluscos, los corales o los colmillos de los elefantes, todas estas maravillosas estructuras, las ha producido la naturaleza depositando materiales inorgánicos sobre sistemas biológicos. La biom mineralización implica la extracción selectiva de elementos del entorno y su incorporación en estructuras funcionales bajo control biológico. La biom mineralización está teniendo un gran impacto en la ciencia de los materiales y en otras áreas como la paleontología y taxonomía (por los fósiles), la geoquímica, la sedimentología o el estudio de la evolución del clima.

La biom mineralización suele ofrecer a los organismos algo más que un esqueleto; les proporciona movimiento, protección, flotabilidad y sistemas sensoriales que responden a los campos gravitatorio, óptico y magnético. Detengámonos, por curiosidad, en este último aspecto.

Parece ser que el campo magnético terrestre influye en el comportamiento de muchos seres vivos. Se pueden encontrar ejemplos en microorganismos —como bacterias y algas— abejas, salamandras, peces, tortugas, aves, mamíferos marinos y, posiblemente, en humanos. El ejemplo que se conoce mejor es el de la magnetorecepción y magnetonavegación de las bacterias con magnetosomas. R.P. Blakemore (1975) fue el primero que describió estos singulares microorganismos al observar cómo grandes poblaciones de bacterias acuáticas migraban siguiendo las líneas del campo magnético terrestre.

Los magnetosomas de las bacterias, en esencia, están formados por un nanocristal magnético rodeado por una membrana. Los cristales más frecuentes son; óxido de hierro en forma de magnetita, Fe_3O_4 , y sulfuro de hierro en forma de greigita, Fe_3S_4 . Ambos son *ferrimagnéticos* a temperatura ambiente y cristalizan con la estructura de la espinela inversa. El tamaño de los cristales siempre está dentro de unos límites muy estrechos —entre 35 y 120 nm— con objeto de optimizar la magnetización. Si las partículas son menores de 35 nm, tienen un comportamiento superparamagnético y no exhiben magnetización remanente. Y si son mayores de 120 nm, se pueden formar varios dominios magnéticos y, por lo tanto, reducir también la magnetización remanente. La naturaleza no deja de sorprendernos y nos muestra cómo la evolución ha optimizado el tamaño de los nanocristales para que sea el de un solo dominio magnético.

En muchas bacterias los magnetosomas están dispuesto en cadenas, de forma que los momentos dipolares magnéticos de cada nanopartícula sean paralelos al eje de la cadena. Con esta disposición, el momento magnético de la célula es la suma de los momentos de las partículas y la célula maximiza el momento magnético total. Este momento es suficientemente grande para que su interacción con el campo magnético terrestre supere las interacciones de origen térmico que tienden a orientar aleatoriamente las células en medios acuosos. La cadena de magnetosomas es una obra de arte de la bioingeniería y se comporta como la aguja de una brújula biomagnética. Las bacterias con magnetosomas han resuelto el problema de diseñar un dipolo magnético permanente, suficientemente pequeño para poderlo construir dentro de ellas y que les sirva para orientarse en el campo geomagnético mientras nadan.

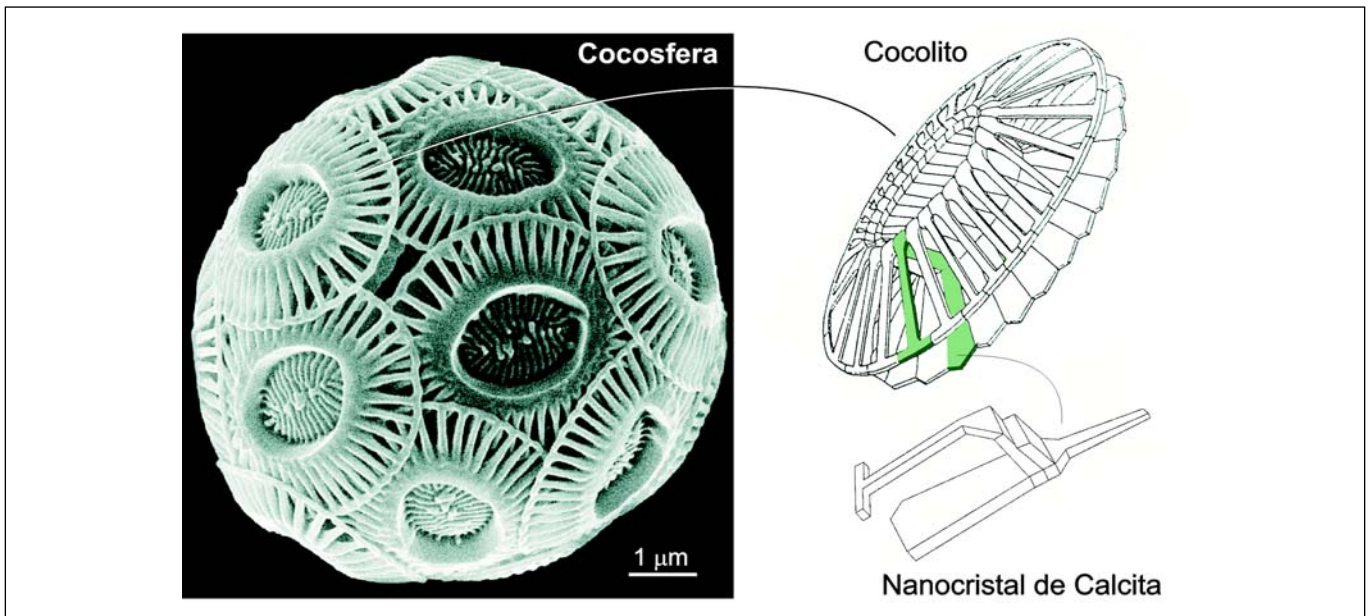


Figura 8. La cocoesfera que produce el alga marina unicelular *Emiliania huxleyi* es una filigrana esférica de calcita, formada por placas ovales llamadas cocolitos. Cada uno de estos está compuesto por 30 o 40 nanocristales de calcita. La síntesis de la cocoesfera es un impresionante ejemplo de autoensamblaje. (La foto de la cocoesfera es una cortesía de la Dra. Lluïsa Cros Miguel).

Las nanopartículas magnéticas de las bacterias han sugerido numerosas aplicaciones, las más inmediatas centradas en sistemas de impresión y registro de datos. Una revisión excelente de las características más interesantes del magnetismo de sistemas de nanopartículas puede verse en el artículo de Hernando y González (2000). Las dificultades para su comercialización aparecen cuando se intenta producirlas a escala industrial. Todavía no se ha encontrado un procedimiento comercial para un cultivo axénico masivo de bacterias con magnetosomas. Parece ser que la producción máxima está alrededor de 5 gramos de magnetita por cada 1000 litros.

La inmovilización de sustancias bioactivas es otra posible utilización de los nanoimanés y, también, se ha especulado sobre su utilización para transportar y administrar fármacos agresivos mediante campos magnéticos externos. En 1984, Schwartz y Blakemore patentaron el uso de las bacterias con magnetosomas para ensayos clínicos, inmunoensayos, separación de células y biosensores.

Matsunaga y Kamiya, en 1987, ya destacaron las ventajas de las nanopartículas procedentes de las bacterias frente a las nanopartículas artificiales que, fácilmente, forman agregados de 1000 a 2000 nm de

diámetro y no son aptas para el transporte de fármacos. Además, dichos investigadores compararon la actividad de la glucosa oxidasa y de la uricasa asociadas a nanopartículas magnéticas procedentes de bacterias y de nanopartículas magnéticas artificiales y encontraron que la actividad en las primeras era 40 veces superior y que podían reutilizarse hasta 5 veces, mientras que las sustancias bioactivas asociadas a partículas artificiales perdían el 80% de su actividad al cabo de cinco ciclos.

Tectónica cristalina

Los cocolitos son magníficas filigranas calcáreas elaboradas por algas marinas unicelulares. El proceso constructivo de estas delicadas estructuras puede proporcionar ideas muy interesantes para fabricar pequeños componentes a partir de nanomateriales. Para ilustrar este concepto se resumen algunos aspectos de la construcción de la cocoesfera producida por el alga marina unicelular *Emiliania huxleyi*.

La cocoesfera que elabora el alga *E. huxleyi* es una filigrana esférica de calcita y está formada por placas ovales llamadas cocolitos (**Fig. 8**). El tamaño de los cocolitos es de unas 3 micras y cada uno está com-

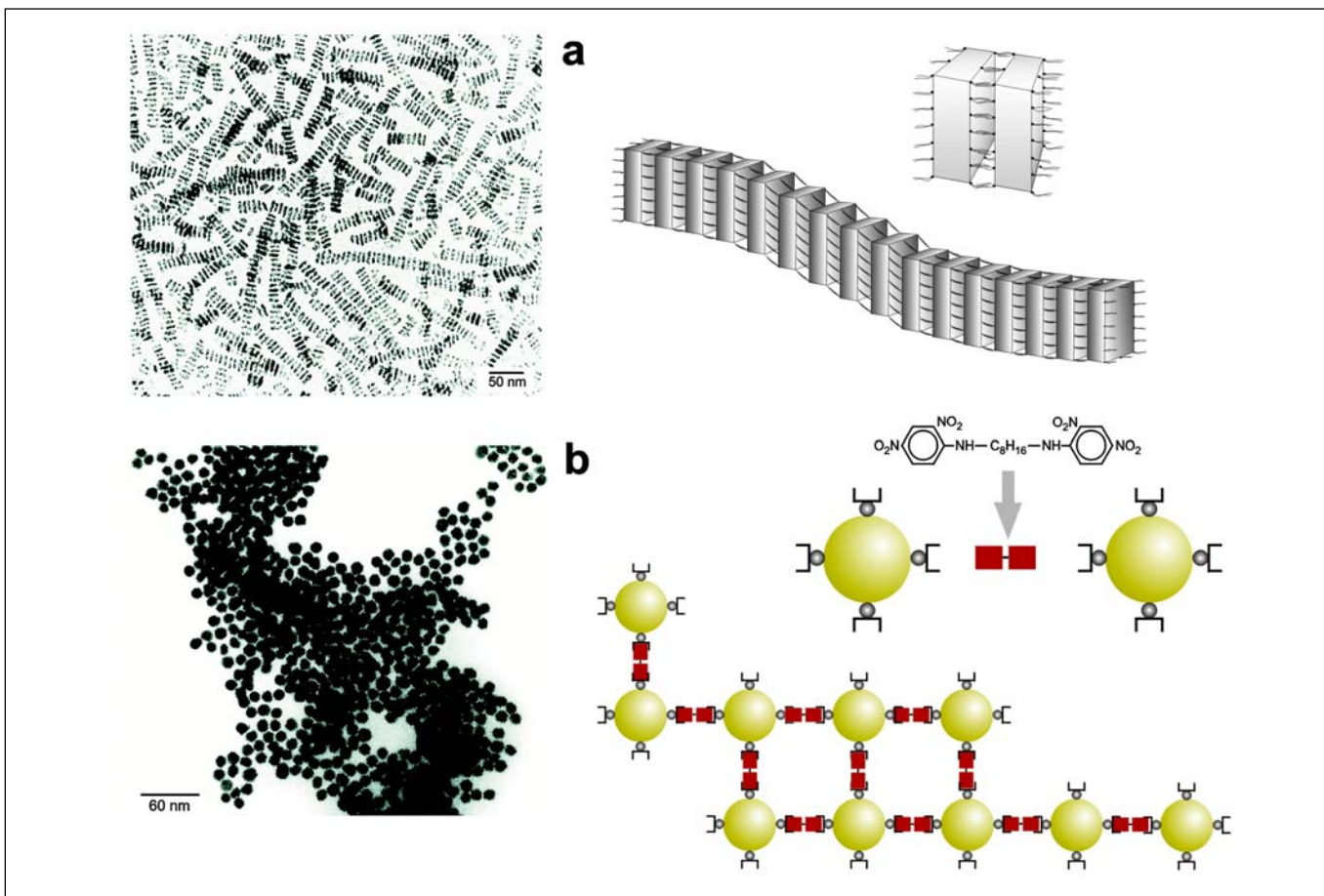


Figura 9. Ejemplo de autoensamblaje.

a.- Ensamblaje interactivo. La fuerza que dirige el ensamblaje es la que tiende a formar una bicapa entre las moléculas orgánicas adsorbidas sobre las nanopartículas. En la fotografía (Mann *et al.* 2000) se pueden ver cadenas de nanopartículas de cromato de bario autoensambladas interactivamente.

b.- Ensamblaje programado, basado en la especificidad del reconocimiento e interacción entre el antígeno y el anticuerpo. En la fotografía (Mirkin *et al.* 1996) se observan conjuntos de nanopartículas de oro autoensambladas por este procedimiento. Los anticuerpos, adsorbidos a las partículas de oro, se han dibujado esquemáticamente. El antígeno con dos grupos funcionales se ha representado por dos rectángulos rojos y se ha incluido su fórmula química.

puesto por 30 o 40 nanocristales de calcita. Esta compleja estructura se forma por autoensamblaje de pequeñas unidades, lo que implica una secuencia de procesos coordinada e integrada. Inicialmente se forma un anillo de placas romboédricas de calcita, como si fuera un collar, y posteriormente los cristales crecen hacia el centro y hacia el exterior. Cada elemento del cocolito —a pesar de su forma complicada— es un monocristal de calcita. (Para más detalles véase J.M. Didymus, J.R. Young y S. Mann 1994). Después, los cocolitos viajan hasta la superficie de la célula y se ensamblan para formar la cocoesfera.

La síntesis de una cocoesfera es un proceso complejo de fabricación de materiales que se realiza a dis-

tintos niveles; desde unos pocos nanómetros hasta miles de nanómetros. Las células de las algas no se han especializado en la biomineralización —a diferencia de los osteoblastos, por ejemplo— sin embargo poseen la maquinaria para estos procesos complejos. Por este motivo, este ejemplo puede proporcionar pistas que ayuden a entender —y quizás a copiar— las sofisticadas técnicas de autoensamblaje que usa la naturaleza.

S. Mann ha acuñado el término *tectónica cristalina* para imitar los complejos procesos de biomineralización. La palabra tectónica proviene del griego y está relacionada con el arte de construir. La tectónica cristalina se puede definir como la ciencia de la cons-

trucción de estructuras supramoleculares a partir de nanopartículas inorgánicas. Las fuerzas que dirigen y ordenan el autoensamblaje provienen de las interacciones complementarias entre grupos químicos en las superficies de las nanopartículas (Mann y Ozin 1996). Veamos algunos ejemplos.

Un proceso simple de autoensamblaje es el *ensamblaje interactivo* (ver figura 9a). La fuerza que dirige el ensamblaje es la que tiende a formar una bicapa entre las moléculas orgánicas adsorbidas sobre las nanopartículas. Por este procedimiento se pueden construir delgados filamentos cristalinos de nanopartículas de BaSO_4 , o de BaCrO_4 , cuando se recubren con moléculas surfactantes apropiadas, en este ejemplo con AOT (bis-(2-hexil etil) sulfosuccinato).

Otra forma, más sofisticada, es el *ensamblaje programado*. Se basa en la especificidad del reconocimiento e interacción entre el *antígeno* y el *anticuerpo*. En la actualidad, ya es posible producir proteínas con regiones específicas para que se enlacen con determinadas moléculas. Por ejemplo, si se elige como antígeno una molécula que contenga el grupo dinitrofenilo (DNP) y se fabrican anticuerpos basados en la inmunoglobulina E (IgE), el anticuerpo resultante —llamado anti-DNP IgE— será una proteína que tendrá regiones que reconocerán y se asociarán con moléculas de DNP. Esta estrategia se ha utilizado en tectónica cristalina para construir estructuras a partir de nanopartículas de oro (ver figura 9b). El primer paso consiste en adsorber los anticuerpos —anti-DNP IgE— a las nanopartículas de oro, después diseñar el antígeno con dos grupos funcionales de DNP y, finalmente, dejar que reaccionen para que se agreguen las partículas.

Esta estrategia —la especificidad de la reacción antígeno anticuerpo— también se puede utilizar con las hebras de DNA y sus complementarias. Mirkin y Alivisatos, entre otros, (Mirkin 1996, Alivisatos 1996) han conseguido agregados de partículas de oro, de 13 nm, recubriéndolas con hebras de DNA en las que se añade en un extremo un grupo tiol, que se une al oro. Para lograr que las nanopartículas se agrupen hay que incorporar a la solución moléculas formadas por dos cadenas de DNA complementarias a las anteriores. Con este procedimiento se pueden fabricar materiales con las propiedades ópticas y electrónicas deseadas. Es

más, estas técnicas se pueden utilizar para analizar o extraer, de forma selectiva, nanopartículas dentro de poblaciones heterogéneas siempre que las nanopartículas estén codificadas con su hebra de DNA.

La tectónica cristalina no permite, todavía, fabricar estructuras tan sofisticadas como los cocolitos, pero ya se han obtenido cadenas como las que poseen las bacterias magnéticas. En el futuro, cuando en vez de partir de partículas esféricas se parta de cristales y se sepa controlar el tipo de molécula que ha de adsorberse en cada cara del cristal, se podrán fabricar por autoensamblaje nano y microestructuras complejas. De momento, se ha conseguido fabricar nanofibras cristalinas semiconductoras. Los moldes utilizados han sido virus modificados genéticamente para que sobre sus cápsidas se puedan nuclear nanocristales de sulfuro de cinc o sulfuro de cadmio.

EPÍLOGO

Igual que hace 700 años, también hoy hay una cierta desconfianza sobre las fabulosas narraciones de los exploradores que se han aventurado en el nuevo mundo de la nanociencia. También se nota cierto escepticismo cuando se plantean inversiones en nanotécnica, algo parecido a las dudas que debieron tener los armadores venecianos antes de equipar una nave en busca de fortuna rumbo al Lejano Oriente.

Es posible —muy probable— que surjan nuevos Cristóbal Colón que hagan insospechados descubrimientos motivados por la sugerente información proporcionada por los exploradores que regresan de sus viajes en la punta de un alfiler. Colón tenía una edición latina de 1485 del Libro de las Maravillas con numerosas apostillas.

La experiencia nos enseña que la realidad suele ser más rica que la fantasía y es posible —casi seguro— que el futuro de la nanotécnica, con sus nanomateriales, sea más interesante que el que nos narran los exploradores del siglo XXI. Un coetáneo de Marco Polo escribió que éste había defendido su texto incluso en el lecho de muerte. A los amigos que le exhortaron a retractarse antes de ir a reunirse con Dios, les respondió categóricamente “No he descrito ni la mitad de lo que vi”.

AGRADECIMIENTOS

El autor desea agradecer a la Dra. Lluïsa Cros Miguel por proporcionarle la foto de la cooesfera de *E. Huxleyi* y al Dr. Marius Vendrell por facilitarle la foto del plato de cerámica, a José Miguel Martínez por la valiosa ayuda prestada en las figuras, a Rosa María Morera por la esmerada elaboración del texto y al Prof. Gustavo V. Guinea por la lectura y comentarios al manuscrito.

REFERENCIAS

- Alivisatos A.P. *et al.* (1996) Organization of nanocrystal molecules using DNA. *Nature* **382**, 609-611.
- Blakemore R.P. (1975) Magnetotactic bacteria. *Science* **190**, 377-379.
- Bernholc J. (1999) Computational materials science. *Physics Today* Sept., 30-35.
- Bernholc J. *et al.* (2002) Atomic transformations, strength, plasticity, and electron transport in strained carbon nanotubes. In *Fiber Fracture* (M. Elices, J. Llorca Eds.), Elsevier, Chap. 15.
- Clark T.D. *et al.* (2001) Self-assembly of 10- μm -sized objects into ordered three-dimensional arrays. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 7677-7682.
- Didymus J.M., Young J.R., Mann S. (1994) Construction and morphogenesis of the chiral ultrastructure of coccoliths from the marine alga *Emiliania huxleyi*. *Proc. R. Soc. Lond. B* **258**, 237-245.
- Drexler K.E. (1986) *Engines of Creation*. Doubleday (*La Nanotecnología* 1993, Gedisa).
- Elices M., Llorca J. (2002) *Fiber Fracture*, Elsevier.
- Gao Y., Bando Y. (2002) Carbon nanothermometer containing gallium. *Nature* **415**, 599.
- Gracias D.H. *et al.* (2000) Forming electrical networks in three dimensions by self-assembly. *Science* **289**, 1170-1172.
- Hernando A., González A. (2000) Nanoestructuras magnéticas: Un hito en el desarrollo de los materiales magnéticos. En *Temas Actuales en Ciencia de Materiales* (A. Conde *et al.* Eds.). Univ. de Sevilla, 39-71.
- Iijima S. (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56-58.
- Manoharan H.C., Lutz C.P., Eigler D.M. (2000) Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure. *Nature* **403**, 512-515.
- Mann S. *et al.* (2000) Crystal tectonics. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3753-3763.
- Mann S., Ozin G.A. (1996) Synthesis of inorganic materials with complex form. *Nature* **382**, 313-318.
- Matsunaga T., Kamiya S. (1987) Use of magnetic particles isolated from magnetotactic bacteria for enzyme immobilization. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **26**, 328-332.
- Mayo M.J. (2000) Nanoceramic toys. *Adv. Engineering Materials* **2**, 409-415.
- Mirkin C.A. *et al.* (1996) A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials. *Nature* **382**, 607-609.
- Murphy C.J., Jana N.R. (2002) Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires. *Adv. Mater.* **14**, 80-82.
- Odom T.W. *et al.* (1998) Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature* **391**, 62-64.
- Oliver S.R.J. *et al.* (2001) Three-dimensional self-assembly of complex, millimeter-scale structures through capillary bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8119-8120.
- Overney G., Zhong W., Tomanek D. (1993) Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules. *Zeit. Physik D* **27**, 93-96.
- Pérez-Arategui J. *et al.* (2001) Luster pottery from the thirteenth century to the sixteenth century: A nanostructured thin metallic film. *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 442-446.
- Polo M. (1298) *Libro de las Maravillas*. (Traducción Mauro Armiño 1983). Grupo Anaya, S.A.
- Rubio A. (1997) Nanocomposite tubules: A new class of materials from theory. *Condensed Matter News* **6**, 6-18.
- Schwartz B.B., Blakemore N. (1984) US Patent No. 4677067.
- Siegel R.W. (1993) Exploring mesoscopia. *Physics Today* Oct., 64-68.
- Tang Z.K. *et al.* (2001) Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes. *Science* **292**, 2462-2465.
- Tans S.J., Verschueren A.R., Dekker C. (1998) Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature* **393**, 49-52.
- Timp G. (Ed.) (1999) *Nanotechnology*. AIP Press. Springer.
- Wdowiak T.J. *et al.* (2001) Presence of an iron-rich nanophase material in the upper layer of the Cretaceous-Tertiary boundary clay. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**, 123-133.
- Wildöer J.W.G. *et al.* (1998) Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature* **391**, 59-62.
- Winter J.O. *et al.* (2001) Recognition molecule directed interfacing between semiconductor quantum dots and nerve cells. *Adv. Mater.* **13**, 1673-1677.

Yu M.F., Files B.S., Arepalli S., Ruoff R.S. (2000) Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Phys. Rev. Lett.* **84**(24), 5552-5555.

La prestigiosa revista *Investigación y Ciencia* (Edición española de *Scientific American*) publicó en noviembre de 2001 un número monográfico dedicado a la *Nanotécnica* y a los nanomateriales.

La revista *Science* ha publicado numeros, casi monográficos, dedicados a nanomateriales. Entre ellos, uno sobre *Clusters* (16 Febrero 1996), otro sobre *Nanotecnología* (24 Noviembre 2000) y recientemente otro sobre *Autoensamblaje* (29 Marzo 2002).

Desde que se redactó este artículo (en 2001) hasta que se ha publicado, se ha generado muchísima información en relación con los nanomateriales. La siguiente bibliografía y

las referencias que hay en los libros y artículos citados permiten actualizar, un poco más, la información anteriormente suministrada sobre nanomateriales, nanotubos de carbono y autoensamblaje.

Bong D.T. *et al.* (2001) Self-assembling organic nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 988-1011.

Hernando A. (2003) Magnetism in nanocrystals. *Europhysics news*, Nov./Dec., 232-234.

Hoenlein W. *et al.* (2003) Carbon nanotubes for microelectronics: Status and future prospects. *Materials Science and Engineering* **23**, 663-669.

Köler M., Fritzsche W. (2004) *Nanotechnology*. Wiley-VCH.

Lazzari M., López-Quintela M.A. (2003) Block copolymers as a tool for nanomaterial fabrication. *Adv. Mater.* **15**(19), 1583-1594.

Mao C. *et al.* (2003) Viral assembly of oriented quantum dot nanowires. *PNAS* **100**(12), 6946-6951.

Schmid G. (Ed.) (2004) *Nanoparticles*. Wiley-VCH.