Excmo. Sr. Presidente de la Real Academia Galega de Ciencias, Excmos. Sras. y Sres. Académicos, Autoridades, amigas y amigos,

Prólogo

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a los miembros de la Real Academia Galega de Ciencias y, muy especialmente, a su Presidente, mi Profesor de Química Física, Miguel Ángel Ríos, por este nombramiento, del cual me siento verdaderamente muy honrado. Muchas gracias también a todos los familiares, amigos y compañeros que habéis venido para esta ocasión tan especial para mí.
Es este un momento para recordar a todos los que han hecho esto posible. En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento a todos mis profesores de la Facultad de Química, que me han sabido transmitir mi ilusión por la ciencia. Y en especial, a mi director de tesis y maestro -*en todos los sentidos*-, prof. Julio Casado, a quién–de corazón- le agradezco su gran esfuerzo por estar presente hoy aquí, lo que me llena de gran alegría porque a él le debo mi apasionamiento por la Química Física. Quiero decirle que sin su guía, sin sus larguísimas horas y madrugadas de discusiones científicas -y también humanas- no estaría yo aquí. De él aprendí también el interés por el conocimiento integral de la persona, que nos aleja del peligro -del que ya nos advertía nuestro querido Ortega y Gasset- de querer llegar a ser un gran sabio y super-especialista de un terreno tan pequeño, que en poco se diferencia de un ignorante. También muy pronto aprendí, de mi admirado Prof. Casado, que el conocimiento científico se queda muy pobre si se circunscribe su aprendizaje a un ámbito demasiado local. Y él fue el primero en alentarme a salir a recorrer mundo y ver la ciencia con "ojos" diferentes a los nuestros. Alemania fue para mí –a principios de los 80- un descubrimiento sin igual, tanto que la considero mi segundo hogar. Mi agradecimiento es principalmente para el que fue mi segundo maestro, compañero y muy amigo, prof. Wilhelm Knoche, que aparte de introducirme en los entresijos de la ciencia de los coloides, también me inculcó el rigor, la profundidad y la seriedad científica que caracteriza a la ciencia alemana. Pero, también mi agradecimiento se extiende a los numerosos compañeros del Max-Planck de Gotinga y de la Universidad de Bielefeld, de los que tanto he aprendido y sigo aprendiendo. Aunque el descubrimiento de Japón fue mas tardío, no por eso fue menos importante y, por eso, quiero expresar mi profundo agradecimiento al prof. Hironobu Kunieda, que aparte de transmitirme su emoción por la ciencia de los surfactantes y admirarme por su magistral manejo de las moléculas, para producir toda una gama de mesofases cristalinas, me introdujo en la exótica cultura japonesa. Aún recuerdo su gran alegría –creo que todavía mayor que la mía- cuando logró incorporarme como editor al *Journal of Colloids and Interface Science*, permitiéndome así aprender diariamente a través de una hermosa experiencia con todos los demás prestigiosos editores de la revista. La repentina e inesperada pérdida del prof. Kunieda –poco antes de una de mis muchas estancias en su laboratorio en la Universidad de Yokohama- me hicieron sentir que la amistad está muy por encima de las culturas e idiomas, por muy diferentes que parezcan.

Quiero agradecer también a todos mis compañeros de la Universidad de Santiago, especialmente al prof. José Rivas, con el que comencé mi andadura en el área de los nanomateriales, cuando decidimos –en contra de la norma- crear un laboratorio común de físicos y químicos. Puedo afirmar rotundamente que, sin esa estrecha unión y simbiosis con el prof. Rivas, no sería posible que hoy estuviera yo aquí. Atrás quedan años de mucho esfuerzo y, también, noches y días de trabajos, viajes, compartir alegrías (muchas, por cierto) y también penas (menos, porque llevadas entre dos siempre parecen menores); pero nos queda ya el buen sabor de haber dejado una escuela -diseminada tanto en nuestro país como el extranjero- y poder presumir de alumnos de los que estamos realmente orgullosos por haber contribuido a su formación, como el prof. Luis Liz, que aunque le hubiera gustado no ha podido estar hoy aquí y, del que por decir algo de su impresionante extraordinario, diré simplemente que, desde el año 2014, está incluido en la lista Thomsom Reuters de los científicos más influyentes en el mundo, o el prof. Fran Rivadulla, que si que está aquí, pero no por ello puedo dejar de decir que ha sido el alumno más brillante que he tenido. Pero quiero también y sobre todo, agradecer a todos los que son y han sido miembros de nuestro grupo de investigación, tanto profesores como alumnos, por sus esfuerzos y confianza demostrados a lo largo de todos estos años. En especial quiero mencionar a Carlos Vázquez y Mª Carmen Blanco, por su abnegada –y muchas veces callada, pero muy importante- labor en pro del grupo de investigación. A David Buceta por su entusiasmo, dedicación y apasionamiento por el mundo de los clústeres, que hace que parezca más un hobby que un trabajo. A Puri Domínguez, por hacerme la vida mas sencilla y ocuparse de todo aquello a lo que yo no puedo llegar. Y hablando de clústeres quiero destacar también mi agradecimiento al prof. Fernando Domínguez, por su entusiasmo en querer descubrir cómo actúan los clústeres en los organismos vivos –y también en sus ratoncillos (¡no sé de que forma, pero modificados!)-, así como por su paciencia en tratar de explicarme -muchas y repetidas veces- la complejidad del ser vivo, para que de esa forma se puedan entender nuestros respectivos lenguajes científicos.

También quiero tener palabras de agradecimiento para todas las personas que, día a día, trabajan con anhelo y tesón por sacar adelante a NANOGAP y que han hecho posible que esta empresa (*spin-off* salida de nuestro grupo) se encuentre -dentro de su pequeñez- entre las compañías líderes en nanomateriales. Y muy especialmente a su equipo directivo, Tatiana López, Allen Reid y Darren Bionchi, de los que he aprendido cómo moldear, adaptar y trasladar las ideas científicas en tecnológicas. Y ya que estamos con empresas tecnológicas, quiero mencionar mi agradecimiento a mi buen amigo, Dr. Senén Paz, quién me ha enseñado -y convencido experimentalmente- que la Química Física es la clave para el desarrollo de todas sus magistrales formulaciones, que hacen que su empresa, GAIRESA, sea una referencia en formulación y fabricación de resinas poliméricas.

Por último, quiero agradecer a mi familia. En primer lugar a mi esposa, Susy, por haber soportado tantos años que compartiera mucho de su tiempo con la investigación y dedicar toda su vida a mí -algo que nunca sabré cómo corresponder-; a mis hijas Natacha, Tatiana y Alexia, que han llenado mi vida de sentido y -sobre todo- a mis 7 nietos: Yago, Nacho, Uxía, Mencía, Marko, Lía y el recién estrenado, de tan solo unas semanas, el alemán - y muniqués - Nico, que son los que me hacen comprender que la vida es un precioso regalo. También agradecer a mis padres -que quisieron irse juntos y que juntos ahora seguirán

estando- y a mis hermanos Alfonso y Jóse, con los que compartí una hermosa infancia. Pero no quiero acabar estos agradecimientos sin hacer una mención especial a mi abuela Felisa, abnegada maestra en aldeas pobres, cursillista del 36, y quién -ya desde muy niño- en su pequeña escuela, despertó en mi, el gusanillo por el conocimiento y el buen saber. Y -como no- a Mi Gran y Amado Señor que también me soportó muchos años hasta que, ya cansado de esperar, me hizo caer del caballo.

Clústeres cuánticos de átomos: ¿el último reducto de la química por descubrir en los límites de la nanotecnología?

El siglo XX nos dejó un precioso itinerario que comenzó con el descubrimiento de los fundamentos de la química y concluyó con la mayoría de edad de la era de los computadores, los cuales permitieron realizar cálculos de estructuras moleculares y reacciones químicas cada vez más complejas. Pero, también nos dejó ese siglo una cierta nostalgia, al parecer que los descubrimientos en química tendrían que irse hacia su aplicación a otras veredas diferentes de ella misma, demostrando -eso sí- que es y seguirá siendo la clave para entender, cada vez mejor, la complejidad de los organismos vivos. Así, podríamos decir que, hoy en día, la química es un área de conocimiento en el que sus bases están totalmente claras, por lo que, al menos en lo fundamental, sabemos cómo se van a comportar los materiales, al conocer como son y se comportan sus componentes atómicos y moleculares. Y, si no podemos saber más acerca de sus detalles concretos -en algún caso particular- es porque la complejidad de los cálculos hace que tengamos que acudir, muchas veces todavía, a aproximaciones, pero que seguro nos permiten obtener el marco general de su comportamiento, pudiendo afirmarse que: *faltan detalles, pero lo básico lo entendemos.*

Los finales de ese mismo siglo XX nos dejaron también una de esas olas científicas que ocurren de vez en cuando: la NANOTECNOLOGÍA, que es ya una verdadera revolución, como lo fue -sin duda- la microtecnología en su momento; aunque, en este caso, su marcado carácter horizontal nos permite pensar que influirá de forma muy notable en casi todos los ámbitos de nuestras vidas. A pesar de su reciente nacimiento, nos ha dejado ya algo tan impresionante como es la visualización y manipulación de los materiales a nivel atómico, mediante el microscopio de efecto túnel, por el que Röhrer y Binnig, recibieron el Premio Nobel en el año 1986.

En la figura 1 se muestra el sencillo esquema de su funcionamiento, que consiste en una punta muy fina de un metal que, al acercarlo a un sustrato conductor, permite el paso de corriente por efecto túnel. De esa forma no solo se puede "visualizar" la superficie, sino que también proporciona información de su estructura electrónica con precisiones atómicas. En la figura 2a podemos ver una espectacular "fotografía" de una superficie de níquel obtenida por este microscopio, en la que se pueden "ver" claramente los átomos de la superficie (en realidad la densidad electrónica, que es diferente si nos encontramos justo encima del átomo o entre los átomos). Y esto se puede realizar con un equipo de mesa muy sencillo, tal como el representado en la figura 2b.

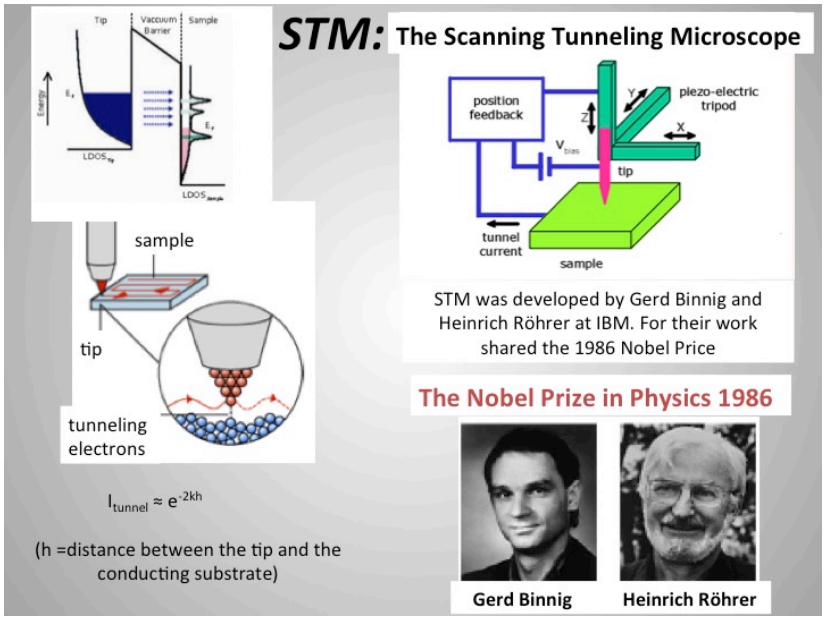

Figura 1. *Esquema del funcionamiento del microscopio de efecto túnel (STM) descubierto por los premios Nobel, Gerd Binnig y Heinrich Röhrer.*

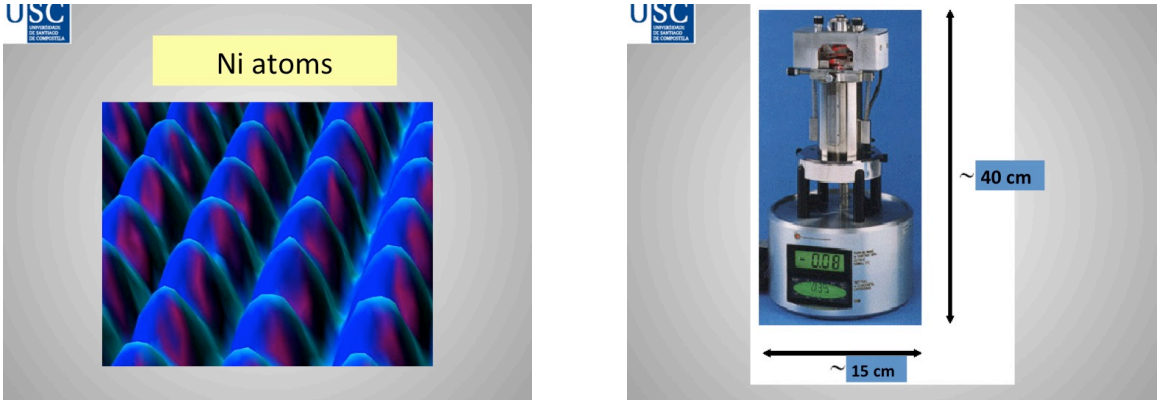

Figura 2. *Visualización de los átomos en una superficie de Ni mediante un microscopio de efecto túnel (2a) y fotografía de un típico microscopio de efecto túnel (2b).*

Pero este microscopio no solamente permite "visualizar" los átomos sino también manipularlos. La figura 3a es una visualización de lo que ocurre cuando se coloca un átomo de Fe en medio de una círculo formado por átomos de Cu. Aparecen en ese instante "ondas" de densidad electrónica entre el átomo de Fe y el círculo de Cu, tal como se puede predecir teóricamente que debe ocurrir en esa especie de "corral cuántico" creado artificialmente. En la figura 3b vemos la "escritura" del *kanji* japonés *genshi* (molécula) mediante átomos de Fe sobre una superficie de Cu, con indicación del proceso utilizado para su realización mediante el citado microscopio, lo que nos muestra que, efectivamente, podemos ya manipular la materia a nivel atómico. Permitidme hacer un breve inciso para indicar que fue precisamente aquí, en Santiago, donde se celebró el primer congreso para determinar realmente si esta técnica era real o no (Figura 4a) y que sirvió a su conclusión para solicitar el premio Nobel a los inventores de la citada técnica.

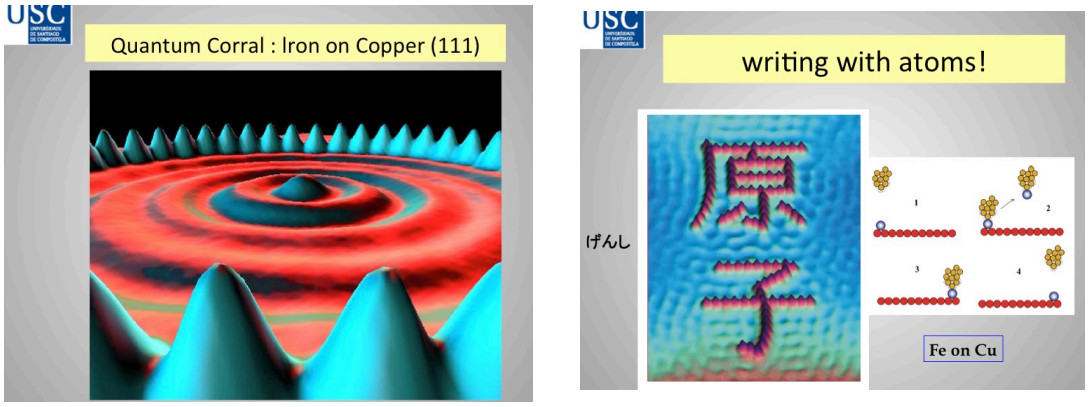

Figura 3. *Visualización mediante un microscopio de efecto túnel de un corral cuántico creado artificialmente (3a). Kanji japonés (genshi = molécula) "escrito" con átomos de Fe sobre una superficie de Cu (3b)*

El desarrollo posterior de esta técnica daría lugar a la microscopía de fuerzas atómicas (AFM), que permiten generalizarla a superficies no conductoras, a temperaturas y presiones ambientales, materiales biológicos, etc., lo que abrió las puertas para que la nanotecnología pudiera comenzar a desarrollarse de forma muy rápida en la última década del siglo XX.

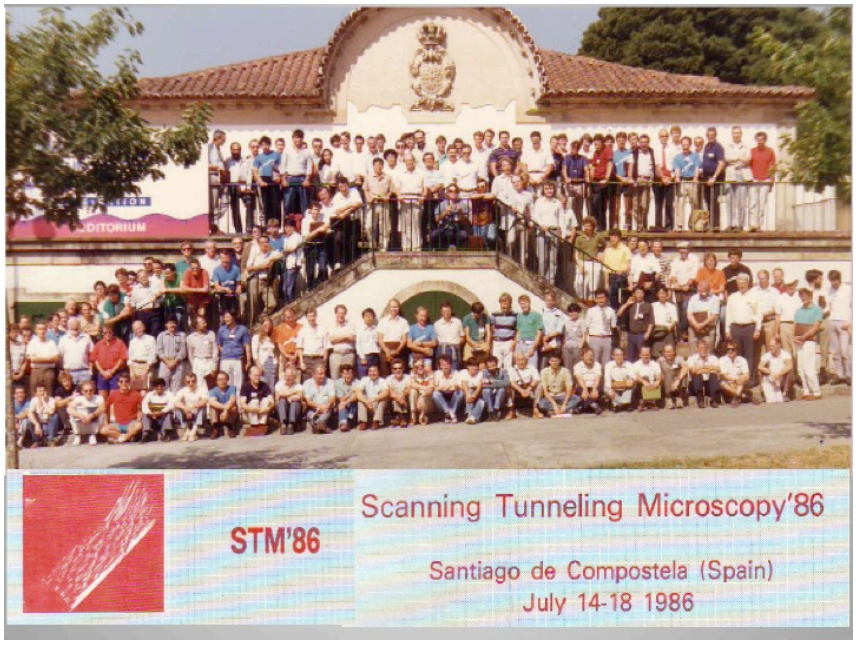

Figura 4. *Fotografía de los participantes en el primer congreso celebrado en Santiago de Compostela sobre la técnica de microscopía de efecto túnel.*

Me gustaría plantear ahora la *pregunta clave* de lo que quiero mostrar en esta conferencia. Como químicos –y aquí no puedo renunciar a lo que reamente soy y a lo que mis excelentes maestros me han enseñado- debemos preguntarnos *qué es lo que hay de novedad química en los nanomateriales*. Es decir, *¿hay en ellos algo diferente respecto a lo que ya conocíamos o a lo que podríamos haber deducido desde el punto de vista químico?.*

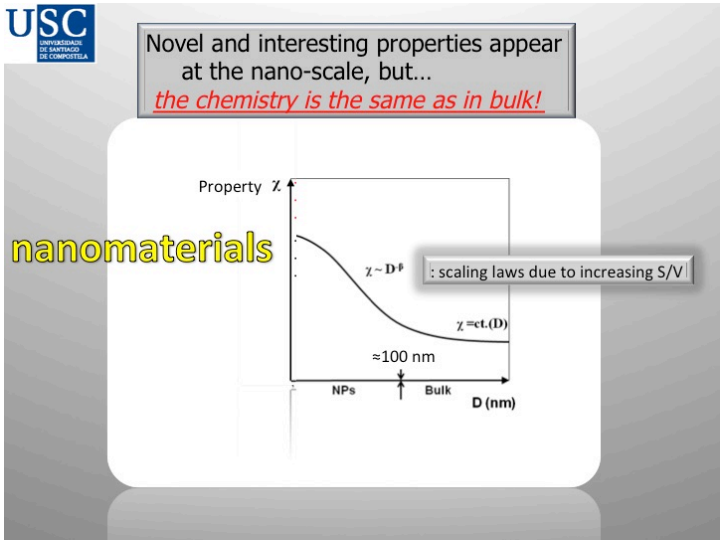

Figura 5. *Leyes de escalado en los nanomateriales como consecuencia de la disminución del tamaño.*

La figura 5 nos muestra qué es lo que pasa con los nanomateriales en esa escala nanoscópica. Observamos que las propiedades cambian debido al aumento de la proporción de átomos superficiales (que, recordemos, tienen una estructura geométrica/electrónica diferente a los del interior del material). Lo que es importante observar es que esas propiedades cambian en los nanomateriales siguiendo unas leyes de escalado que dependen de la relación superficie/volumen (S/V). Pero, precisamente la existencia de esas leyes de escalado, nos demuestra que la química en los nanomateriales *es la misma* que en los materiales masivos y que sus propiedades pueden ser predichas a partir de las propiedades de estos últimos.
Dicho esto también hay que reconocer que, aún teniendo la misma química, hay todo un mundo de posibilidades que pueden ofrecer las nuevas tecnologías derivadas de los nanomateriales y que van a suponer, por supuesto, un gran cambio tecnológico en los próximos años.

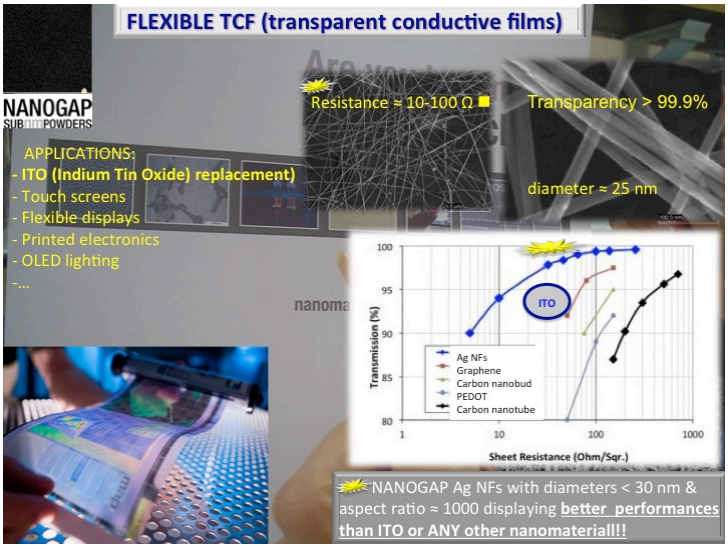

Figura 6. *Nanofibras de plata para la preparación de filmes flexibles, transparentes y conductores (cortesía de la empresa NANOGAP).*

Podemos citar, a modo de ejemplo, las nanofibras de plata que pueden sustituir al ITO (óxido de indio dopado con estaño) para lograr pantallas táctiles flexibles. En la figura 6 se puede ver que, filmes preparados con nanofibras de plata de aprox. 25 nm de diámetro y 20 µm de longitud, presentan propiedades de transparencia y conductividad eléctrica mejores que el citado material que se utiliza actualmente en las pantallas táctiles, el cual por ser una cerámica frágil no permite la fabricación de pantallas flexibles. No tardaremos, pues, mucho tiempo en ver como la nanotecnología nos cambiará nuestra forma de percibir las pantallas electrónicas actuales y será corriente disponer de pantallas flexibles como la mostrada en dicha figura.

Como he mencionado al principio, me congratulo de haber trabajado en esta área de nanomateriales -codo a codo con mi amigo el Prof. Rivas- desde los inicios de la nanotecnología, en el laboratorio que conjuntamente fundamos a principios de los años 90, dedicado a la síntesis y el estudio de las propiedades de los nanomateriales. La idea básica que teníamos al crear dicho laboratorio era que las propiedades deberían de cambiar al reducir el tamaño y la forma de los mismos, esperando que aparecieran nuevas e interesantes propiedades en esa nanoescala. Y eso nos mantuvo ocupados –yo diría que muy ocupados- pero, sobre todo, ilusionados todos estos años. Sin embargo, me parecía que aunque la tecnología ofrecía un sinfín de posibilidades –como la que hemos visto-, la química -como dijimos anteriormente- parecía estar bastante clara. No podía sospechar, sin embargo, que -como suele suceder muchas veces en investigación- las cosas resultan ser muy diferentes de lo esperado. Y es que la ciencia es así: siempre nos depara sorpresas.

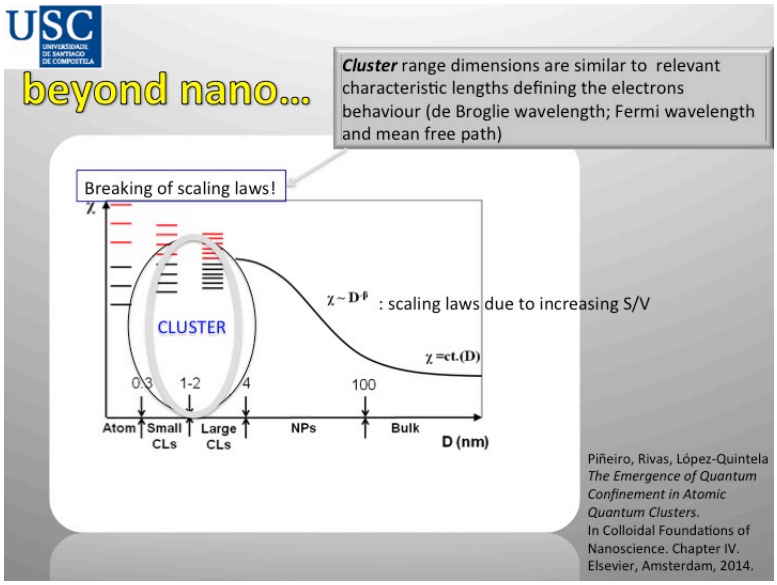

Figura 7. *Previsible comportamiento de los clústeres de átomos, diferente del de los nanomateriales, debido al gran confinamiento cuántico de los electrones.*

Y eso fue lo que ocurrió cuando -de forma totalmente fortuita e inesperada- entramos en los límites inferiores de los nanomateriales, es decir, en aquellos que tienen tamaños inferiores a 1-2 nm (o lo que es lo mismo, inferiores a 100-200 átomos) y que se les denominan clústeres de átomos (Figura 7). Podemos entonces

hacernos varias preguntas, *¿qué pasa cuando seguimos reduciendo el tamaño de un material hasta llegar a los átomos?.* O dicho de otra forma, en un caso más concreto, *¿qué pasa cuando las dimensiones de un metal empiezan a ser comparables con las longitudes características que definen el comportamiento de los electrones, como son la longitud de onda de Broglie, la longitud de Fermi o el camino libre medio?. ¿Podrá seguir siendo el comportamiento de una nanopartícula metálica similar al de un clúster de átomos de ese mismo metal, a pesar del gran confinamiento cuántico esperado para los electrones en el clúster de átomos?.* Y también, *¿podrá ese confinamiento cuántico hacer que dejen de cumplirse las leyes de escalado vistas para los nanomateriales, lo que implicaría necesariamente que cambiase la química en esta región límite de lo nano*?. Vamos a tratar de analizar estas cuestiones.

El estudio de clústeres de átomos metálicos, generados por calentamiento de los elementos en alto vacío, se inició en la década de los 80 (Figura 8). Pronto se observó la aparición de clústeres más estables que otros, con unos números de átomos (números mágicos) que se repetían independientemente del elemento.

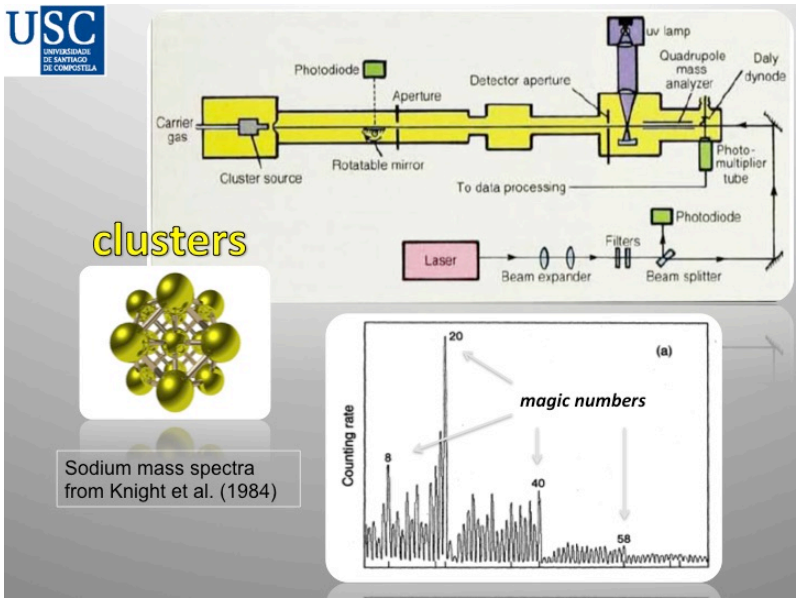

Figura 8. *Clústeres producidos por evaporación a vacío y su identificación por espectrometría de masas.*

Para explicar este hecho se desarrolló el modelo de Jellium, que en su versión más simple, supone un electrón (el de valencia) en una esfera (el clúster) expuesto a un potencial armónico 3D (Figura 9a). Mediante este modelo se puede obtener la regla de *Aufbau* para los orbitales "super-atómicos" de los clústeres conteniendo diferente número de átomos (véase Figura 9a, parte inferior). De esta forma se puede entender perfectamente la existencia de clústeres más estables, que son aquellos que corresponden a capas electrónicas cerradas (similar a lo que sucede en los gases nobles). Así podemos observar que, para el caso del Na (similar para Ag o Cu), los clústeres más estables predichos por este modelo coinciden perfectamente con los números mágicos observados experimentalmente por espectrometría de masas.

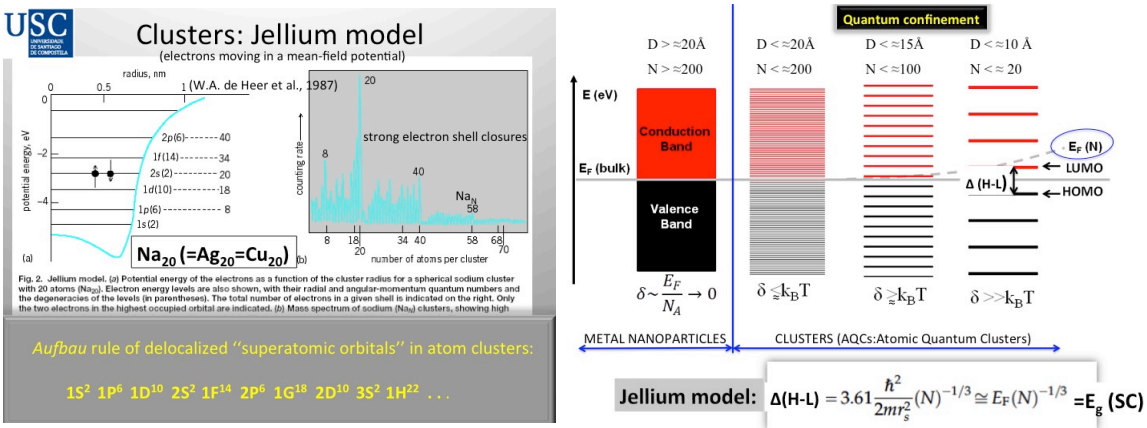

Figura 9. *Esquema del modelo esférico de Jellium aplicado a un clúster de Na_{20}, con representación de la estructura electrónica del clúster (a). Esquema del cambio que tiene lugar en la estructura electrónica al pasar de nanopartículas a clústeres (b).*

En la figura 9b se observa cómo debería cambiar la estructura electrónica de una nanopartícula metálica cuando se entra en la región de confinamiento cuántico de los clústeres. También podemos observar la separación de niveles HOMO-LUMO (en clústeres pequeños) o de la banda de valencia y conducción (BV-BC, en clústeres más grandes), que aparece en el nivel de Fermi del metal cuando se entra en la región de los clústeres. A partir del modelo de Jellium se puede obtener una expresión para el valor de la separación de niveles o bandas, que depende solamente del tipo de metal (E_F, nivel de Fermi) y del número de átomos del clúster (N) –Figura 9b, parte inferior-. La figura 10 muestra que las predicciones de este sencillo modelo de Jellium coinciden muy bien con las que se pueden obtener mediante cálculos computacionales más precisos por DFT (*density functional theory*).

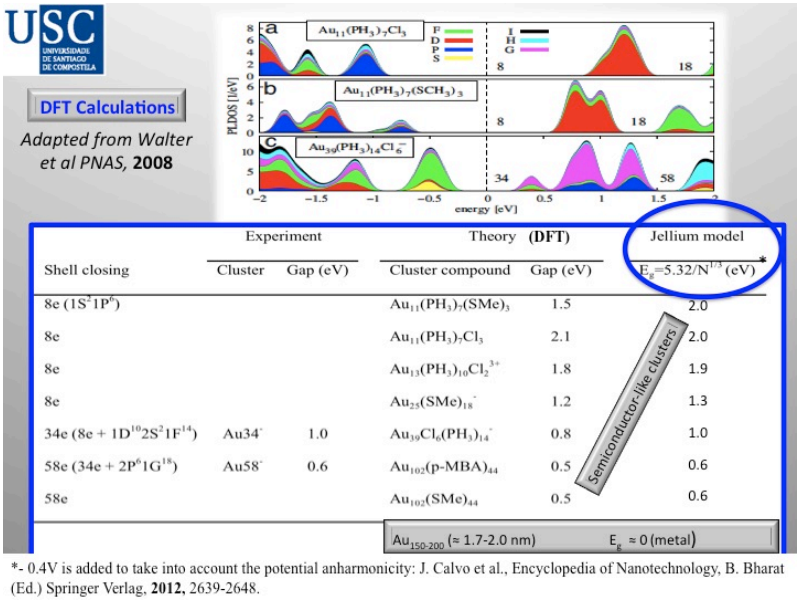

Figura 10. *Comparación de la separación de niveles (HOMO-LUMO/BV-BC) en clústeres de Au obtenidos por DFT y mediante el sencillo modelo de Jellium.*

Los resultados que acabamos de ver permiten obtener una conclusión muy importante y que nos responde ya a varias de las cuestiones planteadas anteriormente, a saber, que los clústeres de un material metálico cualquiera, como el oro, plata o cobre, a diferencia de las nanopartículas, NO SON METÁLICOS y sus propiedades deberían ser más parecidas a las de un semiconductor (clústeres grandes) o a moléculas (clústeres pequeños). En la figura 11 podemos observar las separaciones de niveles HOMO-LUMO (o bandas BV-BC) en algunos clústeres más representativos en comparación con las de los semiconductores más comunes.

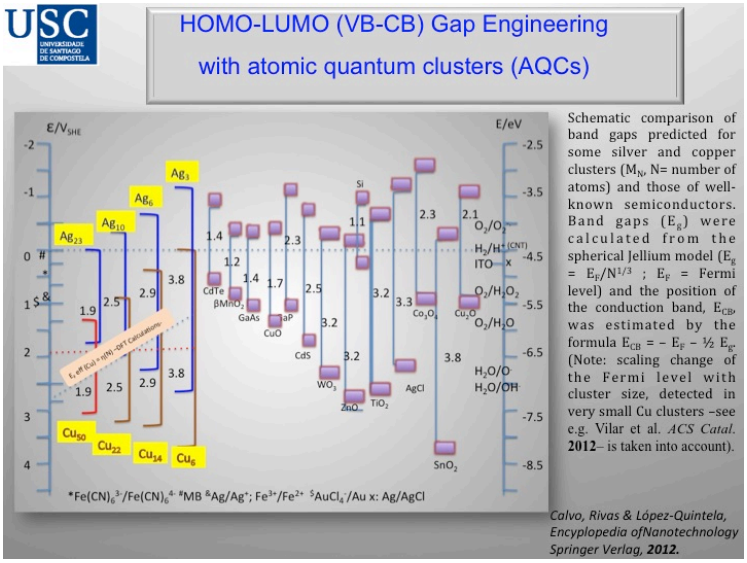

Figura 11. *Comparación de la separación de niveles HOMO-LUMO (o bandas BV-BC) en clústeres –estimada por el modelo de Jellium- y la de los semiconductores tradicionales.*

Podemos así observar en esta figura como, con tan sólo dos elementos (Ag y Cu), podemos cubrir todo el espectro de valores de separación de bandas de los semiconductores (SCs) más comunes, simplemente cambiando el número de átomos de los clústeres.

Las preguntas que podríamos hacer ahora son: *¿hay datos experimentales que confirmen lo que acabamos de decir*?. Y, en ese caso, *¿cuán diferente es el comportamiento de un clúster respecto al de una nanopartícula o al del material masivo*?. Trataremos de responder ahora a estas preguntas.

En primer lugar, en la figura 12 se puede ver como la luminiscencia, típica de los SCs, se observa también en los clústeres. Y, así como en las nanopartículas de SCs (denominadas puntos cuánticos, *QDots*) se puede cambiar la energía de emisión al variar su tamaño, también se puede hacer lo mismo con los clústeres, pero con tamaños mucho más pequeños (aprox. 20 veces inferiores). En la parte superior derecha de la figura se puede observar que la transición del comportamiento SC a metálico ocurre para nanopartículas de aprox. 1,7nm (es decir, ≈ 150 átomos).
Este drástico cambio de las estructuras electrónicas de los clústeres respecto a las nanopartículas debería verse reflejado también en un comportamiento químico diferente. Efectivamente, en esta región de los denominados clústeres cuánticos de átomos (AQCs, atomic quantum clusters) aparecen muchas nuevas y totalmente

inesperadas propiedades, algunas de las cuales vamos a comentar brevemente. Pero antes podríamos preguntarnos si se pueden sintetizar los clústeres por procedimientos químicos en vía húmeda, tales como los desarrollados en las últimas décadas para la preparación de las nanopartículas.

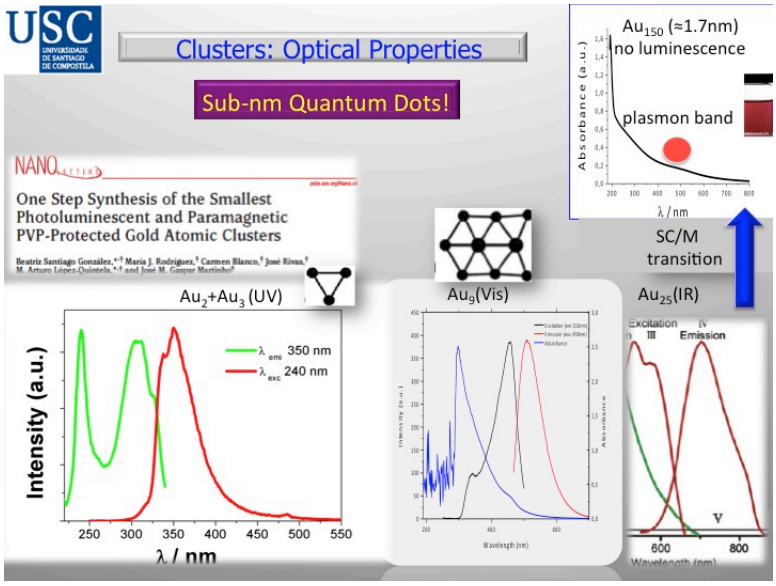

Figura 12. *Emisión de clústeres de Au de diferentes tamaños y transición SC/metal en nanopartículas de aprox. 1,7nm (≈ 150 átomos).*

Pues bien, hace aprox. algo más de 10 años, nos encontramos con la agradable sorpresa de que sí, de que eso es posible realizando *un control cinético* de la reacción, sin necesidad de añadir ligandos que enlacen fuertemente con el clúster, algo de extrema importancia en aplicaciones catalíticas, biomédicas, etc. De esta forma se pueden obtener clústeres relativamente monodispersos de diferentes metales (Au, Ag, Cu, Pt) y con diferente número de átomos (2 a ≈ 50 átomos). Este hallazgo fue patentado a nivel mundial y dio origen a la compañía Nanogap, de la que ya hemos hablado. Es de notar que los clústeres sintetizados -contrariamente a lo que se podría esperar- son muy estables, tanto térmica (cuando se depositan sobre un sustrato pueden soportar temperaturas de hasta 500-600ºC sin fundirse), como químicamente.

Veamos ahora algunas de esas nuevas propiedades de los clústeres, que demuestran que su *"química"* es completamente diferente de la esperada. En primer lugar comentaremos sus extraordinarias propiedades catalíticas en procesos redox. Los clústeres pueden adsorber agentes oxidantes y reductores facilitando así la transferencia electrónica entre ellos. Y también pueden adsorber oxígeno de forma reversible posibilitando la oxidación aeróbica a temperatura ambiente. Un ejemplo de catálisis por clústeres es la oxidación aeróbica de tioles consiguiéndose actividades catalíticas semejantes a las enzimáticas (Figura 13a). Es este un proceso de gran importancia industrial en la química del petróleo, pues la presencia de tioles envenena los catalizadores utilizados para la preparación de muchos compuestos químicos. En la Figura 13b se puede ver un diagrama energético que muestra cómo, sólamente aquellos clústeres que poseen un orbital LUMO con una energía adecuada, pueden ser catalíticamente activos. Debemos indicar que también los clústeres de Ag poseen ese tipo de actividades catalíticas y

en algunos casos, como por ej. Ag_5, sus actividades exceden ampliamente a las de los clústeres de Au. Diferentes datos experimentales han mostrado, así mismo, que este clúster, Ag_5, es capaz de activar las moléculas de oxígeno formando superóxidos, tal como se como se puede comprobar teóricamente. Una vez formados, estos superóxidos pueden ser muy oxidantes o muy reductores dependiendo del pH del medio. De ahí la gran versatilidad de este catalizador en ambos tipos de procesos redox.

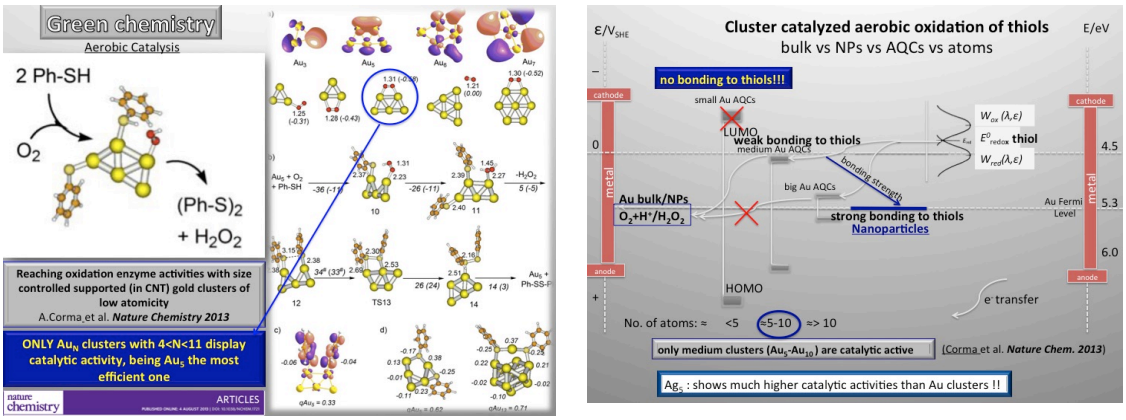

Figura 13. *Oxidación aeróbica de tioles catalizada por clústeres de Au (a). Diagrama energético de la catálisis mostrando como solo son activos los clústeres en una pequeña ventana de tamaños (b).*

Un ejemplo de catálisis de clústeres en procesos de reducción es la formación de estructuras anisotrópicas. Es este un proceso que ya se usa industrialmente, concretamente en la empresa Nanogap, para la reducción de Ag^+ y formación nanofibras de plata. En la figura 14a se muestran productos típicos de esta reacción y en la figura 14b un esquema del mecanismo catalítico de los clústeres. Se puede observar cómo los clústeres, que tienen una adsorción preferencial por uno de las planos del nanocristal (o semilla formada en los comienzos de la reacción) catalizan la reacción de reducción en una de las direcciones preferentes de crecimiento. El control de la cantidad de clústeres es crítico, pues un aumento de su concentración origina el crecimiento preferencial de más planos, con la formación de otras estructuras anisotrópicas, tal como se indica en la figura.

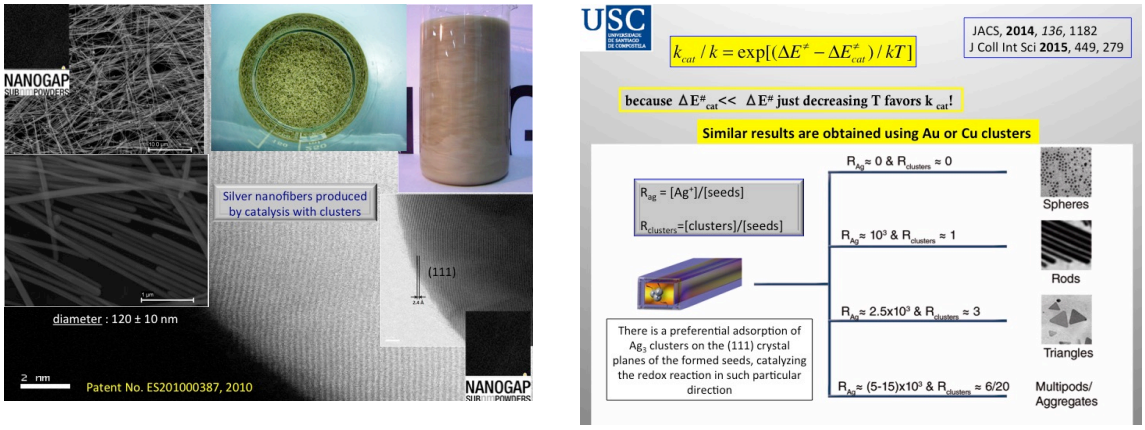

Figura 14. *Nanofibras de plata obtenidas utilizando clústeres catalíticos –cortesía de la empresa Nanogap- (a). Esquema auto-explicativo del mecanismo catalítico (b).*

La fotografía de la Figura 15a corresponde a la dispersión coloidal de nanopartículas de oro preparada por Michael Faraday hace más de 150 años, demostrando la gran estabilidad de estas nanopartículas, sin que les afecte en absoluto la luz visible o ultravioleta (UV). Sin embargo, cuando nanocilindros de oro -sintetizados por reducción química de sales de Au^{3+}, utilizando clústeres de Ag_3 como catalizadores -de forma análoga a lo que vimos en las nanofibras de Ag- se irradian con luz UV, comienzan a fotodisolverse comenzando por sus extremos y transformándose primero en esferas, que continúan luego fotodisolviéndose hasta desaparecer totalmente y generar una disolución de iones Au^{3+}, similar a la disolución de partida utilizada para formar los nanocilindros (Figura 15b). ¿Por qué estos nanocilindros de oro son fotosensibles a la luz UV mientras que las nanopartículas de oro preparadas por Faraday son tan estables?. La única diferencia reside en que los nanocilindros (anisotrópicos) tienen adsorbidos en sus extremos clústeres de Ag_3 (que es lo que cataliza su formación), mientras que las nanopartículas (isotrópicas) no precisan esos clústeres catalíticos. Esto nos está indicando que los clústeres (recordemos, con propiedades parecidas a los SCs) están fotocatalizando –como muchos SCs comunes, como por ej. el TiO_2- el proceso de oxidación de, ¡nada menos!, que las nanopartículas de oro. Aparente paradoja que no se observa en la química tradicional: ***la plata oxida al oro.***

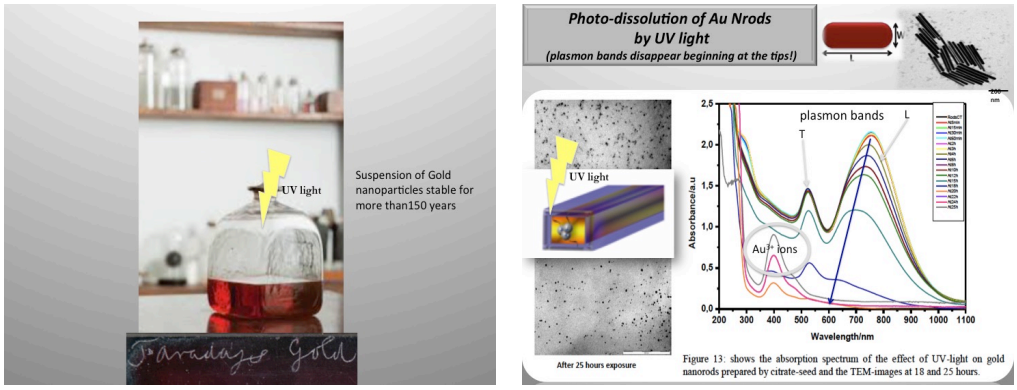

Figura 15. *Suspensión de nanopartículas de oro preparadas por Faraday hace más de 150 años, que se conserva en el Royal Institution de Londres (a). Fotodisolución de nanocilindros de oro catalizada por clústeres de Ag_3 (b).*

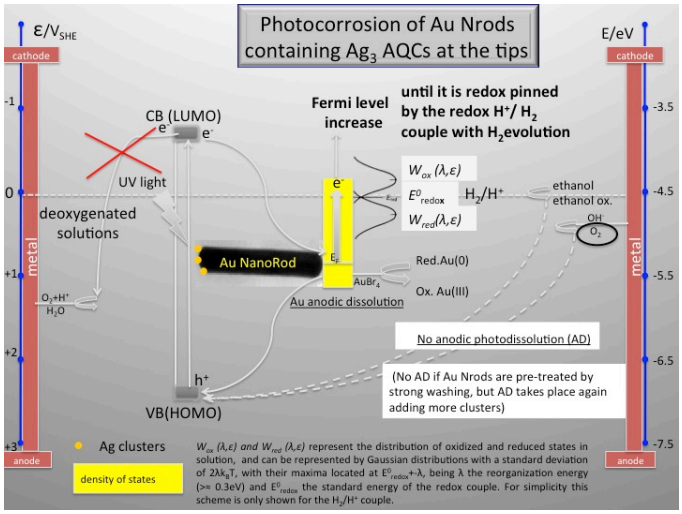

Figura 16. *Esquema energético de la fotodisolución de nanocilindros de Au por clústeres de Ag_3 y otros procesos fotocatalíticos que pueden producirse en el sistema.*

En la figura 16 se puede observar un diagrama energético del mecanismo que explica el proceso de fotodisolución de los nanocilindros de Au, produciéndose, al mismo tiempo, la reducción del oxígeno del medio que capta los fotoelectrones generados por los clústeres (presentes, como dijimos, en los extremos de los nanocilindros). El proceso de fotodisolución del oro se puede impedir añadiéndole un agente más fácilmente oxidable que el oro (agente de sacrificio), como por ejemplo un alcohol o basificando el medio de forma que se oxiden los iones OH^- con la consiguiente producción de oxígeno. De esta forma, aunque impedimos la oxidación del oro, estamos desaprovechando las fotocargas producidas por los clústeres. Sería de gran interés poder utilizar las fotocargas de forma más conveniente, ya que –según lo observado- la eficiencia de la separación de las fotocargas generadas por los clústeres es elevada. Para ello, pensemos qué pasaría si en la muestra conteniendo alcohol (para prevenir los procesos de oxidación de las nanopartículas de oro) eliminamos también el oxígeno, que recordemos es el que capta los fotoelectrones. Al no ser eliminados por el oxígeno, los fotoelectrones generados se pueden almacenar en los nanocilindros de oro y, al ir ocupándose más niveles en la nanopartícula, se irá aumentando su nivel de Fermi. Se puede observar que, efectivamente, esto es lo que ocurre por el desplazamiento hacia el azul que experimenta la banda plasmónica de la nanopartícula. Sin embargo, se observa que ese desplazamiento se detiene con el tiempo. El desplazamiento observado de ≈10 nm corresponde a una subida de ≈1 eV del nivel de Fermi del oro. Fijémonos entonces que, cuando eso sucede el nivel Fermi alcanza un potencial de ≈0V en la escala de referencia de hidrógeno, es decir, el potencial suficiente para reducir los protones a hidrógeno. Y eso es precisamente lo que se observa, la fotoproducción de hidrógeno y con una eficiencia próxima al 10%, que es de las mayores observadas hasta la fecha, a pesar de los grandes esfuerzos realizados en esa dirección, sobre todo en los últimos años, en los que la producción de energías alternativas al petróleo no contaminantes se ha hecho de vital importancia, siendo la fotoproducción de hidrógeno (el único combustible no contaminante) mediante luz solar uno de los ideales soñados en este tipo de energías alternativas. Es verdad que para lograr que ese objetivo se convierta en realidad es necesario encontrar clústeres adecuados que absorban en el visible o visible-IR, conservando la posición de su BC por encima de 0V. Pero, tal como hemos visto, dada la versatilidad de los clústeres eso es -en principio- posible, por lo que creemos que ese sueño es algo que se podrá alcanzar en un futuro no muy lejano.

Pero, aunque eso pueda llevar –como decimos- algún tiempo, lo que si se puede ya asegurar, por los resultados expuestos, es que las propiedades fotooxidativas de los clústeres son impresionantes, pues hemos podido comprobar como son capaces de oxidar a un metal tan noble como el oro. Desde un punto de vista de aplicación práctica, en la Figura 17 podemos ver una aplicación mucho más interesante, que se refiere a las capacidades fotocatalíticas de los clústeres en procesos de oxidación de contaminantes. Se puede observar la fácil degradación de un colorante (azul de metileno, utilizado comúnmente como modelo de contaminante) mediante clústeres de Cu_{20}, utilizando para ello luz visible de muy baja intensidad. Y esta descontaminación puede realizarse tanto con el colorante disuelto en agua como depositado sobre un soporte y ,además, de forma reciclable, pues una vez degradado el proceso continúa con la misma eficiencia al añadir más contaminante. Las eficiencias del proceso de fotooxidación por clústeres son del

orden de 3 órdenes de magnitud mayores que las de los SCs tradicionales, debido al tamaño atómico de los mismos que permiten una separación muy eficiente de las fotocargas producidas. Los clústeres son así unos candidatos ideales para ser utilizados, entre otras aplicaciones, en la preparación de las denominadas superficies autolimpiantes.

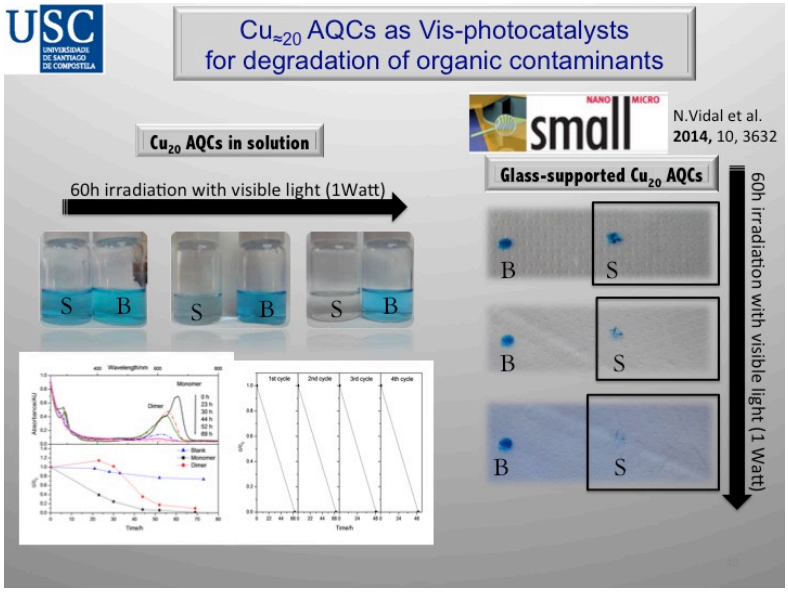

Figura 17. *Fotodegradación de contaminantes orgánicos (azul de metileno) catalizados por clústeres de Cu_{20} con luz visible de muy baja intensidad.*

Finalmente, antes de concluir permitidme que diga algo sobre las interesantísimas propiedades biológicas de los clústeres.

La figura 18a nos muestra la interacción de clústeres de Ag_3 con el ADN. Se observa que el Ag_3 es un agente intercalante, lo que origina un alargamiento de la doble hélice y un gran aumento tanto de la viscosidad como de la temperatura de fusión del ADN. Como existen numerosos antibióticos que funcionan por intercalación, inhibiendo las topoisomerasas necesarias para la replicación del ADN, se estudió la posibilidad de que lo mismo pudiera suceder con los clústeres de Ag_3 .

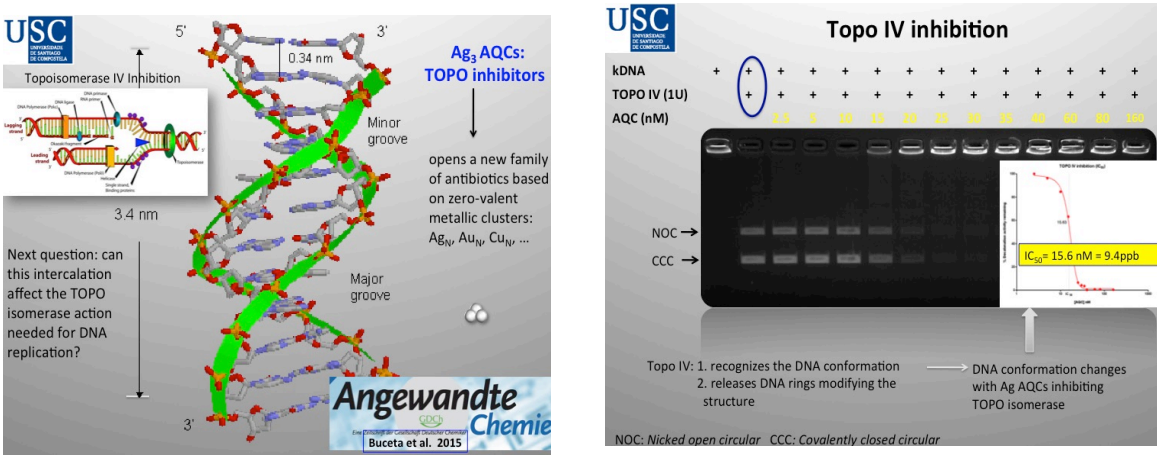

Figura 18. *Intercalación del clústeres de Ag_3 con ADN (a). Inhibición de la topoisomerasa IV por clústeres de Ag_3 (b).*

Se observa en la figura 18b que, efectivamente, ese es el caso, siendo solamente necesarias cantidades en el orden nM (≈ ppb) para lograr el 50% de inhibición del enzima. A la vista de estos resultados se ensayaron entonces sus previsibles actividades antibióticas, con diferentes microorganismos de muestras clínicas (ya sabemos que estos microorganismos adquieren con el tiempo resistencias a los antibióticos). En la figura 19a se muestra que, efectivamente, también posee actividades antibióticas y en concentraciones bajísimas, lo que abre el camino a una nueva familia de antibióticos, basados en clústeres, de gran relevancia biomédica.

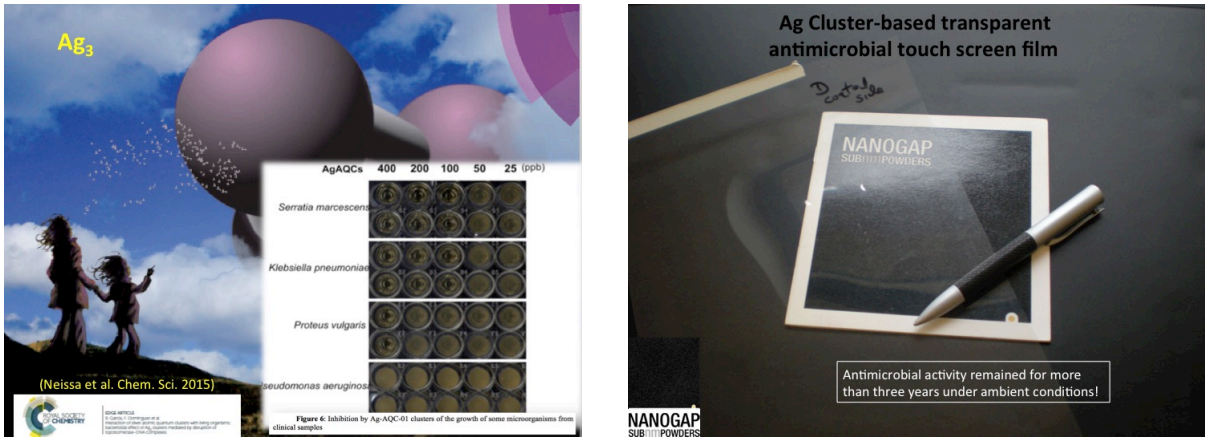

Figura 19. *Inhibición del crecimiento de diferentes microorganismos procedentes de muestras clínicas por clústeres de Ag (a). Ejemplo de aplicación de clústeres de Ag en filmes transparentes antimicrobianos para pantallas táctiles (b).*

En la figura 19b se muestra un ejemplo de aplicación práctica de clústeres de Ag para fabricar filmes transparentes de pantallas táctiles con propiedades antimicrobianas. Aunque ya existen en el mercado múltiples aplicaciones antibacterianas de la plata, la pequeñísima concentración necesaria con clústeres para lograr la misma actividad y el hecho de que son prácticamente transparentes, hace que de estos nuevos sistemas sean de gran importancia en el desarrollo de dispositivos antibacterianos, como el acabado de describir.

Otra propiedad de gran importancia terapéutica encontrada con clústeres está relacionada con sus actividades anticancerígenas. Es este un campo en el que hemos estado trabajando ya desde hace varios años y, aunque su discusión está fuera de los objetivos de esta conferencia y, además, algunos de los resultados están todavía pendientes de publicación y/o protección, si puedo decir que hay clústeres (ya muy cerca de fases clínicas) que, no siendo tóxicos, permiten aumentar el índice terapéutico de los actuales antitumorales basados en la interacción con el ADN; mientras que otros (todavía en fases preclínicas iniciales) presentan *per se* propiedades anticancerígenas con elevados índices terapéuticos. Todo esto nos indica la gran riqueza de comportamientos químicos –totalmente inesperados- que podemos encontrar en esta zona de transición antes de llegar a los átomos.

Antes de concluir permitidme hacer un pequeño resumen de las propiedades de los clústeres (algunas ya vistas y otras no por evidente falta de tiempo). Las figuras 20a, b y c resumen las propiedades químicas de los clústeres Ag_2, Ag_3 y Ag_5, mientras que la figura 20d resume las de Cu_5, Cu_{10} y Cu_{20}. Podemos claramente ver como sus propiedades son completamente diferentes a las de las nanopartículas y a las del material masivo y, también, muy diferentes entre sí con tan solo diferir su tamaño en un único átomo.

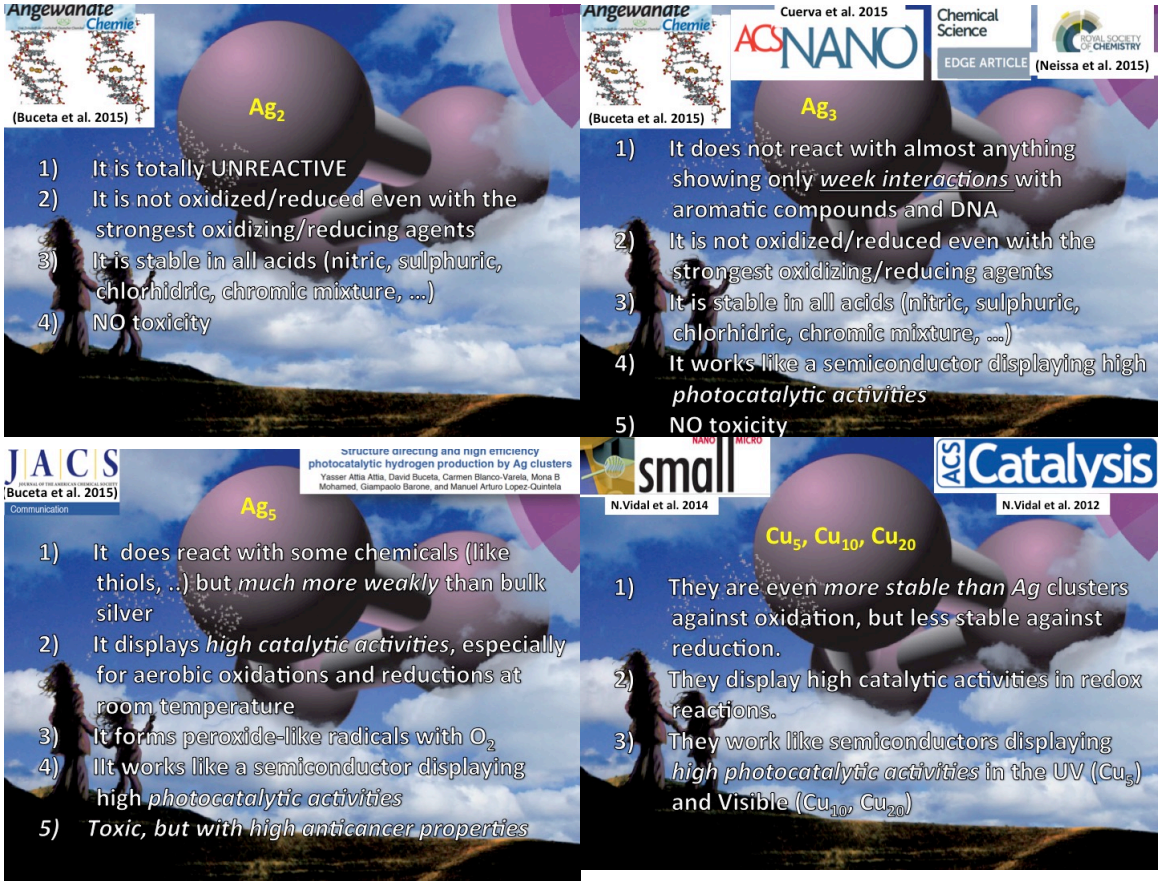

Figura 20. *Resumen de algunas de las propiedades químicas de clústeres de Ag y Cu de diferentes tamaños.*

CONCLUSIÓN:

Creo haber convencido a la audiencia de que la química en esta parte de abajo de la nanotecnología, antes de llegar al átomo, es TOTALMENTE diferente a la química que conocemos y que todavía queda mucha "química por descubrir" y que ya no es tan cierto lo que decíamos al comenzar nuestra exposición de que:

faltan detalles, pero lo básico lo entendemos.

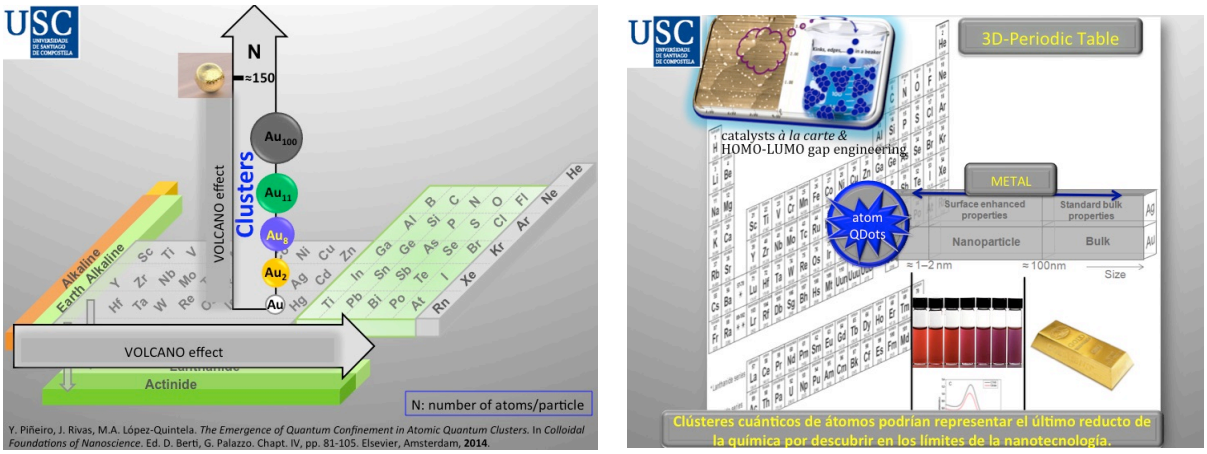

Figura 21. *Efectos catalíticos tipo volcán conocidos en la tabla periódica y los similares efectos en clústeres al aumentar su tamaño (a). Tabla periódica tridimensional mostrando las diferentes propiedades dependiendo del tamaño (3b).*

Todo ello lo podemos reflejar claramente imaginando que cada elemento de la tabla periódica tuviera asociado un eje perpendicular en función del tamaño del material, tal como se refleja en la Figura 21a, de tal forma que mostrase las diferencias que hemos discutido. Como, por ejemplo, el conocido efecto catalítico tipo volcán, que se observa cuando nos desplazamos de izquierda a derecha en la tabla periódica, tendría su correspondencia en ese eje perpendicular de cada elemento al ir aumentando el número de átomos. Por ello, habría que pensar en cambiar las tablas periódicas 2D por 3D, como podría ser la representada en la Figura 21b, en las que se muestre que el tamaño cambia las propiedades de los elementos hasta alcanzar las propiedades clásicas, cuando el número de átomos aumenta y el clúster se convierte en una nanopartícula y su química es ya la misma que la del material masivo. Y esto ocurre cuando el número de átomos del clúster se aproxima a ≈ 150 átomos, es decir, tamaños ≈2 nm.
Los clústeres, pues –tal como hemos visto- representan una novedosa clase de materiales que presentan propiedades totalmente inesperadas y totalmente diferentes simplemente con que difieran en UN SOLO ÁTOMO, por lo que podemos imaginar la enorme riqueza química que existe todavía por explorar en esta zona de dimensiones atómicas. Por ello, podemos concluir nuestra exposición con la frase que hemos iniciado y que daba título a esta conferencia:

Los clústeres cuánticos de átomos pueden representar el último reducto de la química por descubrir en los límites de la nanotecnología.

Muchísimas gracias por vuestra atención