



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

V. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2023ko maiatzaren 17, 18 eta 19a
Donostia, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)



Aitortu-PartekatuBerdin 3.0

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Silizezko nanopartikulen
egituraren analisisa espektroskopia
infragorriaren bidez**

*Mireia Sainz-Menchón,
Iñigo González de Arrieta Martinez
eta Gabriel Alejandro López*

169-175 or.
<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.v.05.21>

ANTOLATZAILEA:



BABESLEAK:



LAGUNTZAILEAK:



Silizeko nanopartikulen egituraren analisia espektroskopia infragorriaren bidez

Mireia Sainz-Menchón¹; Iñigo Gonzalez de Arrieta^{1,2}, Gabriel Alejandro López¹

¹ Fisika Saila. UPV/EHU. Sarriena auzoa z/g, E-48940 Leioa.

² CNRS, CEMHTI UPR3079, Univ. Orléans, F-45071 Orléans, Frantzia.

mireia.sainz@ehu.eus

Laburpena

Material amorfoen arloan nanomaterial beirakaren inguruko ikerketak ardatz nagusietako bat osatzen du. Material horien propietate optikoak eta egitura molekularra aztertzeke, erabilgarria suertatzen da erreflektantzia infragorriko neurketak burutzea, izaera kualitatiboa izan ohi dutenak. Silizearen sare amorfoan rol garrantzitsua jokatzen dute Q_3 eta Q_4 izeneko egitura molekular tetraedrikoek, sarearen konektibitatea zehazten dute-eta, materialaren propietateetan eragiten duena. Hori dela eta, lan honetan erreflektantzia espektroskopian oinarritutako silize nanopartikulen Q_3 eta Q_4 egituren populazioa kalkulatzeko metodo kuantitatiboa aurkeztuko da. Emaitzak erresonantzia magnetiko nuklear esperimentuan lorturikoekin parekatuko dira horien baliozkotasuna egiaztatzeke.

Hitz gakoak: espektroskopia infragorria, sol-gel silizea, nanobeirak, erresonantzia magnetiko nuklearra

Abstract

The investigation of glassy nanomaterials is one of the main axes of amorphous material research. For the characterization of the optical properties and molecular structure of these materials, infrared reflectance measurements are useful. These analyses, however, are qualitative in character. Tetrahedral molecular structures known as Q_3 and Q_4 play an important role in the silica amorphous network, as they determine the topology of the network, which influences the properties of the material. Therefore, the purpose of this study is to offer a quantitative technique based on reflectance experiments for estimating the population of Q_4 and Q_3 structures in silica nanoparticles. To ensure their validity, the results were compared to those acquired by nuclear magnetic resonance spectroscopy.

Keywords: infrared spectroscopy, sol-gel silica, nanoglasses, nuclear magnetic resonance

1 Sarrera eta motibazioa

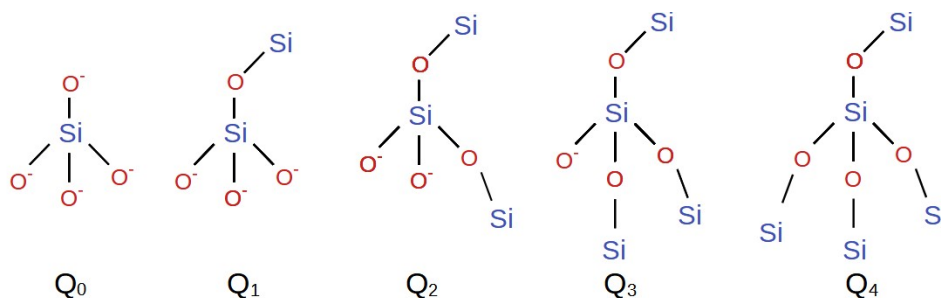
Azken hamarkadetan asko garatu da nanomaterial beirakaren inguruko ikerketa, material amorfoen alorrean aurrerapen garrantzitsu eta nabarmenak eragin dituena. Urteetan zehar sortu diren sintesi-teknika ugariak bultzatua izan da hori, teknika horiek bidea ireki baitute itxura eta konposizio anitzeko nanomaterialak fabrikatzeko: nanopartikulak, nanozuntzak, nanohariak, edota nanogeruzak, adibidez. Nanomaterialen eta horien baliokide makroskopikoen propietateek desberdintasunak izan ohi dituzte, eta ezberdintasun horiek dira, hain zuzen, nanomaterialen inguruko interesa piztu dutena. Propietate optikoen kasuan zehazki, nanomaterialen morfologia, edota sakabaketa aldatuz materialaren izaera optikoa eraldatu eta doitu daiteke, materiala aplikazio optikoetara moldatzea ahalbidetzen duena.

Nanomaterial beirakarak garatzeko erabiltzen den oxido ohikoenetako bat silizio dioxidoa edo silizea (SiO_2) da, zeinetan silizio atomo bat lau oxigeno atomoekin lotzen den tetraedro bat osatuz. Tetraedro horiek sare kristalinoan antolatzen badira, kuartzoa lortzen da; ordenarik gabeko sarea eratzen badute, orde, beira (silizearen forma amorfoa, aplikazio industrial ugari dituena). Zientziaren arlo ezberdinetan bilakatu dira erakargarri silize amorfozko nanopartikulak (NP), alde batetik, horien morfologia eta tamaina modu errazean kontrolatu daitezkeelako, eta bestetik, toxikoak ez direlako. Abantaila horiek direla eta, esparru oso ezberdinetan topatu ditzakegu nanopartikula hauek, hala nola elektronikan, katalisian, eraikuntza-materialean, edota biomedikuntzan (Fu et al., 2022; Singh

et al., 2011; Steinbach et al., 2022; Varshney et al., 2022; Singh et al., 2014).

Silize amorfoa osatzen duen sarearen egitura irregularra eta konplexua da. Sare horretan, aurretiaz esan moduan, silizio atomoak oxigeno atomoen bidez elkarri lotzen dira. Silizio tetraedro bakoitzak egitura-unitate bat osatzen du, Q_n deritzoguna, non $n \in [0,4]$ den silizioak loturik dituen beste egitura-unitate kopuruaren arabera, alegia, oxigenoen bitartez loturik dituen beste silizio-atomo kopuruaren arabera (ikus 1 Irudia).

1. Irudia: Q_n $n \in [0,4]$ egitura-unitateen irudikapen grafikoa.



Silize amorfoaren sintesi-prozesu bitartean soilik agertu ohi dira Q_0 eta Q_1 egitura-unitateak; bukaerako produktuan topatzen dira, ordea, Q_2 , Q_3 eta Q_4 egitura-unitateak. Hiru horietatik, Q_2 da zailena esperimentalki detektatzeko, oso proportzio txikian agertu ohi da-eta. Silizearen sare amorfoan egitura bereizgarriak topatu daitezke, eratzunak edo kateak esaterako. Gainera, silizio atomoek oxigenoak ez diren beste lotura batzuk ere eratu ditzakete, hala nola Si-OH. Aipaturiko lotura guzti horiek silizearen irismen laburreko loturak dira, eta materialaren sare beirakaren topologia determinatzen dute; materialaren kristalizazioan, bioaktibitatean, edota iraunkortasun kimikoan berebiziko garrantzia duena (Hill eta Brauer, 2011). Arrazoi horregatik, funtsezkoa da material beirakaren nanoegitura kontuan hartzen duen karakterizazio metodo zehatz eta kuantitatiboak aztertu eta garatzea.

2 Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Nanomaterial beirakarak karakterizatzeko teknika erabilienetako bat da espektroskopia infragorria (IR). SiO_2 nanopartikulen kasuan, horien IR espektroa aspalditik aztertu eta eztabaidatu da (Kamitsos et al., 1993). Material horren inguruan ikerketa espektroskopiko ugari argitaratu badira ere, oraindik eztabaida asko dago haren espektro infragorriaren zenbait bibrazio-moduren jatorriaren inguruan, batez ere $800 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ uhin-zenbaki tartean ageri diren xurgatze-bandei dagokionez (Innocenzi, 2003; Bertoluzza et al., 1982).

IR espektroskopia oso teknika zabaldua bada ere, ez ohi da material beirakaren egituraren inguruko informazio kuantitatiboa emateko erabiltzen (Fredholm et al., 2010); eta, normalean, beste helburu batzuekin gauzatzen dira nanopartikulen inguruko ikerketa espektroskopikoak, hala nola, horien gainazalean atxikirik egon daitezkeen espezie kimikoak identifikatzeko. Hala ere, jakina da IR espektroskopiak informazio garrantzitsua eman dezakeela beiren egitura-unitateen izaera eta loturen inguruan.

Lan honen helburua nanomaterial beirakaren egitura aztertze metodo bat aurkeztea da, espektroskopia infragorrian oinarritua eta informazio kuantitatiboa ematen duena. Erreflektantzia infragorriaren bidez, alde batetik, silizeko nanopartikulen funtzio dielektrikoa aterako da, eta bestetik, Q_3 eta Q_4 egitura-unitateen populazioa kalkulatu da. Azken balio horiek erresonantzia magnetiko nuklearrak emandako datuekin parekatuko dira emaitzak balioztatze asmoz.

3 Ikerketaren muina

Atal honetan, alde batetik, erabilitako materiala, eginiko esperimentuak eta burututako kalkuluak azalduko dira, bestetik, lorturiko emaitzak aurkeztuko dira.

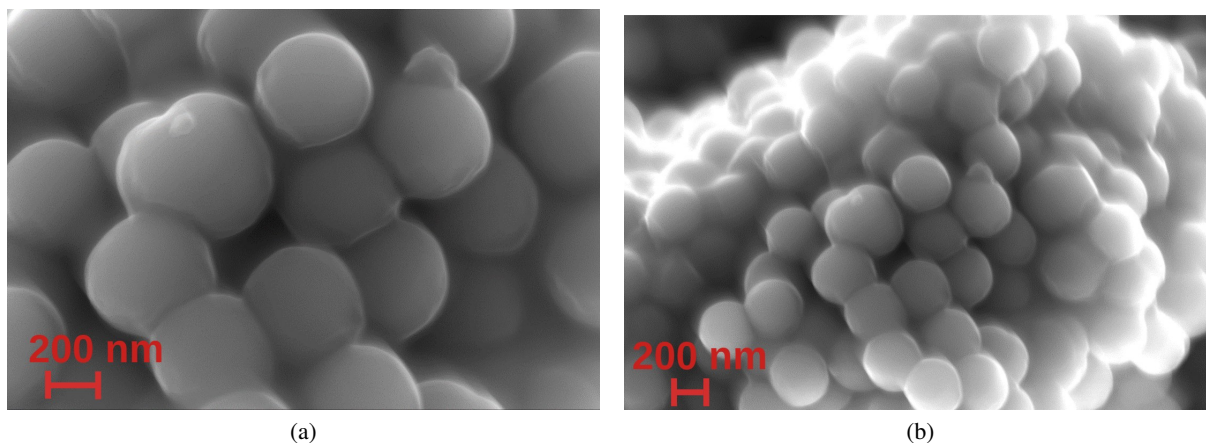
3.1 Materiala eta metodoak

3.1.1 Nanopartikulen sintesi eta karakterizazioa

Stöber sol-gel prozesuaren bidez sintetizatu dira ikergai ditugun silize nanopartikulak (Stöber et al., 1968), eta, mikroskopia elektronikoa erabiliz (*Scanning Electron Microscopy*, SEM), horien tamaina, morfologia eta sakabanaketa aztertu dira.

2. Irudian ikus daiteke partikulen tamaina-banaketa monosakabanatua dela; hots, ez dago alde nabaririk. Horretaz gain, Stöber sintesi prozesuaren bidez lortu ohi den forma esferiko definitua dute nanopartikulek, bestalde, azaleko irregulartasun esanguratsurik gabekoak dira eta aglomeratuak osatzen dituzte.

2. Irudia: Bi handipen ezberdinetan ateratako silize nanopartikulen SEM irudiak.



3.1.2 Espektroskopia infragorria

Ondoren, sintesian lorturiko nanopartikulen hautsa pastilla-molde batean sartuz, eta prentsa hidrauliko baten bidez konprimituz, 13 mm-ko diametrodun pastilla zilindrikoa prestatu da. Pastillaren dentsitatea kalkulatu ahal izateko, hori pisatu eta mikroskopia optiko digital baten bidez bere dimentsioak neurtu ditugu.

Hurrengo urratsa pastillaren erreflektantzia (R) neurtzea izan da. Gorputz baten islapen ahalmena ezaugarritzen du erreflektantziak: gorputzaren gainazalera iristen den erradiazio elektromagnetikoaren eta islatzen denaren arteko zatiketa da, $[0,1]$ tarte errealean definitzen dena. Menpekotasun ugari ditu propietate horrek, besteak beste, gorputzaren tenperaturaren eta erradiazio elektromagnetikoaren maiztasunaren arabera da.

Erreflektantzia neurketak egiteko, Hyperion 3000 mikroskopia erabili dugu, 15x Cassegrain objetibo batez (0.4-ko apertura numerikoa) eta *wide-band* MCT detektargailu batez (Mercury Cadmium Telluride) horniturik dagoena. Nitrogeno likidoz hozturik, $500 - 7500 \text{ cm}^{-1}$ -ko uhin-zenbaki tartean neurketak egiteko aukera ematen du mikroskopiaak, eta urrezko ispilu bat du bere baitan integraturik neurketen erreferentzia gisa erabiltzeko. Uhin-zenbakia (k) uhin-luzera (λ) deritzogunaren alderantzizkoa da, azken hori uhinaren hedapen-abiadura eta maiztasunaren arteko zatidura izanik. λ eta k baliokideak badira ere, espektroskopian uhin-zenbakia da erabili ohi dena.

3.1.3 Egitura-unitateen populazioaren kalkulua

Jarraian, erreflektantzia espektrotik nanopartikulen funtzio dielektrikoa lortzea izan dugu helburu. Izaera konplexudun funtzio horrek materialaren informazio optiko zein estrukturala gordetzen du. Horretarako, kontuan hartu beharra dago aztertu dugun pastilla fabrikatzeko nanopartikulen hautsa konprimitu dugunean, pastillaren barnean aire-guneak sortu direla. Hau da, pastilla porotsua da eta izaera heterogeneoa du, bere funtzio dielektrikoan islatuko dena.

Pastillaren funtzio dielektrikoa nanopartikulen eta airearen funtzio dielektrikoarekin erlazionatzen ditu Landau-Lifshitz-Looyenga (LLL) formulak (Looyenga, 1965):

$$\varepsilon_{pastilla}^{1/3} = f\varepsilon_{NP}^{1/3} + (1-f)\varepsilon_{airea}^{1/3} \quad (1)$$

non $\varepsilon_{pastilla}$ pastillaren funtzio dielektrikoa, ε_{NP} nanopartikulen funtzio dielektrikoa, $\varepsilon_{airea} = 1$ airearen funtzio dielektrikoa eta f pastillaren dentsitate erlatiboa diren.

Pastillaren erreflektantzia bere funtzio dielektrikoarekin erlazionatzen da Fresnelen erlazioen bitartez, hortaz, LLL formulak auresandako erreflektantzia datu esperimentalekin doitzea lortzen da $\varepsilon_{pastilla}$ aldagaia doituz. ε_m eta f aldagaiak ezagunak direnez, ε_{NP} aldatuz lortuko dugu $\varepsilon_{pastilla}$ doitzea. ε_{NP} Gauss-en funtzioak erabiliz eraiki dugu (De Sousa Meneses et al., 2006).

Silizearen erreflektantzia espektroan, bandak sortzen dituzte Q_3 eta Q_4 egitura-unitateek, hau da, bakoitzari doikuntzan erabilitako Gauss-en funtzio bat dagokio. Bi egitura-unitate horien populazioaren estimazio kuantitatiboa banden azaleratik abiatuta kalkulatu dezakegu honako ekuazio hauek aplikatuz (Santos et al., 2012; Naji et al., 2015):

$$n(Q_3) = \frac{A(Q_3)}{aC}, \quad (2)$$

$$n(Q_4) = \frac{A(Q_4)}{2(1-\delta)C} \quad (3)$$

non $A(Q_3)$ eta $A(Q_4)$ egiturei dagozkien banden azalera diren, a Q_3 eta Q_4 egituren arteko aktibitate infragorriaren zatiketa, δ desordena dinamikoan parte hartzen duen Q_4 egituren portzentaia den eta C normalizazio-konstantea den.

3.1.4 Erresonantzia magnetiko nuklearreko espektroskopia

Azkenik, erresonantzia magnetiko nuklear esperimentua burutu dugu (EMN), zeina izen bereko fenomeno fisikoan oinarrituta dagoen: eremu magnetiko indartsu eta konstantepean dagoen nukleo bat eremu magnetiko oszilakor ahul batez pertubatzen denean, nukleoak seinale elektromagnetikoa igorriko du, nukleoaren, ingurune kimikoaren eta eremu magnetikoaren arabera dena. Seinale horiek jasota aztergai den materiala osatzen duten nukleoaren eta horien ingurumen kimikoaren inguruko informazioa jaso dezakegu. Kasu honetan, seinalea Gauss-en funtzio bidez doituta modu kantitatiboan kalkulatu dezakegu nanopartikuletan dagoen Q_4 eta Q_3 silize egituren populazioehunekoa, erreflektantzia bidez lorturiko datuekin parekatuko dena. Neurketak egiteko Bruker Avance III WB 300 MHz EMN instrumentua eta *Magic Angle Spinning* (MAS-EMN) teknika erabili ditugu, erantzun anisotropikoa minimizatzeko asmoz. Neurketak CEMHTI lagorategian egin dira eta tetrametil-silanoa erabili da erreferentziazko patroia moduan desplazamendu kimikoa kalibratu ahal izateko.

3.2 Emaitzak

3. Irudian, urdinez irudikaturik ikus daiteke pastillaren erreflektantzia espektroa, eta marra etenez LLL formula erabiliz lorturiko kurba, datu esperimentalekin bat egiteko doitu dena.

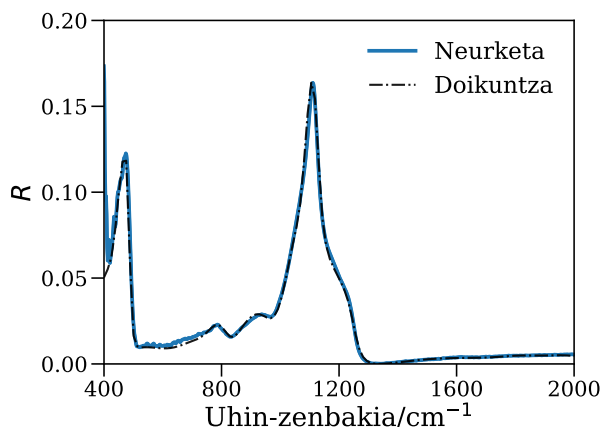
4. Irudian ikus daiteke doikuntza hori egiteko eraiki den nanopartikulen funtzio dielektrikoa (ε_{NP}). (a) azpi-irudian nanopartikulen funtzio dielektrikoaren zati erreal zein irudikaria ageri dira. Zati irudikaria hobeto aztertzeko asmoz, (b) azpi-irudian irudikatu da horren handipena, hura osatzeko erabili ditugun Gauss-en funtzioekin batera (grisez). Ageri diren bandak silizeak espektro infragorrian erakutsi ohi dituenak dira (Innocenzi, 2003). Q_4 eta Q_3 tetraedroi dagozkien banden azalera (larajaz eta berdez koloreztaturik) 2 eta 3 ekuazioetan ordezkatzu estimatu dugu egitura-unitateen populazioa eta horren errorea:

$$n(Q_3) = \%(32 \pm 5)$$

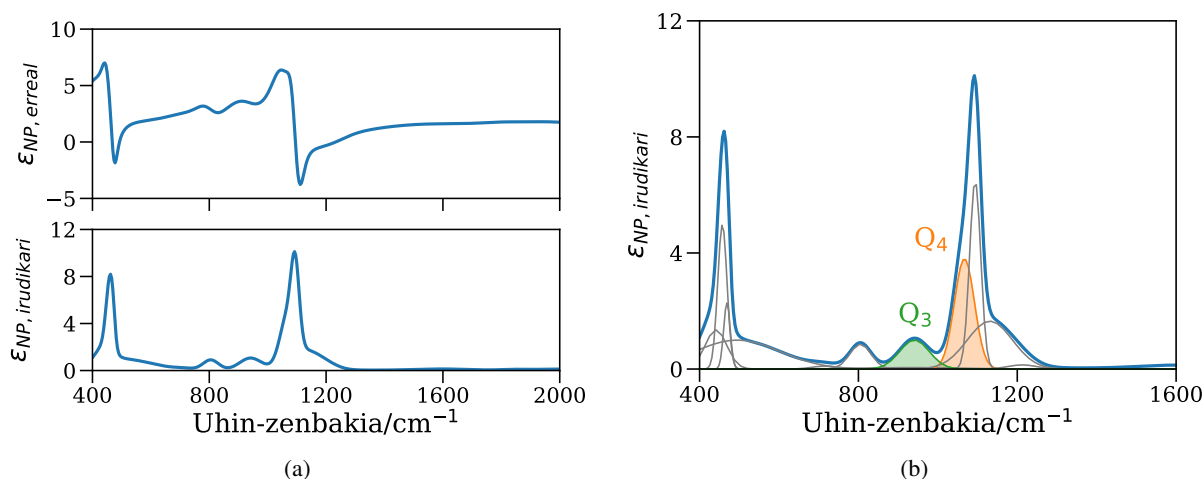
$$n(Q_4) = \%(68 \pm 5)$$

Kalkulu hori egiteko $a = 1.3$ eta $\delta = 0.18$ erabili ditugu, beira makroskopikoen azterketan aplikatu ohi diren balioak (Santos et al., 2012; Naji et al., 2015). Goi-estimazioa egin da emaitzaren errorea determinatzeko aurretik egindako ikerketetan oinarrituz.

3. Irudia: Nanopartikula hautsarekin fabrikaturiko pastillaren erreflektantzia espektru esperimental (urdinez), eta LLL formula aplikatuz (1 ekuazioa) eginiko doikuntza (marra etenez).



4. Irudia: (a) Nanopartikulen funtzio dielektrikoaren zati erreal (ϵ_{erreal}) eta irudikaria ($\epsilon_{irudikari}$) ageri dira. (b) Funtzio dielektrikoaren zati irudikariaren handipena ageri da, hori osatzen duten Gauss-en funtzioak irudikatu dira.



5. Irudian EMN esperimentuaren emaitzak ikus daitezke. Bi Gauss-en funtzio bidez doitu da kurba esperimental, Q_3 eta Q_4 egiturei dagozkienak. Funtzio horien azalera erlatiboa kalkulatu, egitura-unitateen populazioaren honako estimazio kuantitatiboa hau lortu dugu:

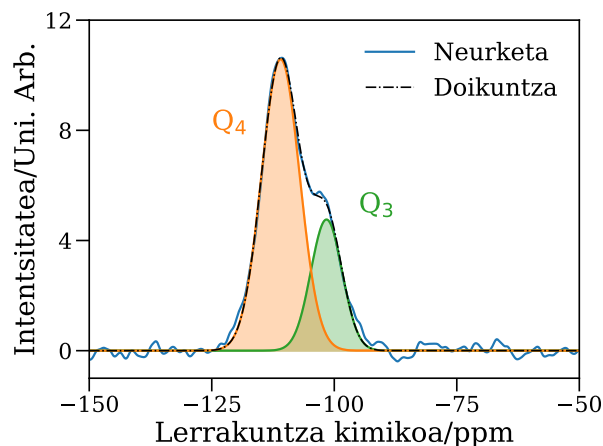
$$n_{EMN}(Q_3) = \%(28 \pm 1)$$

$$n_{EMN}(Q_4) = \%(72 \pm 1)$$

Erroreei dagokienez, EMN metodoaren bitartez lorturikoa doikuntza-errorea baino ez da, esperimentu kuantitatiboa delako. Metodo infragorriarenak, ordea, bi iturri nagusi ditu: alde batetik, dekonboluzio-errorea, eta, bestetik, a zein δ parametroena. Azken teknika horren errorea modu kontserbatzailean estimatu dugu, aurreko artikulutan lortutakoan oinarrituz (Santos et al., 2012). Gai hori gehiago landuko dugu etorkizuneko artikululu batean.

Bi tekniken bidez lorturiko balioak bateragarriak dira, hortaz, frogatu dugu nanopartikulen Q_3 eta Q_4 egitura-unitateen populazioaren estimazio kuantitatiboa egin daitekeela.

5. Irudia: EMN esperimentuaren bidez lorturiko neurketa eta Gauss-en funtzio bidez eginiko doikuntza. Doikuntza egiteko erabilitako Gauss-en funtzioak berdez eta laranjez irudikatu dira, Q_3 eta Q_4 egiturei dagozkienak, hurrenez hurren.



4 Ondorioak

Espektroskopia infragorriaren bidez nanomaterial beirakara baten (sol-gel silize nanopartikulak) egituraren inguruko informazio kuantitatiboa lor daitekeela frogatzen du lan honek. Teknika horrek emandako datu esperimentak LLL formularen bidez doitzuz, nanopartikulen funtzio dielektriko atera dugu, silizearen ohiko absortzio-bandetan bitartez eraiki dena. Funtzio dielektrikotik kalkulaturako Q_3 eta Q_4 egitura-unitateen populazioak $\%(32 \pm 5)$ eta $\%(68 \pm 5)$ izan dira, hurrenez hurren. Emaiza horiek EMN esperimentuak emandakoekin bateragarriak dira ($\%(28 \pm 1)$ eta $\%(72 \pm 1)$), gure metodoaren baliozkotasuna bermatzen duena.

Erreflektantzia esperimentuak egiteko ekipamendua ikerketa-gune ugartan topatu daiteke, teknika oso zabaldua dago eta EMN neurketak egiteko behar den tresneria baino sinpleagoa eta eskuragarriagoa da. Hortaz, nahiz erreflektantzia espektroskopiaren bidez lorturiko emaitzak EMN bidez lorturikoak bezain zehatzak ez izan (errorea handiagoa da), ikerlari askoren esku jartzen du nanomaterial beirakarren egitura-analisi kuantitatiboak egiteko aukera.

5 Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Eraikitako analisi kuantitatiboaren ahalmena ezagutzeko eta bere erreproduzigarritasuna bermatzeko, metodoa beste lagin batzuekin frogatuko da. Hasieran, beste motatako silizezko NPak aztertuko ditugu, baina nanosilikato orokorrekin ere balioztatuko dugu metodoa.

Erreferentziak

- Bertoluzza, A., Fagnano, C., Morelli, M. A., Gottardi, V., & Guglielmi, M. (1982). Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48(1):117–128.
- De Sousa Meneses, D., Malki, M., & Echegut, P. (2006). Structure and lattice dynamics of binary lead silicate glasses investigated by infrared spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(8):769–776.
- Fredholm, Y. C., Karpukhina, N., Law, R. V., & Hill, R. G. (2010). Strontium containing bioactive glasses: glass structure and physical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(44-49):2546–2551.
- Fu, H., Bai, Z., Li, P., Feng, X., Hu, X., Song, X., & Chen, L. (2022). Molecular imprinted electrochemical sensor for ovalbumin detection based on boronate affinity and signal amplification approach. *Food Chemistry*, 135292.
- Hill, R. G. & Brauer, D. S. (2011). Predicting the bioactivity of glasses using the network connectivity or split network models. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(24):3884–3887.
- Innocenzi, P. (2003). Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316(2-3):309–319.

- Kamitsos, E., Patsis, A., & Kordas, G. (1993). Infrared-reflectance spectra of heat-treated sol-gel-derived silica. *Physical Review B*, 48(17):12499.
- Looyenga, H. (1965). Dielectric constants of heterogeneous mixtures. *Physica*, 31(3):401–406.
- Naji, M., De Sousa Meneses, D., Guimbretiere, G., & Vaills, Y. (2015). In situ high-temperature probing of the local order of a silicate glass and melt during structural relaxation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(16):8838–8848.
- Santos, C. D., De Sousa Meneses, D., Montouillout, V., & Echegut, P. (2012). Infrared emissivity spectroscopy of a soda-lime silicate glass up to the melt. *arXiv preprint arXiv:1201.5676*.
- Singh, L., Agarwal, S., Bhattacharyya, S., Sharma, U., & Ahalawat, S. (2011). Preparation of silica nanoparticles and its beneficial role in cementitious materials. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 1:9.
- Singh, L. P., Bhattacharyya, S. K., Kumar, R., Mishra, G., Sharma, U., Singh, G., & Ahalawat, S. (2014). Sol-gel processing of silica nanoparticles and their applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 214:17–37.
- Steinbach, J. C., Fait, F., Mayer, H. A., & Kandelbauer, A. (2022). Monodisperse porous silica/polymer nanocomposite microspheres with tunable silica loading, morphology and porosity. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(23):14977.
- Stöber, W., Fink, A., & Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1):62–69.
- Varshney, S., Nigam, A., Pawar, S. J., & Mishra, N. (2022). An overview on biomedical applications of versatile silica nanoparticles, synthesized via several chemical and biological routes: A review. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 197(2):72–88.

6 Eskerrak eta oharrak

Lan hau Mireia Sainz Menchónen MALean oinarrituta dago. Egileek Eusko Jaurlaritzari eskerrak ematen dizkiote ikerketa-proiektuen bidez (IT-1714-22, PIBA-2021-1-0022), eta doktorego aurreko eta ondorengo beken bidez (M. Sainz-Menchón: PRE-2022-1-0086, I. González de Arrieta: POS-2022-2-0027) lan hau finantziatu izanagatik. Mireia Sainz-Menchónek eskerrak eman dizkio CNRS Orléanseko CEMHTI laborategiari masterreko egonaldia egin ahal izanagatik. Azkenik, egileek Abdelali Zakiri eta Franck Fayoni eskerrak ematen dizkiete.