

# EXPLORANDO LOS LÍMITES MATERIALES: MÁS RÁPIDO, MÁS PEQUEÑO, MÁS COMPLEJO

JESÚS SANTAMARÍA ANTONIO \*

\* Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Valverde 22, 28004 Madrid. Facultad de Ciencias Químicas: Universidad Complutense. 28040 Madrid. jsanta@quim.ucm.es.

## RESUMEN

Establecidos, por una parte, la discontinuidad de la materia ordinaria frente a la idea del continuo, y, por otra, el significado del vacío como realidad dinámica, se pasa a describir los sucesivos avances en la detección de lo progresivamente más pequeño, y, a continuación, al estudio de procesos cada vez más veloces en el mundo microscópico, mediante técnicas estroboscópicas con láser en Femtoquímica y Attófísica. Finalmente, se indican los avances tecnológicos que, en una visión de abajo arriba, se están logrando en Física Mesoscópica y en Nanotecnología.

## I. INTRODUCCIÓN

Frente al lema del atletismo olímpico “citius, altius, fortius” (más rápido, más grande, más fuerte) tomado de la antigüedad clásica, la Ciencia y Tecnología actuales se mueven hacia los límites indicados en el título de este trabajo, relativos al tiempo, espacio y materia. Ese cambio se debió a la superación del concepto de continuo matemático aplicado a la materia ordinaria y a la confirmación de la *teoría atómico-molecular* en el siglo XIX. Por otra parte, las dos revoluciones científicas de principios del XX (Relatividad y Mecánica Cuántica) han supuesto, por un lado, el abandono de los conceptos independientes de espacio, tiempo y materia ordinarios y, por otro, la superación del principio de causalidad y del determinismo de muchos conceptos (sujeto, objeto, medida neutra, etc.) por unas condiciones de posibilidad de lo real observable regidas por comportamientos estadísticos.

En esta comunicación nos referimos al *micromundo ordinario*, compuesto por *núcleos atómicos* y *electrones* y gobernado por fuerzas electromagnéticas (que actúan mediante *fotones*), las cuales dominan las interacciones microscópicas, entre las que destacan las fuerzas y *enlaces químicos*. Consiguientemente, mostraremos los nuevos efectos y propiedades, tanto de tamaño como *cuánticos*, que aparecen al disminuir el *tamaño de la muestra* y el *tiempo de interacción* con la luz, lo que nos permitirá acceder a la *complejidad* estructural y dinámica en la nanoscala atómico-molecular (1, 2, 3). Nos referimos, por tanto, a un rango de escalas mucho más modesto que el definido por las interacciones nucleares fuertes y por los límites extremos del tiempo y la longitud de Planck.

El pistoletazo de salida en esta exploración de límites la dio R. Feynman en 1959 con una conferencia titulada: “Hay mucho sitio por abajo”. Veremos en la descripción de las *carreras frente a tiempo y tamaño*, que ambas no son independientes al ir disminuyendo el tamaño de la muestra y acercarnos al de los agregados atómicos. Partiendo de la relación entre longitud ( $<10^{-9}$  m=1 nanómetro) y energía de enlace (~unos pocos electronvoltios) en los agregados atómicos, y recordando la frecuencia del fotón ( $E=h\nu$ ) que proporciona esa energía por *interacción coherente* con la materia ( $\nu\sim 10^{14}$  s<sup>-1</sup>), todo ello nos conduce a un período temporal del orden de 10 femtosegundos (1 femtosegundo=10<sup>-15</sup> s). Por tanto estamos en una correlación de escalas nano (tamaño) versus femto (tiempo), es decir la Nanociencia está ligada a la Femtociencia. Desde el punto de vista práctico la *Nanotecnología* se refiere a muestras con alguna

dimensión por debajo de los 100 nanómetros. Por otra parte, la coherencia en la interacción de pulsos ultracortos de luz con la materia, crea paquetes de onda cuánticos con resolución  $\Delta x = p/m\Delta t$ , que en el caso de los átomos en moléculas para pulsos láser conduce a la *Femtoquímica*, y en el caso de electrones en órbitas atómicas para pulsos de RX nos lleva a la *Attofísica* (1 attosegundo =  $10^{-18}$  s).

Veremos también que, en la *carrera de la complejidad*, muy relacionada con los aspectos tecnológicos (no olvidemos que es precisamente a la evolución de los chips en ordenadores a la que se ha aplicado el lema de esta comunicación) ha jugado un papel importante la imitación de la Naturaleza, en concreto de las *nanoestructuras orgánicas* (macromoléculas, complejos proteínicos, células vivas, orgánulos, motores moleculares, etc.) o *cuasi inorgánicas* (cáscaras, huesos, etc.). Mostraremos por tanto, para finalizar, algunos ejemplos de *nanoestructuras sintéticas*, que están llenando extensísimas áreas de aplicación en *Materiales* (nanopartículas, nanotubos, puntos cuánticos, etc.), *Electrónica* (fibras ópticas, ordenadores cuánticos, circuitos integrados, etc.), *Medicina* (administración de fármacos, regeneración de tejidos, biochips, etc.) y *Energía* (células solares y de combustible, fotosíntesis artificial, etc.) y a las que ningún país puede dejar de prestar atención so pena de perder el futuro de sus habitantes.

## II. EVOLUCIÓN DE IDEAS Y ESTADO DE LA CUESTIÓN

La concepción ingenua del mundo formado por un Cosmos cognoscible, que era múltiple en el espacio (escalas de tamaño), mutable en el tiempo (cambios, ciclos) y consistente y cohesionado en la materia (los cuatro elementos), al que se añadía un Caos incognoscible, ha durado desde los filósofos presocráticos hasta el siglo XVII, es decir más de dos mil años. La idea fundamental, resaltada por Aristóteles, en la cual se basaba esa opinión, era el concepto *del continuo*, es decir, que la materia, el espacio, el movimiento y el tiempo no están constituidos por partes indivisibles y por ende son indefinidamente divisibles. Hubo otra concepción, llamada *atomismo antiguo*, que asumía que la materia estaba formada por partes indivisibles (átomos) y por el vacío, pero la identificación del vacío con la nada metafísica,

provocó la aparición del concepto de *horror al vacío* en una sociedad dada a la especulación y no a la experimentación. Por simple deducción, al identificar el vacío con la nada, no se realizaron hasta el siglo XVII los experimentos (Torricelli, Boyle) que pusieron en jaque la idea del continuo. Por otra parte, conviene recordar que la Ciencia moderna clásica, asume que espacio y tiempo son propiedades de la materia, y que el vacío tampoco es la nada. En este sentido, el espacio, el tiempo y el movimiento se consideran continuos, no así la materia, dado que la Química (reacciones heterogéneas con desprendimiento de gases o precipitación de sólidos), el movimiento browniano y los experimentos de Perrin, estos últimos en el siglo XX, establecieron la discontinuidad, consolidándose así el *atomismo moderno*, que como hipótesis había propuesto Gassendi en el siglo XVII.

Para la ciencia moderna clásica, el espacio y el tiempo no son cosas concretas, pues no poseen energía, la propiedad de las cosas materiales. Según Leibnitz, espacio y tiempo son órdenes o relaciones, no cosas, el espacio es el orden de las cosas existentes y el tiempo de las sucesivas. El espacio y el tiempo absolutos de Newton son ficciones útiles. El espacio y el tiempo son, pues, propiedades de la materia, son materiales, pero no materia. Por lo tanto, el espacio y el tiempo están relacionados con la materia y solos no son nada; sin embargo al ser propiedades materiales son reales y objetivos. La causalidad es el principio subyacente que liga causas y efectos, es decir, es la influencia de un suceso sobre otro a lo largo del tiempo y del espacio.

La ciencia del siglo XIX incluía tres enfoques: Dinámico reversible (aplicado a las partículas individuales), termodinámico irreversible (aplicado al mundo macroscópico de los colectivos de partículas) y estructural (vectorial) de campos electromagnéticos (aplicado a partículas interaccionantes cargadas en movimiento y por ende a la Química, donde el enlace tiene origen electromagnético, y a la Óptica). Einstein en 1905 resolvió las paradojas en las fronteras mutuas de esos tres enfoques. Así, entre la Mecánica y la Termodinámica, con el estudio del movimiento browniano resolvió el conflicto de la discrepancia entre las velocidades observadas y las calculadas según el principio de equipartición, mediante el establecimiento de las fluctuaciones de densidad de la materia discontinua (ver Apdo. III), donde el principio de equipartición no

juega ningún papel. Entre la Mecánica y la Electrodinámica, resolvió el conflicto entre el postulado de la relatividad del movimiento y la constancia de la velocidad de la luz, estableciendo la teoría de la relatividad restringida. Finalmente, entre la Termodinámica y la Electrodinámica, resolvió el conflicto entre el continuo de longitudes de onda del espectro electromagnético y la equipartición de energía por modo en la radiación de calor (catástrofe ultravioleta), estableciendo el concepto de cuanto de energía electromagnética ó fotón.

La idea del éter, introducida para salvar la vacuidad sin materia del espacio y como medio físico para las oscilaciones de los campos electromagnéticos, subsistió hasta comienzos del siglo XX, cuando, tras el experimento de Michelson y Morley de 1887, Einstein la abandonó como hipótesis superflua. La confirmación del modelo atómico de Rutherford (1911) llegó a profundizar en el concepto de vacío como zona donde se manifiestan los gradientes de campos escalares y potenciales electromagnéticos: En efecto, el átomo es, en más de un 95%, un gran vacío.

La definición de partícula como unidad discreta de materia, que posee atributos de masa, momento, carga y espín conduce en el *modelo estándar*, para distancias  $<10^{-18}$  m., a seis leptones y a seis quarks, que constituyen los ladrillos con los que está constituido el cosmos. Es decir la materia, en su forma más elemental está compuesta por fermiones (leptones y quarks) y las fuerzas se transmiten por intercambio de bosones. La interacción fuerte entre quarks dentro de los núcleos atómicos se transmite mediante gluones; la interacción débil, responsable de las desintegraciones radiativas se transmite mediante bosones  $Z^0$ ,  $W^+$  y  $W^-$ , mientras que la interacción electromagnética está mediada por fotones. Desde un punto de vista lógico, cualquier cosa indivisible debe ser enteramente homogénea e indeformable (inelástica) y la fuerza aplicada debe pasar instantáneamente a su través. Si fuera deformable, tendría estructura, la deformación se propagaría en el tiempo y por lo tanto esa partícula sería compuesta y divisible. En la práctica, hasta llegar a la dimensión y tiempo de Planck (supercuerdas), es la magnitud de la fuerza aplicada la que determina si un trozo de materia es divisible o no. Así hoy en día se está buscando el momento dipolar eléctrico del electrón.

En este trabajo nos ceñiremos a la materia ordinaria constituida por núcleos y electrones (sin ir a la escala más baja de partículas elementales), donde las interacciones entre ellos son de tipo electromagnético (fotones), es decir nos reducimos a lo que se llama el ámbito de la Ciencia atómico- molecular y óptica.

Conviene recordar que, según la Física actual, el mundo no se puede dividir entre materia y espacio absolutamente vacío. En efecto, el principio de incertidumbre de la Mecánica Cuántica afecta, con la energía del punto cero, a las fluctuaciones del vacío mismo. El establecimiento de este vacío dinámico se realizó en 1947 con el descubrimiento del efecto Lamb (4), seguido en 1948 con el efecto Casimir (5) y la medición por Kleppner (6) de la inhibición de emisión radiativa en los años 70.

En el siglo XX con las tres revoluciones científicas, Relatividad (1905, 1915), Mecánica Cuántica (1925) y Teoría del caos (1963), esta última (7) como parte de la Teoría de la complejidad en general, se ha dado un cambio cualitativo de significado en los objetivos de la ciencia misma. La relatividad restringida elimina la independencia entre el espacio y el tiempo, debiéndose hablar del espacio-tiempo, pero esto nos afecta menos que la Mecánica Cuántica que, al eliminar los principios de objetividad y causalidad, reduce la ciencia a nivel microscópico al estudio de las condiciones de posibilidad de lo real observable, regidas por comportamientos estadísticos. La Teoría del caos determinístico permite entrar en el estudio de lo que los griegos consideraban incognoscible, es decir, permite un estudio de fenómenos no regulares (con menos constantes de movimiento que los grados de libertad del sistema) y establece una jerarquía del caos en esos fenómenos.

Nuestro estudio de los fenómenos más rápidos y más localizados de la materia ordinaria, viene caracterizado por el tamaño de la muestra (micro, meso, macro) y por el tipo de comportamiento (coherente, incoherente) de las varias interacciones que los gobiernan. A nivel microscópico el comportamiento del sistema viene gobernado por la Mecánica Cuántica que predice un comportamiento coherente basado en la función de onda como combinación lineal de estados cuánticos del sistema, es decir que la matriz densidad es no diagonal. A nivel macroscópico, las propiedades

del sistema o muestra son independientes del tamaño, se produce la decoherencia y la matriz densidad es diagonal. El comportamiento mesoscópico se manifiesta cuando las propiedades dependen del tamaño y las fluctuaciones en sus valores son grandes. Aparecen entonces efectos de interferencia cuántica, p.e. el efecto Aharonov-Bohm (8), el confinamiento cuántico en la Electrónica molecular de Aviram y Ratner (9), el transporte eléctrico cuántico con cuantización de la conductancia en el proceso Landauer-Büttiker (10), etc. La Física mesoscópica no es necesariamente Nanociencia, dado que esta última tiene una definición más técnica incluyendo muestras con alguna dimensión menor que 100 nm. Por otra parte, en la dinámica de partículas de una muestra, se suele distinguir entre los regímenes balístico y difusivo de Langevin (11), dependiendo de si el recorrido libre medio elástico de una partícula  $\lambda_e$  es mayor o menor que el tamaño de la muestra.

La estructura de este trabajo es la siguiente. Aunque para la Química la discontinuidad de la materia es un postulado básico, conviene recordar los pasos fundamentales que en una visión de arriba abajo llevaron a la aceptación universal de la existencia de los átomos, superando todas las objeciones de los físicos energéticos (Mach, Ostwald, Planck). A continuación trataremos de la carrera del tamaño o localización espacial de las partículas progresivamente más pequeñas, desde las células hasta los electrones, mediante diversos avances en Microscopía, Espectroscopia y Difracción. La carrera del tiempo, es decir el estudio de procesos cada vez más rápidos, se abordará mediante técnicas estroboscópicas en Espectroscopia molecular y Difracción electrónica y de rayos X. Finalmente, en una visión de abajo arriba, una vez establecida la discontinuidad de la materia, tiene sentido abordar la carrera de la complejidad estudiando algunos hitos de la Nanotecnología y Física mesoscópica.

### III. LA CARRERA POR EL DESCUBRIMIENTO DE LA DISCONTINUIDAD DE LA MATERIA

El prestigio de Aristóteles, fundador de dos ciencias, Lógica y Biología, determinó que la ingenua, pero lógica idea de la continuidad y homogeneidad de

las sustancias y entidades, se admitiera sin base experimental durante más de dos mil años. Por otra parte, los cambios y procesos que ocurrían en el mundo físico se asimilaban a los cambios cualitativos del mundo biológico (crecimiento, etc.) y no se hacía distinción entre cualidades primarias objetivas (tamaño, forma, posición, tiempo, movimiento y número) y las secundarias subjetivas (olor, color, etc.). En el siglo XVII, los avances tecnológicos provocados por la era de descubrimientos (navegación, comercio, etc.), la Metalurgia, etc. llevaron a la experimentación como base del desarrollo de los pueblos, y por otra parte, la explicación de los cambios y procesos como algo únicamente cualitativo era poco más que logorrea que producía hilaridad. Así los medicamentos, se decía, curaban porque tenían una vis o fuerza curativa (ver p.e. la obra de Moliere, *Le medecin malgré lui*). La existencia del vacío fue probada por Torricelli en 1644, mientras que los procesos de cambios de estado (vaporización, etc.) originaban gases, que ocupaban todo el recipiente, lo que sugería una explicación atómica como la propuesta por Gassendi. Así Boyle en 1665 define el concepto de elemento químico como algo indivisible.

Durante el siglo XVIII se afirma la teoría cinética de gases (Bernouilli, Euler) y posteriormente aparece la explicación de la combustión inorgánica y de la respiración como oxidaciones (fin de la teoría del flogisto) y de la fotosíntesis como reverso de la respiración, juntamente con el empleo de la balanza como método cuantitativo (Lavoisier). Ello da origen a la aparición de las leyes fundamentales de la Química, leyes cuantitativas pero todavía relativas. Así surge la ley de la discontinuidad de las especies químicas (ley de las proporciones definidas de Proust, 1799, para originar una y misma sustancia), ley de discontinuidad en composición (ley de proporciones múltiples de Dalton, 1803), hipótesis de la discontinuidad de la cantidad de sustancia (teoría atómica de Dalton, 1805 y molecular de Avogadro, 1811). Hay que recordar que fue en la tardía fecha de 1860 cuando los químicos, convencidos por Cannizzaro, admitieron las fórmulas moleculares fundadas, todavía, en pesos atómicos relativos.

Los avances en el establecimiento de la discontinuidad de la materia proceden de: las reacciones químicas heterogéneas donde aparecen gases o preci-

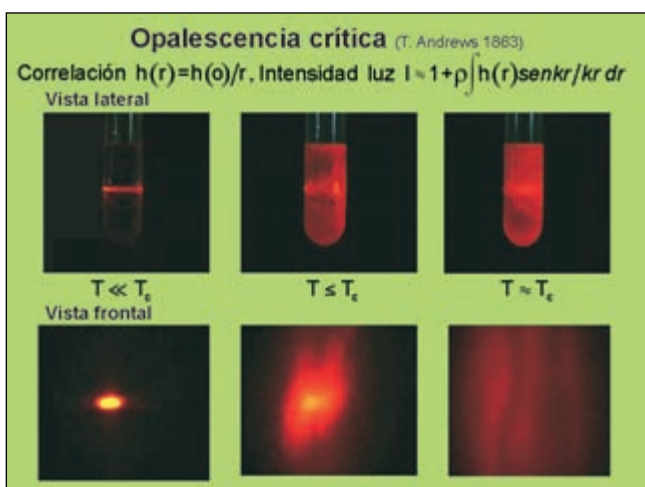
pitados, la Cristalografía, el movimiento browniano, los fenómenos críticos como la opalescencia, la espectroscopia infrarroja, las propiedades coligativas como la presión osmótica y finalmente los equilibrios de sedimentación estudiados por Perrin.

La Cristalografía (Haüy, 1784), con sus leyes de simetría, índices racionales y tamaño de la celda elemental, contribuyó a establecer unas leyes de escala frente a la uniformidad de la teoría del continuo.

La visualización de partículas de polen en movimiento en el seno de un líquido (Brown, 1828) significó el ejemplo más claro de la discontinuidad. Este fenómeno compatible con el equilibrio termodinámico, pone en colisión la teoría cinética de gases con el segundo principio de la termodinámica, paradoja resuelta por Einstein (12) en 1905 mediante la ley de desplazamiento medio en función de la raíz cuadrada del tiempo transcurrido, sin definir velocidades de las partículas de polen:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 6D\Delta t$$

Los fenómenos de opalescencia crítica (**ver Fig. 1**), descubiertos por T. Andrews en 1863, son debidos a la aparición de correlaciones de largo alcance entre las moléculas de líquido de densidad  $\rho$ , que está muy próximo a un cambio a fase gas. Estas correlaciones de largo alcance se hacen visibles macroscópicamente.



**Figura 1.** Variación de la opalescencia crítica en las proximidades del punto crítico  $T_c$  de un líquido encerrado en un tubo transparente, poniendo de manifiesto las interacciones de largo alcance entre las partículas del líquido, lo cual se manifiesta en la difusión de luz.

Las fluctuaciones en densidad,  $\langle \Delta N^2 \rangle / \langle N \rangle$ , están relacionadas con la función de distribución radial  $g(r)$  mediante la expresión:

$$\langle \Delta N^2 \rangle / \langle N \rangle = 1 + \rho \int h(r) dr$$

donde  $h(r) = g(r) - 1$  y en las proximidades del punto crítico se cumple que  $h(r) = h(0)/r$ , la cual decae lentamente con la distancia. De esta forma la intensidad de la luz,  $I(\theta)$ , difundida por el líquido opalescente viene dada por

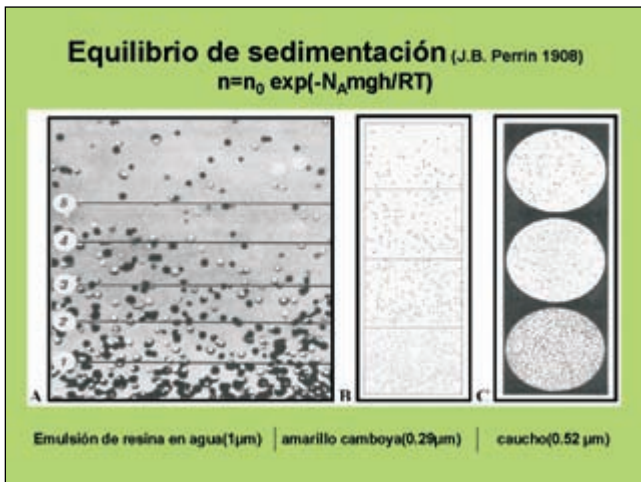
$$I(\theta) = 1 + \rho \int h(r) \sin kr / kr dr$$

donde el vector de ondas  $k$ , diferencia entre el incidente y el difundido, viene dado por  $k = (4\pi \sin \theta) / \lambda$ .

Por otra parte, los químicos comenzaron hacia 1880 a utilizar los espectros infrarrojos de muchas sustancias químicas como huellas dactilares de las mismas lo que indicaba que había estructuras microscópicas idénticas de agregados de átomos que caracterizaban cada sustancia.

El tema de las propiedades coligativas, en particular la presión osmótica de las disoluciones de electrolitos, tuvo su explicación cuando J. H. van't Hoff (1885) y W. Pfeffer (1887) comprobaron que había que tener en cuenta el número de partículas disueltas, las cuales se comportaban como las moléculas de un gas.

Aún así, los físicos llamados energeticistas, con el empirista E. Mach a la cabeza, a los que se opuso Boltzmann, afirmaban que las leyes físicas son una economía de pensamiento y las afirmaciones de la Física son únicamente afirmaciones sobre percepciones sensoriales, es decir como los convencionalistas (Duhem, Poincaré, Eddington) mantenían que las leyes de la naturaleza son estructuras lógicas inventadas y los experimentos son los caminos especiales de seleccionar datos sensoriales que se acomoden a las peculiaridades de esas leyes. Esta concepción fue considerada excesivamente restrictiva por los positivistas lógicos (Russell, Whitehead, Reichenbach, Wittgenstein) del siglo XX, y también por Popper, que defendieron el carácter objetivo de las leyes naturales. Sin embargo, a finales del XIX y principios del XX muchos científicos, como W. Ostwald, el fundador de la disciplina Química Física, mantenían que los átomos y los electrones no existían. Todo ello a pesar



**Figura 2.** Determinación experimental de equilibrios de sedimentación estudiados mediante la colocación, en el plano focal de la cámara, de un diafragma formado por un disco opaco de una lámina metálica al que se le practica un pequeño agujero. **A.** Emulsión de resina en agua ( $1\mu\text{m}$ ). **B.** Emulsión de esferas de amarillo camboya ( $0.29\mu\text{m}$ ). **C.** Emulsión de caucho de tamaño de grano  $\sim 0.52\mu\text{m}$ .

de la determinación de la relación carga-masa,  $e/m$  del electrón en el experimento de J. J. Thompson de 1897. Fue J. B. Perrin (13) en 1908, con sus experimentos sobre medidas del desplazamiento al azar en el movimiento browniano, con la determinación del número de Avogadro y con el estudio de los equilibrios de sedimentación (ver Fig. 2), quien convenció a la comunidad científica de la existencia e individualidad de los átomos. Así en el equilibrio de sedimentación, la presión a una cierta altura viene dada por

$$p = p_0 \exp(-N_A mgh / RT)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $m$  la masa de la partícula y  $h$  la altura. El propio Einstein realizó su tesis doctoral sobre la determinación del tamaño de los átomos. El resto de la historia es conocido: modelos atómicos de Rutherford, y Bohr, Mecánica Cuántica, Teoría cuántica de campos, partículas elementales, etc.

#### IV. LA CARRERA POR EL TAMAÑO O LOCALIZACIÓN

Fuertemente ligada a la discontinuidad de la materia, el tamaño de las distintas entidades materiales con que nos encontramos viene determinado en último término por la magnitud y naturaleza de las fuerzas de

cohesión, las cuales dan entidad permanente a las cosas materiales. Así podemos hablar, en el mundo inorgánico de rocas, minerales, cristales, agregados moleculares y atómicos, moléculas, átomos, iones, núcleos atómicos, electrones, etc. y en el mundo biológico de células, bacterias, núcleo celular, diferentes orgánulos, macromoléculas biológicas, ácidos nucleicos, ADN, etc (ver Diagrama 1).

Frente a la idea antigua de correlacionar lo fuerte con lo grande, la propia naturaleza discontinua de la materia lleva a asociar fortaleza con fuerzas de corto alcance en general, es decir, el origen de las fuerzas (dejando aparte la gravitación como curvatura del espacio-tiempo) está en las partículas discretas y esas fuerzas deben ser consiguientemente más intensas cuanto menor es la distancia entre partículas.

Se puede afirmar que la carrera comenzó con el descubrimiento del microscopio por Z. Janssen en 1590. A continuación en el siglo XVII se identificaron las primeras células vegetales (celdas de corcho) por R. Hooke como dejó plasmado en su libro *Micrographia* (1667), seguido poco después con la identificación de células en animales (espermatozoides, etc.) por A. van Leeuwenhoek (1675). Las leyes de la óptica permitieron calcular el tamaño de las células que cae entre 1 y 20 micrometros ( $1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$ ). En el siglo XIX, R. Brown, el descubridor del movimiento browniano, identificó en 1831 el núcleo de las células. Los avances en Óptica, debidos principalmente a E. Abbe (1877), llevaron a interpretar la imagen como un efecto de interferencia en el plano imagen que sigue a un fenómeno de difracción en el



**Diagrama 1.** Escala de tamaño de entidades materiales



plano objeto, es decir se producen dos transformadas de Fourier consecutivas. Esta idea ha servido posteriormente para superar la limitación de la imagen óptica, extendiéndola a todo tipo de difracción electrónica y de rayos X. R. Zsigmondy (14) en 1903 construyó el *ultramicroscopio*, que le permitió ver coloides y micelas, llegándose a una resolución en torno a los 100 nm. F. Zernike (15) en 1932 construyó el primer *microscopio de contraste de fase* para observar la estructura de los tejidos orgánicos. El primer microscopio no óptico basado en la naturaleza ondulatoria de los electrones, *microscopio electrónico*, fue diseñado por E. Ruska (16) en 1932, utilizando lentes magnéticas que difractan el chorro de electrones. La resolución supera el límite óptico del microscopio ordinario en varios órdenes de magnitud, pudiéndose llegar actualmente hasta 0.2 nm. Finalmente en 1981, G. Bining y H. Rohrer (17) construyeron el *microscopio de efecto túnel* electrónico (STM, Scanning Tunneling Microscope) con resolución atómica (0,1 nm.) al aproximar un electrodo en punta a una superficie sólida. La transitividad túnel decrece exponencialmente con la distancia túnel a razón de un factor 10 por cada Ångstrom, lográndose de este modo una respuesta de la distribución corrugada atómica de la superficie sólida estudiada, respuesta que es de naturaleza espectroscópica pero atómica local. Este instrumento, por tanto, aunque llamado microscopio incluye técnicas espectroscópicas de detección. Más aún en las actuales técnicas experimentales, *microscopios de fuerza atómica* en 1986, *de campo cercano* (18) en 1983, *multifotónicos, confocales* (19), etc. desaparece la distinción entre Microscopía (imagen con lentes ópticas o magnéticas), Espectroscopía (respuesta o modificación de la estructura del sistema, muchas veces moléculas de un gas, al cambio de campo externo en el dominio temporal o de frecuencias) y Difracción (respuesta de una estructura espacial, caracterizada por una distribución electrónica,- en rayos X- o de núcleos,-en difracción electrónica-, al haz de dispersión en el dominio espacial o de vector de ondas), dado que las últimas técnicas usan recursos combinados de las tres.

En el estudio de la estructura de sólidos y en Biología estructural no podemos olvidar las aportaciones de la técnica de rayos X, sobresaliendo los conocidos estudios de proteínas, ácidos nucleicos (ADN, etc.).

En el apartado de técnicas de estudio de moléculas biológicas individuales (motores moleculares, etc.) los avances están siendo enormes. Así hay que destacar las técnicas de detección (escaneo, ópticas, RMN multidimensional) y de manipulación (trampas ópticas, magnéticas, etc.). Este ámbito requeriría un estudio individualizado por su importancia en Bioquímica y Biología.

## V. LA CARRERA POR EL TIEMPO

Este apartado es el más novedoso de este estudio, aunque siempre el tiempo ha sido objeto de una atención especial desde Heráclito, la Biblia como historia de salvación y San Agustín. Sin embargo, presenta más dificultades de comprensión que el espacio. Así, por citar un investigador actual, para J. A. Wheeler “el tiempo es el camino que encuentra la naturaleza para evitar que todo suceda a la vez”, lo cual sólo hace recordar que la flecha del tiempo es un componente esencial de los lazos causales. Los avances en la concepción del tiempo se dieron con el establecimiento del segundo principio de la Termodinámica en el siglo XIX, que superaba la concepción newtoniana del tiempo como mera duración sustituyéndola por la idea de flecha unidireccional de evolución de procesos. La concepción del tiempo como duración, como numeración de un movimiento genérico global uniforme del cosmos, es la que la humanidad ha mantenido para construir los relojes, basados en la idea válida (Aristóteles, Kant) de que sin movimiento no hay tiempo. A la luz de la teoría de la Relatividad, esta concepción del tiempo totalmente independiente del espacio, es sólo una ficción útil.

Nosotros, a pesar de referirnos fundamentalmente a procesos que ocurren en un mundo cuántico (reacciones químicas elementales), seguimos manteniendo, dado que nuestra mente es clásica, que los cambios en el tiempo son continuos y que todos los sucesos son provocados por cambios locales a tiempos más cortos. En efecto a partir de las expresiones de la Mecánica Cuántica,  $\Delta x \Delta p \sim \hbar$ , y  $\Delta E \Delta t \sim \hbar$ , recordando que para una partícula libre con energía  $E = p^2/2m$ , la incertidumbre energética es  $\Delta E = (p/m)\Delta p$ , se obtiene una relación útil entre las incertidumbres espacial y temporal

$$\Delta x = (p/m)\Delta t$$

es decir, a cada rango espacial donde predomina un tipo de fuerzas, nuclear fuerte ( $\Delta x < 10^{-14}$  m), ó electromagnética ( $10^{-15} < \Delta x < 10^{-8}$  m) le corresponde un rango temporal correlativo, que es de  $\sim 10^{-23}$  s. en las nucleares y en las electromagnéticas varía según la partícula. Así, para los átomos, donde  $p/m \sim 1000$  m/s, se obtiene  $\Delta t \sim 10^{-13}$  s. (Femtoquímica) y para electrones, donde  $p/m \sim 10^7$  m,  $\Delta t \sim 10^{-17}$  s. (Attofísica), es decir estos incrementos de tiempo dan la duración mínima necesaria para observar respectivamente el movimiento de los átomos y el de los electrones.

La posibilidad de estudiar procesos clásicos rápidos se basa en la idea de que el tiempo de obtención de una imagen debe ser mucho más corto que el tiempo que el objeto emplea en ir del estado o punto inicial al final. La persistencia de imágenes en la retina impide discriminar entre actos separados en menos de  $\sim 0.01$  s, obteniéndose sensación de continuidad. La solución está en seccionar ese movimiento en imágenes discretas con un flash que dispare a intervalos regulares pequeños. Esto es lo que hace el estroboscopio, inventado por S. von Stampfer en 1829, poco después de la invención de la fotografía por N. Niepce. Posteriormente E. Muybridge en 1870, equipó la cámara fotográfica con obturador consiguiendo resoluciones de  $10^{-3}$  s, con lo que pudo estudiar en detalle el galope del caballo. La invención del cinematógrafo por los hermanos Lumiere en 1895 está basada en la misma idea, donde la superposición de decenas de imágenes por segundo da sensación de continuidad real. Finalmente, en los años 30 del siglo XX Edgerton popularizó imágenes ultrarrápidas de objetos macroscópicos (disparos de bala, etc.) mediante lámparas de flash pulsadas logrando resoluciones temporales de microsegundos ( $1\mu s = 10^{-6}$  s). La resolución espacial  $\Delta x$  en un movimiento de velocidad  $v$ , con intervalo entre disparos  $\Delta t$  viene dada por

$$\Delta x = v \cdot \Delta t$$

expresión similar a la de resolución cuántica indicada más arriba.

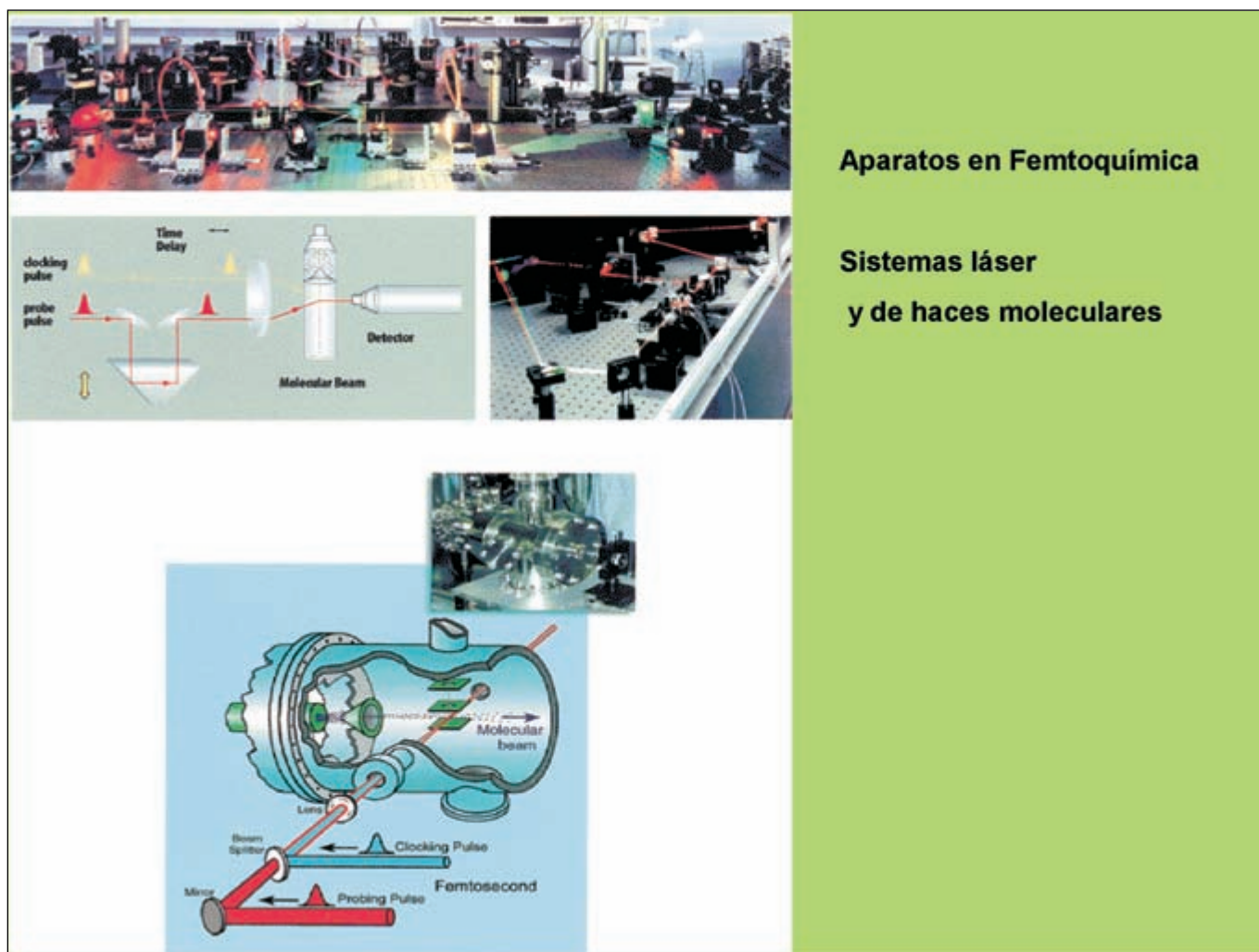
El tema se complica para objetos pequeños, dado que según las leyes de la Óptica no pueden verse objetos de tamaño menor que la luz que los ilumina. En este sentido los átomos, moléculas y electrones no

pueden verse por técnicas ópticas convencionales. Sin embargo, esto está hoy día superado en técnicas microscópicas no ópticas como se ha indicado. Otra objeción más seria es la naturaleza cuántica del mundo microscópico, donde las partículas no son cosas en el sentido ordinario, sino que son partes de situaciones de observación y su comportamiento viene descrito por una función de onda compleja.

En procesos en los que hay que recurrir a la naturaleza discreta de la materia, pero sin consideraciones cuánticas, como son las colisiones en fase gas y en fase líquida, que conducen a la relajación (proceso que implica varias colisiones) o a reacción química, pueden alcanzarse resoluciones respectivas de decenas de nanosegundos ( $10^{-8}$  s) y centenas de picosegundos ( $10^{-10}$  s). Para el transporte de electrones en un conductor (teoría de Drude) se obtiene una relajación macroscópica de nanosegundos considerando los electrones como partículas de un gas, pero cuando el tamaño de la muestra es menor que la longitud de coherencia en fase, estamos en Física mesoscópica, como veremos en el próximo apartado, para la que es necesario introducir consideraciones cuánticas (longitud de onda de Fermi, etc.) y la resolución temporal alcanza los picosegundos.

Si queremos estudiar fenómenos cuánticos en Química (reacciones químicas, procesos fotoquímicos, etc.) en los que pretendemos sacar partido de las interacciones núcleo-electrones (20), debemos recordar dos asuntos. En primer lugar, la naturaleza vectorial, direccional y estructural de las fuerzas electromagnéticas, lo que nos lleva en el caso de las moléculas, formadas por enlaces entre átomos, al concepto un tanto abstracto de *superficie de energía potencial* o campo de energía potencial entre los núcleos, definida en el espacio configuracional de las coordenadas nucleares. Esta superficie visualiza el movimiento correlativo de los átomos dentro de la molécula en la que los electrones hacen de nexo de uniones, y ella define, además, los estados estacionarios vibracionales de esa molécula. En segundo lugar, dada esa naturaleza electromagnética de las fuerzas de enlace, el modo más eficaz de perturbar una estructura molecular es a través de un campo electromagnético, más bien pulsado que continuo, debido a que el pulso láser, por su estrechez interacciona, por el principio de incertidumbre, con un conjunto de niveles vibracionales de la molécula con





**Figura 3.** Sistema óptico (parte superior) y de vacío con haz molecular cruzado con pulsos láser (parte inferior) en Femtoquímica. En la parte superior se muestra como la diferencia de caminos ópticos, entre el pulso (amarillo) de bombeo y el pulso (rojo) de sonda, se logra desplazando el prisma. (Tomado de Ref. 21).

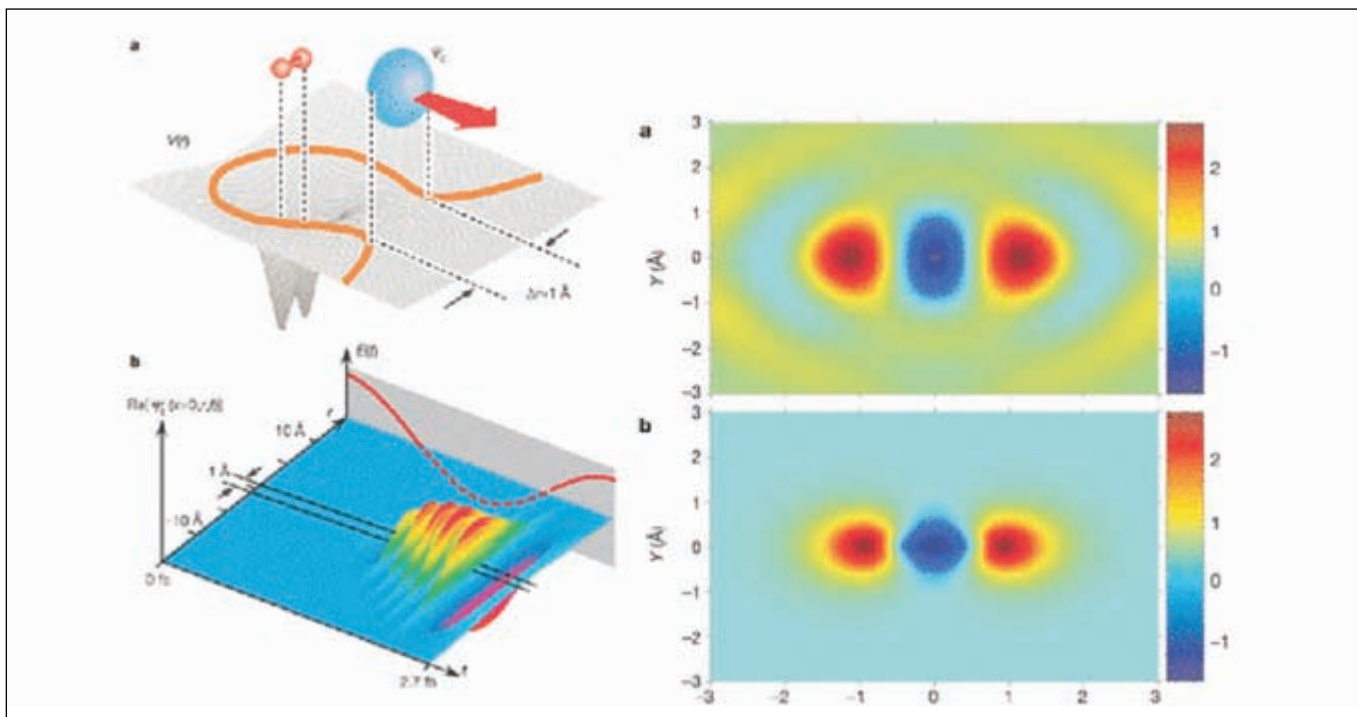
los que está en resonancia y no solamente con uno como en el caso de frecuencia fija de un láser continuo. El movimiento de los átomos provocado por un pulso láser se describe mediante una superposición coherente (paquete de ondas) de ese conjunto de estados vibracionales. El método de conseguir pulsos se basa en introducir, en la cavidad óptica de un láser, un espectro ancho de frecuencias las cuales provocan, por efecto de sus fases, la aparición de pulsos, que vienen separados en el tiempo por  $\Delta t = 2L/c$ , donde  $L$  es la longitud de la cavidad y  $c$  la velocidad de la luz.

Para poder seguir en el tiempo la evolución de la molécula excitada por el pulso láser (pulso de bombeo) es preciso aplicar un *método estroboscópico*, pero con las siguientes peculiaridades. Dado que el láser modi-

fica el estado dinámico de la molécula, no podemos usar sucesiva e indefinidamente pulsos láser, sino que solamente puede usarse un segundo pulso (pulso de sonda) con un retardo definido respecto al primero y que lleva a la molécula a una situación donde se detecta automáticamente la evolución del estado modificado. El retardo entre los dos pulsos, que tienen un origen simultáneo en un espejo semitransparente, se consigue cambiando el camino óptico del segundo mediante un prisma (en óptica, el tiempo se traduce en distancia). De esa manera se consigue, con cada par de pulsos, un punto del camino de reacción o estado dinámico del complejo activado. Hay que repetir muchas veces el par de pulsos, cada vez con distinto retardo, para obtener una descripción temporal, lo más detallada posible, de la evolución dinámica de la

## Aparatos en Femtoquímica

### Sistemas láser y de haces moleculares



**Figura 4. Parte izda.** Proceso de ionización túnel de una molécula alineada con un láser. a) Contorno isotopotencial por donde, en la parte que se abre, se tunelea la función de onda electrónica. b) Ilustración del paquete electrónico de ondas rekolisionante visto por la molécula. **Parte decha.** Función de onda orbital molecular del N<sub>2</sub>. a) Función de onda reconstruida del HOMO del N<sub>2</sub>, mediante inversión topográfica del espectro de armónicos tomado a 19 ángulos distintos de proyección. b) Forma del orbital 2p $\sigma_g$  del N<sub>2</sub> obtenido por cálculos *ab initio*. (Tomado de Ref. 25).

molécula. Esto es lo que se hace en Femtoquímica desde 1987, tras los experimentos pioneros de Zewail (21), siendo una técnica profusamente usada en la actualidad. Estos experimentos no son de molécula única, ni siquiera de colectivo único, sino que se hacen sobre colectivos equivalentes de moléculas y dan una información indirecta de la molécula, es decir, dan el camino de reacción sobre el campo de fuerzas conservativo de la superficie de energía potencial, pero no dan una imagen directa de la molécula (**ver Fig. 3**).

La mayoría de los procesos químicos a tiempos cortos ocurren en fases condensadas o en superficies, donde el elevado número de átomos impide construir una superficie de potencial que explique el campo de fuerzas interatómico total, y lo que se hace es captar los movimientos del sistema de muchos cuerpos en el espacio real cartesiano tridimensional. La técnica de *microscopía electrónica ultrarrápida* (22), que combina la metodología estroboscópica del láser de femtosegundo con la microscopía electrónica pulsada de transmisión, permite estudiar, debido a la fuerte interacción electrón-materia, reacciones de moléculas

aisladas o sobre superficies sólidas, y hasta la dinámica estructural de transiciones de fase en capas sólidas delgadas. Por otra parte, la *difracción de rayos X resuelta en el tiempo* (23), con pulsos láser de rayos x de un sincrotrón o de un láser de electrones libres, permite estudiar cambios estructurales en fase sólida y disolución. Los dispositivos experimentales (interferometría óptica, fuentes de pulsos de electrones y rayos x, cámaras ultrarrápidas de detección, etc.) requieren una geometría única para lograr resolución espacial en la escala atómica y resolución temporal por debajo del picosegundo. Actualmente se están dando grandes avances en el empleo de estas técnicas, que caen en la zona de la femtociencia.

El movimiento de los electrones a escala atómica ha estado oculto a las medidas experimentales hasta que se lograron pulsos de cientos de attosegundos en 2001. La tecnología de attosegundos ( $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ) es radicalmente distinta (24) de la tecnología óptica de femtosegundos que la precede, al integrar la óptica con la física de colisiones. En el medio no lineal en que se da esta tecnología, los pulsos ópticos de attosegundos

están siempre acompañados por un pulso de electrones también en attosegundos. En efecto, para crear un pulso de as, se lanza un pulso láser de fs intenso en IR, que extrae, en la fase positiva del pulso, un electrón del átomo o molécula en forma de paquete de ondas electrónico. Cuando el pulso cambia de fase, el electrón revierte al ión, recolisionando durante una pequeña fracción del ciclo de oscilación del láser, es decir, el ión ve un pulso electrónico en attosegundos. Este electrón, o pulso electrónico, se puede usar directamente, o bien su energía cinética, amplitud y fase pueden convertirse en un fotón (pulso óptico) de attosegundos tras la colisión electrón-ión que genera radiación. Estos pulsos de attosegundos suponen en la práctica llevar el control de procesos hasta unas intensidades de  $10^{18} \text{ Wcm}^{-2}$ . Por otra parte, los pulsos electrónicos al recolisionar con los iones moleculares, permiten estudiar los movimientos rápidos de los núcleos, la dinámica de relajación electrónica, la geometría de los orbitales moleculares (25) o atómicos y hasta la evolución de la nube electrónica en el proceso de reacción química (**ver Fig. 4**). Es decir, se puede llegar a desentrañar completamente en espacio (resolución en  $0.1 \text{ \AA}$ ) y tiempo (attosegundos,  $10^{-18} \text{ s}$ ) el proceso de reacción química con entero detalle, lo cual es el sueño de los químicos. Las posibilidades que se abren para la Química son muy importantes pudiéndose estudiar los límites de validez de la aproximación Born-Oppenheimer y en concreto los procesos que implican movimientos no separables de núcleos y electrones, tales como la dinámica en las intersecciones cónicas de superficies de potencial, proceso vital para entender la Fotoquímica actualmente. Estos estudios merecen un tratamiento aparte.

## VI. LA CARRERA POR LA COMPLEJIDAD

Este apartado es complementario del Apartado III de descubrimiento de la discontinuidad, pero ahora abordamos un enfoque de abajo arriba (bottom up), o sea, desde las entidades discretas de los átomos hacia los agregados de las mismas, considerando sus propiedades dependientes del tamaño y por ende de la naturaleza cuántica de las interacciones. Es decir, estamos en Física mesoscópica y en Nanociencia. Por otra parte, la *complejidad* en general (26), hace referencia a algo que está compuesto por muchas partes y sus características más salientes son precisamente la

aparición en esos sistemas de propiedades emergentes, es decir, el surgimiento del caos, la aparición de fenómenos críticos como consecuencia de grandes fluctuaciones, etc.

Como hemos dicho, cuando el tamaño  $L$  de la muestra estudiada es menor que la longitud de coherencia en fase  $l_\phi (L < l_\phi)$ , estamos en Física mesoscópica (27), pero esto puede ocurrir en los dos regímenes, balístico ( $L < \lambda_e$ ) para el que se cumple  $L_\phi = v \cdot t_\phi$  y difusivo ( $L > \lambda_e$ ) con  $L_\phi = \sqrt{D \cdot t_\phi}$ . El tamaño de  $\lambda_e$  define si el régimen es balístico o difusivo, pero la decoherencia aparece para  $L > l_\phi$ . Conviene recordar que el término *coherencia* en Mecánica Cuántica se aplica cuando la función de onda conserva la fase en el espacio y en el tiempo. La *coherencia temporal* indica que durante un cierto tiempo, tiempo de coherencia,  $t_e$ , la fase cambia de forma continua y predecible, definiéndose la *longitud de coherencia temporal*  $L_\phi$ , como  $L_\phi = (p/m)t_e$ . La *coherencia espacial*,  $l_e$ , indica el grado de mantenimiento de la coherencia en fase respecto a la anchura transversal o ángulo  $\Delta\theta$ , definiéndose por la condición  $l_e \cdot \Delta\theta < \lambda$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda.

Actualmente es posible manipular pequeños grupos de átomos y moléculas mediante técnicas, tales como la litografía atómica, microscopios de efecto túnel, de campo cercano, de fuerza atómica, la síntesis química sobre zeolitas, la nucleación, etc. Desde un enfoque tecnológico, el inicio de estos estudios debe mucho a R. Feynman, que abrió el campo con una conferencia de 1959 titulada “Hay mucho sitio por abajo” y con el

<b>Cronología en Nanociencia</b>	
1946:	P. M. Duffieux: Factor de transmisión de imagen (Técnicas de FT)
<b>1959:</b>	<b>R. Feynman:</b> “Hay mucho sitio por abajo”. Premios
1974:	N. Tamiguchacuna: <i>Nanotecnología</i> ( $d = 100 \text{ nm}$ )
1981:	Microscopio de efecto túnel (G. Binnig y H. Rohrer)
1986:	Estructura de los fullerenos: $C_{60}$ , etc.
1986:	Microscopio de fuerza atómica
1989:	Escritura atómica (Litografía) sobre superficies (IBM)
1991:	S. Iijima: Nanotubos de carbono
1996:	G. Whitesides Circuitos chip moleculares
1998:	C. Dekker(Delft): Transistor de nanotubos de carbono
1999:	J. Tour (Rice) y M. Reed (Yale): Interruptor molecular
2000:	D. Eigler (IBM), Corral cuántico atómico

**Diagrama 2.** Algunos de los últimos logros en Nanociencia

establecimiento de premios anuales para logros tecnológicos en microciencia. La cronología de descubrimientos y avances en Nanociencia (28) es muy ilustrativa (**ver diagrama 2**). La resolución lograda por los diferentes tipos de microscopios se expresa en píxeles (píxel es abreviatura de picture element, la unidad de información óptica).

En la carrera de la complejidad ha jugado un papel importante la imitación de la naturaleza, tanto en las nanoestructuras orgánicas como en las inorgánicas. Así, por ejemplo, las *alas de las mariposas* son estructuras cristalinas fotónicas que manifiestan iridescencia en experimentos de difracción y actualmente en Nanotecnología se buscan estructuras similares. Por otra parte la identificación de células (glóbulos rojos, etc.), orgánulos, motores moleculares, etc. mediante microscopios bi y multifotónicos es hoy día algo rutinario.

El diseño de nanoestructuras sintéticas está encontrando extensísimas áreas de aplicación en Ciencia de los Materiales, Electrónica y Optoelectrónica, Medicina y Energía. En el área de los Materiales, en cuya fabricación la Química juega un papel, destacan la obtención de los fullerenos, los nanotubos de carbono, los chips moleculares, interruptores moleculares, agregados supramoleculares, etc, aparte de materiales funcionales (cerámicas, biomateriales, etc.). Entre los métodos de obtener dispositivos con estructuras funcionales en la escala nanométrica, destacan la epitaxia de haces moleculares, deposición de vapores orgánicos sobre metales y técnicas relacionadas dirigidas a obtener materiales semiconductores, etc. En el área de materiales magnéticos (nanoestructuras magnéticas, Espintrónica) ha aparecido en 1988 el fenómeno mesoscópico de la *magnetorresistencia gigante* (29), de forma que hoy día gran parte del interés está centrado en entender las propiedades de transporte y magnéticas de objetos de nanoescala: películas, cables, partículas finas y puntos cuánticos. Los avances han sido espectaculares con técnicas de magnetometría microSQUID, microscopía de fuerza magnética, microscopía magneto-óptica de campo cercano, etc.

En Electrónica Cuántica y Optoelectrónica, se ha realizado en los últimos años un cambio completo de la tecnología del estado sólido. Por otra parte las tecnologías de almacenamiento ópticas, en particular los

CDs y DVDs, se han popularizado. Dentro de la interacción láser-átomo, destaca la formación de *condensados de Bose-Einstein* (30), que de nuevo ponen de manifiesto las propiedades cuánticas, en este caso bosónicas, de un agregado de ciertos átomos, que viene descrito por una función de onda cuántica macroscópica, pudiendo formarse un haz coherente de átomos para generar un láser atómico (el análogo atómico de un láser óptico).

En Medicina, los avances van desde la microcirugía, hasta la administración de fármacos in situ, regeneración de tejidos, empleo de biochips, biomateriales, etc.. Así, por ejemplo, se usan nanopartículas de oro para tratamientos de cáncer en ciertas zonas del hígado, consiguiéndose, mediante excitación de las mismas en el infrarrojo próximo, destruir exclusivamente el tejido canceroso.

En el tema de conversión de Energía (células solares y de combustible, generación de hidrógeno por biocatálisis, termoelectricidad) y su almacenamiento (baterías, supercondensadores, etc.), los avances están siendo espectaculares, así como su uso industrial, lo que escapa de este estudio.

Para acabar, debemos recordar de nuevo el tema de la *complejidad*, cuya característica más saliente, como se ha dicho, es la emergencia de la complejidad en cuanto tal. La aparición de nuevas propiedades, como la superconductividad (31), los efectos Hall cuánticos (32), los fenómenos críticos (33), la aparición del caos determinístico, etc. es algo bien estudiado, pero aún no se conocen las condiciones específicas que desencadenan dicha emergencia, por lo que esta área es una de las áreas calientes en la investigación teórica y experimental de la ciencia actual.

## VII. CONSIDERACIONES FINALES

En esta comunicación se ha pretendido dar una visión a vuelo de pájaro del extensísimo campo de estudio al que se enfrenta la Ciencia atómico-molecular y óptica, en el marco de la materia ordinaria (estructuras moleculares aisladas, materia dura y materia blanda), el espacio (tamaños progresivamente más pequeños) y el tiempo (procesos más veloces cada vez). La descripción de los avances en algunos campos

merecería, como se ha indicado, un tratamiento diferenciado, en particular, el estudio de la dinámica de los átomos en las moléculas (20) y de los electrones en átomos y moléculas (Attofísica), los estudios temporales de las estructuras de sólidos y superficies por nuevas técnicas de rayos X (láser de electrones libres, etc.) y difracción electrónica, así como los avances sobre estructura y dinámica de moléculas individuales con aplicación en Biología.

El mundo tecnológico en el que vivimos casi nada tiene que ver con el de hace medio siglo, y son precisamente los avances logrados en la exploración de los límites del mundo natural los que han propiciado y propiciarán la consolidación de la vida humana para una población creciente, al tiempo que deberán solucionar los problemas que esa consolidación acarree.

## BIBLIOGRAFÍA

1. National Research Council of NAS: *Controlling the quantum world: The science of atoms, molecules and photons*. (Ed. National Academy of Science, Washington, 2006).
2. National Research Council of NAS: *Condensed matter and material Physics: The science of the world around us*. (Ed. National Academy of Science, Washington, 2006).
3. National Research Council of NAS: *Visualizing Chemistry: The progress and promise of advanced chemical imaging*. (Ed. National Academy of Science, Washington, 2006).
4. W. E. Lamb y R. C. Retherford, *Phys. Rev.* **72**, 241 (1947).
5. H. B. G. Casimir, *Konink. Ned. Akad. Wetenschap. Proc.* **51**, 793 (1948). S. K. Lamoreaux, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 5 (1981).
6. D. Klepner, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 233 (1981).
7. E. N. Lorentz, *J. Atmos. Sci.* **20**, 130 (1963).
8. Y. Aharonov y D. Bohm, *Phys. Rev.* **115**, 485 (1959).
9. A. Aviram y M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974). A. Aviram y M. Ratner, *IBM Research Report RC5419* (1975).
10. R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 223 (1957); M. Büttiker, R. Landauer y otros., *Phys. Rev. B* **31**, 6207 (1985).
11. P. Langevin: *Sur la theorie de mouvement brownien*, en *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **146**, 530 (1908).
12. A. Einstein: *Investigations on the theory of brownian motion* (traducción en Dover Pub., N.Y. (1956).
13. J. Perrin, *Mouvement brownien et realité moléculaire*, en *Annales de Chimie et de Physique* **18**, 1 (1909); J. Perrin, *Les atomes* (Ed. Alcan Paris, 1913).
14. R. Zsigmondi, *Properties of colloids* (Nobel lecture, 1926).
15. F. Zernike, *How I discovered phase contrast* (Nobel lecture, 1953).
16. E. Ruska, *The development of the electron microscope and electron microscopy*. (Nobel lecture, 1986).
17. G. Binning y H. Rohrer, *Scanning tunnelling microscopy: From birth to adolescence*. (Nobel lecture, 1986).
18. U. Dürig, D. N. Pohl y H. Rohrer, *J. Appl. Phys.* **59**, 3318 (1986); E. Betzig y otros., *Biophys. J.* **49**, 269 (1986).
19. G. S. Kino y T. R. Corle: *Confocal scanning optical microscopy*, en *Phys. Today* **42**, 55 (1989). R. H. Web: *Confocal optical microscopy* en *Rep. Prog. Phys.* **59**, 427 (1996).
20. J. Santamaría, *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat. (Esp.)* **101**, 329 (2007).
21. A. H. Zewail, *Femtochemistry: Atomic scale dynamics of the chemical bond* en *J. Phys. Chem. A* **104**, 5660 (2000).
22. A. H. Zewail, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **57**, 65 (2006). J. R. Dwyer, R. J. D. Miller y otros., *J. Mod. Optics*, **54**, 905 (2007).
23. A. Rouse, C. Rischel y J. C. Gauthier, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 17 (2001). K. H. Gaffney y H. N. Chapman, *Science* **316**, 1444 (2007).
24. P. B. Corkum y F. Krausz, *Attosecond science* en *Nature Physics* **3**, 381 (2007); M. F. Kling y M.J.J. Vrakking, *Attosecond electron dynamics* en *Ann. Rev. Phys. Chem.* **59**, 463 (2008).
25. J. Itatani y otros, *Tomographic imaging of molecular orbitals* en *Nature* **432**, 867 (2004); T. Remetter, P. Johnson, J. Mauritsson y otros, *Attosecond electron wave packet interferometry* en *Nature Physics* **2**, 326 (2006).
26. S. Lloyd, *Complex systems: A review*, en *MIT Working Paper Series ESD-WP-2003-01.16-ESD International Symposium* (2002).
27. E. Akkermans y G. Montambaux, *Mesoscopic Physics of electrons and Photons* (Cambridge U. P., Cambridge 2006).
28. E. Drexler, *Engines of creation: The coming era of nanotechnology* (1986); A. Hernando, *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat. (Esp.)* **101**, 321 (2007); Artículo en Wikipedia: *Nanotechnology* (2008).
29. P. Grumber y otros, *Phys. Rev. B* **39**, 4829 (1989); A. Fert y otros, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988).
30. E. Cornell, C. Wienan y otros, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 420 (1996); W. Ketterle, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3969 (1995).



31. J. G. Bednoz y K. A. Mueller, *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).
32. E. Hall, *Am. J. Mathematics*, **2** (1879); K. v. Klitzing, G. Dorda y M. Pepper, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494 (1980); D. Tsui, H. Störmer y A. C. Gossard, *Phys. Rev. Lett* **48**, 1559 (1982); R. B. Laughlin, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1395 (1983).
33. C. Domb y M. S. Green, *Phase transition and critical phenomena* (Academic Press, London 1976); K. G. Wilson, *Renormalization group and critical phenomena*, en *Phys. Rev. B* **4**, 3174 (1971), y en *Rev. Mod. Phys.* **55**, 583 (1983).