

# Dinámica de iones y electrones en sólidos y superficies y pequeñas pinceladas sobre ciencia

## Índice

1. INTRODUCCIÓN. AGRADECIMIENTO.....	2
2. FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA .....	5
3. INTERACCIÓN DE IONES CON LA MATERIA .....	10
4. INTERACCIÓN DE ELECTRONES EXTERNOS CON LA MATERIA .....	21
5. DINÁMICA DE ELECTRONES.....	29
6. ATTOFÍSICA. ESPECTROSCOPÍA DE ESTADOS INTERNOS.....	47
7. ATTOFÍSICA. ESPECTROSCOPÍA. STREAKING.....	55
8. REDUCCIONISMO. EMERGENCIA .....	65
9. CIENCIA. CULTURA. PROGRESO. BELLEZA.. .....	75
10. POLÍTICA CIENTÍFICA. DESARROLLO ECONÓMICO Y SOCIAL .....	84
11. FINAL .....	87

Excmo. Señor Presidente de la Real Academia de Ciencias.  
Señoras y señores Académicos.  
Señoras y señores,

## 1.INTRODUCCIÓN. AGRADECIMIENTO

Mis primeras palabras son para agradecer a todos los miembros de la Real Academia de Ciencias por aceptarme en esta gran institución. Es una alegría y un honor. Agradecimiento muy sentido a los Excmos. Sres D. Alberto Galindo Tixaire, D. Antonio Hernando Grande y D. Juan María Marcaide Osoro por proponer mi candidatura. Agradecimiento singular a Alberto Galindo por aceptar la tarea de contestar a mi discurso. Fue Alberto quien me presentó a mi antecesor en la Medalla 35 de la Academia, Don Carlos Sánchez del Río, una persona que unía a su excepcional calidad intelectual, a su competencia técnica, una altura moral, una integridad humana que me cautivaron. Un hombre poliédrico, con deslumbrante erudición, limpio, sencillo y de claro y recto juicio. Lo que supone su pérdida lo expresó bellamente Alberto Galindo: *“Para la Academia, supone la pérdida de una de sus mentes más agudas y de un testigo fiel de su historia de los últimos cincuenta años; para los Académicos, la ausencia para siempre de un compañero afable y cordial; y para los amigos, ese vacío irremplazable que solo el recuerdo podrá llenar de vivencias”*.

Para mí supone la pérdida de una referencia, de un maestro *“siempre benévolo con los estudiantes mediocres pero exigente con los estudiantes brillantes”* usando sus propias palabras en la contestación al discurso del Prof. Antonio Hernando en su entrada a la Academia. Supo combinar como pocos profundidad y sencillez. Recuerdo la impresión que me causó la profundidad de conceptos que contenían sus potenciales atómicos de expresión analítica simple.

En su justamente reverenciada historia de la mecánica cuántica, Max Jammer comenta elogiosamente un artículo conjunto de Alberto Galindo y Carlos Sánchez del Río<sup>1</sup>, dirigido a obtener una distinción precisa entre las propiedades específicamente relativistas de la mecánica cuántica y aquellas compartidas por sistemas no relativistas, y en el que se matiza la frase tantas veces citada: *“el espín es un efecto puramente relativista”*. Explica cómo los autores españoles demuestran que una teoría consistente del espín  $\frac{1}{2}$  con el valor correcto del momento angular intrínseco puede ser establecida en el marco de ecuaciones de onda con invariancia galileana.

El verano pasado, durante las vacaciones en mi pueblo natal, Isaba, en el Pirineo roncalés, muy cerca de la querida tierra aragonesa de Don Carlos, leí, con sosiego y detalle, *“Los principios de la física en su evolución histórica”*, libro publicado en 1986. En él aparece Don Carlos con sus cualidades: profundo, sencillo, y claro, poniendo el

---

<sup>1</sup> A. Galindo, C. Sánchez del Río, *Am. J. Phys.* **29**, 582 (1961).

énfasis en lo esencial. Sus citas muestran claramente un conocimiento profundo de las fuentes originales.

Si ahora tuviese que explicar un curso de física general, de mecánica, de óptica... primero lo prepararía de forma tradicional (esta palabra me gusta más que convencional). Luego leería las lecciones de Feynman y por último leería el texto correspondiente del libro de Sánchez del Río.

En un elegante ensayo titulado *"Candor and integrity in Science"*, el gran historiador de Harvard Gerald Holton, estudiando el ejemplo de las vidas de Niels Bohr y Percy Bridgman, nos propone un modelo científico que, y el resumen es mío, tendría las siguientes características.

-Buscar la verdad no ahorrando ningún esfuerzo.

-Ser primero un científico y segundo un especialista.

-Defender y contribuir a que la ciencia forme parte de la visión del mundo de nuestro tiempo. El laboratorio es un lugar de trabajo, no un escondite para alejarnos del mundo.

-Los científicos tenemos una obligación especial, muy alejada de la arrogancia científica, de ser ciudadanos responsables.

Efectivamente, los científicos debemos levantar la voz allá donde la intolerancia y la irracionalidad sean defendidas. Son muchas las personas que han luchado y sufrido a lo largo de los años por combatirlas. Como nos recuerda Holton. *"No solo nos apoyamos en las espaldas de gigantes sino en las tumbas de muchos"*.

Creo que Sánchez del Río encuadra perfectamente en esta definición: científico y ciudadano. Investigador y docente. Excelencia en investigación y excelencia en docencia suelen, o por lo menos deberían, ir juntas. Así era en su caso.

Hay quien cree que la investigación es superior a la docencia, y, por lo tanto, que los buenos investigadores no deben "perder el tiempo" en enseñar. Este es un error profundo porque a estos niveles la enseñanza y la investigación no es que sean complementarias; es que son indistinguibles. Cuando un profesor habla con un doctorando, ¿qué está haciendo? ¿Docencia o investigación? Cuando se le pregunta una cuestión certera que le obliga a refinar sus ideas, ¿qué está haciendo el docente? Investigar. En mi caso, el ser profesor me ha hecho mejor investigador y el ser investigador me ha hecho mejor profesor. El problema en nuestros lares, aunque este es otro tema, es que a veces la docencia o es poca o es demasiada. Pero un equilibrio de docencia es imprescindible para un buen investigador.

Don Carlos fue un ciudadano preocupado por la sociedad y por sus instituciones a las que dedicó tiempo y esfuerzo, en la vida pública y en esta Academia a la que tanto contribuyó y a la que tanto quiso. Para mí es un modelo claro de conocimiento y comportamiento. Un modelo claro pero difícil de igualar, incluso de imitar.

Mi discurso contiene dos partes. En la primera (cap. 2-7) me centraré en ideas sobre dinámica de partículas cargadas en sólidos y superficies. Lo haré huyendo de tecnicismos, por otra parte fáciles de reproducir, para que sea entendible por los no expertos. La segunda parte (cap. 8-10), contiene afirmaciones que pueden no ser compartidas por muchos, tanto sobre el reduccionismo como sobre ciencia en general. No quisiera expresarlas dogmáticamente. Soy consciente de que no son verdades científicas absolutas y también de que la posible verdad que contengan no tiene nada que ver con el entusiasmo o la pasión con las que las defenderé.

## 2. FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA

La física es una materia muy variada, una disciplina que nos permite acercarnos a aspectos de la Naturaleza desde muchos y diversos puntos de vista. Algunos físicos se concentran en la creación artificial de haces de partículas que romperán los bloques constituyentes más elementales de la naturaleza y revelarán las simetrías internas ocultas de las partículas elementales. Otros se concentran en la creación de condiciones únicas de presión y temperatura para así reproducir reacciones que de otra forma solamente ocurren en el interior de las estrellas, y de esta forma generar energía de otras maneras. Otros, vuelven sus ojos al cosmos buscando el comienzo de la gran explosión o examinando los confines más lejanos buscando nuevos fenómenos y objetos únicos.

En el proceso de formación del universo la materia ha recorrido, en feliz frase de Weisskopf, la escalera cuántica; al disminuir la temperatura con el paso del tiempo van apareciendo estados cuánticos de mayor grado de complejidad: los núcleos, átomos, moléculas, líquidos, la materia condensada y la materia animada. El último capítulo, por el momento, en la emergencia de especificidad de la materia: organismos vivos, otro grado de organización cuya característica más sorprendente es la facultad de formar sus duplicados, capacidad de réplica, capacidad de vida.

Mi admirado amigo Alberto Galindo suele decir que los físicos somos los historiadores y los profetas del universo. Estudiando las regiones más pretéritas del Cosmos queremos saber cómo empezó todo y rompiendo la materia en los aceleradores queremos entender de qué están hechas las cosas y cuáles son las leyes y simetrías que gobiernan las interacciones para así comprender y predecir. Esta física, la de lo más grande y la de lo más pequeño, tiene un encanto especial, es el encanto de los extremos al que se refiere Roald Hoffmann. Hablar de materia oscura y energía oscura atrae por su misterio, por su belleza, por su profundidad y por sus implicaciones, pero hay otro tipo de ciencia, tan atrayente y no menos hermosa, que es el entender el infinito de lo complejo.

Entre los dos ámbitos, el de lo inmensamente grande y el de lo infinitamente pequeño, el Universo y los cuarks, está la escala del laboratorio, aquella que permite experimentos y estudios macroscópicos y que tiene una incidencia muy directa en la tecnología, en la economía, en el progreso material, en la vida diaria, en una palabra, en la calidad de vida. Es la ciencia que estudia la materia condensada, ciencia de materiales o física y química del estado sólido, la ciencia en la que la complejidad del sistema se traduce en la aparición, en la emergencia, de nuevas propiedades.

Este tipo de exploración de la **naturaleza real de los objetos "normales"** tiene una fascinación intelectual que, siendo quizás un poco más sutil, no es menos atrayente

que la de otros tipos de física; y que en muchos casos es más exigente por tenerse que ceñir a las limitaciones de la misma realidad aquí y ahora.

Para poner el tema en perspectiva diré que la ciencia de la materia condensada es importante al menos por dos razones. La primera es que constituye el fundamento, explicación y soporte de disciplinas tales como la Mecánica, Hidrodinámica, Aerodinámica, Electrónica, Óptica, Metalurgia y Química del Estado Sólido. Por otro lado es la base de muchos de los cambios tecnológicos más decisivos de nuestro siglo: transistor, láser, células solares, semiconductores, superconductores, detectores. Afecta de forma decisiva a la tecnología por la cual el mundo calcula, se comunica y usa energía. Ha contribuido de forma decisiva al avance tecnológico actual, cambiando tanto la forma de responder como de preguntar sobre los problemas y desafíos a los que nos enfrentamos. Un cambio cultural, en una palabra.

La física de la materia condensada y la física de materiales se caracterizan por su gran interdependencia con otros campos de la Ciencia y de la Ingeniería. Engloba a los que construyen nuevos materiales, a los que buscan entender dichos materiales al nivel fundamental a través de experimentos y análisis teóricos, y a aquellos que aplican los nuevos materiales y el conocimiento de los fundamentos a construir nuevos instrumentos.

En la actualidad es posible crear sistemas artificiales con una capacidad de control que alcanza el nivel atómico. Esta rama de la Ciencia, la nanociencia, está encaminada a producir materiales sólidos artificiales con propiedades específicas para aplicaciones concretas.

La ciencia de la materia condensada se refiere al estudio de las propiedades de las fases líquida y sólida de la materia y a las maneras en que ésta responde a estímulos externos. La clave del grandioso avance de la ciencia y la tecnología en este campo ha sido la física cuántica, la mecánica cuántica. La comprensión de la materia condensada radica en la mecánica cuántica a través de una ley fundamental, la ley de Coulomb, acompañada del principio de exclusión de Pauli.

La mecánica cuántica es necesaria para explicar no solamente las propiedades estructurales de la materia sino también la mera existencia de los átomos, ya que es la que proporciona la explicación de la estabilidad del átomo. ¿Por qué los materiales son tan densos y los átomos están “tan vacíos”? ¿Por qué los átomos son tan “grandes”, en una palabra? La respuesta está en las reglas de la mecánica cuántica, y es que los átomos son estables debido a un principio de incertidumbre que impide que el electrón se localice y se acerque indefinidamente al núcleo. La materia condensada es estable debido al principio de exclusión de Pauli que impide que todas las variables, números cuánticos, que describen la situación de dos electrones sean idénticos. Sin el principio de exclusión de Pauli, la materia colapsaría en una fase de alta densidad. La

unión de dos objetos macroscópicos, dos ejemplares de esta conferencia por ejemplo, liberaría una energía comparable a la de una bomba atómica.

A veces, al hablar de física cuántica, se tiene la impresión de que las cualidades, las formas bien definidas, se han perdido para siempre al sustituirse el determinismo de la física clásica por la interpretación probabilística de la mecánica cuántica. No es cierto. Lo único que se ha perdido es el determinismo de la física clásica, pero la realidad, la individualidad, las “cualidades permanentes” de la materia están profundamente ligadas a la mecánica cuántica.

En física clásica, las leyes fundamentales determinan solo el carácter general de un fenómeno, pero admiten infinidad de realizaciones, de posibilidades. La ley de la gravedad permite innumerables ámbitos elípticos, en los que un planeta puede girar alrededor del sol. La órbita concreta no la fija la ley general, sino las condiciones iniciales. En ese sentido, las órbitas son accidentales y pueden ser cambiadas de forma irreversible por cualquier perturbación. En mecánica cuántica nos encontramos por el contrario con formas bien definidas. Las formas de vibración que la onda de un electrón puede tener son universales y dependen sólo de la simetría y fuerza del campo eléctrico que confina a los electrones. Son las estructuras fundamentales de las cuales está hecha la materia. Nos encontramos de nuevo con la pre-establecida armonía pitagórica de las esferas. Los estados cuánticos están fijados y establecidos. Esta es exactamente la razón por la que un átomo de aluminio o cobre es siempre el mismo. Poseen su propia identidad independientemente de su historia pasada, todo lo contrario a un sistema planetario.

La individualidad y estabilidad de los estados cuánticos tienen limitaciones. Cada estado cuántico mantiene su forma única y específica en tanto que no sea perturbado por influencias externas lo suficientemente fuertes como para hacer saltar el sistema hacia estados más altos. Son los estados excitados, cuyo estudio es decisivo para conocer y poder usar la materia. La radiación y las partículas cargadas nos proporcionan un medio eficaz para el estudio de dichas situaciones.

Nuestro oficio es partir de las leyes simples de la física de los átomos y de los electrones e intentar entender toda la complejidad del mundo inmediato a nuestro alrededor. La hipótesis, o realidad atómica, está en el corazón de nuestro conocimiento de la materia. Uno de los grandes físicos del siglo pasado, el norteamericano Richard Feynman, se preguntaba en sus ya clásicas 'Lecciones de Física': *“Si en algún cataclismo se fuese a destruir todo el conocimiento científico y solo se transmitiese una frase a la siguiente generación, ¿qué sentencia contendría la máxima información en el menor número de palabras?”*. La respuesta de Feynman es la hipótesis atómica, que todas las cosas están hechas de átomos, pequeñas partículas en continuo movimiento, atrayéndose los unos a los otros cuando se separan pero repeliéndose en cuanto se trata de apilarlos.

Como en otros campos de la ciencia el desafío intelectual radica en el gran número de grados de libertad que dichos sistemas presentan. Es necesario encontrar conceptual, matemática y experimentalmente, la manera de enfocar lo básico, allí donde tratamientos exactos son, además de imposibles, irrelevantes. Para avanzar en estos problemas es necesario capturar lo esencial en un modelo suficientemente sencillo. Sin menospreciar la indudable importancia de los llamados cálculos “ab initio”, hay que insistir en que los modelos sencillos, todo lo sencillos que se pueda, pero no más, son de gran utilidad en este campo. En palabras de Phil Anderson al recibir el premio Nobel de física: *“Con mucha frecuencia un modelo simplificado arroja más luz sobre los mecanismos de funcionamiento de la naturaleza que un número cualquiera de cálculos “ab initio” de situaciones individuales que, incluso siendo correctos, contienen tanto detalle que más que revelar la realidad, la ocultan. Ser capaz de medir o calcular con demasiada precisión puede ser una desventaja más que una ventaja, puesto que con frecuencia lo que uno mide o calcula es irrelevante en términos del mecanismo; la computación perfecta simplemente reproduce la Naturaleza, no la explica”*.

Históricamente, la aplicación de la física cuántica al estudio de la materia condensada comienza con el estudio de las estructuras más sencillas, gases de electrones y materiales cristalinos. Gradualmente se extiende al estudio de materiales desordenados y a la comprensión del decisivo papel de las “imperfecciones”, defectos, dislocaciones, etc. Si hace ochenta años el desafío intelectual de la física del estado sólido consistía en entender las propiedades de cristales perfectos de elementos, o compuestos simples y aleaciones, hoy alcanza sistemas más complejos; superficies, superconductores de alta temperatura, materiales magnéticos complejos, cristales desordenados, polímeros, vidrios, sistemas de dimensionalidad reducida, materiales exóticos con protección topológica, nanoestructuras.

Los sólidos son materiales complejos. El análisis teórico de sus propiedades encierra una gran dificultad. En el caso de sólidos cristalinos la simetría del interior permite simplificaciones que reducen la dificultad. En las superficies, en la dirección perpendicular, esta simetría no existe, lo que complica mucho las cosas. En ciencia de materiales las superficies tienen gran importancia pues es a través de ellas como se relaciona el material con el mundo exterior. Es donde muchas veces se inician los procesos de transferencia de materia, de carga y de energía. En nanotecnología las superficies son decisivas, pues el peso relativo del área superficial con respecto al volumen crece al disminuir el tamaño.

El estudio de las superficies tarda en desarrollarse, principalmente por la dificultad de controlar experimentalmente la composición de las mismas. El estudio teórico avanza asimismo lentamente, indicando la dificultad del problema, dificultad reflejada en la frase de Pauli: *“Dios hizo los sólidos y el diablo las superficies”*. (Aparentemente la actitud de Pauli sobre la física de estado sólido no era muy positiva, como refleja su

frase: *“nadie debería trabajar en semiconductores, quién sabe si existen”*). En las últimas décadas esta rama de la física adquiere una importancia decisiva, pues es parte crucial de una nueva ciencia interdisciplinar, la ciencia de materiales, ciencia que está experimentando una revolución espectacular. Y que en estos momentos se extiende a las nanoestructuras, sistemas en los que al menos una de las dimensiones es del orden del nanómetro, la millonésima parte del milímetro.

En esas dimensiones pueden aparecer propiedades cualitativamente nuevas que no son meras extrapolaciones de las propiedades del átomo, ni mera reducción de las que aparecen a escala macroscópica. No solamente *“más es diferente”*, también *“lo pequeño es diferente”*. Agregados nanométricos de oro y óxidos metálicos tienen un color que depende de su tamaño. Los artesanos medievales ya lo sabían, sin entenderlo bien. La prueba es evidente en la belleza de las vitrinas de Notre Dame.

La nanotecnología hoy está ya presente en muchos de los aspectos de la vida cotidiana. Tiene aplicaciones en medicina, tanto en diagnóstico como en terapia, también en nuevos materiales, cosmética, ingeniería...

Ahora bien, y como decía el añorado físico suizo Heinrich Rohrer, el gran desafío de la nanotecnología no es buscar una aplicación concreta sino poder ser capaces de colocar una partícula nanométrica con precisión atómica en un sitio dado para una función precisa.

Un camino para entender el comportamiento de la materia es explorarla, enviando sondas hacia el espacio interno. Las sondas pueden ser de todo tipo, desde temperatura y presión a radiación electromagnética y partículas cargadas. Del resultado de la interacción podemos aprender mucho, tanto de la propia sonda como de la estructura y propiedades dinámicas de la materia con la que ha interactuado.

### 3. INTERACCIÓN DE IONES CON LA MATERIA

#### Breve reseña histórica

El uso de iones rápidos como sondas para estudiar las propiedades estáticas y dinámicas de la materia se remonta a los primeros días de la física moderna. Rutherford empleó partículas alfa para establecer su modelo atómico. En un artículo pionero, Bohr<sup>2</sup> usó conceptos de la teoría de la excitación de átomos por fotones para calcular el frenado de partículas alfa rápidas en la materia. Como anécdota histórica señalaremos que dicho trabajo fue publicado un poco antes que su famosa explicación del espectro del átomo de hidrógeno<sup>3</sup>. Por necesidad, la teoría de Bohr se basó en ideas semiclásicas. Su tratamiento, profundamente intuitivo, era apropiado para iones con carga fija y de baja velocidad.

Con la llegada de la mecánica cuántica, Gaunt<sup>4</sup> abordó el problema de la pérdida de energía de un ion incidente en un átomo de hidrógeno, aplicando la entonces recién desarrollada aproximación de Born en el marco de la teoría de colisiones. Su trabajo se basaba en cálculos en función del parámetro de impacto y en la aproximación dipolar para los elementos de matriz atómicos. Gaunt no obtuvo, sin embargo, resultados susceptibles de aplicación general. Con posterioridad Bethe<sup>5</sup> realizó un análisis detallado de la transferencia de energía de una partícula cargada rápida a un sistema atómico o molecular, generalizando al mismo tiempo la regla de suma dipolar de la física atómica.

Bethe demostró que en el límite de altas velocidades,  $v \gg v_0$  siendo  $v_0$  la unidad atómica de velocidad, la pérdida de energía de una partícula cargada depende de su velocidad  $v$ , su carga  $Z_1$ , la densidad electrónica media en el material  $n_0$ , y una cantidad importante,  $l$ , la energía media de excitación de los electrones que componen el blanco. El potencial medio de excitación  $l$ , es un valor medio logarítmico de las posibles energías de transición, cada una de ellas ponderada con el apropiado peso (“oscillator strength”) óptico. La fórmula de Bethe es válida para velocidades tales que  $v_{em} \ll v \ll c$ , siendo  $c$  la velocidad de la luz en el vacío, y donde  $v_{em}$  es el máximo entre  $Z_1 v_0$  y la velocidad media de los electrones en las órbitas del medio material. El enfoque original de Bohr conduce a una fórmula que es válida para velocidades  $v \ll Z_1 v_0$ . Una síntesis de las fórmulas de Bohr y Bethe fue dada por Bloch<sup>6</sup>.

Para cargas grandes, la situación es muy compleja y han de tenerse en cuenta los procesos de captura y pérdida de electrones por parte del ion. Un criterio útil para

---

<sup>2</sup> N. Bohr, *Phil. Mag.* **25**, 16 (1913).

<sup>3</sup> N. Bohr, *Phil. Mag.* **26**, 1, 476 (1913).

<sup>4</sup> J.A. Gaunt, *Proc. Camb. Philos. Soc.* **23**, 732 (1927).

<sup>5</sup> H.A. Bethe, *Ann. Phys.* **5**, 325 (1930).

<sup>6</sup> F. Bloch, *Ann. Phys.* **16**, 285 (1933); F. Bloch, *Z. Phys.* **81**, 363 (1933).

estimar el número de electrones ligado al proyectil fue propuesto por Bohr<sup>7</sup>. Bohr señaló que para una determinada velocidad  $v$  se alcanza un equilibrio estadístico entre pérdida y captura y que la velocidad del electrón de mayor energía que permanece ligado al ion es del orden de la velocidad  $v$ . Werner Brandt<sup>8</sup> usó dicho criterio, junto con el modelo estadístico de Thomas-Fermi, para proponer una expresión para la carga efectiva del ion.

En medios sólidos con muchos electrones no localizados, la carga del ion se apantalla por el movimiento de dichos electrones. La interacción residual, cuando la velocidad de la partícula es pequeña,  $v \ll v_0$ , excita los electrones a órbitas vacías y cercanas a la superficie de Fermi. Fermi y Teller<sup>9</sup> fueron los primeros en analizar la pérdida de energía de una partícula cargada en dicho régimen. Predijeron que  $(dW/dR)$  debe ser proporcional a la velocidad del ion y depender levemente de la velocidad del gas de electrones en el que se mueven. La pérdida de energía de iones lentos chocando con átomos fue obtenida promediando sobre la densidad electrónica, siguiendo el tratamiento de Thomas-Fermi para describir la estructura electrónica estática de átomos con muchos electrones.

Fue Fermi<sup>10</sup>, asimismo, quien se dio cuenta de que la respuesta de un sistema electrónico al paso de una partícula cargada podía formularse de manera análoga a la respuesta a un espectro equivalente de radiación electromagnética. Esta idea, posteriormente desarrollada por Williams y Weizsäcker<sup>11</sup>, ha sido utilizada para tratar diferentes aspectos de la interacción de la radiación con la materia.

Fermi<sup>12</sup> analizó la generación de la radiación de Cherenkov utilizando una función dieléctrica, dependiente de la frecuencia del medio material. Subsecuentemente algunos autores generalizaron la función dieléctrica, introduciendo su dependencia del vector de onda. Posteriormente Lindhard<sup>13</sup>, apoyándose en el trabajo de Klein<sup>14</sup>, dedujo, en la aproximación de fases aleatorias, RPA (del inglés *Random Phase Approximation*), la función dieléctrica de un gas de electrones isótropo y no relativista. Ello permitió una descripción unificada de los aspectos individuales y colectivos de un sistema modelo, descripción que ha sido muy utilizada tanto en física de radiaciones como en física de la materia condensada. Ritchie y colaboradores calcularon la pérdida de energía de iones en diversos intervalos de la velocidad para iones desnudos moviéndose en un gas de electrones<sup>15</sup>. Con anterioridad al trabajo pionero de

---

<sup>7</sup> N. Bohr, K. Dans, *Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd.* **18**, 8 (1948).

<sup>8</sup> W. Brandt, *"Atomic Collisions in Solids"*, editado por S. Datz, B.R. Appleton y C.D. Moak (Plenum New York, 1975).

<sup>9</sup> E. Fermi, E. Teller, *Phys. Rev.* **72**, 399 (1947).

<sup>10</sup> E. Fermi, *Z. Phys.* **29**, 315 (1927).

<sup>11</sup> E.J. Williams, *Rev. Mod. Phys.* **17**, 217 (1945); C.F. von Weizsäcker, *Z. Phys.* **88**, 612 (1934).

<sup>12</sup> E. Fermi, *Phys. Rev.* **57**, 485 (1940).

<sup>13</sup> J. Lindhard, K. Dans, *Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd.* **28**, 8 (1954).

<sup>14</sup> O. Klein, *Ark. Mat. Astr. Fys.* **3A**, 12 (1945).

<sup>15</sup> R.H. Ritchie, *Phys. Rev.* **114**, 644 (1959).

Lindhard, Bohm y Pines<sup>16</sup> habían establecido los fundamentos de la teoría cuántica del gas de electrones. Su estudio se basó en ideas sobre oscilaciones colectivas en plasmas clásicos, desarrolladas a partir del trabajo experimental de Tonks y Langmuir<sup>17</sup> y de las interpretaciones teóricas de Vlasov<sup>18</sup>.

### **Energía de frenado. Utilidad**

Mencionemos, a título indicativo, una serie de ejemplos en los que resulta muy útil conocer magnitudes tales como el poder de frenado de un ion (la pérdida de energía que experimenta la partícula por unidad de longitud) o la desviación angular que sufre en su interacción con el medio.

Las características propias de la interacción de partículas cargadas con medios materiales producen una distribución específica de la energía depositada. En las aplicaciones médicas es importante conocer en detalle cómo la dosis depende de la longitud de penetración, es decir, de la longitud de la trayectoria dentro del blanco. En el rango de interés en el tratamiento de tumores, la pérdida de energía aumenta al disminuir la velocidad. Por ello, mientras que la distribución de la dosis con la penetración de los fotones y los neutrones decrece exponencialmente, las partículas cargadas depositan su energía cinética de forma creciente hasta que finalmente se paran. La dosis se libera principalmente justo antes del punto de parada, formando lo que se llama el “pico de Bragg”. El alcance, por ejemplo, de protones de 70 MeV (Megaelectronvoltios) en agua es de 3.5 cm, lo que es de gran relevancia en el tratamiento de tumores oculares.

En lo referente a la protección contra la radiación, ¿cuál debe ser el espesor de un material para evitar la penetración de un cierto tipo de partículas con una energía determinada?

En la industria microelectrónica es necesario implantar impurezas en ciertos materiales, de tal manera que los átomos de impureza terminen en una región determinada del material y a la profundidad apropiada. ¿Qué energía es necesaria para obtener esta profundidad?

Hay sistemas (como por ejemplo los protones de muy alta velocidad) para los que se conoce la energía de frenado con gran precisión. Medir la pérdida de energía de protones tras su paso por láminas delgadas sirve para determinar el espesor de éstas.

En experimentos de colisiones atómicas en gases, es necesario determinar la energía inicial del proyectil con gran exactitud. Para pasar del acelerador a la cámara donde

---

<sup>16</sup> D. Bohm, D. Pines, *Phys. Rev.* **82**, 625 (1951).

<sup>17</sup> L. Tonks, I. Langmuir, *Phys. Rev.* **33**, 195 (1929).

<sup>18</sup> A.A. Vlasov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **8**, 291 (1938).

está el gas, el haz atraviesa una lámina delgada. La pérdida de energía en este paso debe ser conocida.

En determinados experimentos el haz debe dirigirse a lo largo de una dirección cristalográfica determinada. Muchas veces, antes de penetrar el cristal, los proyectiles tienen que penetrar una capa superficial de óxido amorfo. ¿Cuán grande es la divergencia del haz causada por dicha capa?

### **Conceptos sencillos en el problema de la interacción ion-materia**

Cuando un ion rápido en comparación con la velocidad típica de los electrones del medio (estos se mueven unas 137 veces más lentamente que la luz) atraviesa la materia condensada, este medio responde a la presencia de la carga añadida. La entrada del ion origina reajustes transitorios de los estados de los electrones y cambios en la carga del ion. El ion puede perder alguno de sus propios electrones, o capturar otros electrones de valencia, o de capas internas de los átomos que constituyen la materia. Además, por efecto de la interacción del ion con los electrones de valencia del medio, éste se polariza, de forma que el potencial de Coulomb, responsable de las interacciones entre las cargas, queda dinámicamente apantallado, lo que perturba los estados de los electrones ligados al ion y los procesos de captura y pérdida de electrones. Se crea, pues, una compleja secuencia de fenómenos tanto temporal como espacialmente.

Se pueden producir estructuras de polarización coherente, ligadas a la posición instantánea del ion. El atravesar la superficie da lugar a una perturbación oscilatoria de la densidad superficial de carga. Se crea una estela oscilatoria debida a las fluctuaciones de la densidad de carga, que tiene una precisa analogía con la estela que deja un barco al moverse. Estela es el nombre que eligió Niels Bohr en su histórico trabajo de 1948 sobre penetración de partículas atómicas en la materia para describir este fenómeno (ver Figura 3.1). Las colisiones cercanas del ion con electrones producen la excitación de electrones secundarios, así como cascadas de electrones Auger procedentes de las capas internas del ion o de los átomos del medio, así como cascadas de pares electrón-hueco en los electrones de valencia.

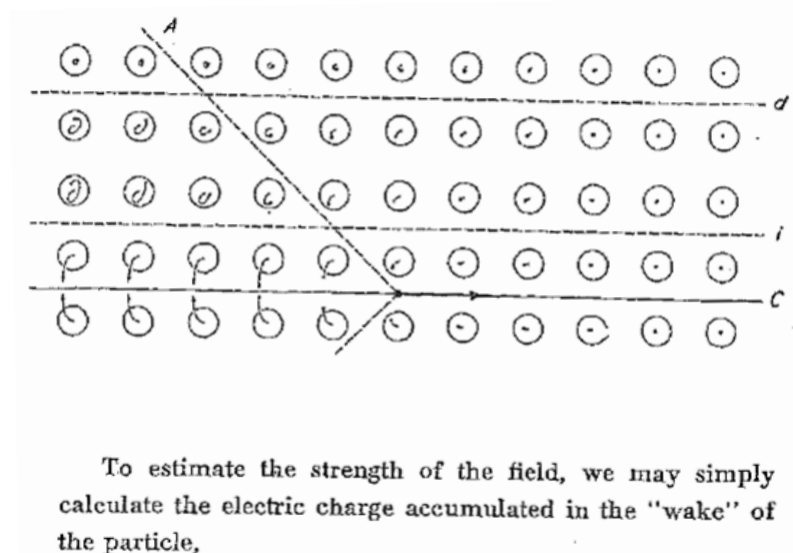


Figura 3.1: Representación esquemática de la estela de un ion moviéndose en un medio material tomada del artículo de Niels Bohr, "The penetration of atomic particles through matter".

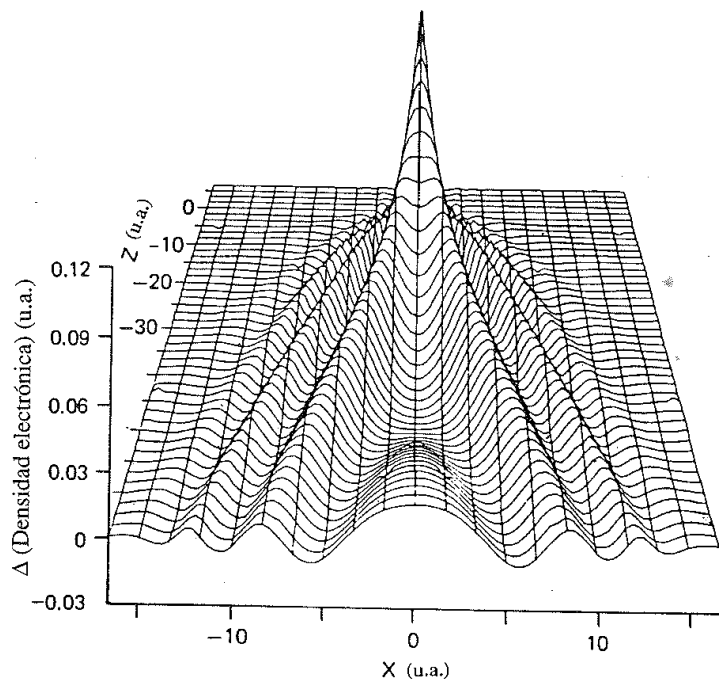


Figura 3.2: Densidad electrónica "de estela" inducida por un ion (cuya posición instantánea corresponde al origen de coordenadas) en un gas de electrones.

La interacción de un ion con un medio de baja densidad electrónica, por ejemplo, una superficie, da lugar a procesos igualmente complejos: de nuevo se producen excitaciones superficiales, y los llamados electrones *convoy* o electrones que acompañan al ion moviéndose con su misma velocidad aproximadamente– pueden acompañar al electrón al emerger éste del medio. La captura de electrones en las proximidades de la superficie puede dar lugar a cascadas de electrones Auger.

El problema de una partícula moviéndose a través de la materia condensada supone un sistema acoplado de gran complejidad, que representa un profundo desafío para la comprensión física y la interpretación teórica. El estudio de estos sistemas proporciona gran cantidad de información sobre las propiedades estáticas y dinámicas del medio y de la propia partícula incidente.

### **Apantallamiento dinámico y pérdida de energía**

En lo que sigue describiremos de forma muy sencilla los mecanismos físicos que dan lugar al apantallamiento y a la pérdida de energía de un ion moviéndose en un gas de electrones. Comenzaremos por el caso de un protón estático. Al colocar una carga positiva en un mar de electrones estos tienden a acumularse debido a la atracción coulombiana en las proximidades del protón. Este efecto, conocido como apantallamiento, reduce el largo alcance del potencial de Coulomb. A distancias lejanas, de unos pocos Angstroms, los electrones del medio ven una carga prácticamente neutra como resultado del apilamiento de carga electrónica en las proximidades del protón. El potencial inducido por dicha nube electrónica, causante de limitar el alcance del potencial originario del protón, es esféricamente simétrico y no ejerce ninguna fuerza sobre el protón. En el caso de un ion en movimiento, el apilamiento de los electrones no tiene simetría esférica sino cilíndrica. La asimetría en la distribución de la carga inducida se traduce en una fuerza retardadora sobre la carga incidente. Dicha fuerza es la causante de la pérdida de energía del ion y se conoce como poder de frenado (del inglés *“stopping power”*), aunque en realidad el nombre más correcto sería fuerza de frenado. La densidad y el potencial electrónicos inducidos se conocen con el nombre de densidad y potencial de estela respectivamente<sup>19</sup>.

---

<sup>19</sup> P.M. Echenique, R.H. Ritchie, W. Brandt, *Phys. Rev.* **20**, 2567 (1979).

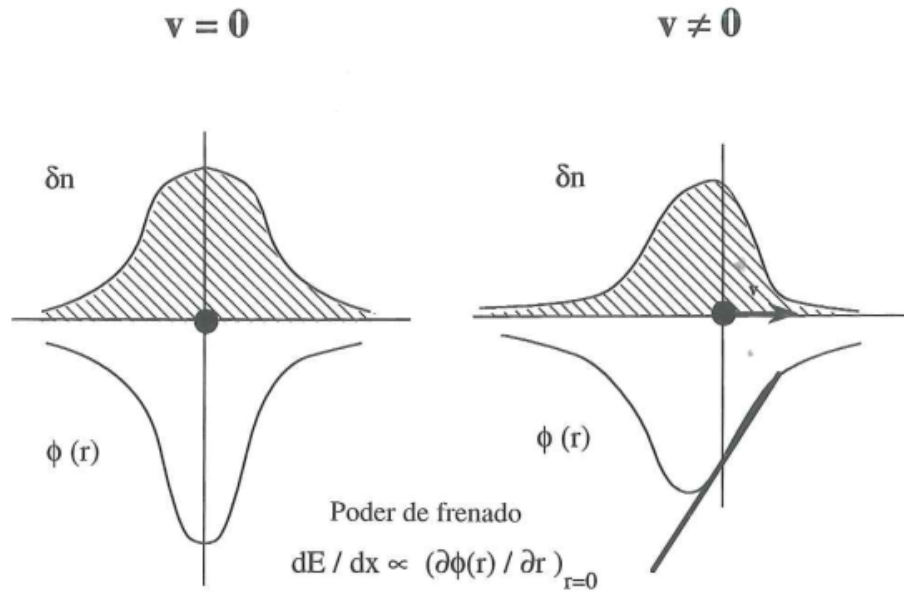


Figura 3.3: Potencial y densidad de fluctuaciones electrónicas inducidos en un gas de electrones por un protón estático (a) y un protón moviéndose con velocidad  $v$ . La fuerza de frenado viene dada por la derivada del potencial en el origen.

Para obtener una imagen física descriptiva de la densidad electrónica de estela creada por un ion en movimiento la comparamos con lo que ocurre con una carga fija en un gas de electrones. En el caso de una carga negativa estática nos referimos al agujero de correlación alrededor de ella y para una carga positiva se habla del incremento de la densidad electrónica a su alrededor. En los dos casos, la respuesta del medio es descrita mediante un potencial de Coulomb apantallado centrado en la carga, produciendo una autoenergía negativa con parte imaginaria nula. En comparación, un ion en movimiento crea un potencial que tiene una parte distribuida esféricamente con respecto a la carga y otra con simetría cilíndrica, con carácter oscilatorio a velocidades altas, que se extiende principalmente por detrás de la partícula.

A velocidades bajas, el mecanismo de pérdida de energía consiste en la excitación de electrones individualmente por encima del nivel de Fermi, proceso al que normalmente se suele referir con el nombre de excitación de pares electrón-hueco. Para un protón y velocidades próximas a la velocidad de Bohr es posible asimismo producir excitaciones colectivas del gas de electrones, los plasmones. El poder de frenado alcanza su valor máximo en dicha zona y decae al aumentar la velocidad.

Usando la teoría de respuesta lineal se puede avanzar en el cálculo de las fluctuaciones de la densidad electrónica inducida por el ion, así como del potencial de estela producido por ellas. Dicho potencial tiene una influencia decisiva en diversos

fenómenos físicos de gran interés, tales como la excitación resonante coherente, pérdida de energía (energía de frenado), efecto vecindad, cuando varios iones se mueven simultáneamente a través del medio, apantallamiento dinámico de iones en sólidos y en aceleradores basados en el campo creado por la estela.

Los modelos iniciales del potencial de estela suponían que el sólido es un medio infinito homogéneo y no tenían en cuenta los efectos de la superficie del sólido. Posteriormente se ha evaluado de forma coherente y sistemática el proceso de formación (destrucción) de la estela cuando el ion penetra en el sólido o sale de él, explicando de forma detallada la contribución relativa de las excitaciones colectivas de volumen y superficie en función del tiempo que le cuesta al ion entrar o salir del sólido<sup>20</sup>.

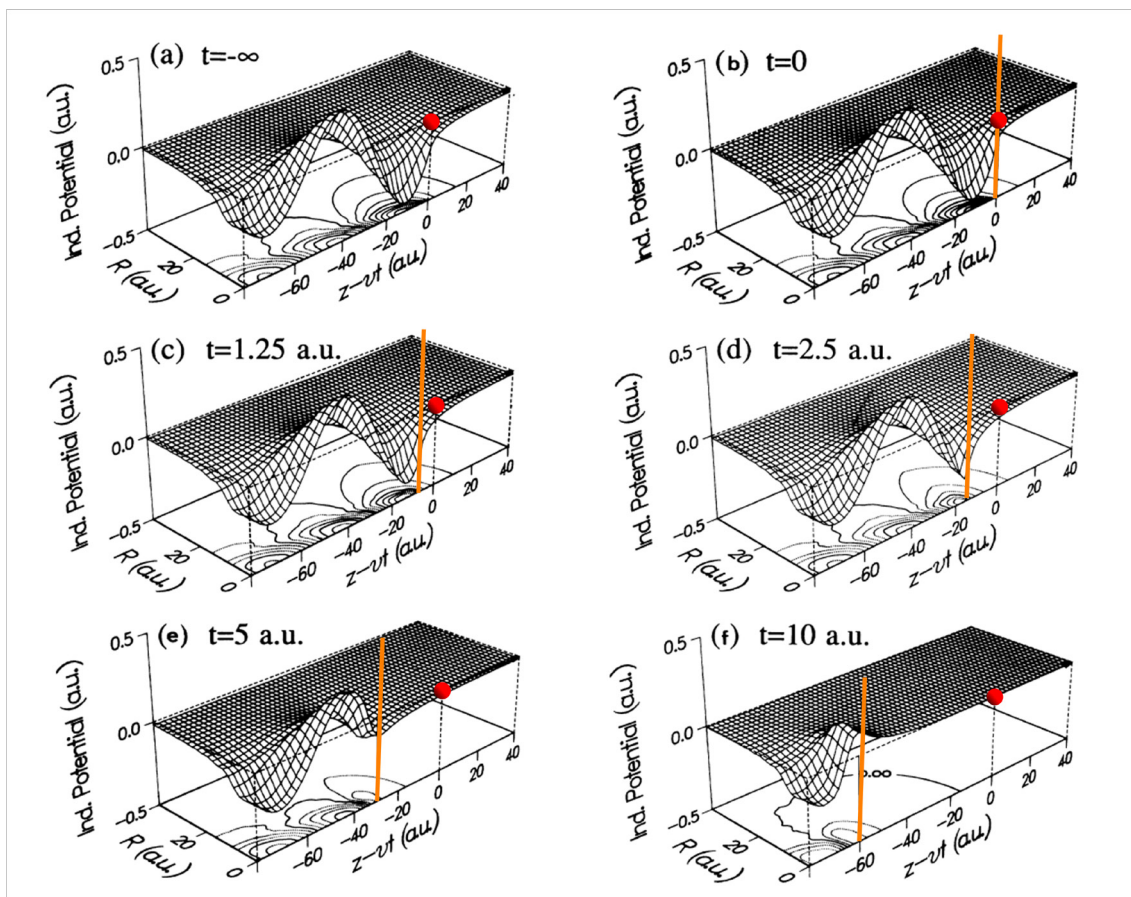


Figura 3.4: Evolución del potencial de estela en unidades atómicas creado por un protón moviéndose con velocidad  $v=6$  u.a. al cruzar la superficie ( $t=0$ ) indicada por la línea roja para abandonar el material. El panel (a) presenta el potencial de estela dentro del sólido y lejos de la superficie.

<sup>20</sup> F.J. García de Abajo, P.M. Echenique, *Phys. Rev.* **46**, 2663 (1992).

Análisis mecánico-cuánticos basados en la teoría de perturbaciones de primer orden conducen a resultados para la energía de frenado que son proporcionales al cuadrado de la carga del proyectil. Ya en 1963 Barkas<sup>21</sup> comprobó que cargas positivas y negativas tienen alcances diferentes al atravesar la materia, mostrando así evidencia experimental de que la pérdida de energía depende del signo de la carga de la partícula incidente. Posteriores experimentos mostraron asimismo diferencias entre las pérdidas de energía de protones y antiprotones, permitiendo, por lo tanto, extraer la contribución a la pérdida de energía que es proporcional al cubo de la carga del proyectil.

Numerosos autores con diferentes métodos han aportado diversas aproximaciones a la solución del efecto Barkas. El primer tratamiento mecánico-cuántico riguroso en un gas de electrones dentro de la aproximación de fases aleatorias fue realizado por Pitarke<sup>22</sup> y colaboradores. Este trabajo constituía un paso decisivo en el tratamiento de la interacción de muchos cuerpos en gases de electrones y proporcionaba por primera vez expresiones compactas para la respuesta cuadrática del gas de electrones equivalentes a las realizadas, en su día, por Lindhard para la respuesta lineal.

### **Iones lentos**

Las primeras teorías que describían la fuerza de frenado de iones en interacción con la materia eran teorías lineales. En dichas teorías se supone que la perturbación que produce el ion en el gas de electrones es pequeña. La densidad de fluctuaciones inducida por el ion es proporcional a la carga incidente y la fuerza que se ejerce sobre dicha carga es proporcional al cuadrado de la carga. Para velocidades bajas, no obstante, la interacción es muy fuerte y uno tiene que recurrir a teorías no lineales.

Cuando la velocidad del ion es menor que la de los electrones del medio, la situación es cualitativamente diferente debido a que la interacción es demasiado fuerte, por lo que técnicas basadas en teorías de respuesta lineal no son suficientes. La aplicación a esta situación del formalismo del funcional de la densidad, permitió obtener el primer cálculo no lineal de la pérdida de energía de un protón en un gas de electrones. En medios sólidos con muchos electrones no localizados, la carga del ion se apantalla por el movimiento de dichos electrones. La interacción residual, cuando la velocidad de la partícula es pequeña, excita los electrones a órbitas vacías y cercanas a la superficie de Fermi.

Los cálculos no lineales muestran una pérdida del orden del 60% mayor, para densidades metálicas del medio, que los resultados de la teoría lineal<sup>23</sup>. Asimismo, el cálculo autoconsistente del potencial de interacción, por un lado, y, por otro lado, un

---

<sup>21</sup> W.H. Barkas, N.J. Dyer, H.H. Heckman, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 26 (1963); **11**, 138 (E) (1963).

<sup>22</sup> J.M. Pitarke, R.H. Ritchie, P.M. Echenique, *Phys. Rev. B* **52**, 13883 (1995).

<sup>23</sup> P.M. Echenique, R.M. Nieminen, R.H. Ritchie, *Solid State Commun.* **36**, 463 (1981).

tratamiento exacto de la dispersión (en inglés “*scattering*”) en el nivel de Fermi, permiten explicar, desde primeros principios, las oscilaciones en la pérdida de energía en función de la carga del ion incidente<sup>24</sup>. En 1998, los trabajos del grupo experimental del Prof. Winter en Berlín confirmaron la validez de los cálculos teóricos<sup>25</sup>.

Los trabajos teóricos de Pitarke y colaboradores permitieron incluir la estructura de bandas en el cálculo de la fuerza frenado tanto en el interior del sólido<sup>26</sup> como en superficies<sup>27</sup>.

En los últimos años Artacho y colaboradores han conseguido resultados que combinan la no linealidad de los cálculos originales de Echenique, Nieminen y Ritchie con una descripción detallada de la estructura de bandas del sólido. Estos cálculos basados en primeros principios se han realizado para el caso de protones y velocidades de 0.05 a 0.6 unidades atómicas en semiconductores de banda estrecha<sup>28</sup>.

### Estados de carga

La descripción anterior se refiere a situaciones en las que la carga del ion incidente se mantiene fija a lo largo de su trayectoria. De hecho, una partícula cargada moviéndose en un medio material atrapa y pierde electrones en la interacción dinámica con su entorno. Para cada velocidad coexisten, en un equilibrio dinámico, diversos estados de carga, cada uno de ellos en una proporción definida, que interactúan con el medio de forma diferente. Un tratamiento correcto de tal problema requiere conocer la fracción existente de cada estado de carga a una determinada velocidad y, consecuentemente, la pérdida de energía correspondiente a cada estado de carga, así como la energía global transferida al medio en los propios procesos de cambio de carga<sup>29</sup>.

Tres son los procesos principales que contribuyen al cambio del estado de carga de un ion moviéndose en un medio material. Un ion puede perder o capturar un electrón del gas de electrones que constituye la banda de conducción de un metal. La conversión de energía y momento en el propio proceso exige que éste vaya acompañado de una excitación del gas electrónico, bien individual, promocionando un electrón por encima del nivel de Fermi, o bien colectiva, mediante la excitación de un plasmón. A estos procesos se les conoce como procesos asistidos por un tercer cuerpo, y, a veces, en una interpretación amplia del término, como procesos Auger. La interacción del ion con el potencial periódico de los núcleos iónicos de la red se traduce en la posibilidad de captura y pérdida de electrones. Asimismo, un electrón perteneciente a un nivel

---

<sup>24</sup> P.M. Echenique *et al.*, *Phys. Rev. A* **33**, 897 (1986).

<sup>25</sup> H. Winter *et al.*, *Europhys. Lett.* **41**, 437 (1998).

<sup>26</sup> I. Campillo, J.M. Pitarke, A.G. Eguiluz, *Phys. Rev. B* **58**, 10307 (1998).

<sup>27</sup> M.G. Vergniory *et al.*, *Phys. Rev. B* **78**, 155428 (2008).

<sup>28</sup> R. Ullah *et al.*, *Phys. Rev. B* **91**, 125203 (2015).

<sup>29</sup> P.M. Echenique, F. Flores, R.H. Ritchie, *Solid State Phys.* **43**, 229 (1990).

profundo de los átomos de la red puede efectuar una transición a un nivel profundo asociado al ion en movimiento. Teniendo en cuenta todos los procesos anteriores y combinando la moderna teoría cuántica de muchos cuerpos con conceptos de física atómica, Arnau, Peñalba y colaboradores evaluaron para el caso de protones y partículas alfa moviéndose en Aluminio, la fracción de cada estado de carga, en función de la velocidad, y su contribución a la pérdida de energía<sup>30</sup>. Sus resultados concordaban con los datos experimentales existentes.

La descripción de la pérdida de energía en función de las contribuciones de los diversos estados de carga ha abierto nuevas perspectivas en el campo. Por citar una, ha permitido explicar, desde conceptos básicos, el llamado efecto de fase, es decir, contestar a la pregunta fundamental ¿Qué es más eficaz a la hora de hacer perder energía a un ion moviéndose en él, un gas o un sólido del mismo material? Nos referimos naturalmente a la pérdida de energía por átomo del medio. La respuesta a dicha pregunta básica es que el gas es aproximadamente un 50% más eficaz por átomo que el sólido, en el caso de protones moviéndose en medios metálicos. La clave de la explicación radica en la diferente interacción de la fracción de carga que permanece como protón. En un sólido, al estar apantallada, la interacción es más débil que en un gas<sup>31,32</sup>.

---

<sup>30</sup> A. Arnau *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1024 (1990).

<sup>31</sup> P. Bauer *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1137 (1992).

<sup>32</sup> M. Bergsmann *et al.*, *Phys Rev.* **62**, 3153 (2000).

## 4. INTERACCIÓN DE ELECTRONES EXTERNOS CON LA MATERIA

### Difracción de electrones lentos (LEED)

Los electrones no son solamente constituyentes esenciales de la materia sino que, tras su descubrimiento por el inglés J.J. Thomson en 1897, han sido utilizados profusamente como sondas para el estudio de la estructura de la materia. Einstein, en 1905, con su explicación del efecto fotoeléctrico, había establecido la naturaleza corpuscular de la radiación. El físico francés de Broglie, pensando sobre todo en el electrón, y tratando de establecer un paralelismo entre la materia y la luz, formuló lo que en 1923 era una hipótesis revolucionaria: a todo corpúsculo libre le corresponde una onda. Si esto es así, los electrones producirán figuras de difracción similares a las que se observan con la luz si los hacemos pasar a través de rendijas de un tamaño similar a su longitud de onda. Estas rendijas las proporciona la naturaleza: son los materiales cristalinos, con “rendijas” del tamaño de los átomos, es decir, Angströms (del orden de  $10^{-10}$  m). En 1927 los norteamericanos C.J. Davisson y L.H. Germer<sup>33,34</sup> observaron la difracción de electrones por la superficie de un cristal de níquel.

Si la longitud de onda de los electrones es comparable a la distancia entre los átomos del cristal, la interferencia entre las ondas dispersadas por la estructura periódica del cristal hace que los electrones emerjan principalmente en ciertas direcciones produciendo puntos luminosos, reflejos de la simetría del material, análogos a los producidos mediante la difracción de rayos X. Davisson y Germer utilizaron electrones de baja energía (del orden de 100 electronvoltios) iniciando así lo que se ha convertido en uno de los instrumentos más poderosos en el estudio de la estructura atómica de las superficies. La difracción de electrones lentos, que se conoce con el acrónimo LEED (del inglés *Low Energy Electron Diffraction*), prueba la naturaleza ondulatoria del electrón.

Dificultades tecnológicas de obtención de alto vacío para evitar la contaminación atómica de las superficies, por un lado, y, por otro lado, la falta de comprensión teórica de los mecanismos de interacción de electrones con la materia, fueron los responsables de que hasta la década de los setenta la difracción de electrones lentos no se convirtiese en un instrumento de análisis atómico de superficies.

En la difracción de electrones lentos la fuerte interacción, tanto elástica como inelástica, de los electrones incidentes con el medio es decisiva, por lo que las figuras de difracción obtenidas son sensibles a la superficie, a diferencia de lo que ocurre con electrones de mayor energía. La interacción elástica fuerte permite que los electrones sean desviados hacia atrás, pero dificulta enormemente el análisis teórico al ser necesario considerar choques múltiples con los átomos y no existir, por tanto, una

---

<sup>33</sup> C. Davisson, L.H. Germer, *Nature* **119**, 558 (1927).

<sup>34</sup> C. Davisson, L.H. Germer, *Phys. Rev.* **30**, 634 (1927).

correspondencia directa entre la figura de difracción y la estructura atómica, tal como ocurre con la difracción de rayos X o de electrones de alta energía.

La difracción de electrones lentos ha sido y sigue siendo una técnica decisiva para determinar estructuras superficiales, como se muestra en las siguientes figuras.

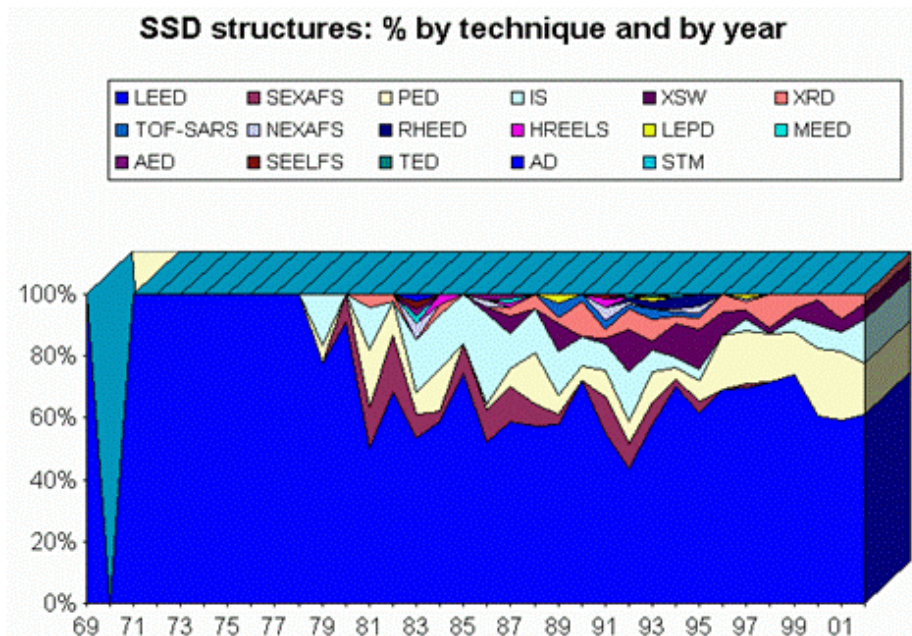


Figura 4.1: Porcentajes anuales de estructuras superficiales determinados por diferentes técnicas experimentales (fuente: NIST Surface Structure Database; <http://www.icts.hkbu.edu.hk/vanhove>).

Debido a la fuerte interacción inelástica, el recorrido libre medio de los electrones LEED es pequeño (5- 10 Å), con lo que las figuras de difracción obtenidas son sensibles a la superficie, a diferencia de lo que ocurre con electrones en otros regímenes de velocidad. A muy altas energías, la interacción con el medio es débil, lo que se traduce en una probabilidad pequeña de perder energía, es decir, en un recorrido libre medio grande. Es la zona de la microscopía electrónica, cuyos electrones son sondas adecuadas para penetrar y estudiar el interior de los materiales. A muy bajas energías, cercanas a la energía de Fermi, el mecanismo de pérdida de energía está bloqueado, puesto que los electrones son fermiones y obedecen el principio de exclusión de Pauli que no permite que dos electrones estén en el mismo estado cuántico. El recorrido libre medio de un electrón justo por encima del nivel de Fermi es muy grande, ya que para perder energía el electrón tendría que evolucionar a un estado cuántico distinto y todos estos estados están ocupados por los electrones del metal. En el régimen de energías propio de los electrones LEED (del orden de 100 eV), la interacción es fuerte y, además, hay muchos estados cuánticos vacíos no ocupados a los que el electrón

puede decaer perdiendo energía, lo que se traduce en un recorrido libre medio pequeño. Por esta razón, los electrones que no han perdido energía y forman la figura de difracción reflejada solamente pueden provenir de las primeras capas de átomos.

Una idea de la dificultad del problema la da el hecho de que pasaron 42 años desde el experimento de Davisson y Germer en 1927 hasta el primer cálculo “fiable” del Ni(111) por John Pendry en 1969<sup>35</sup>.

### **RHEED** (*Reflection High Energy Electron Diffraction*)

Al comienzo de los años setenta existían grandes discrepancias entre los cálculos teóricos de difracción de electrones rasantes (RHEED) en la superficie (111) del silicio y los resultados experimentales. Las discrepancias no podían ser debidas a errores en el tratamiento de la interacción inelástica dentro del sólido pues las curvas teóricas daban correctamente la anchura de los picos del espectro. La diferencia entre teoría y experimento era debida a la excitación de plasmones superficiales (excitaciones colectivas del gas de electrones localizados en la interfase) durante el viaje del electrón fuera del sólido. Como tantas veces ocurre en ciencia la importancia de nuestro trabajo<sup>36</sup> fue mucho mayor en campos diferentes a los que lo originaron. Usamos un método semiclásico basado en el cálculo de la fuerza de frenado de un electrón moviéndose a lo largo de una trayectoria clásica. En aquel momento yo no veía claro cómo separar, en el caso de una trayectoria general, la componente disipativa de la que no lo era, por lo que estudié el caso de un electrón moviéndose paralelamente a la superficie del sólido. Mi ignorancia resultó ser una bendición pues al forzarme a sustituir la situación real por un modelo ideal muy simplificado pude obtener una expresión compacta de la pérdida de energía en función de la distancia. Así, si el electrón se mueve en el vacío con velocidad  $v$  en la dirección paralela a la superficie, a una distancia  $z$  de ésta, la parte imaginaria de su auto energía puede expresarse como

$$\Sigma_i = \frac{-\omega_s}{2v} K_0(2\omega_s|z|/v)$$

donde  $\omega_s$  es la energía del plasmón de superficie y  $K_0$  es una función de Bessel modificada de orden cero. Años después esta fórmula ha resultado clave en un campo bien diferente, el de la microscopía electrónica de barrido (STEM).

### **Microscopía electrónica de barrido (STEM)**

El STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) aporta a la espectroscopía de pérdidas de energía la ventaja de una alta resolución espacial. En este aparato, un haz extremadamente estrecho (de unos Å de anchura) de electrones rápidos (típicamente

---

<sup>35</sup> J.B. Pendry, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **2**, 2273 (1969).

<sup>36</sup> P.M. Echenique, J.B. Pendry, *J. Phys. C* **8**, 2936 (1975).

100 keV) incide sobre un material, pudiéndose desplazar con gran precisión la posición del haz sobre el objeto que se estudia. Los electrones que atraviesan la muestra se utilizan bien para formar imágenes de transmisión (“barriendo” la muestra con el haz), o bien para estudiar el espectro de pérdida de energía de los electrones en cada posición del haz. Las pérdidas se producen al excitar los electrones del haz tanto electrones de valencia del blanco como los electrones en las capas internas de los átomos de la red. Para que una de estas últimas excitaciones se produzca, es necesario que el haz cruce muy próximo al átomo excitado y dado que la energía de la excitación es característica del átomo, el espectro de pérdidas permite obtener información sobre la naturaleza química de los átomos en una determinada posición de la muestra. Debido a la interacción con los átomos próximos aparecen pequeños cambios de la energía de la excitación respecto a los valores correspondientes a un átomo aislado; estos cambios permiten analizar el enlace químico de un átomo concreto.

La capacidad de la microscopía electrónica de barrido de dar información sobre nanoestructuras superficiales ha motivado el interés en aplicarla en superficies de diferentes geometrías<sup>37,38</sup>. Estas superficies en general presentan un número infinito de modos, es decir, de energías típicas de excitación superficial; la energía de estos modos es característica de la forma geométrica de la superficie. El problema teórico que plantean estas superficies es la comprensión de cuáles son dichas energías y cómo depende la intensidad del pico de pérdidas con la posición del haz electrónico relativa a la superficie.

Uno de los problemas que mayor interés ha suscitado en los últimos años ha sido el de las pérdidas de energía de electrones STEM en pequeñas partículas (de unos nanómetros de radio). El interés de este problema se debe a las aplicaciones tecnológicas que tienen los procesos de superficie en pequeñas partículas en campos tales como la catálisis, microelectrónica, etc.

Por ejemplo, en el año 85, determinamos que la probabilidad de pérdida de energía de una carga  $q$  viajando en el vacío a velocidad  $v$  cerca de una esfera dieléctrica de radio  $a$  puede expresarse como

$$P_{\omega}(a, b, c) = \frac{4q^2}{\pi v^2 a^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^l A_{lm} \left(\frac{\omega a}{v}\right)^{2l} K_m^2\left(\frac{\omega b}{v}\right) \text{Im}[\alpha_l(\omega)]$$

donde  $\omega$  representa la energía,  $b$  es la distancia entre el centro de la esfera y la trayectoria del electrón,  $l$  y  $m$  son dos índices que hacen referencia a modos del sistema de diferente tipo,  $K_m$  es la función de Bessel modificada de orden  $m$ ,

<sup>37</sup> T.L. Ferrell, P.M. Echenique, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1526 (1985).

<sup>38</sup> A. Rivacoba, N. Zabala, P.M. Echenique, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3362 (1992).

$$A_{lm} = (2 - \delta_{0m})/(l + m)!(l - m)!$$

$\delta_{0m}$  es la función delta de Kronecker, y

$$\alpha(\omega) = a^3 \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + (l + 1)/l}$$

donde  $\varepsilon(\omega)$  es la función dieléctrica de la partícula.

Las pérdidas de energía debidas a la interacción con los electrones de valencia tienen diferentes características. Estas pérdidas están relacionadas con la energía necesaria para crear fluctuaciones de la densidad de carga en el volumen (plasmones de volumen) y en la superficie (plasmones de superficie) del blanco. Al ser éstas excitaciones colectivas, los electrones que se excitan están deslocalizados lo que plantea el problema de cuál es la resolución espacial de estos espectros, es decir, a qué distancia del blanco se excitan de forma significativa los plasmones. Los plasmones de volumen sólo se excitan cuando la carga atraviesa el medio o cuando pasa a muy pequeña distancia de él (del orden de 1 Å), mientras que en el caso de las excitaciones superficiales la resolución espacial viene dada, básicamente, por el alcance de la componente del potencial eléctrico –creado por el haz– a la energía correspondiente de la excitación dada, típicamente del orden de unos 10 nanómetros. Toda esta física está contenida en la fórmula sencilla que tuve la suerte de escribir. La energía de tales excitaciones depende de la naturaleza del blanco así como de su forma geométrica. Mientras que las imágenes filtradas a la energía del plasmón de volumen dan una imagen de la forma geométrica de la muestra, las imágenes correspondientes a plasmones de superficie son notablemente difusas pero permiten observar detalles superficiales de gran interés que no podrían ser detectados por medio de otras técnicas.

La espectroscopía de pérdidas de los electrones de la banda de valencia puede proporcionar información sobre estructuras superficiales. Presenta una gran ventaja respecto a la espectroscopía de electrones internos: debido a que la probabilidad de excitar electrones externos es mayor, la correspondiente señal de pérdidas correspondiente es mucho más intensa, lo que supone que el tiempo de exposición necesario es menor. Con esto se reduce un problema esencial de la microscopía electrónica: el daño producido por el haz. De hecho se pueden obtener espectros de pérdidas de superficie en situaciones en las cuales el haz no atraviesa la muestra, produciendo un daño mínimo. Esta característica la convierte en una técnica de gran utilidad, por ejemplo, en el estudio de materiales biológicos.

El plasmón superficial es prácticamente omnipresente en la física de superficies y en el análisis cuantitativo de los distintos fenómenos que se producen en las interfases.

En las últimas tres décadas se ha llevado a cabo un amplio trabajo teórico y experimental en este campo. El plasmón superficial ha resultado ser un elemento importante en la holografía, el diseño de nuevas células solares, el diagnóstico de la superficie, el diagnóstico de las uniones metal-óxido-metal, la dispersión Raman de superficie, el diseño de redes de difracción y muchos otros temas.

En el caso de electrones rápidos interaccionando con superficies complejas (diedros, semiesferas, cilindros truncados, donuts etc.) los procedimientos analíticos standard no pueden ser utilizados por la insuficiente simetría de las superficies en estudio. Es necesario utilizar formalismos<sup>39,40</sup> tales como el método de cargas de superficie (BEM del acrónimo inglés Boundary Element Method). En este método la respuesta del sistema viene dada por la contribución de la densidad de carga en la superficie que a su vez se calcula mediante una partición de la misma en elementos infinitesimales.

Gracias al conocimiento detallado adquirido a través de estos métodos numéricos, recientemente la espectroscopía de pérdida de energía (EELS), en combinación con la microscopía electrónica de barrido (STEM), ha servido para resolver espacial y temporalmente el proceso de absorción de hidrogeno por nanopartículas de paladio<sup>41</sup> (enero 2017). Esta recién adquirida habilidad para visualizar transiciones de fase en nanopartículas en tiempo real puede ayudar a responder otras muchas preguntas abiertas en el campo de la química y la física. Por ejemplo, la comprensión detallada de esta reacción, siendo análoga en términos físicos al flujo de iones en una batería durante el proceso de carga y descarga, puede facilitar el desarrollo de futuros métodos de almacenamiento energético más rápidos y de mayor capacidad.

Por otro lado, recientes avances en tomografía de electrones mediante STEM, han permitido la visualización de la estructura tridimensional de nanopartículas con resolución atómica<sup>42</sup> (resolución de 2.4 Å, año 2012). De manera similar, gracias a la extensión de esta técnica a la espectroscopía de pérdida de energía<sup>43</sup> y catodoluminiscencia<sup>44</sup> (ver Figura. 4.3), recientemente ha sido posible reconstruir espacial y espectralmente la respuesta óptica de nanopartículas metálicas (plasmones de superficie) en tres dimensiones y con resolución nanométrica.

---

<sup>39</sup> F.J. García de Abajo, J. Aizpurua, *Phys. Rev. B* **56**, 6774 (1997).

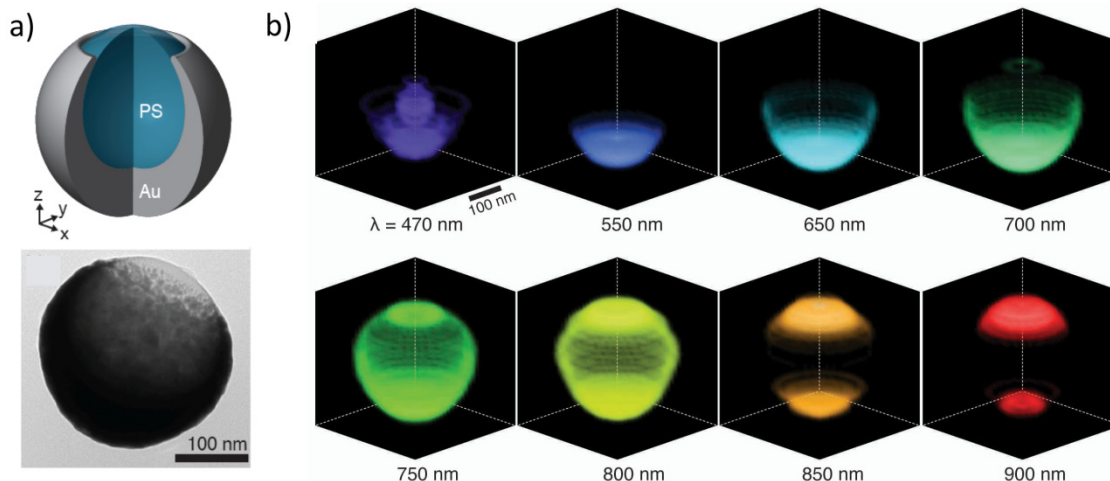
<sup>40</sup> F.J. García de Abajo, A. Howie, *Phys. Rev. B* **60**, 11149 (1999).

<sup>41</sup> T.C. Narayan *et al.*, *Nat. Commun.* **8**, 14020 (2017).

<sup>42</sup> M.C. Scott *et al.*, *Nature* **483** (7390), 444 (2012).

<sup>43</sup> O. Nicoletti *et al.*, *Nature* **502** (7469), 80 (2013).

<sup>44</sup> A.C. Atre *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **10** (5), 429 (2015).



**Figura 4.3: Reconstrucción tomográfica tridimensional de la respuesta óptica de la nano-estructura presentada en (a) basada en catodoluminiscencia, para diferentes longitudes de onda (b)**

### Microscopía Túnel (STM)

Las reglas de la mecánica clásica no permiten que una partícula penetre en una región en la que existe una barrera de potencial mayor que su energía. Son zonas de energía prohibida para la partícula. En mecánica cuántica existe una probabilidad de que la partícula penetre en dichas zonas, siendo tanto menor la probabilidad cuanto mayores sean la altura de la barrera y la extensión de la zona de energía prohibida. Binnig y Rohrer<sup>45</sup> utilizaron este hecho para desarrollar el microscopio túnel, conocido con el acrónimo STM (Scanning Tunneling Microscope). Su descubrimiento, por el que fueron galardonados con el Premio Nobel de Física en 1986, permite observaciones a escala atómica.

El microscopio túnel aprovecha el hecho de que, al poder atravesar las barreras existentes en la superficie de los metales, puede establecerse una corriente entre un material, al que se conoce como punta, y la muestra que se quiere estudiar. En el microscopio, la punta ha de ser lo más afilada posible: preferiblemente una punta que tenga un átomo que salga “un poco” más que los otros. Dicha punta se coloca a unos pocos Angströms de la superficie. Al aplicar un pequeño voltaje entre la punta y la superficie se establece una corriente túnel de electrones cruzando la barrera existente entre la punta y la muestra. La transmisión de electrones a través de la barrera depende drásticamente, exponencialmente, con la anchura de la barrera. Es decir, que pequeños cambios en la distancia entre la punta y la superficie se traducen en grandes cambios en la corriente. Un cambio de 1 Å en la separación se traduce en un factor de

<sup>45</sup> G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta* **55**, 726 (1982).

10 en la corriente. Esta característica es la causa determinante de la fina resolución espacial. La mayor parte de la corriente fluye entre el átomo más externo de la punta y la muestra, produciendo resolución a escala atómica.

Uno de los modos normales de funcionamiento del microscopio túnel consiste en ir ajustando continuamente la altura de la punta para mantener la corriente túnel constante al desplazarla lateralmente sobre la superficie. De hecho, lo que se “ve” en el microscopio túnel es un mapa de cómo los electrones externos de la muestra se extienden en el vacío que separa la muestra de la superficie. Con el STM se pueden “resolver” átomos individuales y corrugaciones superficiales mucho más pequeñas que el tamaño de un átomo. La punta también se puede usar para mover átomos en la superficie.

Estamos hablando de estudiar las propiedades de los materiales a escala atómica en lugares específicos, es decir, de ingeniería de átomos individuales, nanotecnología. En muchas ocasiones las conjeturas sobre el camino futuro de la Ciencia y la Tecnología han fracasado estrepitosamente, por lo que toda reflexión en esta línea debe tomarse siempre con suma cautela. Pero parece claro, al menos en el momento actual, que uno de los futuros grandes pasos tecnológicos será el paso de la era actual de la micra, del micrómetro, a la futura del nanómetro. En las últimas décadas la miniaturización ha consistido en el paso de la escala del milímetro a otra escala mil veces menor: la micra, el micrómetro. Esto ha constituido un logro tecnológico formidable, pero no un cambio científico sustancial. El conocimiento básico ya existente y el desarrollo de métodos tales como la microscopía electrónica lo han hecho posible. En la escala del nanómetro, sin embargo, se requerirán nuevos conceptos que a su vez exigirán nuevas tecnologías. Un problema básico no resuelto totalmente es cuál es el potencial de interacción y su dependencia con la estructura geométrica que el electrón “ve” al cruzar la superficie<sup>46,47</sup>. La física a esas escalas necesitará nuevas ideas y el progreso posterior exigirá de nuevo el paso inverso, la vuelta, a partir de lo aprendido en el mundo nanométrico, a escalas mayores, con un aumento de la complejidad.

---

<sup>46</sup> J.M. Pitarke, F. Flores, P.M. Echenique, *Surf. Sci.* **234**, 1 (1990).

<sup>47</sup> P. de Andrés *et al.*, *Europhys. Lett.* **3**, 101 (1987).

## 5. DINÁMICA DE ELECTRONES

La química está determinada por los electrones. Con frecuencia la dinámica química está dirigida por la dinámica electrónica, estados electrónicos excitados actuando como necesarios intermediarios en la actividad química. Comprender y controlar los tiempos de excitación electrónica y transferencia de carga es un paso necesario para comprender, controlar y diseñar procesos físicos y químicos en superficies.

En la Figura 5.1 tomada del artículo de Krausz e Ivanoz<sup>48</sup> se ilustra la conexión entre las escalas de tiempo, energía y tamaño.

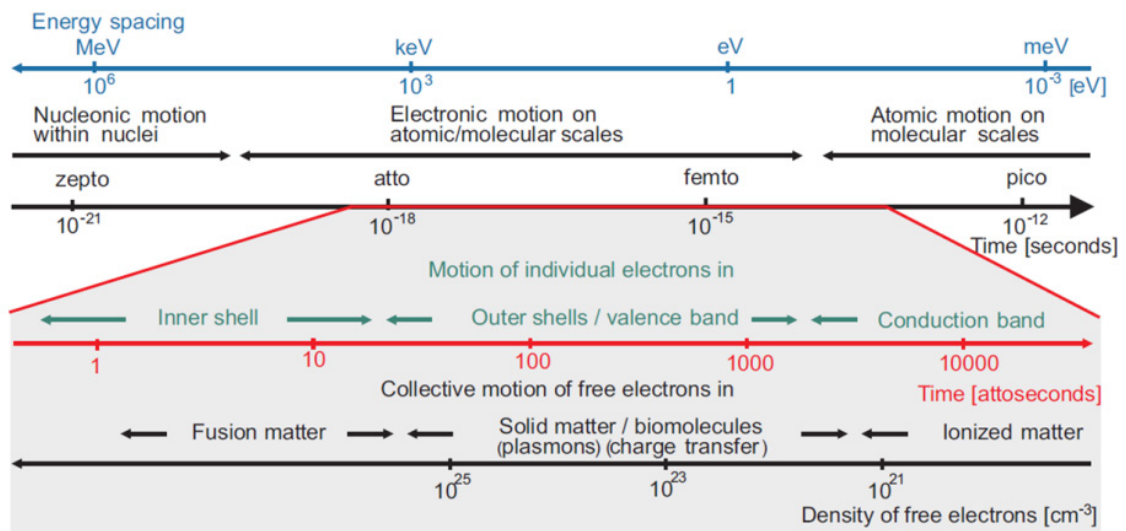


Figura 5.1: Conexión entre las escalas de tiempo, energía y tamaño.

Los electrones excitados juegan un papel esencial en muchos procesos, por ejemplo en la conversión de luz en energía química que ocurre en la fotosíntesis o en energía electrónica en una célula solar. Estos procesos se basan en un tiempo de vida lo suficientemente largo de la excitación electrónica de manera que la carga pueda ser transferida y usada para el fin deseado. La interacción del electrón excitado con otros electrones, vibraciones de la red (fonones) o defectos e impurezas puede causar pérdidas de energía o cambio de dirección en el electrón inicial. La deseada transferencia de carga por lo tanto no ocurrirá y la energía de la excitación acabará disipada como calor. En el interior de los sólidos y debido a la alta densidad de los electrones de valencia en los sólidos la vida media de las excitaciones electrónicas en la zona de energías relevante es muy pequeña, unos pocos femtosegundos o menor, por lo que, al menos por ahora, no son fáciles las aplicaciones. En superficies metálicas la situación es diferente, porque la transferencia de los electrones excitados a través

<sup>48</sup> F. Krausz, M. Ivanoz, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 163 (2009).

de la interfase o desde una capa semiconductor o de moléculas es relevante para la fotoquímica o para reacciones químicas en general así como para dispositivos electrónicos. Además de sus posibles aplicaciones merece la pena, desde un punto de vista fundamental, entender el comportamiento de electrones excitados en superficies y nanoestructuras.

El conocimiento del comportamiento de los electrones (o huecos) excitados en superficies metálicas ha experimentado un gran avance en los últimos años gracias a una variedad de técnicas experimentales que han provocado un avance en el análisis y comprensión teórica de los procesos involucrados<sup>49</sup>.

Estas investigaciones han constituido un paso decisivo en el estudio de la dinámica de electrones y huecos en sólidos y resultan, por lo tanto, claves para entender diversos procesos químicos en superficies, tales como disociación, desorción y reactividad. Descripciones detalladas de la estructura electrónica de superficie y su cotejo detallado con experimentos han permitido avanzar en la comprensión del apantallamiento dinámico de las superficies, aspecto esencial en la reciente química del femtosegundo en superficies. El conocimiento adquirido ha sido clave para entender la vida media de huecos en estados superficiales. La dinámica de las excitaciones electrónicas juega un papel importante en la interacción molécula-superficie así como en reacciones inducidas por láseres y es también crítica en aplicaciones tecnológicas de materiales electrónicos.

La pregunta es ¿cuánto tiempo mantiene su “identidad” un electrón (o hueco) en un estado excitado antes de “moverse” a un estado bien de la misma energía (transferencia de carga origen de su vida media elástica) o de una energía menor (origen de su vida media inelástica)?

Para fijar ideas indiquemos, con el ejemplo de un adsorbato, dos de los posibles caminos para la transferencia electrónica y el decaimiento de electrones excitados en superficies. Un electrón inicialmente ligado en un adsorbato puede transferirse al sólido a través de la superficie sin modificar su energía o puede decaer a estados de menor energía transfiriendo la energía al sólido.

---

<sup>49</sup> P.M. Echenique *et al.*, *Surf. Sci. Rep.* **52**, 219 (2004).

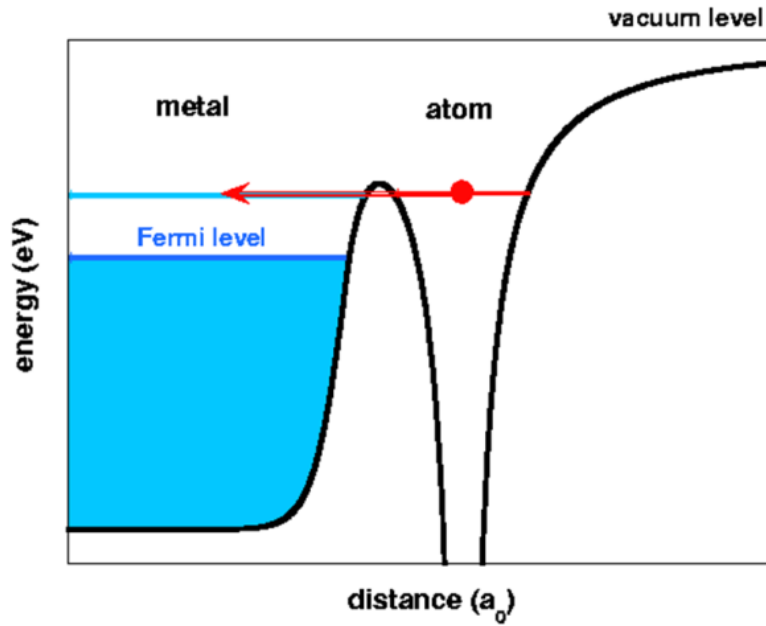


Figura 5.2: Transferencia de carga electrónica desde un estado electrónico excitado en un adsorbato sobre la superficie a un estado del interior del sólido con la misma energía.

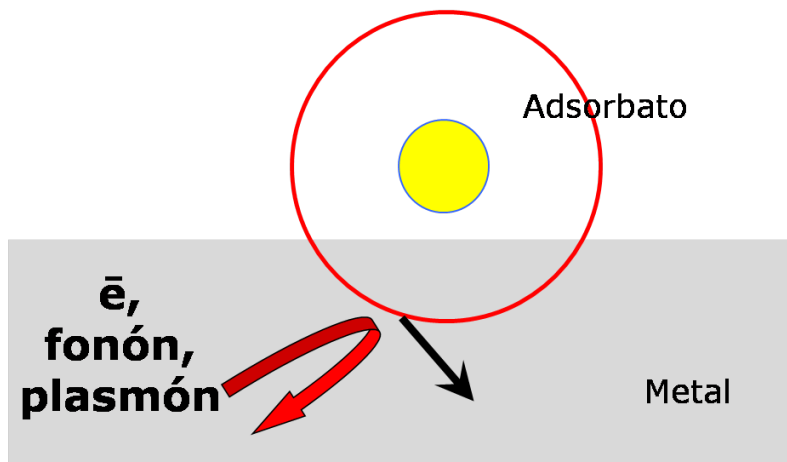


Figura 5.3: Decaimiento de un electrón en un estado excitado de un adsorbato sobre un sólido a un estado de energía inferior mediante una excitación del sólido.

Esto lo puede hacer vía tres procesos diferentes.

a) Colisión electrón-electrón. En muchos casos éste es el proceso más importante y conlleva el decaimiento a estados de volumen o de superficie de menor energía con la excitación simultánea de un par electrón-hueco o, en su caso, excitaciones colectivas como plasmones u otro tipo de quanta, magnones, etc.

b) Colisión electrón-fonón. Los fonones proporcionan principalmente momento y poca energía. Este proceso de dispersión, por lo tanto, cambia la dirección del movimiento electrónico, incluyendo dispersión a bandas del sólido o de la superficie.

c) Colisión electrón-defecto. Las superficies reales no son perfectas y contienen defectos tales como escalones o impurezas. El scattering electrón defecto cambia el momento del electrón y es predominantemente elástico. En algunos aspectos es similar al scattering electrón-fonón si miramos a los fonones como una desviación de la red cristalina ideal. Sin embargo, no siempre es elástico, ya que en algunos casos los defectos aportan estados electrónicos adicionales que abren nuevos canales a la interacción electrón-electrón o la posibilidad de nuevas vías inelásticas a través de vibraciones moleculares.

Los procesos de interacción electrón-fonón y electrón-defecto pueden ser identificados experimentalmente mediante una variación sistemática del número de fonones con la temperatura o de la concentración de defectos mediante preparación de la muestra. Extrapolando los datos a temperatura cero y a nula concentración de defectos, uno puede estimar la contribución de la interacción electrón-electrón.

## **TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

Tres técnicas experimentales han sido determinantes en el estudio del decaimiento de excitaciones electrónicas: espectroscopías de fotoemisión, directa e inversa, microscopía túnel y fotoemisión de dos fotones. Cada una de las técnicas tiene sus puntos fuertes y sus debilidades a la hora de estudiar aspectos específicos de la dinámica de electrones en superficies. La fotoemisión directa accede a la vida media a través de la anchura, las líneas del espectro. Solo puede acceder a estados ocupados por debajo del nivel de Fermi y, por lo tanto, se limita al decaimiento del hueco. El método complementario de fotoemisión inversa permite la espectroscopía de estados desocupados y de estados imagen. Sin embargo, su limitada resolución no permite extraer información útil de anchura de línea excepto en casos muy limitados. La microscopía de efecto túnel y, en particular, la espectroscopía de efecto túnel permiten obtener información sobre la dinámica de estados imagen y estados intrínsecos superficiales (ocupados y vacíos). Las imágenes topográficas nos informan simultáneamente sobre la calidad y estructura de las muestras superficiales que se estudian. Esta técnica es especialmente útil para el estudio de estados tipo Shockley. La fotoemisión de dos fotones (2PPE, el acrónimo inglés) en su modo de resolución en el tiempo es una técnica que nos permite estudiar el decaimiento en el dominio. Combinando esta resolución temporal con medidas espectroscópicas se obtiene información detallada sobre los procesos de dinámica electrónica.

El decaimiento de excitaciones electrónicas en superficies metálicas ocurre en la escala de los femtosegundos. Pulsos láser de femtosegundos de duración pueden ser generados mediante láseres de Ti-zafiro y el retraso en el tiempo de dos láseres puede ser controlado con resolución por debajo del femtosegundo.

La fotoemisión de dos fotones es un método muy adecuado para estudiar la dinámica de electrones en el dominio temporal. El esquema de funcionamiento se muestra en la Figura 5.4.

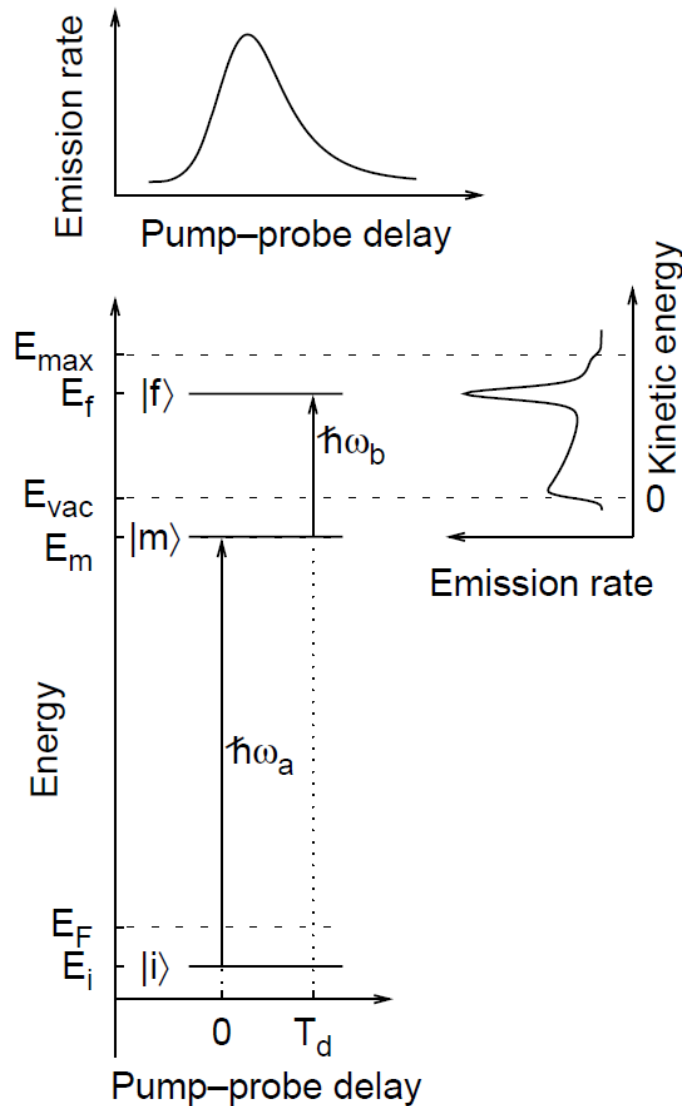


Figura 5.4: Experimento de fotoemisión de dos fotones.

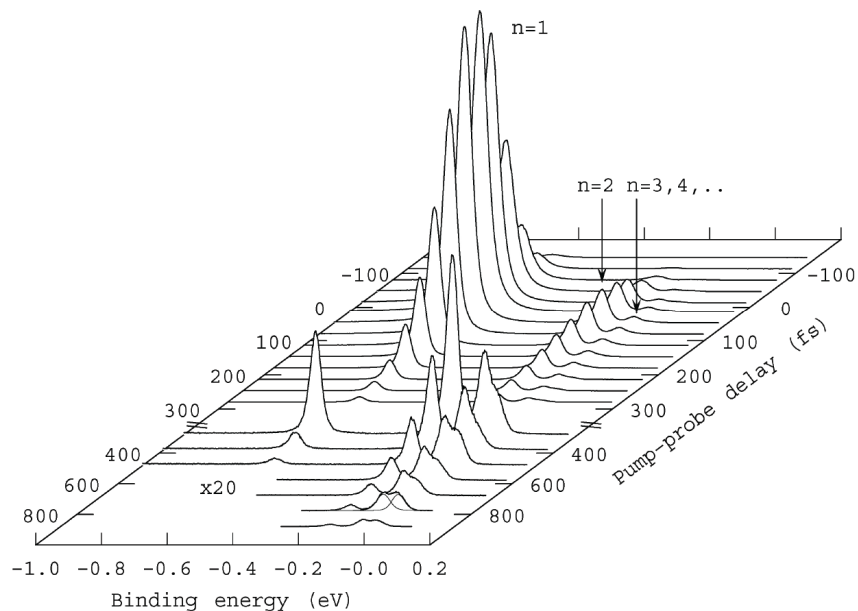
El primer fotón de energía  $\hbar\omega_a$  excita un electrón de un estado inicial  $|i\rangle$  por debajo del nivel de Fermi a un estado intermedio  $|m\rangle$  por encima del nivel de Fermi y usualmente por debajo del nivel de vacío para evitar fotoemisión de un fotón directamente al estado final. Un segundo fotón de energía  $\hbar\omega_b$  se usa para excitar el electrón hasta el estado  $|f\rangle$  por encima del nivel de vacío.

Los experimentos de emisión de dos fotones pueden ser realizados de dos maneras diferentes.

a) En el modo resuelto en el tiempo se varía el retraso temporal entre los dos pulsos del láser y se mantiene constante la energía del electrón detectado (gráfica superior de la Figura 5.4).

b) En la espectroscopía resuelta en energía se analiza la energía cinética de los electrones emitidos para energías fijas de los fotones (gráfica de la derecha de la Figura 5.4). Las figuras de fotoemisión para energías diferentes de los fotones se usan para asignar características espectrales a los estados iniciales, de intercambio y finales.

Un resumen de los resultados obtenidos operando en los dos modos de la fotoemisión de dos fotones para el caso de estados imagen en Cu(100) se muestra esquemáticamente en la Figura 5.5.



**Figura 5.5: Espectros de excitación de dos fotones resueltos en tiempo y energía para el caso de estados imagen en Cu(100).**

El conjunto de espectros resueltos en energía ilustra la gran cantidad de información que sobre la dinámica de los electrones se puede obtener añadiendo otro fotón y su consiguiente retraso temporal al experimento tradicional de fotoemisión.

### Vida media inelástica

Las primeras estimaciones, de hace ya más de medio siglo, de la vida media de electrones por encima del nivel de Fermi en sólidos metálicos relacionan la vida media con la densidad de estados vacíos por debajo de la energía del electrón excitado.

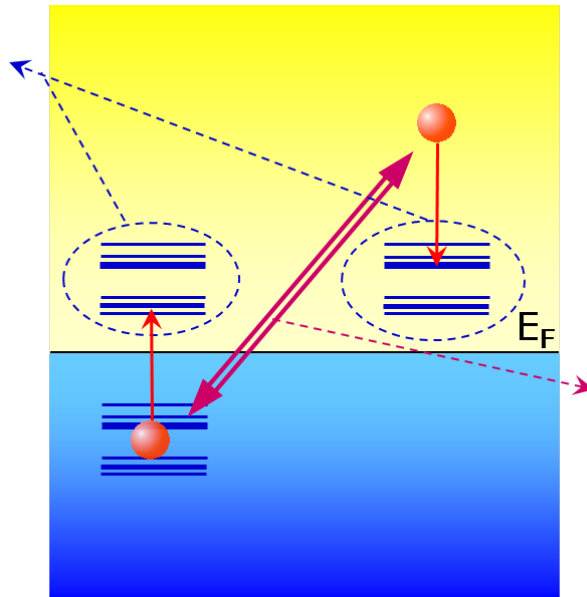


Figura 5.6: Representación esquemática de la competición entre la densidad de estados finales y el apantallamiento de la interacción, en el cálculo de la vida media para el caso de un electrón por encima del nivel de Fermi.

Efectivamente, a mayor densidad de estados vacíos el espacio de fase disponible para la transición es mayor y, por lo tanto, aumenta la probabilidad del proceso de escape del electrón excitado a estados de menor energía, y, por lo tanto, disminuye la vida media. Sin embargo, hay otro proceso que va en la dirección contraria. Una mayor densidad de estados vacíos cerca del nivel de Fermi va frecuentemente acompañada de una mayor densidad de estados ocupados y, por lo tanto, de una disminución, por mayor apantallamiento, de la interacción electrón-electrón que produce el decaimiento y por lo tanto de una menor probabilidad para el proceso y vidas medias mayores. Esta competición entre densidad de estados finales y apantallamiento es característica de los procesos de decaimiento inelástico, a lo que habría que añadir los elementos de matriz que acoplan el estado inicial y final.

El primer cálculo que incluye consistentemente los dos efectos se realiza para un modelo de electrones libres y muestra cómo el apantallamiento gana a la densidad de estado y la vida media aumenta al aumentar la densidad del gas electrónico, es decir, la vida media aumenta al aumentar la densidad de estados vacíos en el nivel de Fermi. Para energías muy cercanas al nivel de Fermi, y en el límite de densidades altas, aumenta casi linealmente con la densidad  $n$  ( $n^{5/6}$ ). En función del parámetro  $r_s$  (el parámetro  $r_s$  es el radio, en unidades del radio de Bohr, de la esfera que contiene un

electrón; en los metales varía entre 1 y 6) y de la diferencia entre la energía del electrón excitado y el nivel de Fermi,  $\Delta E = E - E_F$ , la vida media viene dada por<sup>50</sup>

$$\tau_{QF} = \frac{263}{r_s^{5/2}(E - E_F)^2}$$

donde  $\tau$  viene dado en femtosegundos y la energía se mide en electronvoltios. En el caso de un electrón a 4 eV por encima del nivel de Fermi, uno obtiene valores cercanos al attosegundo: 0.5 para el Na ( $r_s = 4$ ) y 2.7 para el Al ( $r_s = 2$ ).

La física de la vida media inelástica viene expresada por la siguiente ecuación que nos da la inversa de la vida media, la anchura de línea, en términos de la parte imaginaria de la autoenergía, que a su vez viene definida en función de la interacción apantallada  $W$ .

$$\Gamma = \tau^{-1} = -2 \int dr \int dr' \phi_i^*(r) \sum_f \phi_f^*(r') \text{Im}W(r, r', w) \phi_f(r') \phi_i(r)$$

Diversos estados inicial y final así como algunas de las excitaciones posibles aparecen en la Figura 5.7.

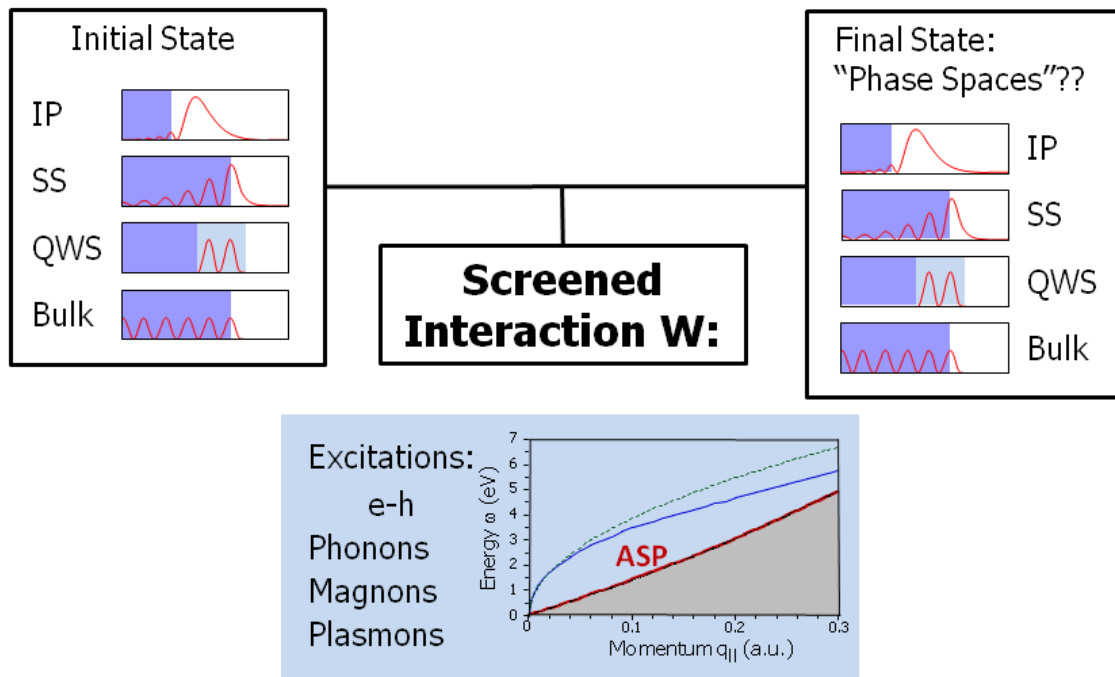


Figura 5.7: Diversos estados inicial, final y posibles excitaciones en el proceso de decaimiento de un electrón excitado

<sup>50</sup> J.J. Quinn, R.A. Ferrell, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 812 (1958).

Muchos años después se logró combinar, para el caso del interior de un sólido, la teoría de muchos cuerpos (en el marco de la cual se describe la interacción electrón-electrón) con una descripción “ab initio” de la estructura de bandas del sólido (la cual describe la interacción entre electrones y núcleos en sistemas periódicos) para así presentar, por primera vez, predicciones teóricas de los tiempos de vida en metales simples y nobles<sup>51</sup>. Los resultados muestran la gran dependencia de la vida media con la naturaleza del estado inicial.

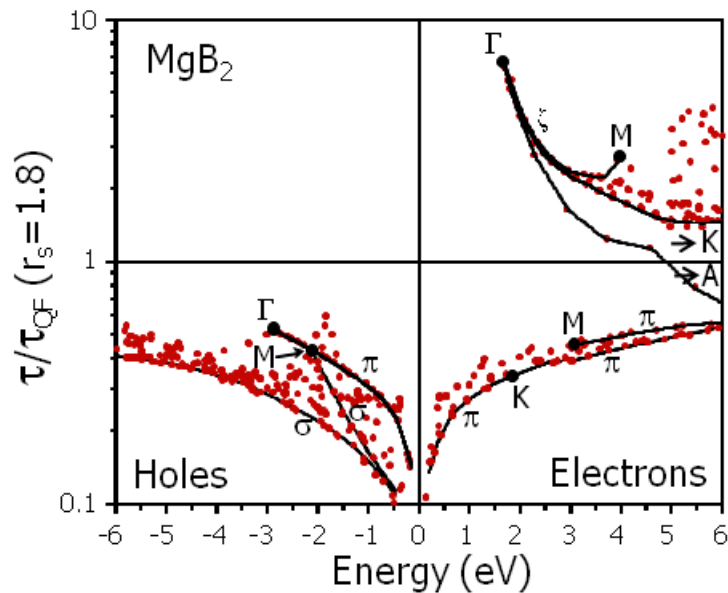


Figura 5.8: Vida media de electrones y huecos en Mg B<sub>2</sub> normalizada a la obtenida por Quinn y Ferrell para diversas direcciones en la estructura de bandas del Mg B<sub>2</sub>.

Descripciones detalladas de la estructura electrónica de superficie y su cotejo detallado con los experimentos han permitido avanzar en la comprensión del apantallamiento dinámico de las superficies, aspecto esencial en la química del femtosegundo en superficies<sup>52</sup>.

### Estados superficiales

En el interior de los materiales cristalinos la interacción de los electrones externos con los núcleos iónicos produce zonas del espectro de energía prohibidas. Son las llamadas brechas (del inglés “gap”). En dichas zonas de energía los electrones no pueden viajar por el sólido. En la superficie del material la situación es distinta; la discontinuidad en

<sup>51</sup> I. Campillo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2130 (1999).

<sup>52</sup> J. Kliewer *et al.*, *Science* **288**, 1399 (2000).

el potencial de interacción presente en la superficie puede resultar en una localización del electrón en las proximidades de la superficie.

En superficies metálicas, además de los estados especificados de volumen, pueden existir estados de superficies que son de dos tipos. Estados superficiales intrínsecos y estados imagen. Estos últimos existen debido a que el apantallamiento de un electrón en las proximidades de una superficie conlleva una interacción tipo potencial imagen que produce –de manera similar al caso de un átomo de hidrógeno– una serie infinita de estados localizados en presencia de un “brecha” en la estructura de bandas proyectada en la superficie. El máximo de la densidad de probabilidad para el primer estado imagen ocurre a varios Angstroms fuera de la superficie, distancia que crece cuadráticamente con el número  $n$ . Los estados superficiales intrínsecos tienen el máximo de densidad de probabilidad en la superficie y a veces son clasificados como estados Tamm<sup>53</sup> y estados Shockley<sup>54</sup> a causa de los modelos originales de dichos autores. La distinción no siempre es clara; pero en general los estados más localizados son llamados estados Tamm, mientras que los llamados estados Shockley muestran una fuerte dispersión cuadrática (con masas efectivas distintas de uno) con el momento paralelo a la superficie. Los estados superficiales intrínsecos e imagen permiten estudiar los efectos de acoplamiento fuerte y débil a las bandas de volumen subyacentes.

Los electrones en estados imagen no pueden penetrar dentro del sólido, pues éste presenta afinidad electrónica negativa, repele a los electrones y tampoco tienen energía suficiente para escapar al vacío. El potencial debido a la interacción de la carga externa con la carga de polarización que la propia carga induce en la superficie les impide escapar al vacío, localizándolos en la superficie como en una especie de interferómetro de Fabry-Perot electrónico en el que la estructura de bandas del cristal, por un lado, y, por otro, el potencial de interacción, asintóticamente el potencial imagen, juegan el papel de los espejos ópticos en el Fabry-Perot tradicional. Los estados imágenes han jugado el papel de la *Drosophila* en dinámica electrónica debido a su pequeño pero relevante acoplamiento con la superficie.

El problema de la energía de ligadura y vida media de estados imagen incide directamente en la posibilidad de un gas de electrones bidimensional que podría lograrse mediante dichos estados.

En mi tesis doctoral en Cambridge y posteriormente en un artículo conjunto con John Pendry<sup>55</sup> propusimos un modelo sencillo que contiene la física esencial del problema de los estados imagen y que permite predecir con claridad la energía de ligadura y la masa efectiva de dichos estados. Probamos, asimismo, un resultado general sobre la

---

<sup>53</sup> I.E. Tamm, *Z. Phys.* **76**, 849 (1932).

<sup>54</sup> W. Shockley, *Phys. Rev.* **56**, 317 (1939).

<sup>55</sup> P.M. Echenique, J.B. Pendry, *J. Phys. C* **11**, 2065 (1978).

resolubilidad en energía de la serie de Rydberg inducida por el potencial imagen. Demostramos que el espectro de tipo Rydberg de estados imagen en superficies sólidas es resoluble en energía, siendo la rápida variación de la fase de la reflectividad del potencial imagen la razón fundamental de dicho resultado. Recientemente Hoeffler y Echenique han demostrado que el teorema es válido incluso fuera de la brecha<sup>56</sup>.

En aquellos momentos los efectos de estas resonancias podían, en principio, observarse indirectamente en experimentos de difracción de electrones como estructura fina en el rayo especular justo antes de la emergencia de otros rayos. Poco más que una curiosidad teórica.

Muchos años más tarde surgen técnicas modernas de observación espectroscópica que, al menos yo, no había ni siquiera vislumbrado y el estudio de los estados imagen se convierte en tema central de investigación en muchos de los mejores laboratorios del mundo.

La fotoemisión inversa (o "*bremstrahlung spectroscopy*") es una técnica ideal para estudiar directamente los estados ligados a las superficies directamente, midiendo su energía y el momento mediante la energía y el momento del electrón incidente y la energía del fotón emitido.

El advenimiento de potentes técnicas experimentales de fotoemisión de dos fotones resuelta en el tiempo y la tecnología láser ultrarrápida permitieron posteriormente realizar medidas precisas del tiempo de vida de estados electrónicos excitados en sólidos. La interacción responsable del corto tiempo de vida, del orden de decenas de femtosegundos, de este tipo de excitaciones electrónicas es la interacción con los electrones del sólido.

Los resultados experimentales confirman de forma clara las predicciones teóricas originales sobre la dependencia de la vida media con el índice del estado. Estos nuevos datos experimentales provocaron un salto cualitativo en el análisis teórico.

---

<sup>56</sup> U. Hoeffler, P.M. Echenique, *Surf. Sci.* **643**, 203 (2016).

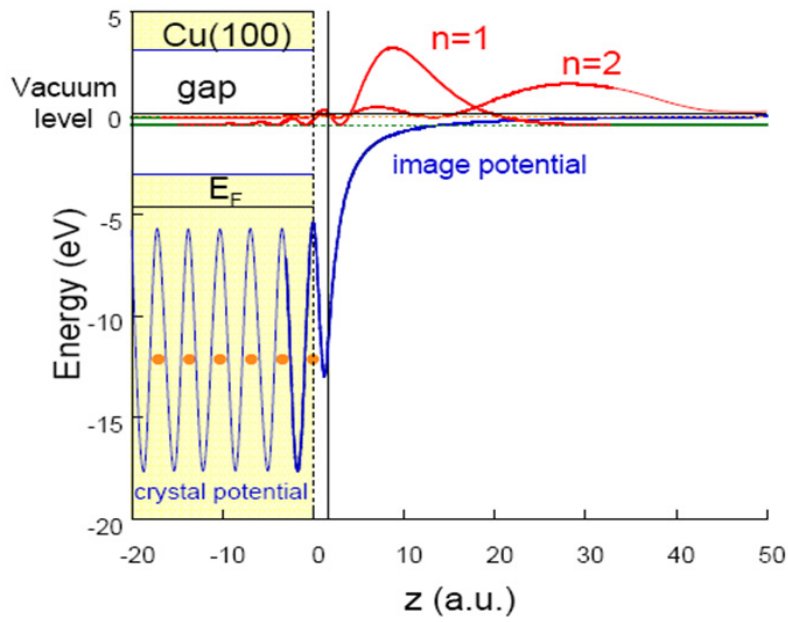


Figura 5.9: Estructura de bandas superficial, en el punto gamma, de la superficie (100) del cobre, Cu(100), mostrando la dependencia del potencial con la distancia y las funciones de onda de los dos primeros estados imagen ( $n=1$  y  $n=2$ ).

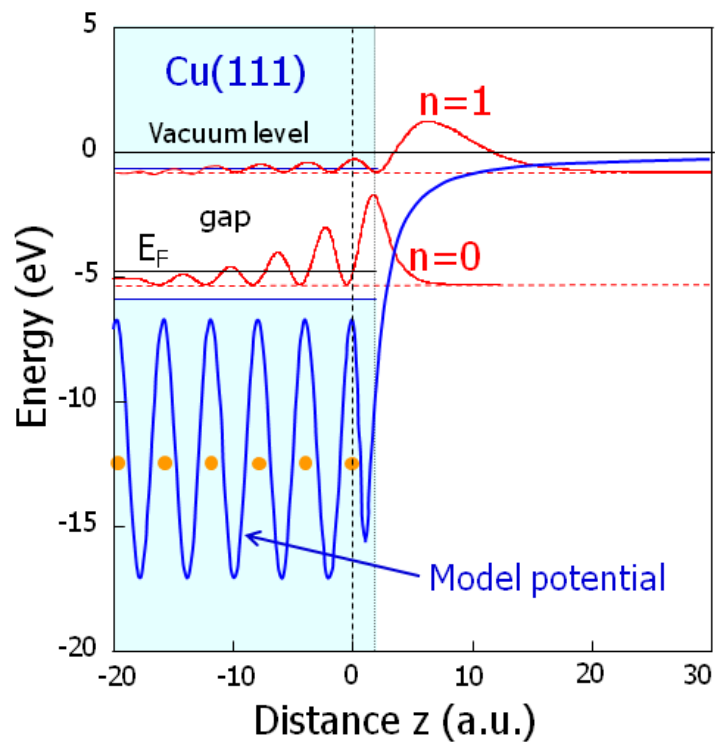


Figura 5.10: Estructura de bandas superficial, en el punto gamma, de la superficie (111) del Cu, Cu(111), mostrando la dependencia del potencial con la distancia y las funciones de onda del primer estado imagen ( $n=1$ ) y del estado de superficie ( $n=0$ ).

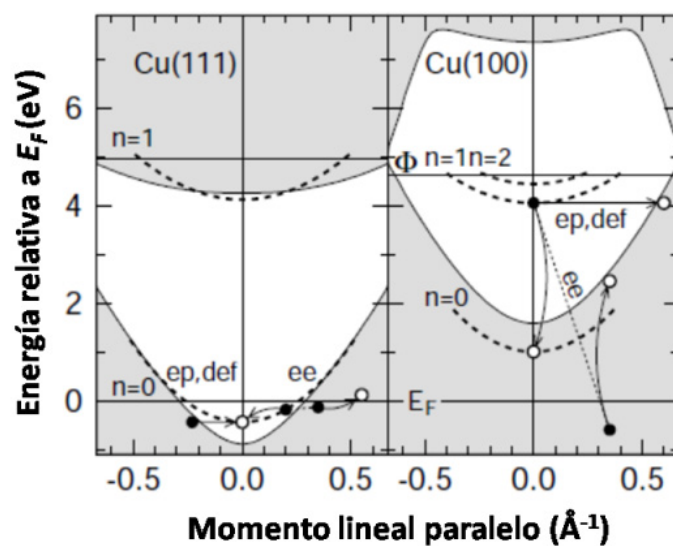


Figura 5.11: Estructura de bandas proyectada sobre la superficie (111) y (100) del cobre mostrando diversos canales para el decaimiento electrónico.

En las Figuras 5.9 y 5.10 podemos ver de forma esquemática los estados superficiales intrínsecos e imagen en la brecha de la estructura de bandas proyectada en las superficies superficies (111) y (100) de Cu. Los procesos de dispersión relevantes están indicados en la Figura 5.11. Por simplicidad al discutir los conceptos nos centraremos en dispersión de electrones, aunque podríamos hablar igualmente de huecos.

Comprender el decaimiento de las excitaciones electrónicas en estados superficiales requiere instrumentos teóricos y experimentales.

### Apantallamiento

El apantallamiento de una carga externa (ion, electrón, o hueco creado en el proceso de fotoemisión) que se introduce en un medio material es un proceso complejo de muchos cuerpos que reduce el rango efectivo de la interacción, transformando la partícula en una quasipartícula. El apantallamiento reajusta la carga en las proximidades de la partícula. En semiconductores, debido a la baja densidad de portadores libres, produce un tiempo de respuesta relativamente lento del orden de cientos de femtosegundos, de manera que la evolución del proceso de apantallamiento puede ser monitorizada directamente en el tiempo. La teoría cinética cuántica<sup>57</sup> puede describir la dinámica fuera del equilibrio de la interacción de Coulomb en dicha escala de tiempos. En los metales, sin embargo, el reajuste de la

<sup>57</sup> H. Haug, A.P. Jauho, "Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors", Springer-Verlag, Berlin (1998)

carga electrónica participando en el apantallamiento ocurre en tiempos más cortos, en el rango del attosegundo.

En el caso de fotoemisión, y para energías cinéticas pequeñas del electrón fotoemitido, dicho tiempo puede ser similar al tiempo requerido por el fotoelectrón para salir del material, por lo que los dos procesos están entrelazados. Para energías cinéticas grandes el fotoelectrón emitido está lejos de la superficie antes de que la nube de apantallamiento se forme, por lo que los dos procesos pueden considerarse independientes. Obtener más información sobre estos procesos requiere mayor conocimiento del tiempo de apantallamiento, en el interior del sólido y, mucho más difícil, en la superficie. Esto se puede obtener limitándonos a situaciones simplificadoras, por ejemplo el caso del apantallamiento de una carga positiva creada en frente de una superficie metálica.

Hasta hace algunos años los tratamientos teóricos del apantallamiento coulombiano dependiente del tiempo habían usado un modelo de electrones libres tipo gelatinio para describir el metal, tanto en teoría de perturbaciones como en tratamientos no perturbativos usando la teoría del funcional de la densidad dependiendo del tiempo. El resultado es que en un modelo de electrones libres el apantallamiento se construye localmente en la escala de los sub-femtosegundos. En los primeros momentos del apantallamiento la evolución temporal se rige por una ley universal ( $1/r_s^2$ ). Para tiempos mayores la magnitud clave es la frecuencia de plasma  $\omega_p$  y un tiempo diferente ( $1/\omega_p$ ) gobierna el proceso de apantallamiento. El apantallamiento es un proceso local en la escala del subfemtosegundo; pero las oscilaciones colectivas son las que transmiten las oscilaciones electrónicas a distancias lejanas en escalas de tiempo mayores.

Recientemente hemos estudiado el efecto de la estructura de bandas en el apantallamiento con resultados inesperados<sup>58,59</sup>. En particular, muchas superficies metálicas contienen estados superficiales, con funciones de onda fuertemente localizadas en la superficie. Estos estados superficiales forman un quasi-gas de electrones libres en la superficie. En dicha situación aparece un nuevo tipo de oscilación colectiva, el plasmón acústico, cuya energía para longitudes de onda grandes depende linealmente de la componente del momento paralela a la superficie. En estas superficies este nuevo plasmón, añadido al conocido plasmón superficial de Ritchie, aparece debido a la coexistencia de dos sistemas electrónicos de distinta dimensionalidad (un estado de superficie bidimensional y estados de volumen tridimensionales).

---

<sup>58</sup> R. Díez Muiño *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **108**, 971 (2011).

<sup>59</sup> B. Diaconescu *et al.*, *Nature* **448**, 57 (2007).

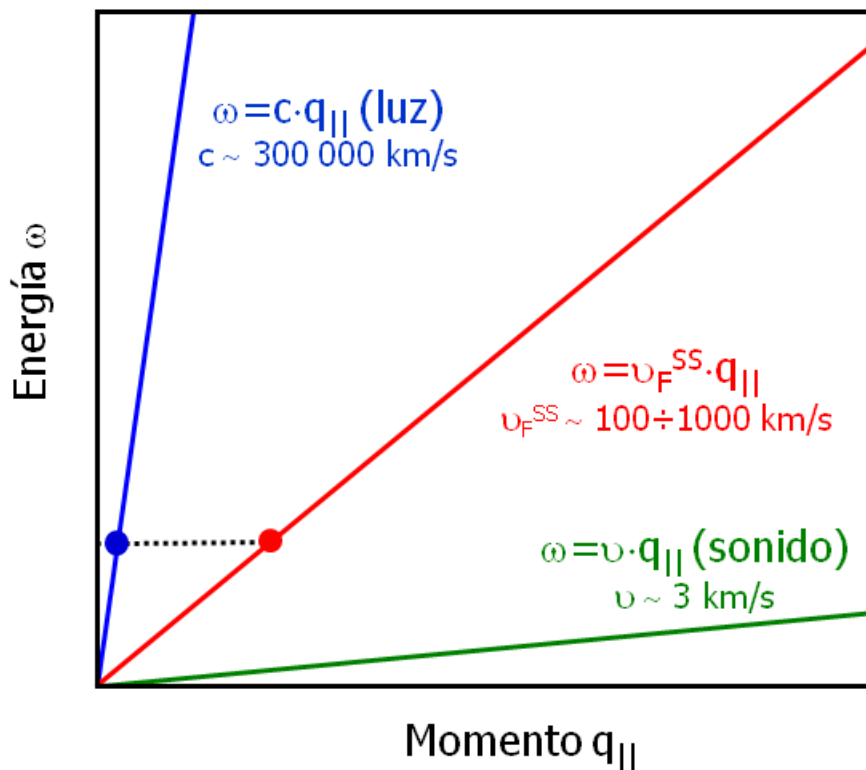


Figura 5.12: Energía respecto al momento para el caso de la luz, el plasmón acústico y las ondas de sonido.

Un claro ejemplo de esta situación viene representado por las superficies (111) del Cu<sup>60,61,62</sup>, Au<sup>63,64</sup>, y Ag, aunque la primera detección experimental tras la predicción teórica de Silkin y colaboradores fue realizada en la superficie (0001) del Berilio<sup>65,66</sup>. El nombre plasmón acústico, con evidente referencia a ondas de sonido, no es en mi opinión el más adecuado para este nuevo tipo de oscilación electrónica; sería más adecuado llamarle el plasmón de Silkin.

<sup>60</sup> J. Pischel *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **117**, 26962 (2013).

<sup>61</sup> L. Vattuone *et al.*, *Plasmonics* **7**, 323 (2012).

<sup>62</sup> K. Pohl *et al.*, *Europhys. Lett.* **90**, 57006 (2010).

<sup>63</sup> L. Vattuone *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 127405 (2013).

<sup>64</sup> S.J. Park, R.E. Palmer, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 016801 (2010).

<sup>65</sup> M. Jahn *et al.*, *Phys. Rev. B* **88**, 085453 (2012).

<sup>66</sup> B. Diaconescu *et al.*, *Nature* **448**, 57 (2007).

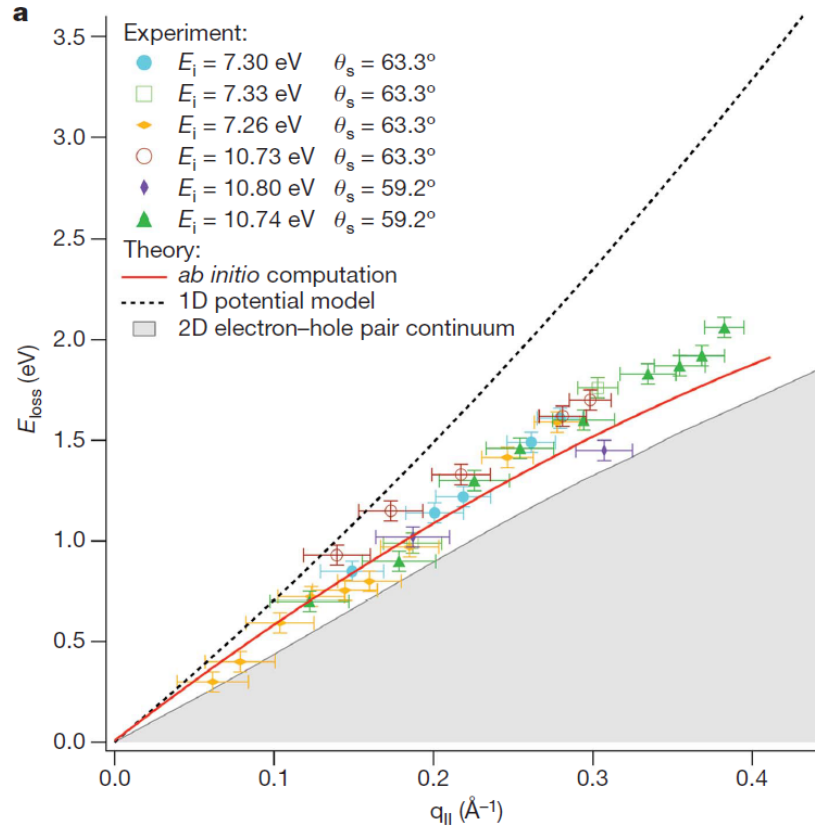


Figura 5.13: Energía de plasmones acústicos superficiales, en la superficie (0001) del Berilio, en función del momento paralelo a la superficie. La línea de puntos es el resultado de un modelo unidimensional. La roja es el cálculo *ab initio* descrito en el texto que antecede a las medidas experimentales.

Este tipo de plasmones aparecen de forma universal no solamente en superficies donde fueron predichos sino también en volumen cuando coexisten dos tipos de portadores. Ya han sido encontrados experimentalmente en Be(0001) y en multitud de situaciones: en Cu(111), en Au(111), en Au(788)<sup>67</sup>, y en el volumen, en Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub><sup>68,69</sup>, y en GaAs<sup>70</sup>, así como en grafeno sobre Ru(0001)<sup>71</sup> o en grafeno sobre G/Pt(111)<sup>72,73,74</sup>, en G/Ni(111)<sup>72</sup>, en G/Ir(111)<sup>75,76</sup>, y en, G/SiC(0001)<sup>76,77</sup> y DySi(2)/Si(111)<sup>78</sup>.

<sup>67</sup> M. Smerieri *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 186804 (2014).

<sup>68</sup> Y.D. Glinka *et al.*, *Nat. Commun.* **7**, 13054 (2016).

<sup>69</sup> A. Politano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 216802 (2015).

<sup>70</sup> P. Padmanabhan *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 027402 (2014).

<sup>71</sup> D. Maccariello *et al.*, *Carbon* **93**, 1 (2015).

<sup>72</sup> A. Cupolillo *et al.*, *Surf. Sci.* **634**, 78 (2015).

<sup>73</sup> A. Politano *et al.*, *Phys. Rev. B* **86**, 085420 (2012).

<sup>74</sup> A. Politano *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 033401 (2011).

<sup>75</sup> T. Langer *et al.*, *New J. Phys.* **13**, 053006 (2011).

<sup>76</sup> H. Pfnur *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 112204 (2011).

<sup>77</sup> C. Tegenkamp *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 012001 (2011).

<sup>78</sup> E.P. Rugeramigabo *et al.*, *Phys. Rev. B* **78**, 155402 (2008).

## SONAR CUÁNTICO

La más gentil de todas las sondas, el átomo del helio, cuando viaja rozando la superficie de un material puede oír los fonones en capas metálicas superdelgadas e informarnos sobre su interacción con los electrones<sup>79</sup>.

En el sonar cuántico una vibración localizada cinco capas por debajo de la superficie en una interfase de plomo/cobre causa una onda de densidad electrónica en la superficie del mar de Fermi. En este proceso un cuanto de energía vibracional, transmitido a la superficie por la interacción electrón fonón, es transportado fuera de la superficie por un átomo de helio que justamente roza la superficie. El átomo de helio proporciona información sobre la dinámica de los átomos en capas alejadas de la superficie en la interfase plomo/cobre.

La clave del proceso consiste en que con aproximaciones razonables se puede demostrar que la amplitud de dispersión de los átomos de helio por las fluctuaciones de densidad electrónica es proporcional a las constantes de acoplamiento electrón-fonón específicos de la lámina. Esto implica la posibilidad de medir directamente la constante de acoplamiento  $\lambda$  de cada modo, una espectroscopía resuelta en energía. La medida es relevante en muchos problemas de física de superficies tales como la superconductividad de láminas delgadas, reacciones superficiales inducidas por fonones, la catálisis y la microscopía de efecto túnel. Esto es equivalente a pescar bosones en el mar de Fermi<sup>80</sup>.

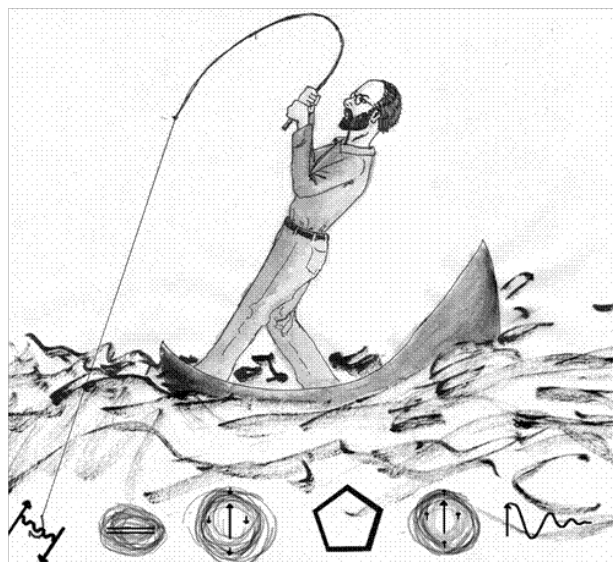


Figura 5.14: “Pescando bosones en el mar de Fermi”. Tomado de la referencia 80.

<sup>79</sup> I. Sklyadneva *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 095502 (2011).

<sup>80</sup> P.C. Canfield, *Nat. Phys.* **4**, 167 (2008).

Los plasmones superficiales acústicos a los que nos hemos referido con anterioridad han sido observados mediante espectroscopía de pérdidas de energía, pero no en la región de energías más pequeñas en la que estos modos electrónicos coinciden con el espectro de fonones.

En esta región la superposición del plasmón acústico con el continuo de fonones de volumen proyectados en la superficie modificaría la forma espectral del plasmón acústico, adquiriendo una forma espectral del tipo resonancia de Fano.

Creemos que estas características<sup>81</sup> ya han sido detectadas, sin saberlo en experimentos de IHAS en Cu(111) y más recientemente en la nueva espectroscopía de <sup>3</sup>He spin-echo con una resolución energética de 20 nanoelectronvoltios y una resolución angular de 0.1 grados en Ni(111) (o Cu(111)) y Cu(001). Es relevante la cita de Sófocles: *“Seek and you shall find. Unsought goes undetected”* (Sophocles en Theban plays).

---

<sup>81</sup> G. Benedek *et al.*, (para ser publicado).

## 6. ATTOFÍSICA. ESPECTROSCOPIA DE ESTADOS INTERNOS

En el último lustro algunos avances experimentales espectaculares han permitido medir la dinámica de los electrones en el rango de los attosegundos ( $10^{-18}$  s). Acceder a un dominio de tiempos tan pequeños (un attosegundo es a un segundo lo que un segundo es a la edad del universo) nos permite hacernos nuevas preguntas, preguntas que ahora pueden ser contestadas de manera científica. Preguntas sobre la posibilidad de controlar selectivamente reacciones químicas, o sobre cómo se produce el daño en sistemas biológicos, y cómo podría reducirse en el proceso de interacción de la radiación con la materia viva.

### Espectroscopía de estados internos o “core-hole”

Consideremos, por ejemplo, el caso de estados excitados localizados en adsorbatos que pueden existir sobre superficies metálicas. Tomemos, en particular, el caso de la excitación del orbital 2p a una resonancia 4s dentro de una capa de argón en una superficie metálica: un fotón excita un electrón 2p al nivel 4s ( $\text{Ar}^* (2p_{3/2}^{-1} 4s)$ ).

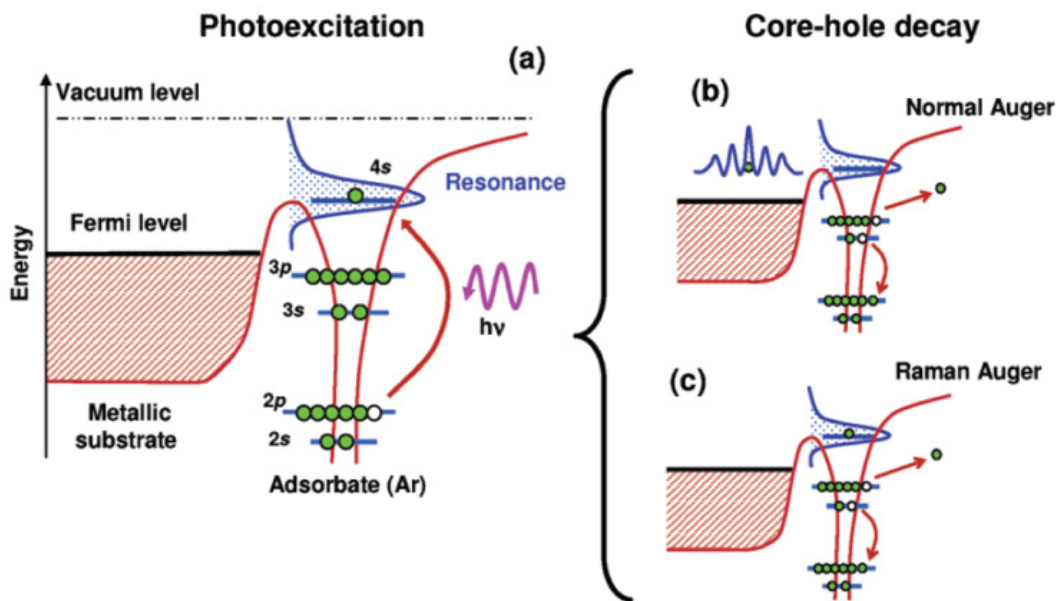


Figura 6.1: (a) Ilustración esquemática del proceso de foto-excitación desde un nivel 2p a un nivel excitado 4s de un átomo de Ar adsorbido sobre la superficie (0001) de rutenio. (b) y (c) los dos canales posibles de para la desexcitación Auger.

Tal y como ilustra la Figura 6.1, después de la excitación inicial (a) de un electrón de un nivel atómico interno 2p a la resonancia 4s, el decaimiento Auger del hueco puede ocurrir (b) una vez que el electrón en la resonancia 4s haya sido transferido al sólido

(contribución “Auger normal”) o bien (c) en presencia del electrón 4s como “espectador” del proceso (contribución “Auger Raman resonante”). Estos dos procesos de decaimiento dan lugar a la emisión de electrones de distintas energías, por lo que es posible medir experimentalmente las aportaciones relativas de las diferentes contribuciones. Además, los dos procesos pueden ser distinguidos por su diferente comportamiento en función de la energía del fotón inicial que produce la excitación.

En el caso del canal resonante Raman hay una relación lineal entre la energía cinética del electrón emitido al vacío y la energía del fotón incidente. En el canal Auger normal en cambio, el electrón emitido es independiente de la energía del fotón. Es decir, el proceso Auger resonante es coherente, mientras que el Auger normal puede ser interpretado como compuesto de dos procesos incoherentes: la excitación del electrón desde un nivel profundo del átomo y su posterior transferencia al interior del sólido<sup>82</sup>, seguida por el decaimiento del hueco interno en la superficie. Si suponemos que el tiempo de decaimiento del hueco  $\tau_{ch}$  no se ve modificado por la adsorción en la superficie, se puede obtener el tiempo de transferencia de carga  $\tau_{ct}$  del electrón en el estado excitado a partir de la proporción entre el proceso resonante y el normal. Esta técnica permite medir tiempos de transferencia de carga en el rango  $0.1\tau_{ch} \leq \tau_{ct} \leq 10\tau_{ch}$ .

Valores típicos de  $\tau_{ch}$  se encuentran en un rango de entre unos pocos femtosegundos a unos 10 femtosegundos. Por lo tanto, la espectroscopía de estados internos proporciona un método eficiente para medir tiempos de transferencia de carga del orden de femtosegundos. La sensibilidad del método ha sido llevada a valores del sub-femtosegundo (régimen de attosegundo usando canales de decaimiento tipo Coster-Kronig). En las transiciones Coster-Kronig los huecos inicial y final en el proceso de decaimiento pertenecen a la misma capa electrónica, lo que conlleva mayor solapamiento y por lo tanto mayores elementos de matriz y tiempos de decaimiento más cortos, por debajo del femtosegundo.

La dinámica de la transferencia de carga de una monocapa de argón sobre Ru(0001) ha sido estudiada por Sánchez-Portal y colaboradores evaluando la función de Green de superficie a partir de información procedente de cálculos ab-initio basados en el método del funcional de la densidad<sup>83</sup>. Utilizando el valor experimental de 3.5 Å para la distancia Ru-Ar; el valor teórico para el tiempo de transferencia de carga de la resonancia 4s al interior del Ru está en el rango de 1.9-2.5 fs, en buen acuerdo con el dato experimental de 1.5 fs.

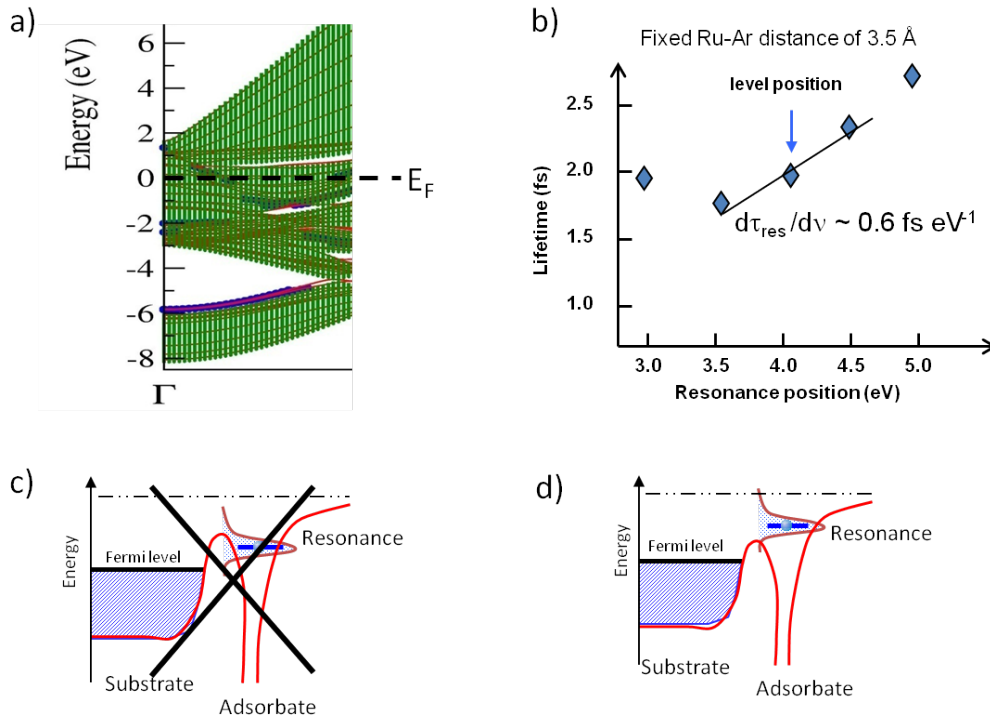
Uno de los resultados más sorprendentes de este cálculo es la dependencia débil del tiempo de transferencia de carga con la distancia de la monocapa de argón del sustrato. Usualmente esperamos una dependencia exponencialmente decreciente con

---

<sup>82</sup> W. Wurth, D. Menzel, *Chem. Phys.* **251**, 141 (2000).

<sup>83</sup> D. Sánchez-Portal, D. Menzel, P.M.Echenique, *Phys. Rev. B* **76**, 235406 (2007).

la distancia, asociada a los procesos túnel a través de la barrera de potencial que separa la región del adsorbato del potencial efectivo en el interior del metal. La explicación de este hecho radica en la estructura electrónica de la superficie del Rutenio.



**Figura 6.2:** (a) Esquema de la estructura de bandas de la superficie Ru(0001): las líneas finas corresponden al cálculo basado en primeros principios utilizando una lámina finita de material, las bandas resaltadas en azul corresponden a estados de superficie, mientras que las zonas rayadas en verde indican la proyección de las bandas de volumen a lo largo de la dirección normal a la superficie. (b) Cálculo del tiempo de transferencia de carga desde un nivel 4s de un átomo de argón sobre Ru(0001) en función de la energía de dicho nivel para una altura fija Ar-Ru de 3.5 Å. La energía experimental del nivel es cercana a 3.5 eV sobre el nivel de Fermi. El potencial efectivo que siente el electrón 4s en el sistema está más fidedignamente representado por el esquema en el panel (d), es decir a la energía de la resonancia 4s no existe una barrera de potencial como la representada en (c) para adentrarse en el rutenio. Sin embargo, los procesos de dispersión que sufre el electrón, y que se reflejan en la estructura de bandas proyectada (a), crean una barrera efectiva que dificulta/retarda la transferencia de carga Ar-Ru y la dota del peculiar comportamiento representado en el panel (b).

Para energías mayores que 2 eV por encima del nivel de Fermi, el Ru(0001) presenta una brecha en la estructura de bandas proyectada en la superficie alrededor del punto

$\bar{\Gamma}$  como puede verse en la Figura. 6.2.a. El punto clave es que en la brecha del número de estados disponibles para la propagación en Ru crece cuando nos movemos hacia menores energías, por lo que para una resonancia como la 4s que se encuentra dentro del gap, cuanto menor es la energía menor es el tiempo de transferencia. Es interesante que esto es exactamente lo opuesto a lo que ocurriría si el proceso fuese un proceso túnel a través de barrera de potencial en la superficie (Figura. 6.2.c). En el cálculo completo, la posición energética del nivel del adsorbato baja a medida que este se separa de la superficie. Por ello, el efecto de una mayor separación Ar-Ru se compensa parcialmente con la reducción del tiempo de transferencia a menores energías, dando lugar a una dependencia muy suave con la distancia y un comportamiento inesperado.

El caso de S absorbido en Ru ha sido objeto de un análisis experimental y teórico conjunto realizado por varios grupos alemanes y el grupo de San Sebastián<sup>84</sup>. En este sistema se produce una interacción superficie-adsorbato mucho más fuerte que en el caso de una monocapa de argón discutido anteriormente, lo que conlleva que los tiempos de transferencia de carga sean más pequeños que en el caso del Ar. Afortunadamente, en el caso del azufre el reloj interno del hueco (2s) es una transición Coster-Kronig, mucho más rápida que las transiciones Auger estándar que involucran capas electrónicas atómicas con distinto número cuántico principal. El resultado teórico ( $0.63 \pm 0.15$  fs), calculado para el caso de luz polarizada a lo largo de la normal a la superficie compara bien con el experimental de 0.32 fs. Para diferentes polarizaciones de la radiación incidente, y debido a la distinta simetría de los orbitales involucrados, la teoría predice un incremento del tiempo de transferencia de carga, siendo máximo dicho tiempo ( $1.15 \pm 0.15$  fs) para el caso de la polarización paralela a la superficie. Esta predicción de Sánchez-Portal y colaboradores fue posteriormente comprobada por Wurth y colaboradores<sup>85</sup>.

---

<sup>84</sup> A. Fölich *et al.*, *Nature* **436**, 373 (2005).

<sup>85</sup> M. Deppe *et al.*, *J. Chem. Phys.* **127**, 174708 (2007).

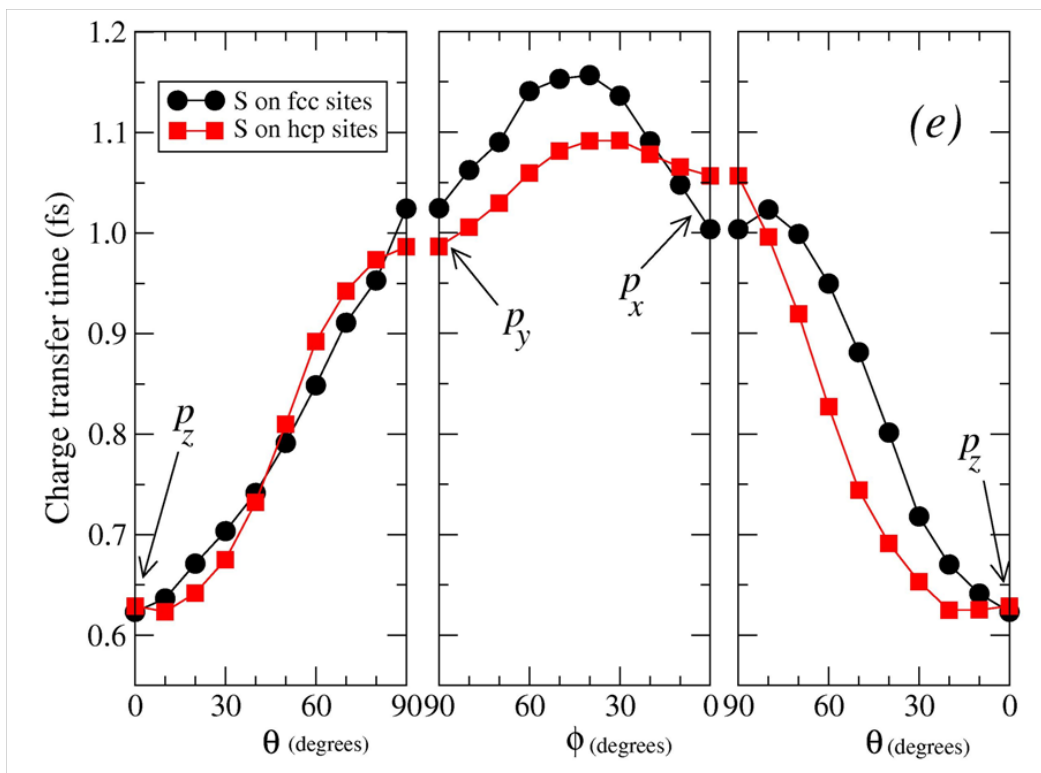
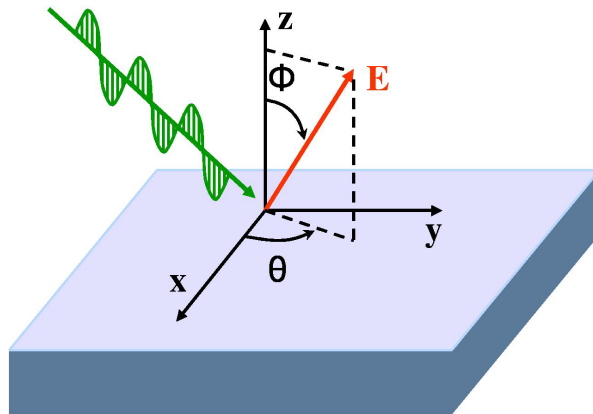


Figura 6.3: Dependencia con la direcci3n de polarizaci3n del campo incidente del tiempo de transferencia de carga desde un 3tomo de azufre a la superficie de rutenio en el sistema  $c(4 \times 2)$  S/Ru(0001). Los datos se presentan en funci3n del 3ngulo cenital  $\theta$  y acimutal  $\phi$  con respecto a la normal de la superficie.

### Esp3n

Cuando el sustrato es ferromagn3tico, el tiempo de transferencia depender3 del esp3n del electr3n excitado. La dependencia de la vida media de las excitaciones electr3nicas

ha sido analizada en el interior de sólidos ferromagnéticos<sup>86,87,88,89</sup> y en estados imagen de superficies ferromagnéticas. En trabajos teóricos pioneros Díez-Muiño, Sánchez-Portal y colaboradores han estudiado la dependencia con el espín de la transferencia de carga ultrarrápida en el caso de átomos de Cs sobre la superficie (110) del Fe<sup>90</sup>. En este trabajo se analiza el caso de la creación de un hueco en el estado 5p del Cs, mediante la excitación del electrón a una resonancia desocupada con carácter dominante 6s. El estado interno 5p del átomo de Cs está desdoblado debido a la interacción espín-órbita, por lo que es posible excitar electrones con orientación de espín bien definida utilizando luz polarizada circularmente<sup>91</sup>.

Las estructuras de banda superficiales del Fe(110) son diferentes para cada una de las orientaciones del espín, por lo que la transferencia de carga depende fuertemente del espín electrónico. Debido a la mayor densidad de estados desocupados (a la energía de la resonancia 6s) para el caso de espín minoritario, intuitivamente uno podría esperar que la transferencia de electrones con dicha orientación de espín debiera ser más rápida que la de los electrones con espín mayoritario. El resultado del análisis teórico es, sin embargo, el opuesto. Los tiempos de transición son más pequeños para el espín mayoritario.

Sin entrar en los detalles técnicos de un cálculo complejo y sofisticado, los resultados se pueden entender de una manera relativamente simple. La Figura 6.4 muestra la estructura de bandas, y densidad de estados, superficial de la superficie (110) de Fe para las dos orientaciones de espín, junto con la posición energética de la resonancia 6s. Los paneles laterales muestran la densidad de estados proyectada con los átomos de Fe para diferentes simetrías. La densidad de estados minoritaria tiene un claro pico hacia 2 eV por encima del nivel de Fermi, debido a las bandas del Fe. Por encima del nivel de Fermi, la densidad de estados 4sp muestra un comportamiento plano para las dos orientaciones de espín siendo un poco mayor para el espín mayoritario a la energía de la resonancia (ver línea roja en la figura). A pesar de la mayor densidad total de estados, los cálculos muestran que la anchura de la resonancia 6s es de 135 meV (4.9 fs) para el espín mayoritario, siendo 81 meV (8.1 fs) para el espín minoritario. En otras palabras, y en contra de una primera intuición, el tiempo de transferencia para los electrones excitados con espín mayoritario es apreciablemente más pequeño que en el caso de electrones con espín minoritario.

---

<sup>86</sup> M. Aeschlimann *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5158 (1997).

<sup>87</sup> V.P. Zukhov, E.V. Chulkov, P.M. Echenique, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 096401 (2004).

<sup>88</sup> V.P. Zukhov, E.V. Chulkov, P.M. Echenique, *Phys. Rev. B* **72**, 155109 (2005).

<sup>89</sup> V.P. Zukhov, E.V. Chulkov, P.M. Echenique, *Phys. Rev. B* **73**, 125105 (2006).

<sup>90</sup> R. Díez Muiño *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **19**, 08, 971 (2011).

<sup>91</sup> G. Schönhense, A. Eyers, U. Heinzmann, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 512 (1986).

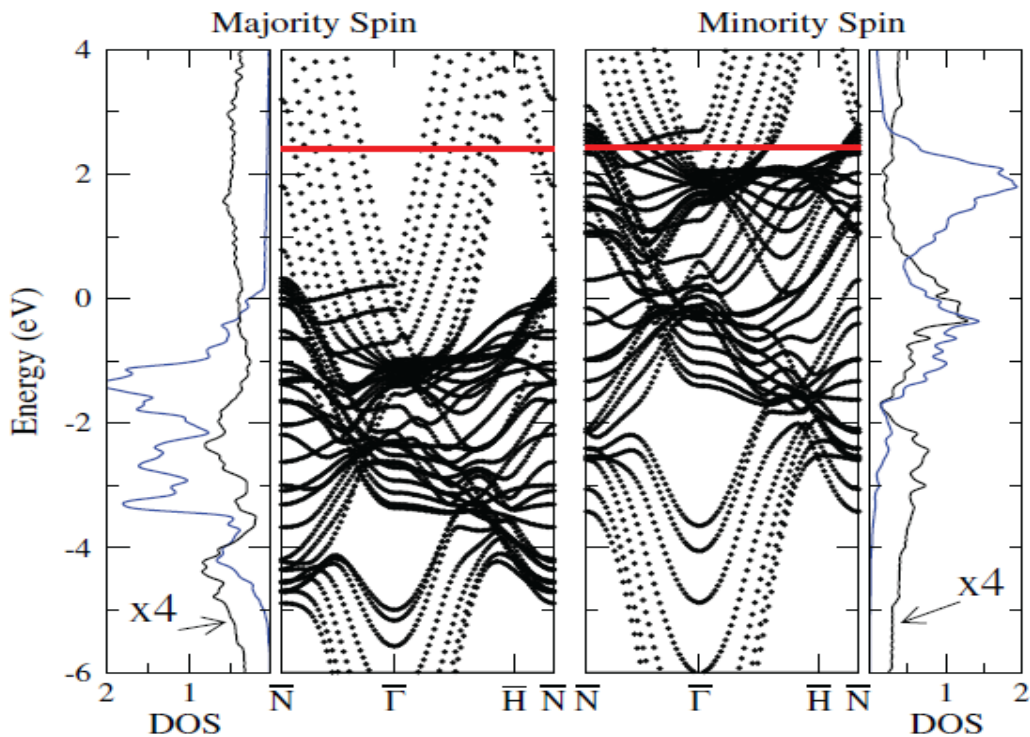


Figura 6.4: Paneles centrales: Estructura de bandas de la superficie Fe(110) para la orientación de espín mayoritaria y minoritaria. La línea roja indica la posición calculada para la resonancia 6s del Cs adsorbido. Paneles laterales: Correspondiente densidad de estados para el caso mayoritario (izquierda) y minoritario (derecha). La línea azul muestra la densidad de estados total, mientras que la línea negra muestra la densidad de estados pesada por la contribución de los orbitales de Fe 4s y 4p a cada estado electrónico (y multiplicada por cuatro).

La razón última de este hecho es que el acoplamiento de la resonancia 6s a los estados con simetría  $sp$  en la superficie de Fe es mucho más fuerte que el acoplamiento a los electrones  $d$ . Esto se debe a la mayor extensión espacial de los orbitales  $4sp$  del Fe, que decaen mucho más lentamente hacia el vacío que los Fe  $3d$ .

Los elementos de matriz (la probabilidad de transición depende del cuadrado del elemento de matriz) entre los estados Cs  $6s$  y Fe  $4sp$  son un orden de magnitud mayores que entre los Cs  $6s$  y Fe  $3d$ .

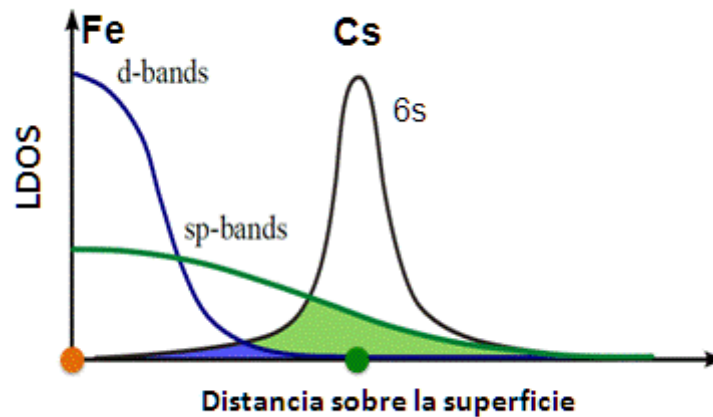


Figura 6.5: Esquema que ilustra el muy diferente decaimiento hacia el vacío de los estados con fuerte carácter 4sp y 3d del Fe. Los orbitales Fe 4sp decaen lentamente en función de la distancia, por lo que solapan fuertemente con los estados de los átomos adsorbidos sobre la superficie.

En la energía de la resonancia, la densidad de estados sp mayoritarios es aproximadamente un 50% más grande que la de los minoritarios. Como conclusión, la transferencia elástica de carga desde estados excitados al interior de una superficie ferromagnética puede ser selectiva en espín de una manera controlada. Los tiempos dependen de la orientación de espín, lo que puede ser útil e importante en posibles aplicaciones en espintrónica. Por otro lado, el hecho de que la transferencia sea más rápida para electrones con espín mayoritario o minoritario dependerá de la combinación concreta adsorbato/superficie, y vendrá determinada por las condiciones específicas del acoplamiento entre la resonancia y la estructura de bandas superficial (por ejemplo, por la energía a la que aparece la resonancia asociada al adsorbato).

El único experimento selectivo en espín ha sido realizado recientemente<sup>92</sup>, para los casos de Ar/Fe(110), Ar/Ni(111) y Ar/Co(0001). Los resultados, contrariamente al caso del Cs/Fe(110), indican que el tiempo de transferencia de los minoritarios es menor que el de los mayoritarios (2.1 fs para los minoritarios y 2.7 fs para los mayoritarios en el caso del Fe(110)). Estos resultados siguen la tendencia cualitativa de la densidad de estados, la cual ha sido confirmada por cálculos recientes de Sánchez-Portal y colaboradores<sup>93</sup>. Los cálculos explican el orden de magnitud correcto, y, a diferencia de la tendencia cualitativa de la densidad de estados, predicen que las vidas medias del Ar/Co(001) sean mayores que en el caso del Ar/Fe(110).

<sup>92</sup> F. Blobner *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 086801 (2014).

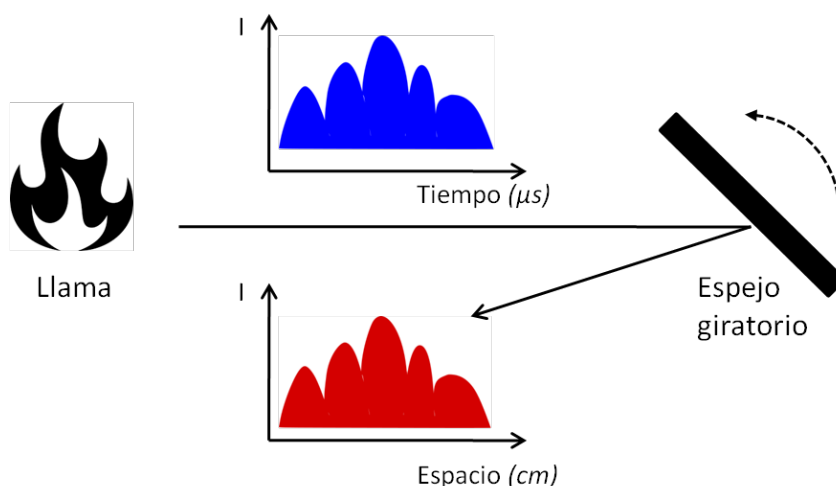
<sup>93</sup> M. Müller, D. Sánchez-Portal, P. M. Echenique, (en preparación).

## 7. ATTOFÍSICA. ESPECTROSCOPIA. “STREAKING”

La espectroscopía de fotoemisión se basa en el efecto fotoeléctrico explicado por Einstein hace más de 100 años. Sabemos que los fotoelectrones emitidos por la luz en un metal tienen una energía cinética que depende de la energía del fotón incidente y de la energía inicial de ligadura del electrón. Por lo tanto, la fotoemisión proporciona información sobre los estados electrónicos ocupados del material. La fotoemisión resuelta en tiempo fue originalmente implementada en el rango del picosegundo al femtosegundo<sup>94,95</sup>.

Se han realizado experimentos de fotoemisión asistidos por láser con resoluciones<sup>96</sup> limitadas a  $> 10$  fs. En un experimento pionero, se utilizan pulsos por debajo del sub-femtosegundo en el ultravioleta extremo (XUV) para la excitación coincidiendo con láser en el infrarrojo cercano (NIR) como prueba para estudiar la dinámica de fotoelectrones emitidos en la superficie (110) de wolframio, W(110) y usando la técnica streaking observan que los electrones que tienen su origen en estados profundos del metal (4f) son emitidos con un retraso de aproximadamente 100 attosegundos con respecto a los que provienen de la banda de conducción<sup>97</sup>.

La cámara “streak” es un instrumento para medir la variación de la intensidad de un pulso de luz con el tiempo. En la cámara original de Wheastone en 1834, un espejo giratorio se usa para transformar las variaciones de luz de un pulso en una distribución espacial.



**Figura 7.1** La variación temporal de la intensidad de luz de la llama se traslada a una dependencia espacial a través de un espejo giratorio que refleja la luz.

<sup>94</sup> U. Höfer *et al.*, *Science* **277**, 1480 (1997).

<sup>95</sup> H. Petek, S. Ogawa, *Prog. Surf. Sci.* **56**, 239 (1997).

<sup>96</sup> L. Miaja-Avila *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 113604 (2006).

<sup>97</sup> A.L. Cavalieri *et al.*, *Nature* **449**, 1029 (2007).

En los experimentos actuales de attosegundo lo que se transforma es tiempo en energía. Según el momento en el que el electrón sea emitido, éste encontrará una u otra parte del ciclo del láser y dependiendo de ello será acelerado o desacelerado.

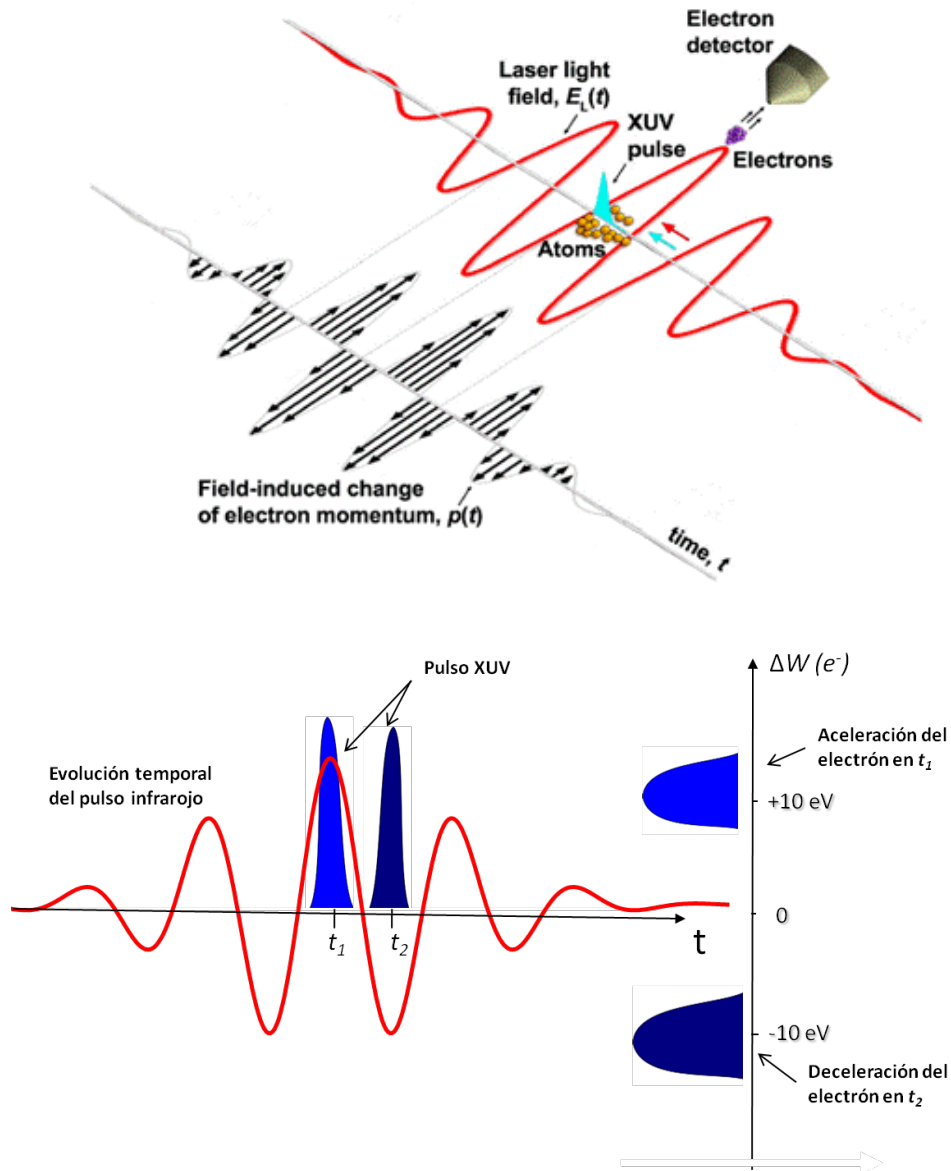


Figura 7.2: Ilustración de la aceleración/deceleración del electrón emitido (detectado como pulso XUV) dependiendo del acoplamiento con la amplitud del láser infrarrojo. El tiempo se refleja en la dependencia energética.

La espectroscopía streaking de attosegundo es un instrumento único para estudiar procesos electrónicos ultrarrápidos con resolución por debajo del femtosegundo tanto en átomos como en sólidos.

Los procesos producidos por la excitación instantánea de un electrón en un sólido son muy complicados entrando en juego varios mecanismos. En primer lugar, los electrones del metal se mueven en el campo de la red atómica del sólido, lo que en principio podría afectar a la velocidad del paquete electrónico dentro del sólido. En segundo lugar, el electrón después de su eyección deja un hueco cargado positivamente que es apantallado dinámicamente por los otros electrones. En tercer lugar, el electrón excitado sufre colisiones inelásticas de diverso tipo con los electrones del metal y ello determina su recorrido libre medio o, si se prefiere, la parte imaginaria de la autoenergía. La componente normal del campo del láser decrece abruptamente hasta un valor pequeño, y este decrecimiento depende de las condiciones del experimento y del material.

Los pasos más exitosos para describir la compleja situación experimental se han dado usando modelos unidimensionales. La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, en la que los potenciales usados para describir, por una parte, la interacción con la red, con los electrones del sólido y, por otra parte, el apantallamiento del hueco y del láser en el interior del sólido se deducen mediante cálculos de primeros principios<sup>98,99</sup>.

El retraso en la emisión de los electrones  $f$  con respecto a la banda de conducción en el caso del W(110) es de unos 100 as. Sin embargo, esto se encuentra en clara contradicción con el experimento del Mg(0001) en el que hay un retraso nulo entre la emisión de los electrones de la banda de conducción y el nivel profundo.

Esta aparente contradicción es aclarada en el trabajo de Borisov<sup>99</sup>, en el que se combina la teoría convencional de fotoemisión<sup>100</sup> y la dinámica de eyección en tiempos de attosegundos en sólidos. En este trabajo se demuestra que así como la emisión de los niveles localizados ocurre predominantemente en el interior del sólido, en la banda de conducción con los electrones deslocalizados la emisión viene determinada por dos contribuciones: una emisión no-resonante en la superficie, y, para determinadas energías y dependiendo de la estructura de bandas del sólido, una emisión resonante de volumen causada por emisión electrónica debida a transmisiones interbanda de volumen para determinados valores del momento de Bloch. Con ello se explican los primeros datos experimentales del W, los nuevos del Mg, y se predice una dependencia de la emisión electrónica con la energía del pulso de attosegundo en el ultravioleta extremo. Para ello, se construyen potenciales unidimensionales que reproduzcan las características tridimensionales de transiciones interbanda de volumen. Los resultados de los cálculos se pueden explicar de una forma sencilla: en resonancia los tiempos de vida inelásticos de los dos electrones, los originados de estados, localizados  $\tau_{LS}$  y de valencia  $\tau_{VB}$  cuentan (caso del experimento

---

<sup>98</sup> A.K. Kazansky, P.M. Echenique, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 177401 (2009).

<sup>99</sup> A.G. Borisov *et al.*, *Phys. Rev. B* **87**, 121110 (2013).

<sup>100</sup> W. Shattke, M.A. Van Hove, *"Photoemission and related methods"*, Wiley-VCH, Weinheim (2003).

del Mg), mientras que fuera de la resonancia el tiempo que cuenta es el de los electrones localizados ya que los deslocalizados se emiten en la misma superficies (caso del primer experimento en W).

La diferencia temporal entre la emisión de la banda de valencia (V) y la de los estados localizados viene dada por  $\Delta = \tau_{LS} - \tau_{VB}$ , la cual viene determinada en gran medida y suponiendo que los electrones emitidos en la superficie encuentran el campo streaking sin retraso, por la parte imaginaria de la autoenergía o, en otras palabras, por el recorrido libre medio y la velocidad del estado final

$$\Delta = \tau_{LS} - \tau_{VB} \approx \frac{\lambda_{LS}}{\sqrt{2E_{LS}}} - (1 - P) \frac{\lambda_{VB}}{\sqrt{2E_{VB}}}$$

junto con el peso relativo de la emisión superficial y la emisión resonante de volumen en el caso de los electrones deslocalizados (P).

Esta ecuación nos lleva a 85 attosegundos en el caso del experimento pionero en el W y a  $\Delta \approx 0$  en las condiciones del experimento original en Magnesio.

En el caso del W(110) los electrones deslocalizados llegan a la superficie 100 as antes, tal como se indica en el artículo pionero publicado en *Nature* de Cavalieri y colaboradores, lo que es consistente con la fuerte contribución del estado superficial a la fotoemisión VB para energías del fotón inicial de 100 eV. Cuando el proceso resonante de volumen domina, como es el caso del experimento en Mg(0001), el retraso calculado es más pequeño, 10-20 as, y concuerda con los resultados experimentales. La dependencia con la energía del fotón inicial en el caso del W aparece en la figura.

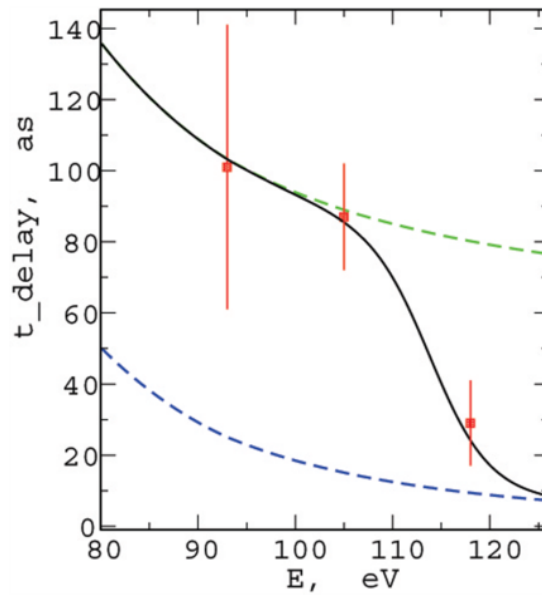


Figura 7.3: Dependencia con la energía del fotón inicial del retraso temporal de los electrones emitidos del nivel 4f del Wolframio (en el W(110)) con respecto a la banda de conducción. Los puntos rojos son datos experimentales.

Cuando las resonancias son cercanas al límite de zona, los retrasos VB/LS pueden variar rápidamente. Muy recientemente, Krasovskii y colaboradores<sup>101</sup> han demostrado el papel crucial que el campo que excita el electrón sigue jugando durante la propagación del electrón, y han concluido que la interacción con la red del electrón en su camino hacia la superficie puede implicar que el paquete de onda electrónico se propague más rápidamente que el electrón libre con una velocidad mayor que la de grupo.

### Semiconductores planares

Un trabajo conjunto teórico experimental de los grupos de Bielefeld y San Sebastián para semiconductores organizados en capas, indica que incluir efectos atómicos, bajo retardo de Wigner, es necesario para entender los datos experimentales.

Un material adecuado para estudiar la fotoemisión resuelta en tiempo mediante el método de streaking es el dicalcogenuro WSe<sub>2</sub> de metal de transición.

<sup>101</sup> E.E. Krasovskii *et al.*, *Phys. Rev. B* **94**, 195434 (2016).

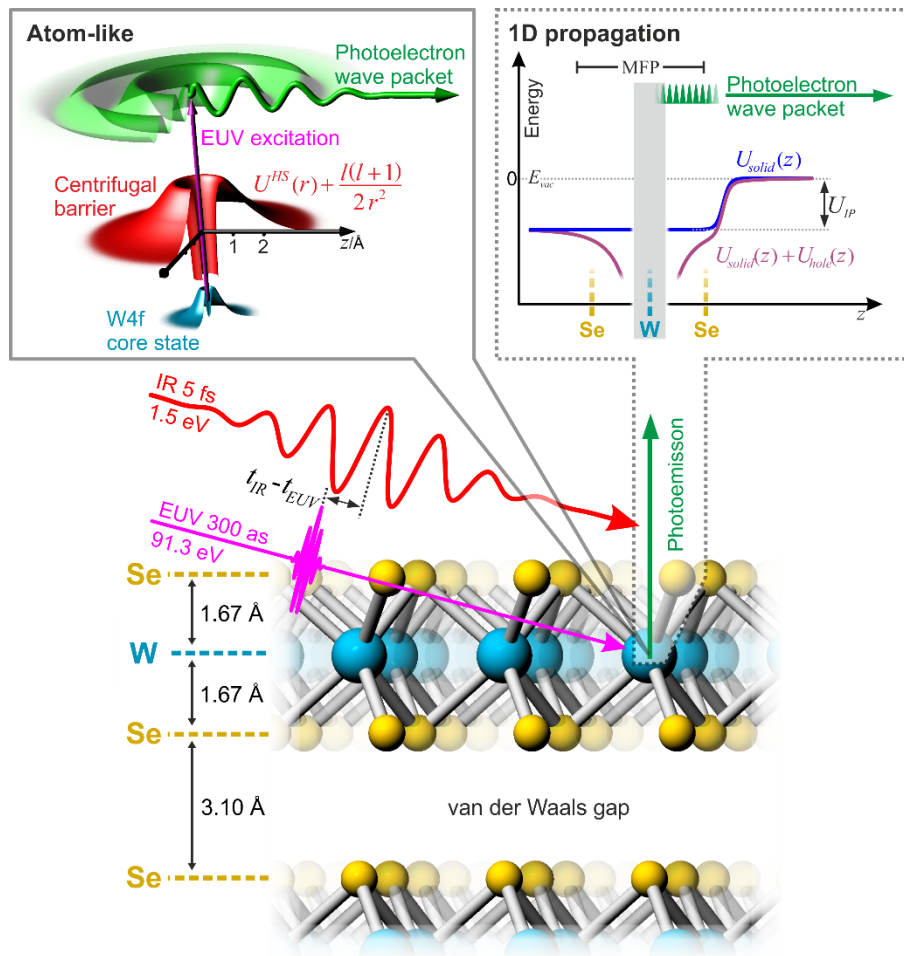


Figura 7.4: Pasos elementales en fotoemisión de un cristal de van der Waals WSe<sub>2</sub>.

En la Figura 7.4 se muestra una representación esquemática del sustrato utilizado WSe<sub>2</sub> y los principios de la espectroscopía de streaking de attosegundo resuelta en tiempo. El cristal está compuesto por capas 2D de WSe<sub>2</sub> con enlaces covalentes que interactúan débilmente con capas vecinas vía el espacio de van der Waals formando así el plano natural de rotura. La superficie se ilumina colinealmente con un pulso ultravioleta extremo EUV de 300 as de duración y energía de 91 eV, y con unos pocos ciclos intensos de campo de streaking infrarrojo IR con un ángulo de incidencia de 83°. El pulso de attosegundos de EUV excita electrones de los constituyentes (aquí mostrados para la fotoemisión de W 4f) del WSe<sub>2</sub> que son “streakeados” en el campo IR; es decir, ganan o pierden energía cinética dependiendo del tiempo de correlación entre el evento de fotoemisión y la amplitud del campo IR. Tal y como se indica en el panel superior izquierdo el estado inicial de la fotoemisión está dominado por un comportamiento de tipo atómico: En la aproximación de física atómica de Hartree-Slater (HS) la dinámica de la onda del fotoelectrón (verde) creada por la excitación EUV del estado W 4f (azul) está gobernada por el potencial radial efectivo (rojo) compuesto

por el potencial HS ( $U^{HS}$ ) y el término centrífugo. El estado posterior, cuando el fotoelectrón abandona el átomo, es representado esquemáticamente en el panel derecho. La propagación del fotoelectrón para la emisión normal está dominada por un potencial unidimensional (1D) que da cuenta del potencial interno  $U_{IP}$  del  $WSe_2$  y la interacción con el foto-hueco remanente. El recorrido libre medio (MFP) inelástico de los procesos de fotoemisión considerados aquí se muestra con una barra.

Por un lado el espectro de fotoemisión producido por un rayo en el ultravioleta extremo (EUV) está dominado por cuatro picos de emisión. Una emisión de la banda de valencia (VB) centrado en una energía cinética (energías en eV)  $E_{cin}(VB)=87.0$  y fotoemisión desde los niveles profundos  $Se4s$ ,  $W4f$  y  $Se3d$  a energías  $E_{cin}(Se4s)=73.5$ ,  $E_{cin}(W4f)=54.2$  y  $E_{cin}(Se3d)=32.2$  respectivamente. Por lo tanto la fotoemisión en el ultravioleta extremo usando 91 eV proporciona acceso a cuatro canales diferentes de emisión con diferentes características del estado inicial. La elección de este sustrato es muy adecuada por otras razones. La estructura en capas del  $WSe_2$  permite identificar a qué profundidad se ha emitido un determinado electrón. La separación entre capas vecinas de  $WSe_2$  es de  $6.44 \text{ \AA}$  y el recorrido libre medio (MFP) es de unos  $4.5 \text{ \AA}$  por lo que la fotoemisión de la siguiente capa de  $WSe_2$  contribuye de forma leve a la señal total. Las condiciones del experimento<sup>102</sup> proporcionan una resolución de 10 as que permite evaluar no solamente el retraso relativo de los electrones en su viaje al exterior del sólido sino, y por primera vez en sólidos, el retraso en el propio proceso de emisión atómico. Las diferencias temporales obtenidas experimentalmente son  $\Delta\tau_{VB-Se4s}=12\pm 10 \text{ as}$ ;  $\Delta\tau_{Se3d-Se4s}=28\pm 10 \text{ as}$  y  $\Delta\tau_{W4f-Se4s}=47\pm 14 \text{ as}$ .

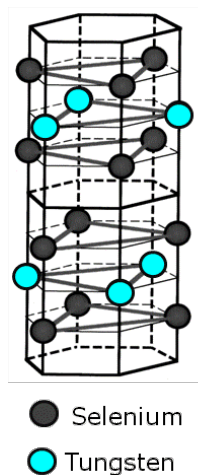


Figura 7.5: Estructura cristalina del  $WSe_2$ .

<sup>102</sup> F. Siek *et al.*, *Nat. Phys.* (to be published).

Ello nos indica la siguiente secuencia de fotoemisión. Los electrones emitidos desde el Se 4s son los que llegan primero, unos 10 attosegundos más tarde llegan los electrones emitidos desde la banda de valencia ( $\Delta\tau_{VB-Se4s}=12$  as) después aparecen los emitidos desde el Se3d ( $\Delta\tau_{Se3d-Se4s}=28$  as). Finalmente llegan los emitidos desde el W4f ( $\Delta\tau_{W4f-Se4s}=47$  as). El comportamiento cualitativo es claro y muestra un claro ordenamiento con respecto al creciente momento angular de los estados iniciales envueltos en la emisión. La emisión desde el Se4s es más rápida a pesar de que la energía cinética del fotoelectrón es más pequeña que la emisión de la banda de valencia (VB) por lo que en principio debía ser más lenta. La emisión desde el estado con mayor momento angular, el 4f del W es la que llega más tarde a pesar de tener mayor energía cinética que los que se originan en el Se3d que llegan antes. Una adscripción de momento angular a la banda de valencia es difícil, pero el enlace en WSe<sub>2</sub> está dominado por el Se2p y los orbitales 5d del W y por lo tanto la emisión de la banda de valencia, UB, también se adecua al creciente retraso al crecer el momento angular. Este orden proporciona la primera pista de que el proceso inicial de emisión en el mismo átomo está afectando la cinética de la fotoemisión. Sin embargo el efecto es sutil y se necesita un cuidadoso análisis teórico para identificar claramente los efectos claves en la cinemática de la emisión electrónica.

X	$E_{cin}^X - E_{cin}^{Se4s}$	Exp.	Teoría $\Sigma$	Retraso atómico	Retraso propagación
		$\Delta t_{X-Se4s}$	total incl. HS / MSDF	HS / MCDF	1D TDSE, MFP=4.5 Å
<b>VB 4p/5d</b>	13.5 eV	12 ± 10	12 / 12	6 / 6	6
<b>Se 3d</b>	-41.3 eV	28 ± 10	29 / 24	15 / 10	14
<b>W 4f</b>	-19.3 eV	47 ± 14	42 / 34	20 / 12	22

En la tabla se resumen los retrasos temporales y se comparan con las predicciones teóricas. Para estimar teóricamente los retrasos en fotoemisión se separan los dos procesos: el proceso de propagación en el sólido y el proceso inicial atómico interno de emisión en el átomo.

Para modelizar la propagación del electrón emitido durante su viaje por el sólido usamos, tal como hemos indicado anteriormente, usamos una ecuación de Schrödinger unidimensional dependiente del tiempo en el que se adaptan al modelo unidimensional los ingredientes físicos esenciales modelados desde primeros principios, el potencial inerte del sólido, los procesos inelásticos, la interacción del fotoelectrón con el hueco producido, y la penetración del campo de infrarrojos con el sólido. En la dirección perpendicular en la superficie la componente normal del campo es la importante.

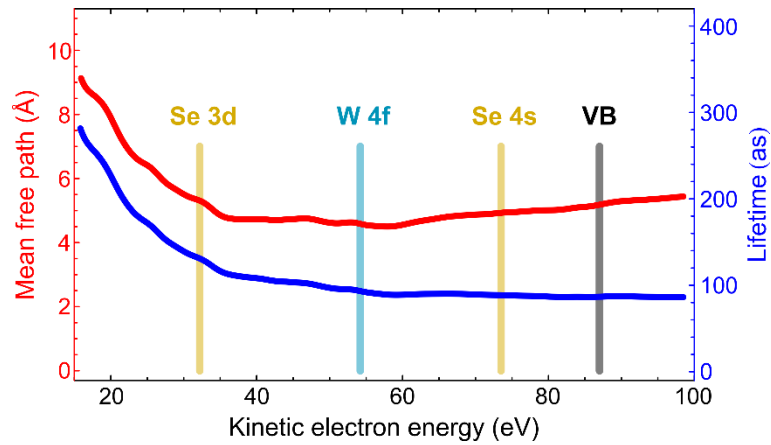


Figura 7.6: Recorrido libre y vida media, cálculos basados en primeros principios, de los electrones emitidos en el  $\text{WSe}_2$  en función de la energía del electrón emitido. La posición energética de los electrones emitidos desde los niveles relevantes en el experimento se muestra con bandas.

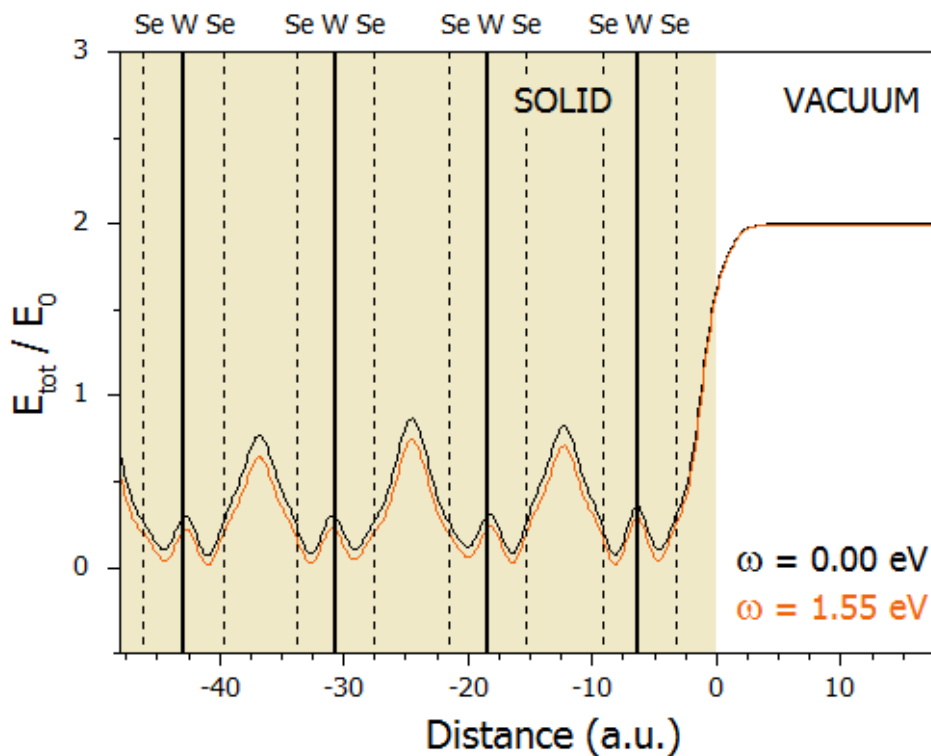


Figura 7.7: Campo inducido, cálculo basado en primeros principios, del laser de infrarrojos en función de la distancia perpendicular a la superficie en  $\text{WSe}_2$ .

Los resultados obtenidos con este modelo difieren sistemáticamente de los resultados experimentales. Los retrasos atómicos son esencialmente, de manera sencilla, la

derivada del desfase efectivo con respecto a la energía, se calculan, usando o bien un modelo Hartree-Slater (HS) de electrones independientes o bien un modelo multiconfiguración Dirac-Fock (MCDF)<sup>103</sup> que incluye correlaciones electrónicas y efectos relativistas. El proceso de fotoemisión se retrasa más al aumentar el momento angular, debido a la barrera centrífuga. La barrera domina la cinemática en el momento inicial para distancias menores que 1 Å. Ésta fuerte localización atómica permite la separación espacial del proceso de emisión en un paso inicial atómico y posterior propagación dentro del sólido. El retraso debido al largo alcance del potencial de Coulomb se substrahe del cálculo pues el efecto de la interacción electrón-hueco ya está implementado en el modelo de propagación.

Retrasos atómicos y efectos de propagación separadamente no pueden explicar los resultados experimentales. Cuando los dos se incluyen simultáneamente el retraso total coincide sorprendentemente bien con los datos experimentales lo que confirma que efectos atómicos locales afectan significativamente al estado del fotón emitido en sólidos.

Los modelos actuales de fotoemisión se basan en estados excitados que reflejan la simetría de la red y la rotura de la misma en la superficie. El análisis anterior indica que además de estudiar la fotoemisión resuelta en tiempo también hay que tener en cuenta el paquete de onda excitado inicialmente y que está dominado por la simetría esférica del átomo. Se necesita un cierto tiempo para que la onda inicial se propague a átomos vecinos y el fotoelectrón sienta la simetría del volumen. Incorporar estos instantes iniciales localizados en átomos particulares será necesario para entender el proceso de fotoemisión.

---

<sup>103</sup> I.P. Grant, "Methods in Computational Chemistry" **2**, 1, Plenum Press (1988).

## 8. REDUCCIONISMO. EMERGENCIA

En términos filosóficos es esencial distinguir entre tres tipos de reduccionismos. El primero es el metodológico o constituyente que todos compartimos, donde uno divide un sistema complejo en subsistemas más pequeños para estudiarlo mejor. El segundo es el reduccionismo conceptual o epistemológico, según el cual las propiedades de un nivel pueden ser derivadas directamente de las de las “leyes” de los niveles anteriores; esta hipótesis constructorista ha sido probada errónea en muchos casos donde la emergencia de nuevos fenómenos no puede ser derivada directamente del entendimiento de los niveles inferiores. Tal como recientemente nos recordaba Carlos Belmonte: *“La moderna neurobiología ha abordado el cerebro, tanto a partir de una perspectiva reduccionista [...], como con planteamientos holistas, [...]. Ambas aproximaciones son válidas y complementarias para entender científicamente el cerebro”*<sup>104</sup>. El tercer tipo de reduccionismo, que es el más fuerte, es el reduccionismo causal u ontológico. De manera simple podríamos describirlo con la idea de que un nivel no es “nada más” que el inferior, y así hasta las partículas elementales; el todo no es más que la suma de las partes. La única realidad se reduce ontológicamente al nivel más simple.

La física de la materia condensada nos enseña que el paso de un nivel de complejidad a otro superior no es posible simplemente mediante la aplicación directa de los resultados del nivel anterior, sino que requiere nuevas ideas, nuevos principios que son característicos del nivel superior. Nos enseña que el reduccionismo epistemológico y, por supuesto, el ontológico no pueden funcionar, ni siquiera en principio cuando hay interacciones de muchos cuerpos en acción<sup>105</sup>. La reducción de un sistema complejo a otros más simples es necesaria, pero es imposible sin la ayuda de nuevas “leyes” y aproximaciones. En física de materia condensada muy pocas veces se puede predecir todo el comportamiento de un material empezando de cero. A menudo es el experimento el que nos enseña comportamientos nuevos e inesperados.

Por supuesto que comprender los fenómenos de un nivel superior requiere reducirlo a una colección de sistemas independientes más simples, pero la estructura específica de dichos subsistemas depende de las propiedades específicas del nivel superior que queremos analizar.

Esto introduce “democracia” entre las diversas ramas de la física y entre todas las ciencias, ya que aparecen como igualmente fundamentales, y está en contradicción directa con la pretensión del reduccionismo ontológico o conceptual que “reduce ontológicamente” la realidad al nivel más bajo, y aporta pluralismo ontológico

---

<sup>104</sup> C. Belmonte, *“Discurso en la inauguración del curso académico 2014/2015 de las Reales Academias”*.

<sup>105</sup> M. Sunjic, *“Critical comments on reductionism in physical sciences”*, Metanexus Conference “Cosmos, Nature and Culture: A Transdisciplinary Conference” Phoenix, Arizona (2009).

atribuyendo realidad a cada nivel de complejidad y, como consecuencia, autonomía a cada área de las ciencias físicas.

En el pasado la física ha sido, en su concepción, altamente reduccionista, analizando la naturaleza en términos de sus cada vez más pequeños constituyentes y revelando las leyes fundamentales unificadoras. Unificación y reduccionismo han dominado la física teórica fundamental durante gran parte del siglo pasado. La una caracteriza la esperanza de proporcionar una descripción unificada de los fenómenos físicos. La otra la aspiración a reducir al mínimo el número de conceptos independientes necesarios para formular las leyes fundamentales, la navaja de Ockham, que diría nuestro admirado y amado Paco Yndurain.

La idea de buscar los constituyentes más elementales ha estado muy enraizada. Cuando el poeta William Blake necesitó resumir toda la ciencia en una línea habló de “los átomos de Demócrito y las partículas de luz de Newton”. Desde la Grecia de Demócrito y Leucipo al tiempo de Blake y al nuestro, y tal como nos recuerda Steven Weinberg, la idea de la partícula fundamental ha sido el símbolo del objetivo más profundo de la ciencia: el entender la complejidad de la naturaleza en términos simples.

Einstein siempre defendió una visión unificadora acoplada a una forma radical de reduccionismo: *“El test supremo de un físico es llegar a esas leyes universales elementales de las cuales el cosmos pueda ser construido por pura deducción”*.

El reduccionismo es una forma de estudiar la naturaleza que ha traído mejoras espectaculares a la humanidad y que continúa siendo para muchos el paradigma central de la física<sup>106</sup>.

La teoría del todo es el objetivo último del reduccionismo. Las ecuaciones capaces de describir todo. Con ello la Ciencia habría terminado. La ecuación del todo traería el fin de la ciencia, como provocadoramente anunció John Horgan en su libro. *“The end of Science-Facing the limits of Knowledge in the Twilight of the Scientific age”*. O elaborando sobre una cita del ensayo de Harold Bloom<sup>107</sup>, Horgan anuncia el Fin de la Ciencia.

Bloom dice que *“ningún poeta puede esperar aproximarse, ni mucho menos traspasar, la perfección de sus antecesores (Shakespeare, Dante, etc.), por ello, los poetas modernos son esencialmente figuras trágicas, tardías. Los científicos modernos también, son tardíos, y su tragedia es aún mayor que la de los poetas. Los científicos no deben superar el reino de Shakespeare, sino las leyes del movimiento de Newton. La teoría de Darwin sobre la selección natural y la teoría general de la relatividad de Einstein”*.

---

<sup>106</sup> S. Weinberg, *“Dreams of a final theory”*, New York, Pantheon (1992).

<sup>107</sup> H. Bloom, *“The Anxiety of influence”*, Oxford University Press (1973).

Para algunos la ecuación del todo supondría el fin de la Ciencia. Lo único que quedaría a los científicos sería refinar y aplicar los brillantes descubrimientos de sus antecesores. La ciencia como aventura intelectual estaría concluida. ¿Es esto realmente así? Analicemos el caso de la materia condensada. Para gran parte de este campo la ecuación del todo ya existe y sin embargo directamente no nos dice casi nada sobre todo lo interesante.

En la explicación de la materia, en las condiciones habituales en las que la conocemos y usamos, solo una de las cuatro leyes es importante. Simplificando podemos decir que el mundo material, la materia condensada, se rige por una ley física: la ley de Coulomb, que recordaremos, nos dice que las cargas eléctricas se atraen o repelen con una fuerza proporcional al producto de las cargas e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia. La ley de Coulomb y el principio de exclusión de Pauli son los pilares sobre los que se construye la materia condensada y la vida misma.

Efectivamente, para la química y la física de la materia condensada la ecuación de Schrödinger de la mecánica cuántica no relativista, con la ley de Coulomb como interacción fundamental, describe prácticamente todo el mundo de los seres humanos. Así lo proclama Dirac en 1929: *“The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation”*.

La Teoría del Todo, contenida en la ecuación de Schrödinger, no es una teoría de todo. Sabemos que la ecuación es correcta, porque ha sido resuelta con gran precisión para un número pequeño de partículas (átomos aislados y pequeñas moléculas) y los resultados han mostrado un gran acuerdo con el experimento. Sin embargo, no puede resolverse con precisión cuando el número de partículas es mayor que unas decenas. Esto no es algo que pueda solucionarse en el futuro con la llegada de computadores mucho más rápidos. Si  $N$  es la cantidad de memoria computacional necesaria para representar la función de onda cuántica de una partícula, la cantidad necesaria para representar la función de onda de  $k$  partículas es  $N^k$ . La física de materia condensada, la física de superficies y la nanotecnología están llenas de situaciones cuya comprensión, es decir, nuestra capacidad para predecir lo que ocurrirá en un experimento, se degrada si dividimos el sistema en partes. Debido a la inmensidad del espacio de Hilbert, el cambio cuantitativo del nivel microscópico al macroscópico se convierte en cualitativo. Emerge una nueva física cuando se rompe la simetría de las leyes subyacentes.

Por supuesto que, y tal como señalaban Laughlin y Pines<sup>108</sup>, es posible realizar cálculos aproximados para sistemas más grandes y precisamente gracias a dichos cálculos hemos entendido por qué los átomos tienen el tamaño que tienen, cuándo y por qué forman un enlace químico, por qué los sólidos tienen las propiedades que tienen, por qué algunas cosas son transparentes mientras que otras reflejan o absorben luz. Con un poco más de información experimental (y esto es conceptualmente decisivo) es posible incluso predecir la conformación atómica de moléculas pequeñas, la velocidad de determinadas reacciones químicas, transiciones de fase estructurales, ferromagnetismo e incluso, en algunos casos, temperaturas de transición en superconductores. Pero los esquemas para realizar las aproximaciones no son deducciones desde primeros principios sino más bien arte ligado al experimento y, por lo tanto, tienden a ser menos fiables precisamente cuando más necesaria es su fiabilidad: es decir, cuando la información experimental es escasa el comportamiento físico no tiene precedentes y las cuestiones claves todavía no se han identificado.

La gran mayoría de científicos aceptan, aceptamos, sin discusión la hipótesis reduccionista. Consiste en suponer que el funcionamiento de toda la materia, animada e inanimada, está controlado por un conjunto de leyes fundamentales, leyes, que, excepto en condiciones extremas, conocemos bien.

El peligro, sin embargo, es llevar la actitud reduccionista al extremo y pretender, en el campo de las Ciencias experimentales, que toda la física y la química se reducen a entender las partículas elementales y que toda la biología y la medicina consisten en comprender el ADN; el resto sería cocina. Este es un punto de vista erróneo, y conlleva extrapolaciones perniciosas a campos de las ciencias sociales.

La hipótesis construccionista fracasa cuando se enfrenta a las dificultades de escala y complejidad. En un artículo famoso *"More is different"* Phil Anderson<sup>109</sup> afirma que *"La hipótesis reduccionista no implica de ninguna manera una "construccionista". La habilidad para reducir todo a leyes simples fundamentales no implica la habilidad de empezar de dichas leyes y reconstruir el universo. El comportamiento de agregados grandes de partículas "elementales" no puede ser entendido como una simple extrapolación de las propiedades de unas pocas partículas"*.

La clave es lo que se denomina rotura de simetría, *"broken symmetry"*: las leyes tienen una simplicidad y simetría que no se manifiesta en las consecuencias de dichas leyes. Cuando billones de átomos se ponen en contacto cercano, formando así un complejo sistema, aparecen nuevos tipos de "leyes". La cantidad se convierte en calidad. Un número ingente de átomos ( $10^{23}$ ) pueden hacer muchas cosas que un simple átomo no puede. Aparecen cualidades nuevas. El entender estas nuevas cualidades es el objetivo de la física del estado sólido.

---

<sup>108</sup> R.B. Laughlin, D. Pines, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **27**, 1, 28 (2000).

<sup>109</sup> P.W. Anderson, *Science* **177**, 343 (1972).

Nuestro entorno ordinario nos ofrece el más sencillo y más importante laboratorio para el estudio de lo que se ha llamado propiedades emergentes, esas propiedades de los objetos, incluidos nosotros, que no están contenidas en nuestra descripción microscópica: por supuesto la vida y la consciencia pero también propiedades muy sencillas tales como la rigidez, la superconductividad, la superfluidez, el ferromagnetismo.

### **Superconductividad**

Por citar un ejemplo famoso. El fenómeno de la superconductividad: expulsión del campo magnético del interior del material y ausencia de resistencia eléctrica (y por lo tanto de disipación de energía) presentada originalmente por algunos materiales a temperaturas muy bajas, cercanas al cero absoluto (-273 grados C), no presenta ninguna ley nueva. La explicación de esta nueva cualidad tuvo que esperar, sin embargo, casi cincuenta años desde su descubrimiento en 1911, en Leiden, por el físico holandés Kammerling Onnes, hasta que los norteamericanos J. Bardeen, L.N. Cooper y J.R. Schrieffer publicaran en 1957<sup>110</sup> la teoría cuántica de dicho fenómeno. Es la teoría BCS de la superconductividad, cuyo acrónimo se compone de las iniciales de sus tres descubridores. Se necesitan 46 años para entender la superconductividad a pesar de que los mecanismos físicos del movimiento de electrones en metales se descubren entre 1926 y 1932 por Bloch, Peierls y otros pioneros de la física cuántica.

La superconductividad se destruye cuando la temperatura, el campo magnético externo o la densidad de corriente eléctrica superan unos valores llamados críticos. La temperatura crítica de la práctica totalidad de los materiales superconductores que se conocían antes de 1986 es del orden de unos pocos grados Kelvin, la temperatura del Helio líquido, muy caro de obtener, lo que limita y dificulta su aplicación tecnológica a gran escala. Elevar la temperatura crítica ha sido uno de los problemas más importantes de la Física del siglo XX. El récord de estos superconductores tradicionales lo obtiene John Gavaler, del Laboratorio de la Westinghouse en 1973, en láminas delgadas de Germanio y Niobio, con temperaturas críticas de 23.2 K. Hitos en la historia de la tecnología clásica de la superconductividad son el descubrimiento en 1961 de superconductores con altos campos y corrientes críticas y la fabricación de conductores multifilamentosos (1967-1970). En 1986 se descubren por Bednorz y Muller<sup>111</sup> en óxidos de tierras raras los llamados superconductores de alta temperatura, posteriormente se obtiene una temperatura crítica de 40 K en  $\text{MgB}_2$ <sup>112</sup>, y en 2015 se observa superconductividad a 200 K en  $\text{H}_2\text{S}$  a una presión de 155 Gigapascales<sup>113</sup>. Ion Errea et al.<sup>114</sup> han demostrado que, análogamente a lo que ocurre

---

<sup>110</sup> J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **106**, 162 (1957).

<sup>111</sup> J.G. Bednorz, K.A. Muller, *Z. Phys. B* **64** (2), 189 (1986).

<sup>112</sup> J. Nagamatsu et al., *Nature* **410**, 63 (2001).

<sup>113</sup> A.P. Drozdov et al., *Nature* **525**, 73 (2015).

<sup>114</sup> I. Errea et al., *Nature* **532**, 81 (2016).

en fases del agua a altas presiones, fluctuaciones cuánticas del protón cambian el diagrama de fase del  $\text{SH}_3$  que es la vía que tiene el  $\text{SH}_2$  para su superconductividad.

La explicación de esta ausencia de fricción en los superconductores tradicionales en el movimiento de los electrones se basa en una peculiaridad de la interacción entre dos electrones dentro de un cristal. Puesto que todos los electrones tienen carga negativa, normalmente esperaríamos repulsión entre cualquier par de dichas partículas elementales. A bajas temperaturas, sin embargo esta repulsión es más que compensada por una fuerza atractiva que aparece entre los electrones de la siguiente manera: un electrón interactúa con la red de iones metálicos positivos atrayéndola, causando por lo tanto una pequeña deformación local del cristal. Esta deformación produce una pequeña región de carga neta positiva, que puede atraer un segundo electrón si este tiene espín opuesto al del primer electrón. Los dos electrones, por lo tanto, permanecen unidos a través de la mediación de la red iónica positiva, y su movimiento está limitado como si estuviesen unidos por un muelle elástico. Dichos pares de electrones son los pares de Cooper. La resistividad de un metal en su estado normal aparece como consecuencia de las colisiones del electrón, tanto con imperfecciones estáticas tales como impurezas, como con deformaciones dinámicas tales como las vibraciones de la red, los fonones. Si un electrón en un par de Cooper encuentra una imperfección y ve su movimiento distorsionado, éste es rápidamente compensado por la fuerza restauradora del otro electrón del par. Esta sorprendente situación solo se mantiene si la cantidad disponible de energía térmica es insuficiente para superar la energía de ligadura entre los dos electrones.

La teoría BCS muestra que la superconductividad puede entenderse como el resultado de la asociación de electrones en pares mediada por su acoplamiento a los fonones. La condensación hace que la naturaleza cuántica de los pares se manifieste como una fase variable que varía gradualmente a lo largo de dimensiones macroscópicas. Magnitudes macroscópicas como la densidad de corriente pueden ser descritas en función de esa fase.

Hoy, sin embargo, no entendemos el origen de la superconductividad de alta temperatura en los cupratos y los compuestos de Fe. La superconductividad en estos materiales no encaja en la explicación anteriormente descrita.

En los demás superconductores la superconductividad está mediada por la interacción electrón-fonón. También en el sulfuro de hidrógeno, aunque en este caso los fonones son fuertemente no armónicos.

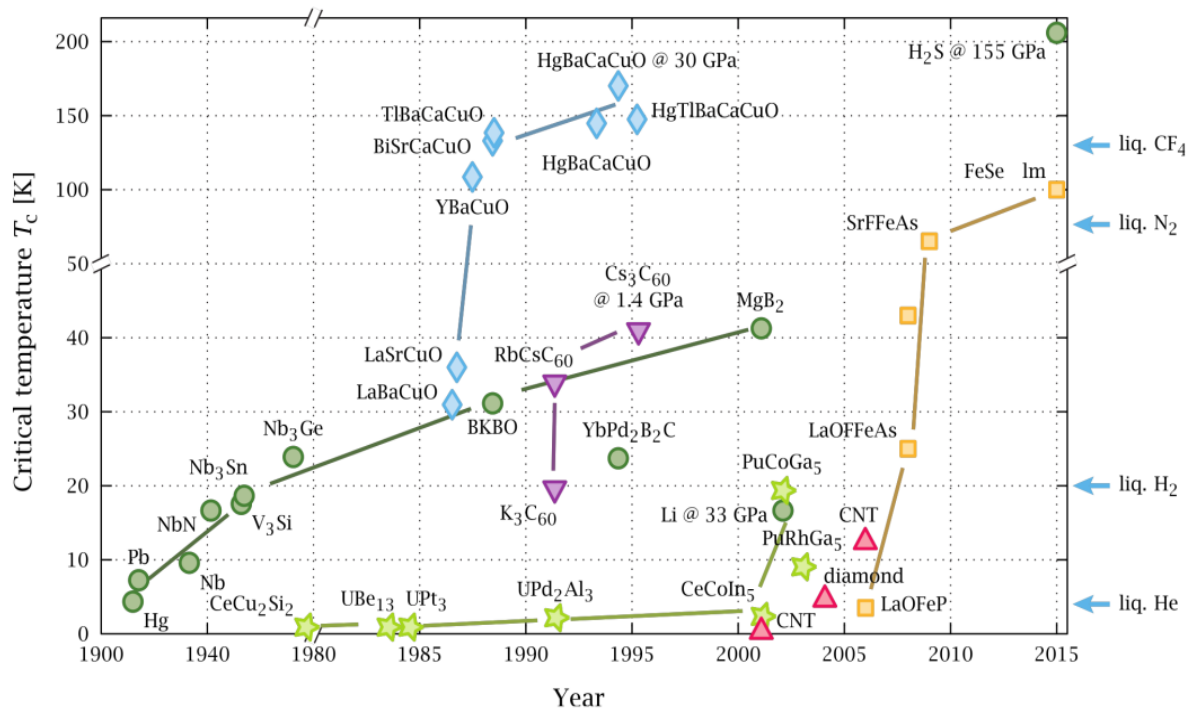


Figura 8.1: Evolución temporal de la temperatura crítica en materiales superconductores.

En la Figura 8.1 se muestra la evolución de la temperatura crítica desde el descubrimiento de la superconductividad en Hg hasta 2015.

### Propiedades emergentes

La superconductividad es una propiedad emergente.

El entender cómo la complejidad del mundo actual surge de la simplicidad de unas pocas leyes es una tarea fascinante. Aparecen propiedades emergentes, propiedades nuevas que no están presentes en el simple substrato del cual está formado el sistema complejo, reducibles pero por ahora, no deducibles de las de sus constituyentes. Para la mente o el computador no importa mucho cuál es la física del “hardware”. Cuando observamos la naturaleza no vemos las leyes físicas sino las consecuencias de estas leyes. Complicadísimas estructuras asimétricas resultan de unas leyes muy simétricas. Se trata de ver la emergencia de propiedades nuevas. Ver cómo el todo es mucho más que la suma de la partes.

Quizás ésta sea una de las claves filosóficas de la ciencia de nuestro siglo: lo que observamos emerge de un substrato más elemental, es consistente con las leyes físicas de los niveles anteriores pero no se deduce conceptualmente de ellas. La biología

molecular no viola las leyes de la química, pero contiene ideas que no se deducen directamente de dichas leyes.

A lo largo de este siglo hemos aprendido que el conocimiento se estructura en muchos niveles, prácticamente desacoplados entre sí, aunque cada uno consistente con el anterior. Existe una autonomía intelectual de los niveles más complejos respecto a los substratos de los que se componen. En cada nivel aparecen nuevos conceptos no calculables y a menudo inimaginables mirando al nivel anterior. La rigidez de una piedra no tiene equivalente a escala atómica. Los organismos tienen propiedades que no tienen ni siquiera significado en las células.

El estudio de nuevos comportamientos en cada nivel de complejidad requiere investigación “tan fundamental en su naturaleza como cualquier otra”. Las entidades elementales de la física de la materia condensada obedecen a las leyes de la física de partículas, pero la materia condensada no es “física de partículas aplicada” ni la química es física de muchos cuerpos aplicada.

La química es mucho más que física aplicada<sup>115</sup>. Y cuando hablamos de química sabemos muy bien de qué hablamos. Desde luego no del cuark. La idea del enlace químico nos permite entender gran parte de la química sin exigirnos profundizar más y más en los detalles microscópicos que los originan. Este tema ha sido analizado por Schweber<sup>116</sup>. Su conclusión es que filosóficamente las leyes del enlace químico rompen la cadena del reduccionismo y convierte en irrelevante para niveles complejos de organización el profundizar en las leyes subyacentes. Aunque quizás, y tal como nos dice Don Jesús Santamaría, tengamos que añadir las fuerzas electrodébiles con su violación de paridad al electromagnetismo como base esencial de la química<sup>117</sup>.

Y la química ha contribuido de manera esencial al progreso de la humanidad (lucha contra el hambre, medicina). La química es reducible a la física ¡siempre y cuando nos olvidemos de casi toda la química!

En definitiva, en palabras de Anderson, hay muchos más niveles, hay mucha más distancia cognitiva de la ética al ADN que del ADN a las partículas elementales.

Cada nivel, desacoplado de los anteriores, tiene “sus propias leyes fundamentales” y su conjunto de “cuasipartículas”, utilizando la terminología habitual en física de muchos cuerpos. Pero no es suficiente con conocer las leyes fundamentales de cada nivel. La solución de las ecuaciones y no la ecuación misma es la que proporciona una descripción de los fenómenos físicos. Emergencia se refiere a las propiedades de las

---

<sup>115</sup> R. Hoffmann, *“The same and not the same”*, Columbia University Press, Ny, pg 18 (1995).

<sup>116</sup> S.S. Schweber, *Phys. Today* **34** (1993).

<sup>117</sup> Jesús Santamaría Antonio, *“El principio de estructura de la materia ordinaria y paradojas en química”*, Sesión de apertura de curso, Real Academia de Ciencias (2016).

soluciones. Dyson nos recuerda<sup>118</sup> que para entender el espacio tiempo no basta con las ecuaciones de la relatividad general descubiertos por Einstein, es también necesario encontrar las consecuencias inesperadas de las soluciones de las ecuaciones.

El comportamiento de agregados grandes de partículas “elementales” no puede ser entendido “como una simple extrapolación de las propiedades de unas pocas partículas”. Aunque puede haber indicaciones sobre cómo relacionar un nivel con otro, es cercano a lo imposible deducir la complejidad y novedad que surge de la agregación. Esto no invalida el que técnicas e ideas de un campo sean útiles en otros; y tenemos ejemplos claros en las dos direcciones.

Una tarea esencial de la física teórica del futuro no será tanto escribir la ecuación última como entender el comportamiento emergente de varias maneras, incluida, en su día, la emergencia de la vida misma. Seguiremos conservando los preciosos valores del reduccionismo pero adentrándonos más y más en la emergencia que surge de complejidades de todo tipo.

El proceso de “emergencia” es la llave a gran parte de la estructura de la ciencia del siglo XXI. Permítanme que me arriesgue a una predicción. La emergencia y no la partícula divina de Lederman ni el “sueño de una teoría final”, va a dominar el futuro.

Hay que ampliar el símbolo del poeta Blake, reivindicando el carácter fundamental de nuestra comprensión de lo complejo, precisamente desde el mismo objetivo, entender en términos simples lo complejo, en términos que pueden y deben ser distintos en cada nivel.

Muchos vemos el mundo no como una jerarquía en la que todo el conocimiento se deriva de unas ecuaciones divinas, sino como una jerarquía estructurada en niveles separados por grados de emergencia, cada uno separado intelectualmente del substrato. El valor del reduccionismo está en unificar intelectualmente las diversas ciencias y fortalecer sus conexiones, pero no como el programa que nos explicará totalmente la realidad.

Emergencia y reduccionismo no son opuestos sino complementarios. Cuando somos capaces, en el nivel adecuado, de reducir la emergencia la entroncamos en una amplísima red de conexiones que la fortalecen conceptualmente. Esta es la visión de Anderson con la que coincido; por ello me parece apropiado terminar esta sección del reduccionismo con las palabras de Anderson<sup>119</sup>, escritas años después de su artículo pionero “*More is different*”.

---

<sup>118</sup> F. Dyson, *Phys. Today* **48** (2010).

<sup>119</sup> P.W. Anderson, “*More and different: notes from a thoughtful curmudgeon*”, World Scientific pg 134 (2011).

*“When one succeeds in finding a reductionism explanation for a given phenomenon, one embeds it into the entire web of internally consistent scientific knowledge; and it becomes much harder to modify any feature of it without `tearing the web’”*

En resumen, las dos visiones, reduccionista y emergentista, se complementan y no son enemigas. Necesitamos reduccionismo con emergencia y emergencia con reduccionismo.

## 9. CIENCIA. CULTURA. PROGRESO. BELLEZA

La ciencia es por encima de todo creatividad y, por ello, no puede ser aprendida como método o mediante recetas. La mejor forma de aprender a hacer ciencia bien es hacerla junto a los que la hacen bien. Por ello son tan importantes los maestros, los linajes, las escuelas. Cohen Tannoudji es alumno de Kastler y Haroche es alumno de Cohen. Tampoco la esencia y belleza de la ciencia se pueden encerrar en una frase breve; por ello, las definiciones de los diccionarios nos resultan insatisfactorias. En segundo lugar, y esto es algo a veces poco apreciado, la ciencia es comunicación. Ciencia es descubrir y comunicar nuevos descubrimientos. La ciencia es un arte, el arte de la imaginación científica.

La ciencia se fundamenta en el empirismo, en el experimento, en medir, comprobar, “*eppur si muove*” de Galileo; el lema de la Royal Society es “*Nullius in verba*”, no al argumento de autoridad. La ciencia se fundamenta en una búsqueda de la verdad; ello conlleva creer que la verdad científica existe. Por encima de discusiones filosóficas sobre construcciones sociales y relativismos culturales, los que intentamos hacer ciencia creemos que la verdad existe y está ahí para ser encontrada, que es sólida y firme a diferencia de lo débiles y múltiplemente variados que son los errores.

Se ha definido la política como el arte de lo posible. Uno podría decir, como Medawar, que la ciencia es el arte de lo resoluble, el arte de formular hipótesis que puedan ser probadas o refutadas por experimentos realizables. Para completar viene bien algo que le oí hace más de treinta años en una conferencia a un amigo, el gran ingeniero vasco Manu Sendagorta, quien definía la ingeniería como el arte de lo realizable dentro de los límites de tiempo y coste.

Al decir que la ciencia es el arte de lo resoluble quiero señalar por un lado que la ciencia, y esto es una obviedad, solo puede contestar a preguntas que tengan una respuesta científica. Quizás en un futuro, que vemos lejano, la Ciencia pueda intentar contestar a todas las preguntas. Pero por el momento no puede contestar, al menos totalmente, a preguntas sobre sentido de la vida, valores...

En ciencia es importante hacerse la pregunta adecuada en el momento adecuado, en el instante en el que es posible contestarla científicamente. Y esto es difícil porque es decisivo adelantarse a su tiempo, pero, y aunque parezca una paradoja, tampoco demasiado. Ni Einstein con todo su talento podía contestar en 1905 a la pregunta de cuál es el mecanismo en el que se basa la manera en que una generación transmite sus características a la siguiente.

El triunfo de la ciencia moderna es fruto de una combinación exitosa de dos realidades, la conjunción de la realidad física, verificada por el experimento, y la realidad abstracta de conceptos e imágenes, surgida de la búsqueda de coherencia

interna que aportan las matemáticas. En este aspecto, como en tantos otros, la ciencia moderna es griega. Esta sorprendente combinación de física y matemática que vemos florecer en Newton es una invención griega, con Arquímedes de pionero.

Los científicos tienen un optimismo o una fe, si lo prefieren, la creencia de que el mundo natural es comprensible. Es una fe, ya que no hay ninguna prueba científica de que tenga que ser así. Es verdad que la experiencia del pasado justifica la fe y la esperanza en el futuro, pero es realmente sorprendente y a la vez maravilloso que el mundo sea comprensible y en gran parte reducible a algoritmos matemáticos. En palabras de Einstein: *“Dios es sutil, pero no malicioso”*. Esto es una fe. No es nada *natural* que haya *leyes naturales*. Es una maravilla, pero no es nada *natural*. Esto es lo que el gran historiador de Harvard, Gerald Holton, llama el *encantamiento jónico*, en referencia a Tales de Mileto.

## **Cultura**

Es conveniente resaltar el carácter cognitivo de la ciencia, su capacidad de decir cosas a la imaginación. La ciencia es mucho más que sus aplicaciones prácticas. La ciencia no es un conjunto congelado de dogmas. Es una aventura intelectual, una aventura humana que en los últimos años ha cambiado tanto la concepción del mundo en que vivimos como la de nosotros mismos. En mi opinión, sin despreciar otras contribuciones, el edificio conceptual de la ciencia moderna es la obra cultural colectiva más importante de la Humanidad. Es el gran triunfo del humanismo clásico.

Hawking, más que ningún otro científico vivo, está cualificado para proclamar que *“existe otra dimensión de la existencia humana más allá del bienestar material”*.

La importancia cultural de la investigación básica, se ilustra bellamente con el conocido diálogo entre el Senador Pastore y el Dr. Robert Wilson, al defender este último la financiación de un acelerador de partículas. A la pregunta de Senador Pastore: *¿No tiene nada que ver con la defensa de nuestro País?* Wilson contesta: *“Sólo tiene que ver con el valor que nos otorgamos los unos a los otros, con el mutuo respeto, la dignidad del hombre, nuestro amor por la cultura. Tiene que ver con esas cosas. Tiene que ver con buenos pintores, buenos escultores y grandes poetas. Quiero decir, todas esas cosas que los hombres respetamos, veneramos y queremos en nuestro país y por lo que somos patriotas. No tiene nada que ver directamente con la defensa de nuestro País, excepto en hacer que merezca la pena defenderlo.”*

## **Progreso**

Una característica esencial de la ciencia en general es la idea de progreso. Todos los científicos deberíamos leer historia de la ciencia, porque nos daríamos cuenta de lo importante que es cada cosa pequeña que hacemos. La ciencia se basa en el largo plazo. Todos somos eslabones de la cadena; por eso, cada pequeña contribución es importante. Ciencia es progreso, ciencia es largo plazo.

En una frase cuyo origen a menudo se atribuye, parece que erróneamente, a Newton: *“Si he podido ver tan lejos es porque me he apoyado en las espaldas de los gigantes anteriores”*. A mí me gusta citar a André Gide, quien en su diario, ilustra de una forma hermosa este concepto cuando dice: *“Todas las olas del mar deben la belleza de su perfil a las que les precedieron y se retiraron”*.

El progreso no está garantizado. Para que continúe es necesario el apoyo de la sociedad, apoyo que debe ser cultivado. Exige continuidad en las acciones, cuidar el largo plazo.

Estamos dispuestos, solamente dispuestos, a aceptar que se inyecten cantidades ingentes de dinero en garantizar el corto plazo, a ayudar a bancos que nos han metido en el lío en el que estamos, lo hacemos porque creemos que es posible –solo posible– que convenga al interés general; pero no entenderíamos nunca que no se inyectasen cantidades igualmente ingentes de dinero en garantizar el largo plazo: en la educación, en la ciencia, en la tecnología y en la innovación. A veces las urgencias del momento nos llevan a una visión cortoplacista, con un balance de costes y beneficios que puede tener consecuencias desastrosas. Por ello, son necesarios acuerdos sólidos y amplios para garantizar la continuidad de las políticas. Especialmente en educación e investigación.

Largo plazo implica *“pensar en las próximas generaciones y no tanto en las próximas elecciones”*. Y mucha paciencia. Tal como señala mi amigo y antiguo alumno Igor Campillo, el bambú es un buen ejemplo de lo que debe ser una política a largo plazo.

Hay variedades de bambú que pueden alcanzar más de 25 metros de altura con grosores de hasta 30 centímetros de diámetro. Sin embargo, lo que resulta sorprendente es que, apenas emerge, puede alcanzar esas dimensiones en un plazo muy breve, de unas pocas semanas. A excepción de las hierbas, ninguna planta crece tan rápidamente como el bambú, con velocidades de hasta un metro en 24 horas. Tan rápido crece el bambú que se le está empezando a dar una importancia aún mayor que al cemento o al acero en algunos lugares del planeta. Pero hay más: incluso aunque cortemos el bambú varias veces, éste seguirá brotando y creciendo hasta esos 30 metros repetidamente durante unos cuantos ciclos.

Este comportamiento deslumbrante no debe llevarnos a engaño, porque, contrariamente a lo que podemos deducir de lo dicho, el bambú no es apto para impacientes: requiere buen abono y ocuparse de regarlo constantemente, pero no solo durante esas pocas semanas de germinación y crecimiento. De hecho, en un campo donde hayamos sembrado semillas de bambú no sucede nada apreciable durante los primeros meses. Ni tan siquiera el primer año, ni el segundo, ni el quinto... ¡En realidad parece no pasar nada durante los primeros siete años! Es al séptimo año cuando se produce el prodigioso crecimiento antes descrito. Entonces ¿Cuánto tardó el

bambú en crecer? ¿Unas semanas? No. Necesitó varios años para desarrollarse. Durante los primeros siete años el bambú estuvo generando, bajo tierra y oculto a nuestros ojos, un complejo entramado de raíces que le permite después generar ese crecimiento posterior y dar varias cosechas.

Los avances tecnológicos que han cambiado el mundo no surgieron por generación espontánea. Surgieron de la libertad de los científicos, pero son, especialmente en las últimas décadas, fruto de largos años de decisión política de las naciones más desarrolladas. En dichos países durante muchos años los líderes políticos han apoyado programas de investigación universitaria como una inversión vital para el futuro de la nación. Dejando libertad a los científicos para formular las preguntas interesantes y cómo contestarlas.

### **Burocracia**

En el momento actual existe una tendencia a dirigir la ciencia, determinando la dirección estratégica que debe seguir la investigación, haciéndola, se dice, servir a las necesidades, siempre inmediatas del mercado.

En las últimas décadas en muchos países la burocracia está aumentando, el número de informes, controles, evaluaciones crece de tal manera que llega a sustituir lo que antes se fundaba en la confianza. Recientes casos de corrupción y mal uso de fondos se usan para justificar esta tendencia. Se está desarrollando una nueva religión, la de la evaluación, frecuentes test de “performance” se aplican a individuos, grupos de investigación, laboratorios, universidades, naciones.

Todos estamos de acuerdo en que hay que utilizar con la máxima eficiencia los recursos disponibles, lo que lleva a hablar de prioridades, calidad competitiva, evaluación, rendición de cuentas, y planificación, ideas todas ellas muy válidas pero que deben aplicarse con conocimiento y visión.

El problema radica en que con demasiada frecuencia todos estos requerimientos son implementados por personas con conocimientos limitados de la incertidumbre inherente a la propia investigación, de los criterios imposibles de codificar, de los intangibles intrínsecamente ligados al trabajo creativo. Si esta tendencia sigue creciendo se corre el riesgo de eliminar el encanto incierto de intentar avanzar en lo desconocido, de encontrar algo nuevo y sustituirlo por un conjunto ordenado, de proyectos, previsibles, anticipables y regulados, alejando así a muchas de las mejores mentes de la actividad científica.

Lo mismo vale para la tan citada colaboración Universidad-Empresa. Es curioso que las voces que reclaman más dirección en la investigación universitaria sean las que rechazan cualquier directriz en materia empresarial. Entre convertirse en un taller

barato para las empresas y dedicarse a problemas irrelevantes existe un amplio margen para la creatividad.

Los grandes avances de la humanidad han surgido de la investigación pura, abierta, donde los investigadores tienen absoluta libertad en tomar la dirección por la que su fantasía y trabajos previos les lleven. Los grandes conceptos en ciencia provienen de personas que han sabido liberar su mente de los preconceptos adquiridos y dejar volar libremente la imaginación, de Newton y Galileo a Einstein, y de Harvey a Watson y Crick.

Como nos recuerda Kornberg: “ [...] *el desarrollo de la curiosidad acerca de los hechos básicos de la naturaleza ha demostrado a lo largo de la historia de la ciencia médica ser la ruta más práctica y la más eficaz respecto al coste para conseguir aparatos y medicinas con éxito*”.

Las investigaciones que parecían totalmente irrelevantes para cualquier objetivo práctico han producido los mayores descubrimientos de la medicina –los rayos X y la penicilina, la vacuna de la polio y la ingeniería genética, los anticuerpos monoclonales y el ADN recombinante–. Todo esto proviene del desarrollo de la curiosidad en cuestiones de física, química y biología, aparentemente no relacionadas al principio con un problema médico específico. La cadena desde el descubrimiento básico al producto y al bienestar es, muchas veces, oscura y lenta pero sin lo básico la cadena colapsa.

Uno de los retos más importantes de los científicos en el siglo XXI es salvar a la ciencia del excesivo utilitarismo. Los grandes avances, los que traen cambios cualitativos y tecnologías disruptivas se han producido gracias a la investigación básica.

Las proyecciones de las tendencias actuales nunca acertarán con las innovaciones profundas, con las cosas cualitativamente nuevas, que son las que en realidad cambian el mundo. Ya Francis Bacon nos recordaba que *los avances más importantes son los menos predecibles porque “They are different in kind”*.

Más importante y, sobre todo, más rentable que intentar dirigir la investigación hacia fines prefijados es crear un entorno, un caldo de cultivo, en el que la ciencia pueda desarrollarse, en el que la creatividad pueda florecer porque es la mejor forma de contribuir a la innovación y al desarrollo económico. Es la sublime utilidad de la ciencia inútil.

El conocimiento generado a partir de la investigación básica, en un entorno de libertad y creatividad, acaba beneficiando de muchas maneras a la sociedad. Una de ellas y no la menos importante es la vertiente tecnológica y económica. No todo es investigación básica. Es igualmente decisiva y cuantitativamente más amplia la investigación aplicada y el desarrollo tecnológico. La tecnología surgida de la ciencia básica lleva en

un círculo virtuoso a ampliar y refinar nuevas preguntas que avanzan la propia ciencia. No puedo extenderme sobre ello pero sí me gustaría citar un aspecto, creo que es fundamental el papel que juegan para ello los centros de investigación de vocación más aplicada, en los que los objetivos tienen que estar mucho más definidos y dirigidos, y que contribuyen a mantener armónicamente el equilibrio del ecosistema científico. Déjenme mencionar como ejemplo dos de ellos a los que tengo especial cariño: el CIC nanoGUNE en Donostia, que me honro en presidir desde su fundación dirigido por Txema Pitarke y que ha conseguido demostrar que, con un diseño inteligente, una selección de personal exigente y la financiación adecuada se puede, en poco tiempo, hacer tanto ciencia de excelencia como transferencia directa al sistema productivo, y el Instituto de Magnetismo Aplicado de la Universidad Complutense, aquí, en Madrid, dirigido por Antonio Hernando, un centro pionero en España en sus objetivos y logros de cooperación entre entidades públicas y privadas y en la aplicación de la investigación básica de excelencia a retos sociales bien definidos.

A lo largo de mi vida he asistido a un cambio en la naturaleza de la carrera científica. El número de artículos que se exige a un joven investigador, como prueba de su madurez científica, está creciendo constantemente. El número de congresos, de reuniones, de informes, de viajes, sigue aumentando. Las publicaciones se ven más como un medio de promoción, de estabilización, que como la comunicación de los resultados, producto de una curiosidad genuina. Hoy, la ciencia se vive muchas veces como una competición personal, algo parecido al deporte de élite, en que muchas veces gana no el que ha entendido lo que le decía la naturaleza, muchas veces con susurros y no a gritos, sino el que ha tenido más proyectos, publicados en el *Physical Review Letters* o aparecido en las secciones de noticias de *Science* o *Nature*. Esto no es una buena tendencia. En ciencia se debería competir con la naturaleza y que todos puedan ganar colaborando, no como en un partido de tenis. Yo tengo un gran instinto competitivo y he tardado mucho tiempo en entender esto.

Es necesario apostar por los investigadores creando las condiciones necesarias para su trabajo: condiciones de infraestructura técnica, libertad científica y de creación personal, así como la posibilidad de mejorar y desarrollarse profesionalmente. En una política de Ciencia y Tecnología es importante la continuidad y la visión a largo plazo. Inestabilidades en el sistema de financiación convierten en imposible el logro de una masa crítica de científicos, el atraer de forma responsable a jóvenes valores, o emprender proyectos difíciles de larga duración.

Los jóvenes investigadores no lo tienen más fácil que hace años. Los problemas a los que se enfrentan son muy difíciles y la dificultad de aportar contribuciones originales de valía es muy grande. Por otro lado, los instrumentos experimentales y conceptuales con los que cuentan han avanzado mucho. Lo tienen tan difícil o tan fácil como los de antes. Cualquier tiempo pasado no fue mejor.

La ciencia es internacional. Es muy bueno, incluso aunque uno se haya formado y esté en los mejores centros del mundo, ir a otros sitios. No solamente para aprender más cosas sino especialmente para aprender otras formas de aprender, para ver formas diferentes de ver las cosas. Ahora bien, que el salir fuera sea la única posibilidad de buscarse un futuro es un desastre. España todavía está muy lejos del número de científicos y tecnólogos que le corresponderían por su nivel económico. La mejor política científica es crear oportunidades en abundancia para los más creativos de nuestros jóvenes. Esto se debería hacer y no se está haciendo en la medida en que es necesario. El no hacerlo no solamente es una injusticia social; es asimismo, un despilfarro económico. Es algo difícil de entender y más en tiempos de crisis, pues es hipotecar nuestro futuro. Además hacerlo, especialmente en ciencia básica, no es caro. En algunas naciones desarrolladas hay un pacto de estado para estos temas, aquí desgraciadamente no existe. Lo pagaremos, lo estamos pagando ya.

## **Belleza**

Quiero subrayar la componente estética de la ciencia. Creo que la mayoría de los científicos desarrolla un sentido que les permite apreciar cuando un concepto, una ecuación o un instrumento, son hermosos.

Al hablar de belleza en ciencia nuestros científicos y personas cultas habitualmente se refieren a dos tipos de ideas. Por un lado, a las grandes construcciones intelectuales tales como la moderna visión cosmológica, a la infinita diversidad que surge de la evolución, a la grandeza de las explosiones energéticas de los aceleradores... Por otro, a bellas imágenes de las grandes estructuras del universo y a lo hermoso del viaje a lo complejo, del viaje hacia el interior de nuestro cuerpo. Tres infinitos: lo grande, lo pequeño y lo complejo. Todo ello es legítimo e incluso, en muchas ocasiones encomiable, pero no es lo que quiero expresar hoy aquí al hablar de belleza. Yo me refiero a la belleza interna de la ciencia, a la belleza intelectual, a esa belleza íntima autosuficiente de Poincare, a aquello que lleva a Oppenheimer a decir que la solución de Ulam es *"sweet"*; a Watson a exclamar, al no estar en condiciones de explicar el secreto del ADN tras una regada cena, *"but it is so beautiful"*; a Galindo a referirse, coincidiendo con Landau, en su discurso de inauguración del curso académico 2014/2015 de las Reales Academias a la relatividad general de Einstein, como *"posiblemente la construcción más hermosa del pensamiento científico"*; a Dirac<sup>120</sup> a afirmar que las leyes físicas deberían tener belleza matemática; a Weyl a confesar a Freeman Dyson que, forzado a elegir, prefiere belleza a verdad, a Heisenberg<sup>121</sup>

---

<sup>120</sup> P.A.M. Dirac, *Proc. R. Soc. Lond. Serie A* **126**, 114 (1929).

<sup>121</sup> W. Heisenberg, *Physics and beyond: Encounters and conversations*, New York: Harper & Row, pg 61, (1971).

prácticamente en éxtasis al ver en sus ecuaciones la realidad natural; a Chandrasekar<sup>122</sup> y a tantos otros con afirmaciones similares.

Resuenan las palabras de John Keats: *“Beauty is truth, truth beauty. That is all Ye know on earth and all Ye need to know”*.

¿Qué es lo que tiene una idea, una ecuación, un dispositivo para provocar la admiración, el asombro, o, incluso el éxtasis?

El sentimiento estético no tiene que referirse a bellas imágenes, o requerir limpias y elegantes matemáticas. Frente a la postura de un Dirac elevando la elegancia y la belleza, a menudo formal, a la categoría de verdad científica, es conveniente recordar la voz de un Boltzmann que nos dice que *“en materia de Ciencia la elegancia hay que dejarla a los zapateros y a los sastres”*. Este sentimiento estético puede ser distinto según los campos científicos. En ocasiones, es diferente en física que en biología, las soluciones de la naturaleza no suelen ser elegantes ni responden a un diseño perfecto<sup>123,124</sup>. Otras veces la misma idea se embellece con el formalismo adecuado. En todo caso, creo que se puede afirmar que hay una estética intrínseca a la ciencia. A veces será imposible de definir, y mucho más de transmitir; pero cualquiera que haya encontrado una solución nítida a un pequeño problema la ha sentido. Me gustaría, por ejemplo, un diálogo conjunto en la Academia sobre en qué consiste la elegancia en campos diferentes.

A mí se me hace muy difícil definir lo que es bello en ciencia: En mi opinión una idea, una teoría, es bella si puede contestar a diversas preguntas y reunir algunas condiciones:

¿Cuán amplias y de largo alcance son las implicaciones?

¿Cuán sutiles e inesperadas son las conexiones?

¿Cuán profundamente penetra en el secreto de la naturaleza? Tiene que haber un entronque con el principio de realidad. La ciencia o al menos la física tal como yo la entiendo, es la ciencia de la naturaleza, no de construcciones imaginarias<sup>125</sup>.

También debe darse una máxima sencillez. Contener el mayor grado de información sobre el mundo real con el mínimo número de ideas y conceptos. Esta idea es de la máxima utilidad, no es simplemente una preferencia estética. La navaja de Occam es una idea útil y bella.

---

<sup>122</sup> S. Chandrasekar, *“Truth and beauty. Aesthetics and motivations in science”*, The University of Chicago Press, (1990).

<sup>123</sup> G. Morata, *“El explorador de los espacios”*, Diputación Provincial de Almería (2009).

<sup>124</sup> F. Jacob, *Science* **196**, 1161 (1977).

<sup>125</sup> P.W. Anderson (some ideas on the aesthetics of science), *“A career in theoretical physics”*, World Scientific pg. 569 (1994).

Con estos criterios creo que podemos afirmar que la estructura de doble hélice del ADN es bella porque encierra la forma con que una generación transmite sus características a las siguientes, encierra el secreto de la vida. Las ecuaciones de Maxwell son bellas porque unifican la electricidad y el magnetismo, englobando las ondas electromagnéticas y sus conexiones desde las ondas largas de radio hasta los rayos gamma. La teoría de la relatividad general es bella porque funde materia y espacio, materia y geometría. La materia le dice al espacio cómo curvarse y el espacio le dice a la materia cómo moverse.

John Keats se equivoca al acusar a Newton de destruir la belleza del arco iris al desmenuzar su contenido, *"Unweaving the rainbow"*. Está claro que el sentido de belleza y maravilla que un científico experimenta al mirar la naturaleza, al estudiar el arco iris con sus instrumentos analíticos, no se destruye sino que se incrementa<sup>126</sup>.

---

<sup>126</sup> A.A. Lucas, *"Scribbles that changed the course of human affairs"*, Classe des Sciences, Académie royale de Belgique (2004).

## 10. POLÍTICA CIENTÍFICA. DESARROLLO ECONÓMICO Y SOCIAL

El conocimiento en general y el conocimiento científico tecnológico en particular van a ser un factor decisivo en nuestro desarrollo económico y social. Participar como agentes activos, desarrollando una política científica adecuada y fomentando una cultura científica es, en mi opinión, una de nuestras prioridades. Esto lo expone magistralmente uno de los grandes científicos españoles, el eminente genetista Ginés Morata. En una de sus conferencias decía: *“La cultura del siglo XXI que acaba de comenzar va a ser una cultura científico-técnica, ya lo ha sido en gran parte la del siglo XX. Si aspiramos a formar parte del grupo de los países avanzados, la sociedad en general y nuestros políticos en particular, deben concienciarse de la gran importancia de este hecho y consecuentemente promocionar el desarrollo científico-tecnológico.”*

La ciencia y los científicos vamos a ser decisivos para el futuro desarrollo económico de la humanidad. El papel del conocimiento científico y la transmisión de ese conocimiento por parte de los científicos en los foros de decisión adecuados va a ser crucial en problemas complejos con repercusiones económicas, sociales e incluso éticas. Debemos participar activamente en la definición de nuestros fines como sociedad. Nuestra misión no puede ser solamente aportar los medios para lograrlos. Tenemos que contribuir a que la frase de Einstein *“perfección en los medios y confusión en los fines caracterizan nuestra época”* no sea una realidad permanente. Los grandes problemas de la humanidad, alimentación, agua, salud, equilibrio en el entorno natural, no encontrarán solución sin ciencia. Los científicos no debemos dominar las decisiones políticas *“on top”*, pero nuestra misión no es estar simplemente *“on tap”*, por utilizar la cínica expresión de Churchill (*“Scientist should be on tap, but not on top”*). Y aun a riesgo de parecer cándido e infantil, creo que es nuestra obligación contribuir de manera responsable a la solución de problemas como la intolerancia y el fundamentalismo, a la búsqueda de una sociedad más justa reduciendo las desigualdades y tanto a anticipar en lo posible como a mitigar las consecuencias perniciosas del desarrollo tecnológico buscando un desarrollo humano sostenible. Es nuestra responsabilidad contribuir a que el conocimiento científico, una herramienta poderosa como pocas, se utilice para que nuestra sociedad progrese en su conjunto, sin dejar a nadie atrás.

En su informe de 2007, el antiguo ministro de ciencia Lord Sainsbury, describía la ciencia y la innovación como un ecosistema. La salud de todo el sistema depende de la salud de las partes constituyentes, y crucialmente de las relaciones entre dichos constituyentes. Necesitamos un sistema armónico, que cuide la investigación básica y todas las demás partes del conjunto.

La sociedad entiende fácilmente la importancia de la investigación aplicada y de la innovación. Investigar en lo que se cree que va a curar una enfermedad o en lo que va a producir directamente dinero y bienestar social es más fácil de entender que la

necesidad de financiar que investigadores dejen volar su imaginación y les lleve allá donde quieran ir libremente. Una ciudadanía científicamente informada es garantía de que un apoyo sostenible a la ciencia básica exista. El día en que sea la sociedad en general, y no los propios científicos, la que exija continuidad en las inversiones, el futuro estará garantizado.

El nexo entre inversión en investigación básica y crecimiento macroeconómico es a veces muy sutil, pero ha sido establecido repetidamente a lo largo del tiempo. El descubrimiento deriva en tecnología e inventos, lo que deriva en nuevos productos, puestos de trabajo e industria. Repetir esto, sin embargo, no es suficiente. Son necesarias explicaciones más sofisticadas, especialmente en tiempos de crisis.

Está firmemente establecido que existe una correlación entre riqueza e investigación. Pero correlación no es lo mismo que causalidad. ¿Somos más ricos porque gastamos más en I+D? o ¿gastamos más en I+D porque somos más ricos, y nos lo podemos permitir? o ¿existe algún otro factor que cause ambas? Afortunadamente las preguntas tienen respuesta. Luminarias como Solow y Arrow las han contestado<sup>127</sup>.

El PIB por persona en los Estados Unidos ha crecido exponencialmente a lo largo del siglo XX. El crecimiento exponencial se da gracias a una realimentación positiva, en la que la producción de algo permite producir aún más.

Los economistas han estado estudiando los factores de producción desde los tiempos de Adam Smith y David Ricardo hace más de 200 años. Solow, Arrow y otros, nos han enseñado que los factores clásicos de producción como la tierra, el trabajo y el capital, no son suficientes. Como factor de producción, la ciencia y la tecnología producen riqueza y progreso tecnológico que, a su vez, lleva a un círculo exponencial de crecimiento económico. El residuo de Solow, aquello que no puede ser explicado por los factores tradicionales, siempre es superior al 50% y llega en algunos casos al 85%.

Si esto fuera todo, ¿deberíamos aconsejar, no ya a las empresas o al poder público, sino a los particulares, invertir todos sus ahorros en la investigación básica? Aparte de la concentración de riesgo que supondría, hay un factor clave de la economía neoclásica por el que esta inversión no es muy recomendable; es el de la apropiabilidad. ¿Con qué eficiencia revierten las ganancias en aquellos inversores que realmente han arriesgado y han puesto el dinero?

El conocimiento científico es colectivo, público e internacional, pertenece a todos. Podemos caer en la tentación de *que inventen ellos. Nosotros ahorramos nuestra parte y usamos sus beneficios. Reconozco que ese cinismo es tentador*: este sería un mundo en el que cada país trataría de beneficiarse de la investigación básica financiada por otros, pero ningún país estaría dispuesto a asumir esa inversión por ellos mismos.

---

<sup>127</sup> W.H. Press, *Science* **342**, 817 (2013).

Este escenario es lo que los economistas llaman la tragedia del bien común<sup>128</sup>. Nadie estaría dispuesto a mantener algo que beneficie a todos, dada la posibilidad de ser en cambio un “parásito/gorrón”. El clásico ejemplo de la tragedia del bien común es una parcela de pasto comunal. Todo el mundo tiene derecho a que sus ovejas pasten en ella, pero nadie paga por su conservación. Después de un tiempo, hay un montón de ovejas hambrientas y nada de hierba.

Es cierto que la ciencia es internacional, y que sus resultados suelen ser publicados y abiertos a todos. Pueden ser exportados. Los laboratorios de investigación de grandes empresas pueden ser trasladados de un país a otro. La ciencia básica pertenece a todos pero, ella misma y sus aplicaciones, florece en anclajes geográficos. La cuestión es que las universidades (y centros) de investigación se encuentran geográficamente muy enraizadas, y no son exportables. La proximidad y las relaciones sociales diarias entre individuos generan una transferencia de tecnología mucho más eficiente.

A pesar del dramático cambio en las capacidades de China y otros países emergentes, el “hardware” en inversión e infraestructuras no ha sido aún alcanzado por el “software” en cultura, valores y creatividad.

Por ello, el fino cuidado de las instituciones de vanguardia, la continuidad de las políticas, la visión a largo plazo, el fomento de una cultura científica en los políticos y empresarios son esenciales.

La preeminencia en investigación no puede adquirirse en unos años, pero puede dañarse rápidamente. La cuestión real no es ¿podemos permitirnos invertir en investigación básica? sino ¿podemos permitirnos no hacerlo?

---

<sup>128</sup> G. Hardin, *Science* **162**, 1243 (1968).

## 11. FINAL

Termino como he empezado. Reiterando mi alegría por estar hoy aquí. A lo largo de muchos años he disfrutado de la amistad de numerosos Académicos aquí presentes. Mis conversaciones con ellos han afianzado mi convicción de que el conocimiento de los principios básicos y la aptitud y actitud para adaptarlos creativa y productivamente a los imprevisibles cambios futuros es más útil que el dominio de materias especializadas, por importantes y urgentes que estas parezcan, o incluso lo sean, en un momento dado. Esto no quiere decir que no sean necesarios los especialistas pero, en qué tienen que serlo cambiará continuamente. El mundo estará lleno de sorpresas que no podemos anticipar. Una universidad cuyo principal objetivo sea proporcionar a las empresas profesionales directamente “empleables”, no está correctamente enfocada.

El filósofo Whitehead señaló, tal como nos recuerda Wilson<sup>129</sup>, que los investigadores científicos, como regla general, no quieren descubrir para conocer sino conocer para descubrir. No dedicamos nuestro esfuerzo a cuestiones generales, sino a adquirir lo más rápidamente posible un cuerpo de conocimiento sólido, que nos proporcione la técnica necesaria para avanzar en un territorio sin explorar. Un científico no es juzgado por lo mucho o poco que sabe sino por sus descubrimientos. Por educación y por necesidad la gran mayoría de los científicos no nos preocupamos de temas generales; la vida es dura en la frontera. Aportar algo nuevo, por pequeño que sea, requiere gran dedicación, inmenso esfuerzo y tiempo, mucho tiempo. También requiere dominar un lenguaje muy técnico, muy especializado.

El desarrollo exponencial del conocimiento en sus aspectos científicos y tecnológicos hace más necesario que nunca que existan ámbitos en los que se encuentren diversas ramas del saber. Hoy los científicos somos tan ignorantes en relación a la mayor parte de las disciplinas científicas como en relación a las disciplinas artísticas, o a las literarias. Si trabajamos en una disciplina muy especializada, incluso podemos tener dificultades para entender a nuestros propios colegas.

Durante muchos años he tenido el privilegio de conversar con personas eminentes en sus campos de trabajo. He visto cómo nuestra percepción de la actividad de otros está muy condicionada por los hábitos, formas de pensar y de actuar que hemos adquirido a lo largo de los años con el trabajo en nuestros propios campos. He comprobado que incluso en los puntos de mayor solapamiento es muy difícil encontrar ni siquiera un lenguaje común. En particular, son distintas las percepciones y las valoraciones de la importancia relativa que los diversos campos del conocimiento dan a las contribuciones que creemos han sido decisivas para el desarrollo de la humanidad.

---

<sup>129</sup> E.O. Wilson, *Consilience: La unidad del conocimiento*, Galaxia Gutenberg (1999).

La existencia de Academias es buena para el intercambio de conocimientos entre los propios científicos. Nos permite evitar que nuestra propia especialización nos impida aprender otras formas de aprender, formas diferentes de entender el mundo.

A lo largo de mi vida científica he colaborado con muchas personas. Debo mucho a mucha gente. Es imposible nombrarlos a todos, pero quiero citar expresamente a cuatro grandes investigadores y grandes personas, colaboradores en etapas diferentes de mi vida: Sir John Pendry, Rufus Ritchie, Fernando Flores y Eugene Chulkov. Agradecimiento a todos y todas las que han formado parte de mi grupo de investigación. A todo este grupo de personas extraordinarias mi profunda gratitud por lo que juntos hemos construido. Ver hoy volar tan alto y tan bien a mis estudiantes de doctorado es una satisfacción difícilmente superable.

Resumo mi mensaje fundamental. Me siento un pequeño eslabón de una gran cadena. He disfrutado trabajando en los temas de los que les he hablado. Creo que la ciencia es estéticamente hermosa, culturalmente importante y económicamente decisiva. Espero poder ayudarles en la medida de mis fuerzas a transmitir este mensaje a la sociedad. Hay una cosa que parece cierta: a no ser que seamos más inteligentes, seremos más pobres.

Termino reiterando mi agradecimiento a todos los miembros de esta Academia y en especial a Alberto Galindo, quien se ha tomado el trabajo, no pequeño, de contestar a mi discurso. He disfrutado de su pasión por conocer, de su pasión por aprender. Siempre he admirado la universal amplitud de su conocimiento. Me ha enseñado lo importante de entender en profundidad, a saber apreciar la belleza de la ciencia y siempre me ha tendido la mano ayudándome en mi camino.