

40 años viendo átomos

“La primera técnica que permitió la visualización de átomos y moléculas hace ya más de 40 años fue el microscopio de barrido por efecto túnel (STM).”

Fernando Bartolomé



▲
Pioneros de la mecánica estadística: la teoría cinético-molecular del calor, desarrollada en el S. XIX por Maxwell y Boltzmann, permitió a Einstein calcular simultáneamente el tamaño de las moléculas y el número de Avogadro en su tesis doctoral.

La historia del atomismo se suele remontar a Demócrito de Abdera (c. 460 a. C. - c. 370 a. C.) y a su maestro Leucipo de Mileto, cuando desafiaron la suposición "natural" de que la materia siempre puede descomponerse en partes aún más pequeñas.

En esta teoría filosófica, por lo demás completamente acientífica en su concepción, los átomos serían eternos, indivisibles, homogéneos, indestructibles e invisibles. Este atomismo primitivo se describe en "De Rerum Natura" (*Sobre la naturaleza de las cosas*) de Lucrecio, que muestra algunos hitos de increíble intuición científica.

De manera natural, surge el concepto de vacío, como el espacio en el que se mueven los átomos. El movimiento de los átomos en el vacío se supone constante y aleatorio, siendo las interacciones entre los átomos las que dan lugar a todos los fenómenos observables en el universo. Todo está formado por átomos, tanto los seres vivos como los objetos inanimados: Átomos y vacío.



▲
Heinrich Rohrer (izquierda) y Gerd Binnig (derecha), ganadores del premio Nobel en Física de 1986 posando con su microscopio, desarrollado en IBM Zurich.

Lucrecio también "intuye" la química, convencido de que todo en el universo está compuesto por un número finito de diferentes tipos de átomos, cada uno con sus propiedades únicas. Sus ideas influyeron en los pioneros de la química, como Dalton, Lavoisier, Proust o Avogadro. Los estudios del comportamiento químico de los gases permitieron proponer que los átomos de los distintos elementos tenían pesos diferentes y que las reacciones químicas implicaban su reordenación. Estas ideas, que triunfaron entre los químicos por su utilidad práctica, tardaron en ser ampliamente aceptadas, dada la falta de pruebas experimentales acerca de la existencia de átomos y moléculas.

Unas décadas después, el desarrollo de la teoría cinético-molecular del calor (después englobada en la Mecánica Estadística) gracias al trabajo de James C. Maxwell y Ludwig Boltzmann entre otros, permitió a Albert Einstein demostrar que el movimiento Browniano solo se podía entender desde una descripción molecular de los fluidos. El premio Nobel de Física de 1926 fue otorgado a

“De manera natural, surge el concepto de vacío, como el espacio en el que se mueven los átomos.”

Jean Perrin por su trabajo en la estructura discontinua de la materia, comprobando las predicciones de Einstein.

No fue hasta finales del siglo XIX y principios del XX, con el descubrimiento de los rayos catódicos y de la radiactividad, y el desarrollo de nuevas técnicas experimentales como la cristalografía de rayos X, cuando se generalizó la evidencia de la existencia de entidades muy pequeñas, por lo que átomos y moléculas fueron aceptadas, aún con acérrimos enemigos defensores “del continuo”.

La observación directa de átomos individuales se contempló durante décadas como algo inalcanzable: la comparación de la longitud de onda de la luz visible ($0.4-0.7 \cdot 10^{-6}$ m) con el tamaño de moléculas ($\sim 10^{-9}$ m) y átomos ($\sim 10^{-10}$ m) que se desprendía de datos físico-químicos y los cálculos mecano-estadísticos (por

ejemplo en la tesis doctoral de Einstein¹ o en los trabajos zaragozanos de Rocasolano²) muestra la imposibilidad. La difracción de rayos X en cristales corroboró que la longitud de onda del espectro visible era unas mil veces mayor que los átomos y su “visión” directa no sería nunca posible. Es interesante leerlo directamente de Bruno Solano, decano de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza de diciembre de 1887 a febrero de 1899, en la Lección Inaugural de la Universidad de Zaragoza del curso 1887-1888 (nótese que los cálculos de Einstein son de 1905 y las medidas de Rocasolano de 1920, 20 y 35 años después, respectivamente). Dice don Bruno acerca de la comparación entre el tamaño atómico y la longitud de onda del visible:

“No puede darse conclusión más triste que la que se desprende de las razones expuestas. Estamos condenados

“La observación directa de átomos individuales se contempló durante décadas como algo inalcanzable.”

por ley inexorable a no ver jamás, no sólo los átomos y sus agrupaciones moleculares, sino mundos de seres archimicroscópicos que quizás pululan por todas partes.”

Solano estaba en lo cierto si nos restringíamos a ver átomos, moléculas y virus con nuestros ojos, esperando que la luz visible dispersada por ellos formase una imagen en nuestra retina. Pero esa restricción, cierta en el visible, se rompe en el S. XX en varias direcciones.

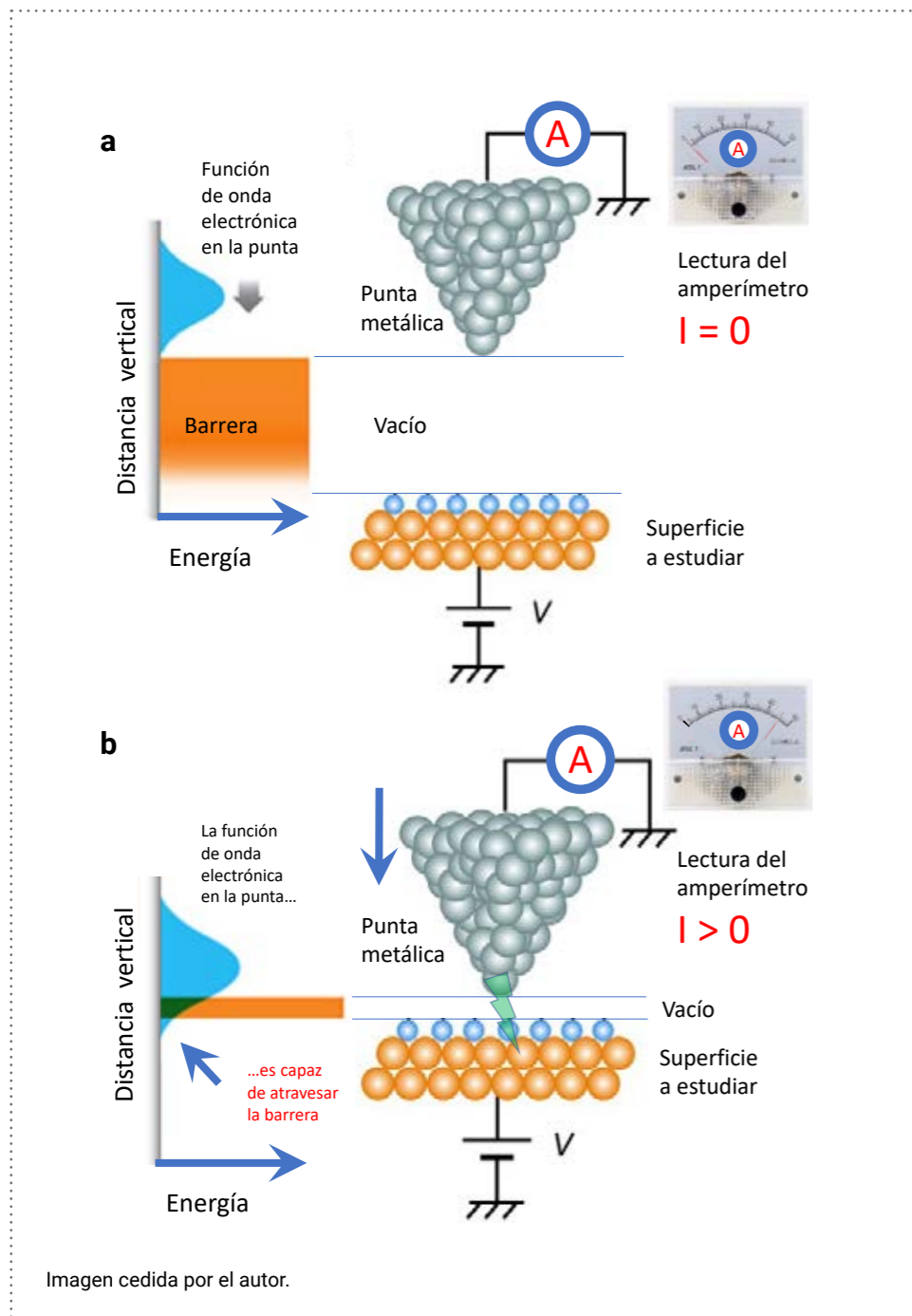
Por una parte, aprendimos a utilizar un rango mucho más amplio del espectro electromagnético. Por otra, se desarrollaron detectores que extendieron nuestros sentidos ampliamente. Y en un modo más fundamental, la física cuántica abrió nuevas posibilidades, como la dualidad onda-partícula, que hizo posible trabajar con ondas cuyas longitudes de onda eran mucho más pequeñas (viendo “con electrones”, por ejemplo). Los microscopios electrónicos no presentaban la barrera cualitativa e infranqueable que entristecía a Bruno Solano, pero durante muchas décadas siguió habiendo problemas cuantitativos en intensidad y resolución de la señal.

Si bien estas barreras se han salvado en el S. XXI y hoy en día algunos microscopios electrónicos pueden ver átomos individuales, la primera técnica que permitió la visualización de átomos y moléculas hace ya más de 40 años fue el microscopio de barrido por efecto túnel (STM por las siglas de la técnica en inglés, Scanning Tunneling Microscopy).

REFERENCIAS

1. A. Einstein “Una nueva determinación de las dimensiones moleculares”. Tesis para la obtención del grado de doctor de la Universidad de Zurich, 1905. Versión revisada publicada en *Annalen der Physik* 19, 289-305, (1906).
2. A. de Gregorio Rocasolano “*Éléments de chimie physique colloïdale*”, Paris 1920, serie Scientia, Gauthier-Villars eds.





Esquema del principio del efecto túnel en un sistema de STM punta-muestra:

a) La distancia punta-muestra es demasiado grande como para que se establezca una corriente de túnel.

b) Al reducirse la distancia punta-muestra, la probabilidad para el electrón de atravesar el vacío pasa a ser finita y la corriente de túnel crece exponencialmente, en un factor 10 por Å, aproximadamente.

fuiamos afortunados en tener experiencia en superconductividad, un tema que irradia belleza y elegancia. En cuanto al STM, teníamos algo de experiencia en efecto túnel y en medidas de alta precisión de distancias en torno al angstrom, pero ninguna en microscopía o ciencia de superficies. Probablemente, esto nos dio el valor y la ligereza necesarios para iniciar algo que en principio no debería haber funcionado, como tantas veces nos dijeron”.

El efecto túnel es una de las características inherentes de la física cuántica: una partícula puede penetrar a través de una barrera de potencial, a pesar de no tener energía suficiente para superarla. Clásicamente, la partícula simplemente se reflejaría.

En cambio, debido a la naturaleza de la función de onda, la probabilidad de que la partícula se encuentre al otro lado de la barrera puede no ser nula, permitiéndose el “salto” a través de la barrera de potencial. La probabilidad de encontrar en un punto a la partícula es proporcional al cuadrado de la amplitud de la función de onda en ese punto. En el espacio ocupado por la barrera de potencial (que en un microscopio es el vacío entre punta y superficie a estudiar) dicha amplitud decrece exponencialmente, y por eso, el efecto túnel sólo es posible cuando la extensión espacial de la barrera es pequeña. Una barrera demasiado ancha reduce tanto la amplitud de onda de la partícula que su cuadrado más allá es un número despreciable. Acercando la punta a la superficie (ver figura), la extensión de la barrera no llega a anular la función de onda y los electrones pueden ser detectados “tuneleando” de la punta a la superficie (o viceversa) induciendo una corriente detectable con un amperímetro.

El decaimiento de la amplitud es exponencial, por lo que el paso de no detectar a detectar una corriente de túnel es extremadamente sensible a la distancia punta-superficie: la corriente de túnel en el vacío desciende un factor 10 por cada angstrom (10^{-10} m) de distancia.

Para generar una imagen con resolución atómica, la punta del STM va barriendo la superficie de la muestra en una serie de filas muy próximas entre sí. El control de la posición se realiza con un juego de piezoeléctricos de alta precisión (10^{-12} m).

A medida que la punta explora la superficie, se mueve hacia arriba y hacia abajo en respuesta a los cambios en la altura de la muestra, midiendo la corriente de túnel.

“El efecto túnel es importante en muchos campos de la física, como la fusión nuclear y la desintegración alfa. Ha alcanzado actualmente cotas tecnológicas en el mercado como las memorias magnéticas de efecto túnel.”

El efecto túnel es importante en muchos campos de la física, como la fusión nuclear y la desintegración alfa. Ha alcanzado actualmente cotas tecnológicas en el mercado como las memorias magnéticas de efecto túnel, el propio STM, los diodos túnel y otras aún en desarrollo, como las antenas ópticas activas.

El desarrollo del STM es una historia fascinante. Gerd Binnig y Heinrich Rohrer lo propusieron por primera vez en 1981 mientras trabajaban en el Laboratorio de Inves-

tigación de IBM en Zúrich. Binnig y Rohrer recibieron el Premio Nobel de Física en 1986 por su invención, compartiéndolo con Ernst Ruska por el diseño del microscopio electrónico.

El desarrollo tecnológico del STM es en sí mismo sorprendente porque la precisión mecánica del aparato, basada en una combinación de tres cristales piezoeléctricos (x, y, z) con precisión de unos picómetros (10^{-12} m). En palabras de los descubridores: “Quizás

Para seguir con precisión el perfil de la superficie, el STM mantiene una distancia constante (y por tanto constante corriente de túnel) entre la punta y la superficie, para lo que se utiliza un bucle de realimentación que ajusta la posición de la punta a medida que se barre la superficie. Cuando la punta se acerca a la superficie, la corriente de túnel aumenta, lo que activa el bucle de retroalimentación para alejar la punta de la superficie. Del mismo modo, si la punta se aleja de la superficie, la corriente de túnel disminuye, activando el bucle

de retroalimentación para acercar la punta. De este modo, el STM va dibujando el perfil de la superficie y genera una imagen topográfica con resolución atómica.

El desarrollo del STM supuso un gran avance en el campo de la nanotecnología, ya que permitió explorar y manipular las estructuras atómicas y moleculares con una precisión sin precedentes.

SUPERFICIES

Uno de los primeros éxitos del STM fue resolver la diatriba sobre cómo se “reorganiza” el silicio cristalino en su cara (111). De hecho fue el equipo de IBM en Zurich liderado por G. Binnig y H. Rohrer quienes publicaron la reconstrucción de esta superficie.³ La reconstrucción 7x7 de la superficie Si(111) era uno de los problemas más intrigantes de la ciencia de superficies.

Las superficies son grandes “defectos” cristalinos, en las que los átomos tienen mucha menos coordinación de la que idealmente tienen en un sólido, debido a que, evidentemente, a un lado ya no hay más sólido. La complejidad

En el modo de corriente constante, la punta se desplaza por la superficie manteniendo una corriente túnel constante y preestablecida mediante el ajuste continuo de la posición vertical de la punta por la tensión de realimentación V. En el caso de una superficie electrónicamente homogénea, corriente constante significa esencialmente distancia punta-muestra constante.

Constant Current Mode

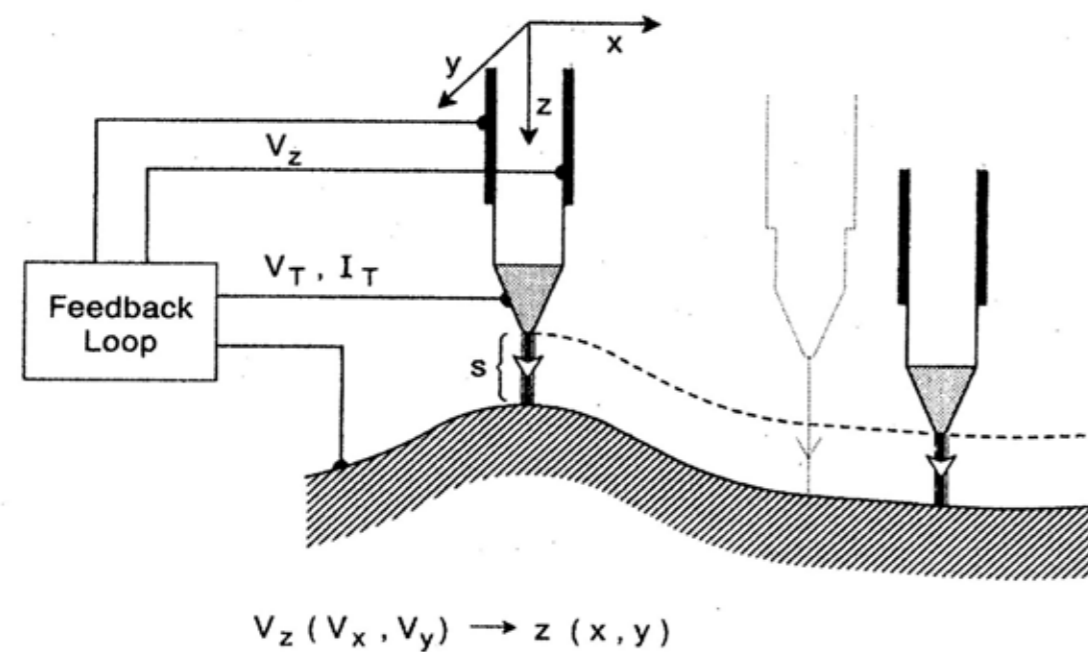


Imagen cedida por el autor.

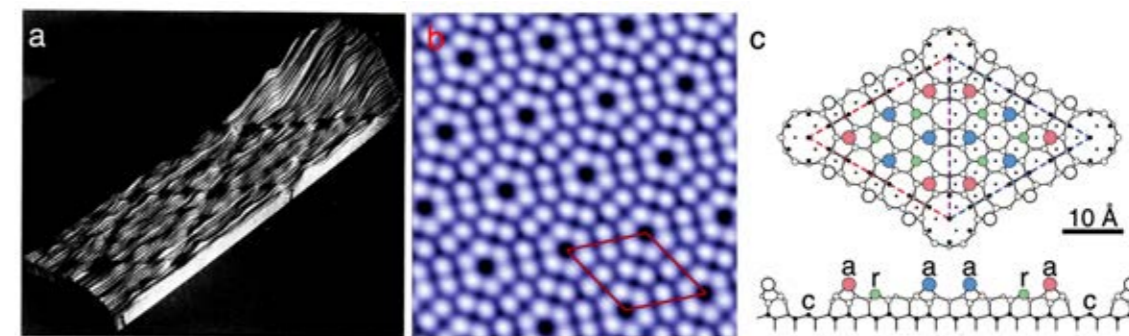


Imagen cedida por el autor.

a) Imagen original de la superficie Si(111) reconstruida 7x7, obtenida de la publicación de Binnig, Rohrer y otros.³

b) Imagen STM “moderna” de la misma reconstrucción 7x7 de Si(111) obtenida en The London Centre for Nanotechnology. Se ha marcado con un rombo rojo la zona correspondiente al esquema de la derecha.

c) Esquema de la reconstrucción 7x7 de Si(111): en la imagen central solo los átomos “a” son visibles. En otras condiciones de corriente de túnel, se pueden llegar a visualizar los átomos colocados en posiciones “r”. Las posiciones c, que son visibles como poros oscuros en b), son claramente reconocibles en la imagen histórica a), formada por recortes del papel de un registrador de puntas de rotulador pegados entre sí.

de la gran celda unidad superficial, con 49 átomos (ver figura de arriba), era un obstáculo importante para llegar a un modelo claro: Los modelos que se ajustaban a un tipo de experimentos estaban en conflicto con otros. El número de modelos propuestos era cada vez mayor y parecían confundir más que aclarar la cuestión. La microscopía de efecto túnel solucionó el problema de un plumazo. Como recuerda Gerard Binnig en su Lección de recepción del Nobel “Emprendimos el segundo intento con la 7x7 en otoño de 1982, teniendo en cuenta el consejo de Franz Himpel de no hacer “sputtering” a la superficie. Funcionó inmediatamente y pudimos observar la 7X7 en las superficies planas. Quedamos absolutamente encantados con la belleza del patrón. Yo no podía dejar de mirar las imágenes. Era como entrar en un mundo nuevo. Me pareció que había llegado al punto culminante (e insuperable) de mi carrera científica y, por tanto, en cierto modo, a su fin. Heini (Rohrer) se dio cuenta de mi estado de ánimo y me llevó unos días a St. Antonien, un encantador pueblo en lo alto de las montañas suizas, donde escribimos el artículo sobre el 7x7”, que es la referencia³.

MANIPULACIÓN ATÓMICA

La microscopía STM permite la manipulación de átomos individuales utilizando la punta para “coger”, “mover” y “soltar átomos” en la posición deseada, acercando la punta del microscopio a la superficie y mover átomos individuales mediante la aplicación de voltajes muy precisos.

De este modo, se pueden generar estructuras cerradas (llamadas corrales cuánticos) que permiten estudiar las ondas estacionarias electrónicas de las superficies,

3. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 50, 120, (1983).

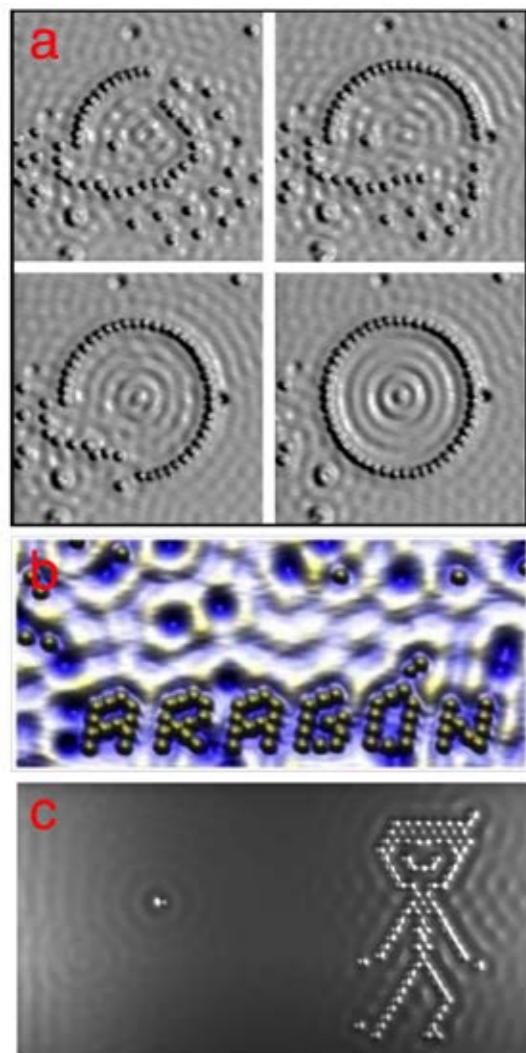


Imagen cedida por el autor.



a) 4 etapas en la formación de un corral cuántico aproximadamente circular, formado por 48 átomos de hierro en una superficie de Cu(111) (Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, Science (1993) 262, 218.

b) "Aragón" atómico, escrito por Davir Serrate, del INMA.

c) fotograma de "A Boy And His Atom: The World's Smallest Movie", de IBM, que se puede ver en YouTube.

"Se puede escribir con átomos, como muestra David Serrate, científico del INMA escribiendo ARAGÓN átomo a átomo, o hacer dibujos e incluso rodar una película."

generando bellísimas imágenes que muestran directamente la naturaleza ondulatoria de la densidad electrónica superficial.

Además, la figura muestra también que se puede "escribir" con átomos, como muestra David Serrate, científico del INMA escribiendo "ARAGÓN" átomo a átomo, o hacer dibujos e incluso "rodar" una película (no hay más que buscar en Google "The atom and the boy").

MOLÉCULAS Y QUÍMICA EN SUPERFICIES

El auto-ensamblaje molecular en superficies ha recibido mucha atención recientemente: las moléculas evaporadas en superficies se auto-organizan espontánea-

mente formando patrones sobre las superficies, guiadas por las interacciones entre las moléculas y con la superficie. La microscopía STM permite la observación de estas fases auto-ensambladas, con altísima resolución. La química-en-superficie permite crear conductores moleculares y otras estructuras en la nanoescala, con aplicaciones prometedoras en electrónica, almacenamiento de energía y catálisis, en un futuro. Otro campo de gran interés es la formación de enlaces covalentes entre moléculas en superficie. Los enlaces covalentes son muy estables y resultan esenciales en muchas reacciones químicas, pero son difíciles de formar. La microscopía STM permite estudiar dichas reacciones, así como los mecanismos de formación de covalencia.

Para conseguir la máxima resolución, se puede funcionalizar las puntas de STM con una única molécula de CO fijada en la punta, con la que se consigue una resolución sin comparación. No solo la forma de las estructuras carbonosas es visible sino que se pueden evidenciar muy pequeñas diferencias de orientación con importantes implicaciones físico-químicas (ver figura de la página 91).

4. E. Bartolomé y colaboradores, J. Phys. Chem. C 124, 13993 (2020).

Izquierda: esquema e imagen STM de moléculas de Fe-phthalocyanina (FePc) sobre la superficie de plata (110) formando una fase 2D auto-organizada. La imagen STM muestra las moléculas reales.

Derecha: FePc sobre Ag(110) con una pequeña dosis de oxígeno gas (los átomos de plata de la superficie no son visibles en la imagen de STM). Los átomos de hierro en el centro de las moléculas FePc son visibles como puntos muy brillantes en las moléculas no oxidadas (como "b"). En las moléculas oxidadas, como "a" y "c", el átomo de hierro está deprimido hacia la superficie de plata y no resulta visible en la imagen STM. Las moléculas "a" y "c" difieren en la orientación molecular con respecto a la superficie.⁴

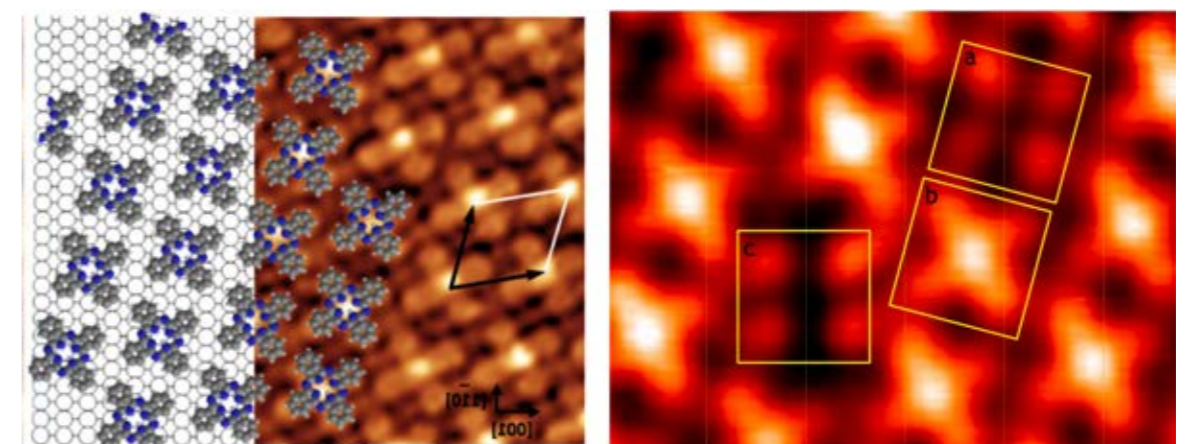


Imagen cedida por el autor.

ESPECTROSCOPIA

Además de la obtención de topografías con resolución atómica, la STM permite realizar espectroscopía de estados electrónicos (tanto ocupados como vacíos). La técnica se llama espectroscopía de efecto túnel de barrido (STS)

Consiste en medir el flujo de electrones entre la punta del STM y la superficie del material estudiado mientras se varía el voltaje aplicado a la punta (tensión de polarización).

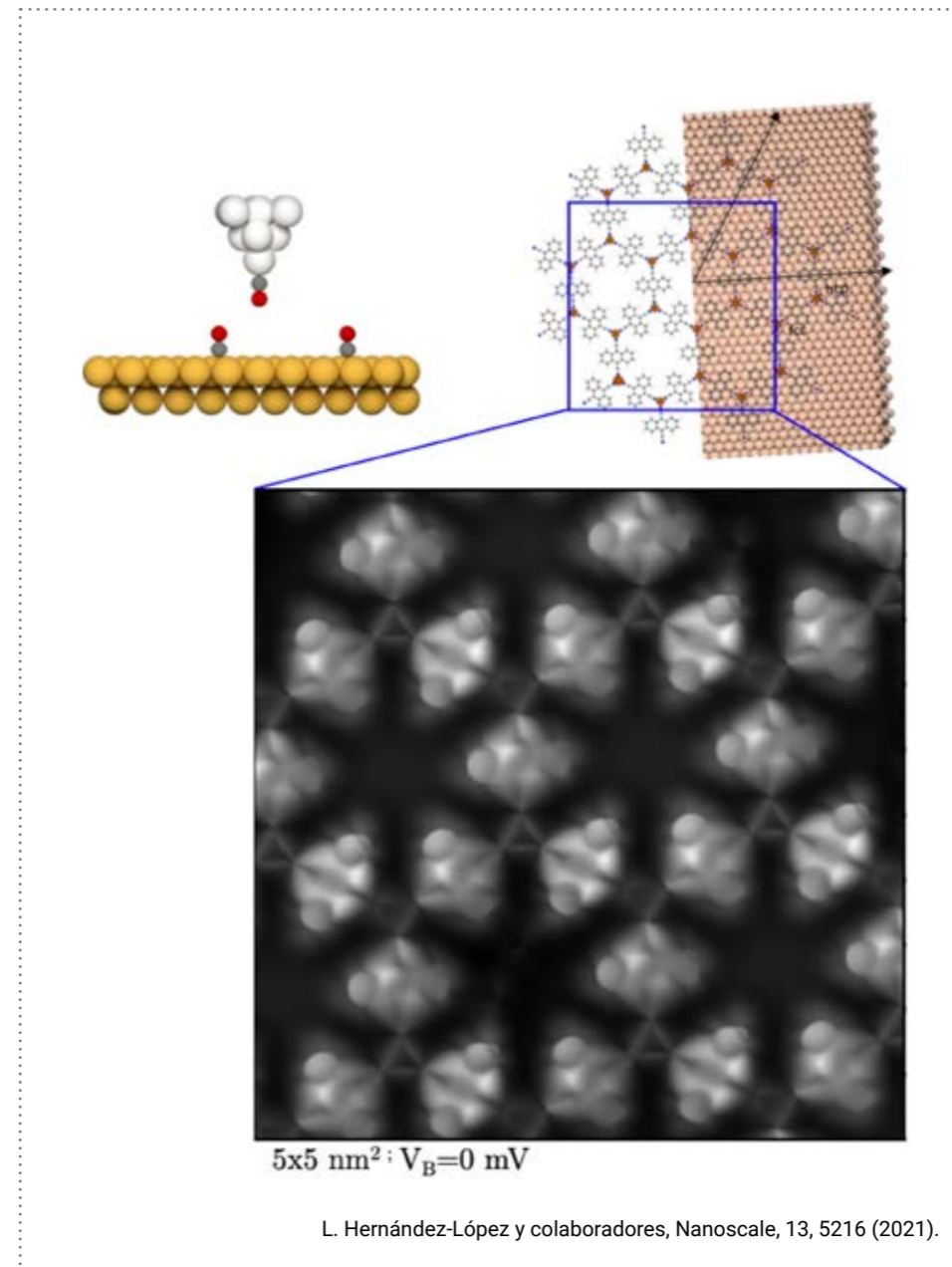
Analizando las curvas de corriente-voltaje, la STS proporciona información sobre los estados electrónicos del material, como sus niveles de energía, densidad de estados y propiedades electrónicas locales. Algunas aplicaciones son el estudio de los estados superficiales en semiconductores y metales; las propiedades electrónicas de moléculas individuales en una superficie, que proporciona información sobre el comportamiento de dispositivos electrónicos moleculares; y la química en superficie, mostrando la estructura electrónica de la superficie y la molécula durante el proceso de reacción química.

MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

La microscopía de barrido de efecto túnel inspiró el desarrollo de otras técnicas de microscopía de sonda de barrido, como el microscopio de fuerza atómica

(AFM), que utiliza un esquema similar pero basado en las fuerzas entre la punta y la muestra en lugar de la corriente de efecto túnel. La técnica de AFM se ha convertido en una herramienta muy versátil en ciencia de materiales, aunque ofrece menor resolución espacial que la STM, es menos exigente en cuanto a la limpieza, estabilidad, vacío y ambiente en el que tiene que estar la muestra, siendo por ello útil no solo en ciencia de materiales, sino en biología, magnetismo, y muchas otras áreas de investigación.

“La STM ha revolucionado nuestra comprensión de la estructura atómica y molecular de los materiales y ha contribuido al desarrollo de nuevas tecnologías.”

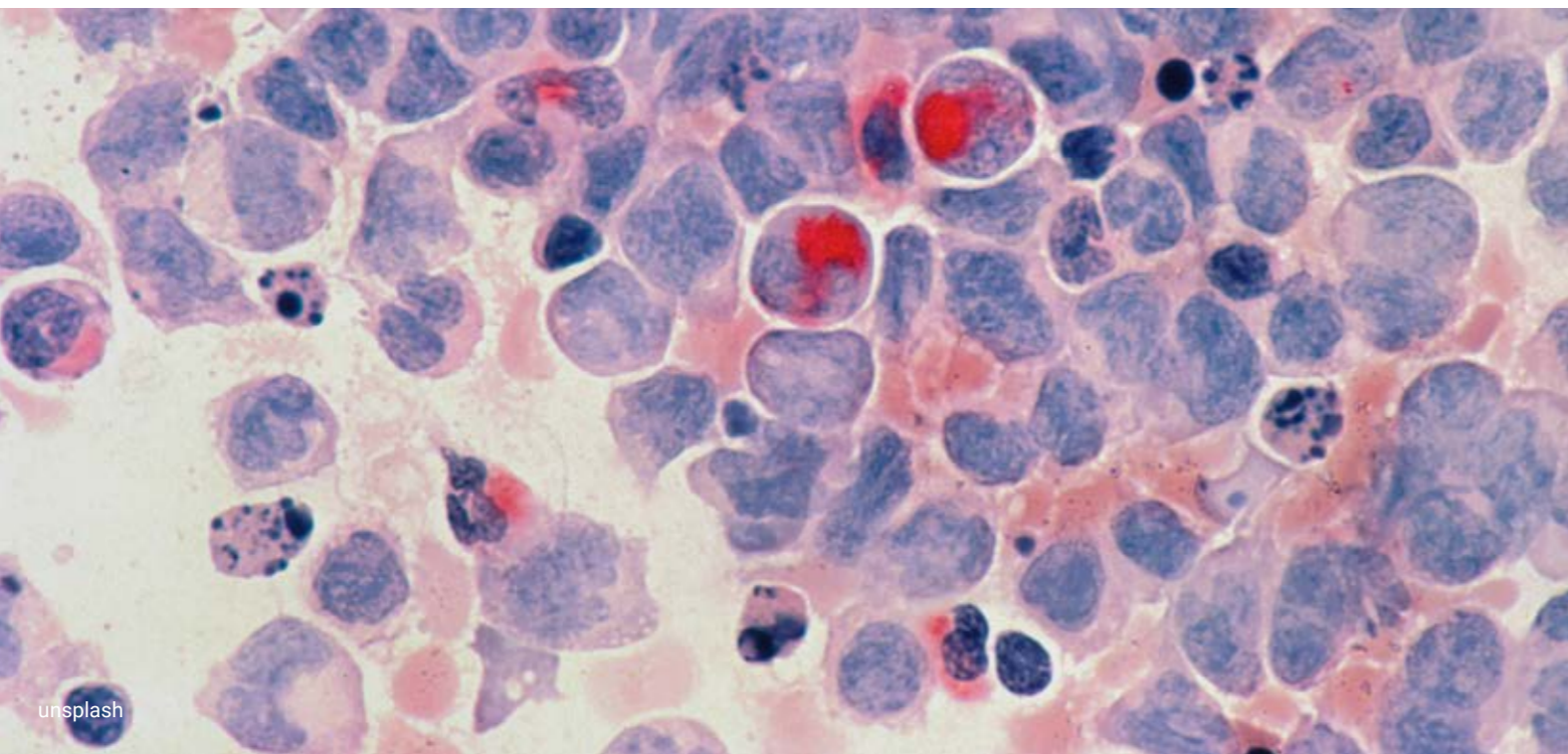


L. Hernández-López y colaboradores, *Nanoscale*, 13, 5216 (2021).

Izquierda: funcionalización de una punta metálica con una molécula de CO que “afina” la punta al tamaño de un átomo de oxígeno.

Derecha, arriba: esquema de un patrón auto-ensamblado de 9,10 di-cyano-antraceno coordinado con Cu sobre Cu(111).

Derecha, abajo: imagen STM con punta funcionalizada. Los orbitales moleculares y, en particular, algunos de los ciclos bencénicos son especialmente claros. Bruno Solano habría disfrutado con esta imagen.



CONCLUSIÓN

La microscopía de barrido por efecto túnel (STM) hizo realidad en los años 80 del siglo XX la posibilidad de “observar” átomos y moléculas individuales mediante la visualización de la corriente de túnel.

La STM ha tenido unos magníficos primeros 40 años. Con esa edad, es una técnica madura pero aún plena de vigor para seguir generando más ciencia y tecnología en áreas con gran proyección. Además, la STM ha sido una técnica generadora de otras nuevas, como AFM, non-contact AFM, STM resuelto en espín, STS, entre otras,

cada una de ellas generadora de grandes contribuciones científicas. La STM ha revolucionado nuestra comprensión de la estructura atómica y molecular de los materiales y ha contribuido al desarrollo de nuevas tecnologías. Confiamos en que siga haciéndolo mucho tiempo.

Fernando Bartolomé
Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón
CSIC - Universidad de Zaragoza