

# Puntos de interés

Descripción breve y sencilla de iniciativas docentes en nuestros colegios e institutos que han de ser resaltadas, de investigaciones relevantes de autores españoles o de extranjeros en instituciones españolas, y de otros hechos interesantes sobre ciencia y enseñanza, políticas educativa y científica y sus actores<sup>1</sup>

## LA CARGA ELÉCTRICA DE UN VIRUS QUE DETERMINA SU COMPORTAMIENTO

**L**os virus son, en pocas palabras, cápsulas nanométricas de proteínas rellenas de ácidos nucleicos que van pirateando la maquinaria molecular de la célula huésped. Su difusión en ambientes acuosos depende de **interacciones específicas e inespecíficas**. Entre las últimas, la fuerza electrostática que sufren las biomoléculas en diso-

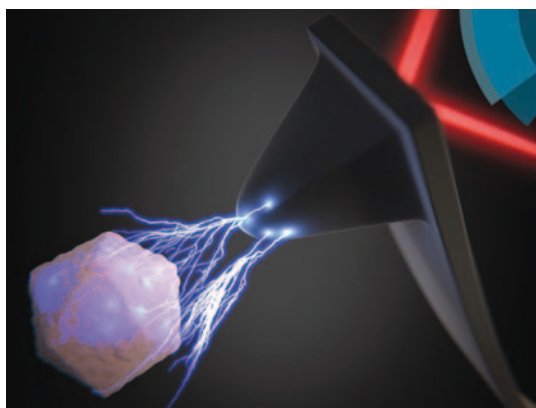
acuoso. El corazón de un AFM es una diminuta palanca que termina con una punta de unos 20 nm de radio; un láser mide la flexión, de donde se sigue el valor de la fuerza que la causa. Al acercar esa punta a un virus inmovilizado sobre una superficie, **la repulsión entre las cargas eléctricas de la punta y del virus hace flexionar la palanca** antes de establecer contacto mecánico con el virus. **De esta flexión**, conociendo la carga eléctrica de la punta, **se determina la carga eléctrica del virus** analizado. La figura (de una portada de la revista *Nanoscale*, [www.rsc.org/nanoscale](http://www.rsc.org/nanoscale), resaltando el trabajo) ilustra esa fuerza electrostática entre un virus, a la izquierda, y la punta AFM a la derecha.

Comparando **medidas para varios tipos de virus**, estos investigadores han concluido que la carga eléctrica depende fuertemente de la estructura de la pared vírica. Por ejemplo, las cargas del adenovirus humano y del virus diminuto del ratón corresponden a 1.200 y 30 electrones, respectivamente. Además,

se ha notado que la presencia o ausencia de ADN en el interior de un virus altera de forma significativa su carga eléctrica. En concreto, el bacteriófago *phi29* incrementa su carga eléctrica de 250 a 400 electrones cuando empaqueta su ADN de doble cadena. Aparte de proporcionar mediciones fiables de la carga eléctrica de virus individuales en su medio nativo, este estudio desvela la **influencia de los ácidos nucleicos en su carga eléctrica**. Se concluye así que **las fuerzas electrostáticas involucradas son muy distintas según que los virus transporten genoma (es el caso de los infecciosos) o estén vacíos (no infecciosos)**, lo que condiciona el comportamiento en los primeros pasos de aproximación a la célula huésped. Es sin duda un **paso esencial para conocer los detalles íntimos de la dinámica de las transmisiones por virus**.



Ilustración por gentileza de Alberto García Gómez ([albertogg.com](http://albertogg.com)).



lución por tener carga eléctrica. Así, es esencial caracterizar **la carga eléctrica del virus, pues determina su difusión y su encuentro con la célula huésped**, cuando comienza su interacción con ella e inicia el proceso de infección.

Mercedes Hernando-Pérez, A. X. Cartagena-Rivera, Pablo J. P. Carrillo, Carmen San Martín, Mauricio G. Mateu, Arvind Raman y Pedro J. de Pablo en la UAM y el CSIC, en colaboración con la Universidad de Purdue, el Instituto Max Planck en Colonia y la Universidad de Liubliana (DOI: 10.1039/C5NR04274G) han usado el **microscopio AFM** para medir la fuerza electrostática entre una punta nanométrica y partículas víricas individuales en medio

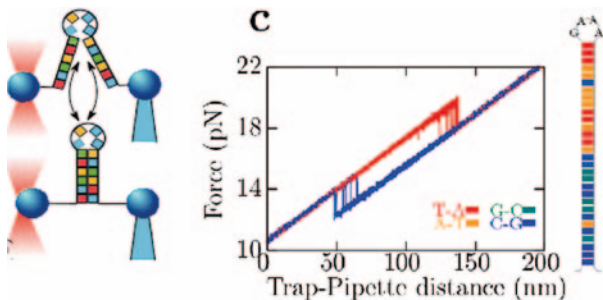
## INFERENCIA TERMODINÁMICA EN SISTEMAS “PEQUEÑOS” FUERA DEL EQUILIBRIO

**L**a termodinámica, nacida de la observación, puede desarrollarse a partir de un principio, la “segunda ley” sobre cambios en la entropía, y ésta se ha generalizado en un concepto que viene ayudando mucho en el estudio de fenómenos que trascienden aquella descripción. Es la **información**, que hoy quizá debamos de añadir los físicos a nuestra lista de magnitudes *preferidas*: espacio, tiempo, masa, fuerza...

Desarrollos recientes en micro- y nano-tecnología ya permiten **manipular y detectar moléculas individuales** en un medio acuoso. Técnicas como las **“pinzas ópticas”** descubren **procesos termodinámicos a nivel de molécula**: es posible, por ejemplo, tomar una horquilla de ADN (es decir, una cadena de nucleótidos plegada sobre sí misma a través de enlaces A-T y G-C) por sus extremos y, desplazando la trampa óptica hacia arriba, tirar de ella con una fuerza *F* hasta que la horquilla se abra (una situación que se ilustra en la figura). Las medidas de fuerza revelan un salto alrededor de 15 pN (1 pN = 10<sup>-12</sup> N) correspondiente a desplegar la horquilla. La entropía de la horquilla generalmente aumenta (de acuerdo con la segunda ley) en un proceso de este tipo, aunque algunas veces

<sup>1</sup> Sección preparada por Joaquín Marro ([jmarro@ugr.es](mailto:jmarro@ugr.es)) en colaboración con Saúl Ares y actores implicados. Animamos a proponer contribuciones relevantes para ser consideradas.

disminuye, debido a las fluctuaciones causadas por las colisiones de las moléculas de agua del medio acuoso circundante, esto es, el llamado “movimiento Browniano”. Ocasionalmente, estas **colisiones facilitan el despliegue molecular**: la horquilla absorbe calor del medio circundante que utiliza para romper los enlaces moleculares que estabilizan la horquilla plegada. Esto sucede a una fuerza inferior a la media y en contra de lo esperado. Desarrollos recientes en la física de sistemas fuera del equilibrio muestran cómo,



en un proceso irreversible, **las probabilidades de que un sistema absorba y libere una cierta cantidad de calor satisfacen un conjunto de simetrías genéricamente llamadas teoremas de fluctuación (TF)**.

Anna Alemany, Marco Ribezzi y Félix Ritort, en el Departament de Física Fonamental de la UB y el CIBER-BBN del Instituto de Salud Carlos III en Madrid, han repasado recientemente (DOI: 10.1088/1367-2630/17/7/075009) diferentes aplicaciones de los TF, desde **predecir la energía de plegamiento de moléculas de ADN y ARN**, hasta la **realización experimental de “demonios de Maxwell” o motores microscópicos** que convierten la información asociada a una medición experimental en trabajo útil. Aún más interesante, los TF permiten **extraer información completa de un sistema a partir de información parcial** del mismo, algo que en este trabajo se define como **inferencia termodinámica**. Es pronto para concluir acerca del alcance de los TF y la inferencia termodinámica en nuestra comprensión de los sistemas fuera del equilibrio, pero parece que podría iniciarse con ellos una era donde **la información sea una magnitud clave para entender la materia viva**.

## UN MOTOR DE CARNOT DIMINUTO

**S**us *Reflexions sur la puissance motrice du feu* en 1824 fueron tan fundamentales que se considera a **Sadi Carnot padre de la termodinámica**. Antes incluso de que entendiéramos el calor de forma microscópica (Carnot utilizó para su trabajo la teoría del calórico), nos enseñó **cómo construir un motor térmico de forma que su eficiencia sea la mayor posible**: debe recorrer su famoso ciclo, dos isotermas unidas por dos adiabáticas, y notó que es irrelevante con qué sustancia trabaja el motor. Por otra parte, como construcción ideal, el motor de Carnot estableció las bases que permitieron a Lord Kelvin definir la **escala absoluta de temperaturas** y condujo finalmente a los conceptos de **irreversibilidad y entropía**.

Casi 200 años después, I. A. Martínez (también en la Escuela Normal Superior de Lion), É. Roldán (también en el Instituto Max Planck de Dresden), D. Petrov y R. A. Rica, todos en el Instituto de Ciencias Fotónicas de Casteldefells, con L. Dinis y J. M. R. Parrondo de la UCM han pasado “del dicho al hecho” construyendo **un motor microscópico que alcanza prácticamente la eficiencia de Carnot** (DOI: 10.1038/nphys3518). Para ello se han servido de **una partícula coloidal confinada en una trampa**



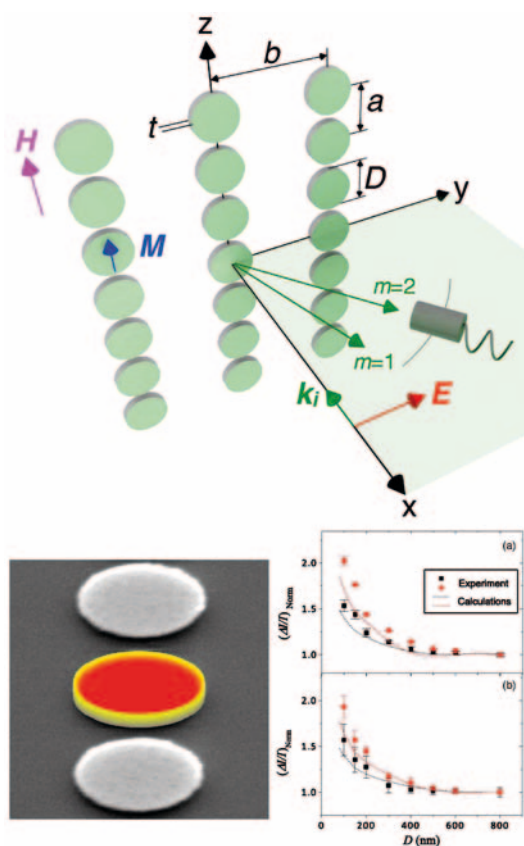
**óptica láser** cuya potencia se modula de forma que **el volumen en el que está atrapada la partícula puede variar**, análogamente a la compresión y expansión de un pistón con un gas ideal. Además, utilizando campos eléctricos ruidosos pueden **controlar de forma precisa la temperatura de la partícula**, realizando la transición entre el baño térmico caliente y el frío de forma adiabática. Esta tecnología desarrollada en el ICFO ha permitido el control preciso necesario para el éxito del experimento.

A escalas microscópicas, **las fluctuaciones térmicas hacen que la eficiencia de Carnot pueda sobrepasarse de forma transitoria**, si bien a la larga el comportamiento medio del motor **obedece la Segunda Ley de la termodinámica**. En la figura se muestra la distribución de las eficiencias posibles cuando miramos a tiempos de operación del motor cortos (abajo) y cómo esta distribución va estrechándose a tiempos largos (arriba) acercándose a lo predicho por la termodinámica macroscópica. Esta figura es la primera manifestación de la **transición de la termodinámica estocástica a la termodinámica clásica** en un motor Browniano. Los investigadores involucrados en esta colaboración *Yellow Thermodynamics* esperan que su motor **contribuya a la comprensión de los fenómenos de transferencia de energía en motores térmicos en la micro y nanoescala**, lo que es fundamental a la larga para el desarrollo de motores artificiales eficientes y sus aplicaciones en materiales inteligentes, músculos artificiales o incluso “nanobots”.

## CONTROLANDO LA LUZ PARA HACER CIRCUITOS ÓPTICOS

**L**a **nanofotónica** estudia la interacción de la luz y la materia a nivel de nanoescala, es decir, cuando el tamaño de algunas partes o partículas de materia está **por debajo de la micra**. Si el material es conductor, por ejemplo, el caso de un metal como el oro, **los electrones de conducción tienden a oscilar de forma coherente** (como olas en un fluido) a la frecuencia de la radiación incidente, pudiéndose producir resonancias, conocidas como **plas-**





**mones localizados** que, como principal manifestación, **generan campos electromagnéticos muy intensos en las proximidades** del material. Esto tiene **aplicaciones** en áreas tan **importantes** como la biomedicina, las comunicaciones ópticas y el almacenamiento de información mediante métodos ópticos. El estudio de estos fenómenos y sus aplicaciones es una rama de la nanofotónica que es conocida como **nanoplasmonica**. Se llama **magneto-óptica** a una técnica relacionada con la posibilidad de actuar de forma remota, mediante campos magnéticos, sobre la respuesta a la luz de algunos medios, en este caso pequeños discos. **La combinación** de estas dos disciplinas es la **magneto-plasmónica**.

Enmarcada en este campo, una colaboración (coordinada por Andreas Berger) entre investigadores del CIC nanoGUNE en San Sebastián, el Departamento de Física Aplicada de la UNICAN y la Fundación IKERBASQUE en Bilbao con la Universidad de Hamburgo (DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.187403), cuya trascendencia es resaltada por la APS en journals.aps.org/prl/highlights, muestra **cómo mejorar la fabricación y el diseño de nano-estructuras** hasta conseguir un incremento y una sintonización de

efectos magneto-ópticos independientemente de cualquier resonancia óptica o plasmónica y, por lo tanto, de la energía de la radiación incidente, de modo que resultan de **aplicabilidad muy amplia**.

Los investigadores han combinado **experimentación y modelado para explicar algunas anomalías de borde producidas en nanodiscos** —los efectos más interesantes que observan ocurren para diámetros por debajo de 400 nm— **con respuesta magneto-óptica**, es decir, cuya respuesta óptica varía con la aplicación de un campo magnético externo. Se pone así en evidencia cómo es posible generar una respuesta magneto-óptica fuertemente ampliada en los bordes, dando lugar a una **estructura de anillo**. Es un **paso importante hacia el control de la luz**

a nivel de la nanoescala para poder llegar a fabricar **circuitos ópticos**, equivalentes a los convencionales circuitos electrónicos pero con la luz desempeñando el papel de los electrones.

La figura (cortesía de APS) ilustra una matriz de nanodiscos de cobalto sobre la que actúa un campo magnético externo  $H$ . El incremento anómalo de la respuesta magneto-óptica que muestran los gráficos está relacionado con efectos de borde y la correspondiente estructura de anillo.

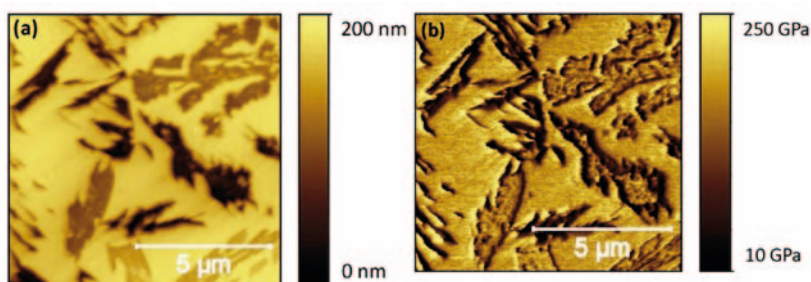
## ACEROS CON RESISTENCIA Y TENACIDAD SIN PARANGÓN

**T**ras simple calentamiento a 900 °C y posterior mantenimiento isotérmico entre 220 y 350 °C, la estructura atómica de una **nueva generación de aceros** se configura en **dos fases**, esto es, cristales de ferrita bainítica de unos pocos nanómetros de espesor separados por delgadas láminas de austenita. Las propiedades resultantes son excelentes por ocurrir **en escala nanométrica**, pero esto mismo hace muy **complicada la caracterización de las propiedades mecánicas** de las

fases mediante la técnica estándar de nanoindentación, pues se requiere una alta precisión espacial en la medida y el uso de fuerzas muy bajas (en el rango del micro Newton).

Lucia Morales-Rivas, Carlos García-Mateo y Francisca G. Caballero, del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas CENIM-CSIC, en Madrid, con Alejandro González-Orive y Alberto Hernández-Creus, de la Universidad de La Laguna y Luis Vázquez, del Instituto de Ciencia de Materiales ICMM-CSIC, de Madrid, han estudiado (DOI: 10.1038/srep17164) posibles diferencias en el módulo de Young,  $E$ , de las nanofases. Han aplicado para ello una técnica de **microscopía de fuerzas atómicas**, PF-QNM, que proporciona imágenes simultáneas de la misma zona, una topográfica de la superficie y otra del módulo de Young (en la figura, en este orden de izquierda a derecha, en el caso de una muestra tratada a 350 °C con la superficie pulida y atacada), que permiten establecer útiles correlaciones entre esas dos descripciones. Son medidas que se hacen aplicando fuerzas de tan solo 2 micro-Newton.

La técnica consiste en tratar la superficie del acero con Nital, que ataca preferentemente la fase ferrítica, y **la superficie atacada presenta así mesetas planas, austeníticas, y depresiones** en la fase ferrítica, ambas de dimensiones nanométricas. A partir de la imagen topográfica se puede entonces identificar la fase en cada posición y, al mismo tiempo, conocer el valor de  $E$ . En un primer estudio, se analizó una microestructura de bainita nanoestructurada, encontrado que las pendientes de la morfología reveladas por el ataque producían valores muy bajos de  $E$ . Se decidió entonces, estudiar una estructura del mismo tipo obtenida a una temperatura de transformación algo superior en la que las fases tenían dimensiones laterales superiores a los 100 nm. La contribución de la morfología inducida por el ataque químico resultaba en este caso minimizada, lo que permitió evaluar si existía alguna diferencia entre los valores de  $E$  en cada fase. La conclusión es que **las propiedades mecánicas (individuales) de los nanocristales de ferrita bainítica y de austenita son similares**, lo que les confiere una gran homogeneidad me-



cánica, circunstancia que ha sido confirmada en muestras no atacadas sino meramente pulidas mecánicamente.

## CONTROLANDO MOLÉCULAS ORGÁNICAS ACOPLADAS A CAMPOS ELECTROMAGNÉTICOS

**C**uando una molécula interactúa con un campo electromagnético puede absorber un cuanto de luz, un fotón, y excitarse, es decir, alcanzar un nivel más alto de energía. **Pasado un tiempo**, la molécula **se relaja** y este estado excitado decae al nivel de mínima energía, el estado fundamental, transfiriendo la diferencia de energía al campo electromagnético **mediante la emisión de un fotón**. **Gracias al confinamiento de modos electromagnéticos empleando nanoestructuras es posible aumentar la interacción entre la molécula y el campo electromagnético** (por ejemplo, en una microcavidad, como ilustra la figura), haciendo así que estos procesos de absorción y emisión tengan lugar a una mayor velocidad hasta un punto en que no podemos distinguir si el sistema se encuentra en el estado fundamental habiendo emitido un fotón o si la molécula está excitada. En su lugar, **observamos nuevos estados mezcla entre la molécula y el fotón**,

unos híbridos de luz confinada y materia excitada llamados **polaritones** que combinan propiedades de ambos sistemas. Este fenómeno es conocido como **régimen de acoplamiento fuerte** y a día de hoy hay muchos grupos en el mundo trabajando en este campo ya que ofrece un gran número de aplicaciones prometedoras.

Recientemente se ha observado experimentalmente que **las moléculas sometidas a un proceso de acoplamiento fuerte ven afectadas significativamente sus propiedades** materiales y químicas. Hasta ahora, ante la ausencia de una interpretación teórica sólida, no había posibilidad de alcanzar un consenso en la comunidad científica sobre los mecanismos que explican estas modificaciones. Pero Javier Galego y Johannes Feist, de la UAM, con Francisco J. Garcia-Vidal, que también está en el Donostia International Physics Center, han demostrado (<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevX.5.041022>) que **es posible entender y predecir dichas modificaciones** mediante métodos teóricos que combinan la físico-química de moléculas con la electrodinámica cuántica.

Los trabajos anteriores describían el sistema ignorando o reduciendo los grados de libertad nucleares. El nuevo trabajo hace un tratamiento cuántico desde primeros principios, tratando en el **mismo nivel de aproximación todos los grados de libertad del sistema**, sean

electrónicos, nucleares o electromagnéticos. Se ha podido demostrar así mediante simulaciones la utilidad y las limitaciones de la **aproximación de Born-Oppenheimer en el contexto del acoplamiento fuerte**, aproximación estándar en métodos de química cuántica en la que los movimientos electrónico y nuclear se incluyen separadamente. Esta metodología también

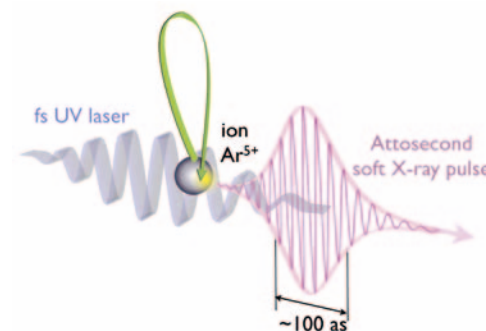
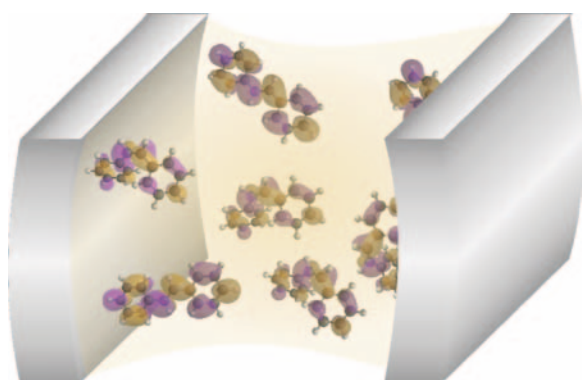
permite **predecir nuevos fenómenos físicos en moléculas orgánicas** sujetas a acoplamiento fuerte, como la existencia de correlación del movimiento nuclear entre moléculas distintas y sin ninguna interacción directa entre ellas.

El estudio supone, por tanto, un nuevo avance en el control y manipulación de la estructura química de moléculas orgánicas mediante su acoplamiento fuerte a modos electromagnéticos, abriendo un abanico de posibles aplicaciones tecnológicas de interés en química y biología.

## SORPRESA ULTRAVIOLETA

**L**os láseres de rayos X han sido una **de las quimeras** de la óptica, ya que permiten trasladar las aplicaciones de los láseres visibles a una escala más de mil veces menor. Afortunadamente, en estos últimos años, este escenario utópico se está convirtiendo en **una realidad**. Carlos Hernández-García, Jose A. Pérez-Hernández y Luis Plaja de la USAL, colaborando con las Universidades de Colorado, National Tsing Hua de Taiwan, Cornell y Temple de Filadelfia y el Laboratorio Nacional Lawrence Livermore, han conseguido rayos X blandos coherentes a partir de un láser ultravioleta mediante la generación de armónicos de orden elevado (DOI: 10.1126/science.aac9755).

Hay **dos vías** para la generación coherente de rayos X. Una, los **láseres de electrones libres** (FEL), que pueden emitir radiación de rayos X duros con intensidades elevadas, necesitan de grandes infraestructuras como, por ejemplo, el próximo XFEL europeo o el LCLS en los Estados Unidos. La otra (que se ilustra en la figura), basada en la **generación de armónicos de orden elevado**, es una alternativa mucho menos costosa. En este caso, **un láser de**





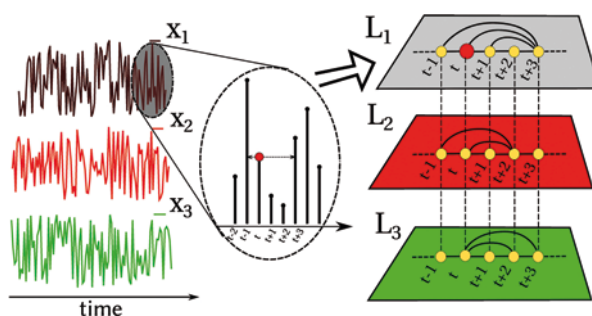
alta intensidad es focalizado sobre un blanco, generalmente gaseoso, para inducir una no-linealidad extrema. Ésta da como resultado la conversión de la frecuencia del láser en armónicos de orden muy elevado, llegando al ultravioleta lejano y los rayos x blandos. A pesar de que el flujo de fotones generado está aún por debajo del obtenido en un FEL, la **alta coherencia de la radiación generada** (tanto espacial como temporal), así como la **regularidad de los trenes de pulsos de attosegundo** que la conforman, hacen de este método una **fente única de rayos X coherentes**.

Los armónicos de orden elevado son producidos por **electrones ionizados**, que son también **acelerados por el láser, para colisionar con su ion original, liberando su energía cinética en forma de fotones de alta energía**. El mismo mecanismo es el responsable de la generación de pulsos de attosegundo, la frontera más reciente de la óptica ultrarrápida.

Para que el proceso sea eficiente, es necesario un ajuste muy fino entre las fases de los armónicos que se producen en el volumen del blanco, de forma que **interfieran constructivamente**. La compensación óptima de las fases fue demostrada hace un par de años, por miembros de este equipo de investigadores y otros de la Universidad Técnica de Viena, utilizando un láser ultraintenso de radiación de longitud de onda larga (4  $\mu\text{m}$ , en el infrarrojo medio). En este nuevo trabajo se demuestra que esta compensación puede realizarse también en los armónicos generados por la luz ultravioleta, **contradiendo la creencia de la comunidad** durante más de una década.

## INDAGANDO EN LA INTIMIDAD DE SERIES TEMPORALES COMPLEJAS

Una **serie temporal** es un conjunto de datos ordenados en el tiempo correspondiente a los cambios en, por ejemplo, un índice bursátil, el ritmo del corazón, la temperatura en el seno de un fluido, o la amplitud en una señal de voz. El análisis detallado de cada una de estas series, cuyo futuro es aparentemente impredecible, permi-



te extraer **información íntima acerca de la dinámica que caracteriza al sistema en cuestión**. Si bien los métodos clásicos de análisis de estas series temporales suelen centrarse en el dominio del tiempo y/o la frecuencia, el aumento en la capacidad de computación y el desarrollo de herramientas en el contexto de la ciencia de la complejidad están permitiendo **nuevos enfoques para extraer de estas series aparentemente aleatorias algún patrón de regularidad oculto**.

Lucas Lacasa, Bartolo Luque y Juan Carlos Nuño, en la UPM, con Fernando Ballesteros en la UV y Jordi Luque, en la UPC, plantearon hace unos años (DOI: 10.1073/pnas.0709247105) la posibilidad de **mapear la información registrada en una serie temporal a un grafo de visibilidad** (una red formada por tantos nodos como datos en la serie, que se conectan a través de enlaces si un criterio se cumple entre los datos). Se trata de extraer **información no trivial de la serie mediante un análisis del grafo**. La *teoría de grafos* (que en los últimos años se ha fusionado con ramas de la física y las ciencias de la computación en la *ciencia de redes*) y su abrumadora maquinaria para detectar y describir patrones puede así ser empleada en la tarea de “extraer orden del caos”.

Lucas Lacasa, ahora en la Universidad Queen Mary de Londres, y otros investigadores del mismo centro han extendido recientemente (DOI: 10.1038/srep15508) esas ideas al **caso de series temporales “multivariadas”**, de dos o más variables, mapeando en términos de las llamadas **redes multicapa** (la figura ilustra un ejemplo). Estudiando las correlaciones entre las capas de la red, estos investigadores han podido capturar de for-

ma sencilla cómo se **propaga la información entre los grados de libertad del sistema**. Desde un punto de vista teórico, han mostrado que, en sistemas dinámicos con caos espacio-temporal de alta dimensión (redes de Kaneko), la

información mutua encapsulada entre las capas de la red sirve como parámetro de orden de la fase macroscópica en la que se haya el sistema, ya sea ésta una fase de desorden, de sincronización, o intermedia. Como aplicación, han mostrado que **un análisis de este tipo del precio en bolsa de las acciones de un conjunto de compañías financieras puede caracterizar y categorizar la estabilidad de periodos financieros**.

## METALES LIGEROS PARA UN MUNDO SOSTENIBLE

El **crecimiento sostenible** requiere medidas extraordinarias como, por ejemplo, el **desarrollo y producción adecuados de materiales ligeros**, resistentes y tenaces que faciliten la movilidad. El **magnesio** —con densidad comparable a la de algunos polímeros, 30 % (70 %) inferior a la del aluminio (acero)— es potencial sustituto de otros metales en la fabricación de componentes de automóviles y otros medios de transporte (en la fotografía, el *Bugatti 57SC Electron Atlantic Coupe* de 1938 cuya carrocería está hecha enteramente de magnesio). Su comercialización se ha visto severamente limitada, sin embargo, debido a su **escasa resistencia mecánica** y baja resistencia a la corrosión en condiciones de servicio, y a su inflamabilidad.



El magnesio comenzó a usarse en la fabricación de componentes de automóviles en los años 1930. Los primeros Volkswagen Beetle ya contenían unos 20 kg y el interés por este metal creció dramáticamente a comienzos del siglo XXI motivado por la necesidad de tecnologías limpias en los procesos industriales. María Teresa Pérez-Prado y Carmen María Cepeda-Jiménez, en el Instituto IMDEA Materiales de Madrid, han contado en la sección *News & Views* de *Nature* (doi:10.1038/528486a) cómo desde entonces **se han venido dedicando esfuerzos, en gran medida infructuosos, a incrementar su resistencia mecánica**. Por ejemplo, la precipitación de una distribución homogénea de partículas finas, que actúan como obstáculos para las dislocaciones, permitiendo así multiplicar la resistencia de algunas aleaciones de aluminio por cuatro o cinco, apenas consiguen doblar la resistencia de las aleaciones de magnesio. La dificultad reside en que, **debido a su red cristalina hexagonal**, es difícil conseguir una distribución de precipitados que obstaculice de forma eficaz el movimiento de los múltiples tipos de dislocaciones y maclas que en el magnesio se pueden activar en respuesta a una tensión aplicada. **Igualmente ineficaces han sido otras estrategias de endurecimiento** consistentes en fabricar materiales compuestos mediante la adición de partículas de refuerzo (generalmente con dimensiones mayores que una micra) cerámicas, metálicas o de nanotubos.

Las investigadoras del IMDEA describen como **una extensa colaboración estadounidense** (doi:10.1038/nature16445) **por primera vez ha conseguido** dispersar una elevada fracción en volumen (14 %) de nanopartículas cerámicas (diámetro medio de 60 nm) en una aleación Mg-Zn obteniendo **un comportamiento mecánico extraordinario**. Empiezan dispersando un 1 % en volumen en la matriz metálica en estado líquido, y luego evaporan parcialmente ésta en un horno de vacío para incrementar la fracción en volumen de partículas. El resultado de esa **adición de nanoreforzos** es que la resistencia mecánica crece de 50 a 410 megapascals. Posteriormente, se consigue aumentar nuevamente la resistencia hasta 710 megapascals mediante el afino de

los granos cristalinos por deformación. Dada la enorme tendencia de las nanopartículas a aglomerarse, y perder así su eficacia, este trabajo constituye **un hito en el desarrollo de materiales ligeros de ultra alta resistencia**.

## UNA REPRESENTACIÓN GENERAL Y CONVENIENTE DEL TRANSPORTE DE CALOR

**P**rogresos en el control de sistemas a escala nanométrica han llevado, entre otras cosas, al desarrollo de la llamada **electrónica molecular** con expectativas de mejora en el rendimiento de los dispositivos optoelectrónicos y termoelectrónicos. En este contexto, Robert Biele y Roberto D'Agosta de la UPV/EHU han desarrollado con Ángel Rubio, también en el Instituto Max Planck en Hamburgo, una nueva teoría (<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.056801>) que, sin imponer parámetros externos mediando el concepto de temperatura local, **trata de forma conjunta el transporte térmico y el eléctrico** en sistemas a escala nanométrica desde una **perspectiva novedosa e intuitiva**.

El transporte de carga en medios moleculares puede describirse imaginando cada **molécula entre dos electrodos** a diferente potencial eléctrico como si estuviera también **en contacto con dos baños térmicos a diferente temperatura  $T$** . Los gradientes de potencial y térmico determinan entonces el transporte. El problema es que estos estudios se basan en modelos fenomenológicos que parametrizan el acople entre el baño y el sistema molecular de un modo que frecuentemente resulta inapropiado. Los acoples electrónicos

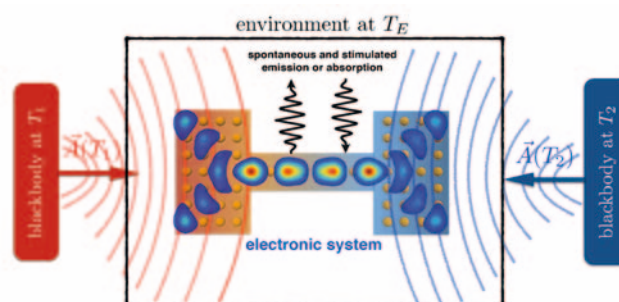
que describen el transporte de carga pueden calcularse en términos de la función de onda electrónica, pero no es éste el caso cuando uno aborda el transporte térmico, debido a la **dificultad que hay para definir la densidad de energía térmica y una temperatura local** (que nos daría acceso a la distribución de temperaturas en el dispositivo molecular, una de las grandes incógnitas actuales en la descripción del transporte térmico en nanoestructuras).

Este trabajo aborda el problema (como esquematiza la figura) **introduciendo el concepto de temperatura externa vía el campo de radiación de un cuerpo negro y tratando la transferencia de calor a partir de la interacción de la radiación del cuerpo negro con la materia**, tanto vía excitaciones electrónicas como vibracionales. **El transporte de calor se describe entonces mediante la presencia de un potencial vector (proveniente de la radiación de cuerpo negro) en la ecuación de Schrödinger**.

Se consigue así visualizar cómo se alcanza el equilibrio térmico en un material y definir una  $T$  local a través de la **forma espectral del potencial vector total del sistema**. Éste contiene el potencial externo además del generado por el material

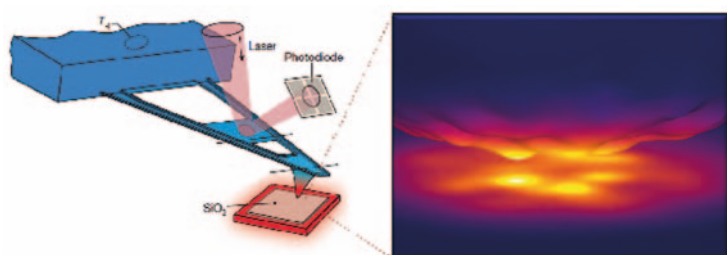
como reacción al campo aplicado, esto es, **incluye los fenómenos de polarización eléctrica y térmica**.

La formulación resultante describe tanto el transporte de calor como el de carga inducido por la diferencia de potencial (dc o ac) entre los electrodos, lo que abre la posibilidad de **modelizar a partir de primeros principios el transporte energético en condiciones arbitrarias** de gradientes de  $T$  y para campos electromagnéticos externos de intensidad, frecuencia y duración temporal cualesquiera. Es un **esquema teórico ideal para usar teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo** —formulación exacta de la mecánica cuántica en términos de funcionales de la densidad— que **permitirá estudiar dinámica disipativa, de no-equilibrio, en sistemas nanométricos reales**.



## AUMENTO DRAMÁTICO DE RADIACIÓN TÉRMICA A DISTANCIAS MUY CORTAS

**E**l Sol cede energía a la Tierra, y hay otras muchas situaciones naturales y artificiales en las que un objeto caliente emite radiación térmica cuya comprensión detallada es esencial en relación con multitud de problemas en ingeniería, química y física. En el caso de objetos macroscópicos, estos procesos están regidos por la ley de Planck de la radiación del cuerpo negro que marcó el nacimiento de la física cuántica a comienzos del siglo xx. Pero hace décadas que se sabe que esta ley deja de ser válida si los objetos entre los que se produce el intercambio están separados por distancias inferiores a la longitud de onda térmica



ca que, a temperatura ambiente, es de unas 10 micras.

En este contexto, Víctor Fernández-Hurtado, Johannes Feist y Juan Carlos Cuevas, de la UAM, con Francisco J. García-Vidal, que también está en el Donostia International Physics Center, en una colaboración con la Universidad de Michigan y el Massachusetts Institute of Technology, han dado un salto cualitativo en la comprensión de la radiación térmica (DOI: 10.1038/nature16070) al ser capaces de medir por primera vez la **transferencia radiativa de calor en el caso de separaciones del orden del nanómetro**. Con este objeto, los investigadores han usado un **microscopio AFM** (de fuerzas atómicas) que **incorpora nano-termómetros**. Esto permite, a la vez, controlar la distancia con enorme precisión y medir la transferencia radiativa de calor entre la punta del microscopio y una superficie. Los investigadores han sido así capaces de estudiar el intercambio de calor entre diversos materiales, como dieléctricos y metales, cuando están separados por

unos pocos nanómetros, y han podido demostrar que **una teoría basada en el electromagnetismo clásico es capaz de describir de forma muy precisa todas las observaciones experimentales**. En particular, han mostrado que **objetos separados por unos pocos nanómetros son capaces de intercambiar entre  $10^4$  y  $10^5$  veces más calor que el límite máximo predicho por la ley de Planck**. Esta radiación térmica tan intensa se debe al **efecto túnel de fotones entre los dos materiales**, un mecanismo que no tiene lugar cuando la separación es macroscópica. (La figura ilustra la radiación térmica entre la punta del microscopio AFM y una muestra de óxido de silicio cuando la separación entre ellos es de unos pocos nanómetros.)

El trabajo, al mostrar los mecanismos físicos que gobiernan el intercambio radiativo de calor a nano-distancias, **solventa uno de los mayores obstáculos existentes para aprovecharnos de la radiación térmica en diversas nanotecnologías** como, por ejemplo, las células termofotovoltaicas, la litografía térmica o el grabado magnético asistido por calor.

## VIOLANDO A TOPE LA DESIGUALDAD DE BELL

**E**l **teorema de Bell** establece que ninguna teoría de variables ocultas locales puede reproducir las predicciones de la mecánica cuántica (MC). En particular, Bell demostró que las **hipótesis de realismo** (resultados independientes de si las medidas se hacen o no) y **localidad** (los efectos físicos se propagan a velocidades finitas) **conducen a una condición que no se satisface en MC**. Es la **desigualdad de Bell**: cierta combinación de correlaciones referidas a los resultados de medidas sobre partes distantes de un sistema compuesto tiene que ser, en cualquier teoría realista local, menor o igual que 2 (en la formulación más usual).

La MC, además de predecir violación de la desigualdad de Bell, establece que el máximo valor posible es  $2\sqrt{2} = 2,828427$ ,

$$S^{\text{RL}} \leq 2 \leq Q$$

Límite realista local (Bell)      Límite cuántico (Tsirelson)

llamado **límite de Tsirelson** (figura). Teorías más allá de la MC predicen que este límite es inalcanzable. Por ejemplo, Grinbaum argumenta que, para ciertas teorías, el límite es 2,82537. De hecho, la mayoría de experimentos relacionados (por ejemplo, los tres *loophole free* de 2015) dan valores lejos del límite de Tsirelson.

Es por tanto significativo que un experimento en la Universidad Nacional de Singapur con colaboración de Adán Cabello, de la US, haya observado la **mayor violación de la desigualdad de Bell**:  $2,82759 \pm 0,00051$  (DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.180408). La naturaleza no solo viola el límite de Bell, sino también el de Grinbaum y (prácticamente) alcanza el de Tsirelson.

Esto permite ir más allá del **teorema de Bell que dice cómo no es la naturaleza, pero no dice por qué**. La única pista es cómo y hasta dónde se viola la desigualdad de Bell. Es así importante verificar experimentalmente que  $2\sqrt{2}$  es alcanzable pues éste es, además del máximo en MC, el máximo permitido en cualquier teoría probabilística que respete el **principio de causalidad de la información** (un observador puede ganar, como máximo,  $n$  bits cuando recibe  $n$  bits) o el **principio de exclusividad** (la suma de las probabilidades de eventos excluyentes dos a dos no puede superar 1). Sin embargo, ese principio de causalidad no puede explicar otras predicciones de la MC que sí explica el de exclusividad.

Todo apunta a que **la MC es una generalización de la teoría clásica de probabilidades de Laplace** que, a diferencia de ésta, no supone que los resultados puedan ser conocidos antes de medir, reflejando así una propiedad fundamental de la naturaleza. Además, la MC satisfaría el **principio de exclusividad**, que no se sigue de los axiomas de la probabilidad de Kolmogorov pero sí de la hipótesis de que existen medi-



das repetibles que no perturban otras medidas. **La cuestión ahora es si la MC queda así unívocamente definida.** Si no, habrá que señalar qué otros principios conducen inevitablemente a ella.

## CORRELACIONES CUÁNTICAS QUE PRODUCEN TRABAJO

**U**na consecuencia de la Segunda Ley de la Termodinámica es que **no existe proceso cíclico que tenga como única consecuencia la extracción de trabajo de un baño térmico.** Si fuera posible, podría construirse una *máquina de movimiento perpetuo* que convertiría el calor disipado en trabajo sin coste alguno. Convivimos con esta limitación disponiendo **dos baños térmicos a distinta temperatura:** la falta de equilibrio produce un flujo de calor aprovechable para generar energía potencialmente útil. La **generación de un gradiente de temperatura** es,

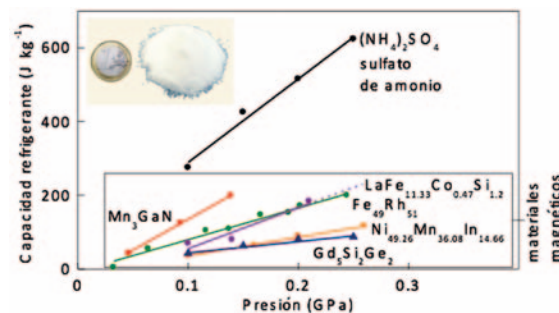
Antonio Acín (ICREA) en el ICFO de Castelldefels, en colaboración con la Universidad de Ginebra, movidos por los trabajos de Maxwell y otros, han estudiado el posible **uso de correlaciones como fuente de trabajo** (doi:10.1103/PhysRevX.5.041011). Concretamente, han considerado un **conjunto de sistemas cuánticos que,** aunque a nivel individual están en un estado térmico a la misma temperatura, **a nivel global están fuera del equilibrio por existir correlaciones entre ellos.** Se preguntan entonces **cuánto trabajo se puede extraer de esas correlaciones** y cómo depende de la naturaleza de las mismas.

Estos investigadores han llegado a deducir la **cantidad de trabajo máxima que se puede extraer de un sistema cuántico correlacionado, y el correspondiente estado óptimo.** Éste resulta ser **un estado entrelazado,** de modo que presenta correlaciones muy fuertes que pertenecen al mundo cuántico. También han calculado el potencial de las correlaciones clásicas para generar trabajo, encontrado **el estado óptimo correlacionado en ausencia de entrelazamiento.** Este estado **permite extraer menos trabajo que el óptimo entrelazado, pero la diferencia disminuye progresivamente,** tendiendo a cero, **cuando el número de sistemas cuánticos correlacionados aumenta.**

El estudio (que se ilustra en la figura) considera sistemas con un número arbitrario de partículas cuánticas a la misma temperatura con correlaciones tanto cuánticas como clásicas entre ellas. Se concluye que **las correlaciones son una fuente de energía útil** —permiten generar trabajo para, por ejemplo, subir un peso— y, además, que el entrelazamiento cuántico es clave para maximizar la cantidad de trabajo que puede extraerse de las correlaciones, especialmente en el caso de sistemas de pocas partículas.

## ENFRIANDO BAJO PRESIÓN

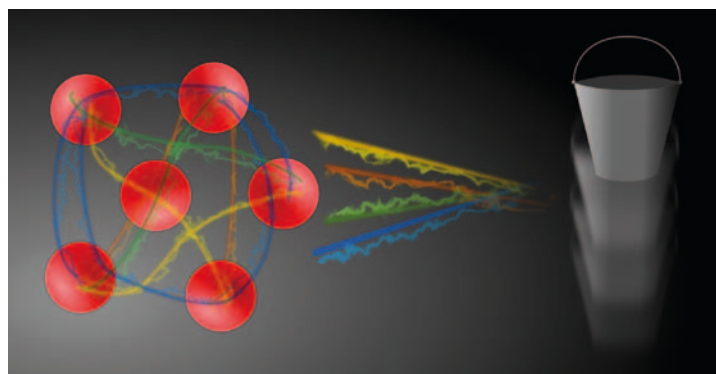
**L**a creación del primer **refrigerador industrial** en 1858 por Charles Tellier, **basado en la compresión y descompresión de un gas** (amoníaco), nos ha permitido conservar en frío alimentos en el hogar, transportar medicamentos y vacunas de forma segura, y gozar de aire acondicionado en climas cálidos. A pesar del indiscutible éxito de



esta tecnología, la necesidad de reemplazar gases nocivos para el ambiente, así como la tendencia a aumentar la eficiencia energética de neveras y aires acondicionados, han llevado a la **búsqueda de tecnologías alternativas basadas en materiales sólidos.**

Entre los sólidos más prometedores para aplicaciones en refrigeración están los **materiales calóricos,** que **cambian de fase sólida al aplicarles un campo,** sea magnético, eléctrico o mecánico, **cediendo o absorbiendo calor.** La física tras estas transiciones entre estados sólidos es similar a la de los cambios de fase en los sistemas de refrigeración convencionales, pero en este caso los cambios de fase son entre fases líquida y gaseosa. Los gases son de difícil confinamiento, de modo que esta tecnología resulta potencialmente peligrosa para el medio ambiente, al ser inevitables las emisiones a la atmósfera de gases que producen efecto invernadero y afectan a la capa de ozono.

Laboratorios de todo el mundo han venido dedicándose, con intensidad en los últimos veinte años, al desarrollo de **materiales calóricos bajo campos magnético o eléctrico.** Su **implantación práctica parece todavía lejana** debido a serios impedimentos, como el **elevado coste** que tiene la generación de campos magnéticos intensos, y el que los **efectos electrocalóricos sólo son significativos en láminas muy delgadas.** Con objeto de evitar estas di-



**de hecho, la forma más usual de conseguir trabajo,** eléctrico o motoriz, con una importante repercusión a nivel práctico en nuestra sociedad. Sin embargo, a nivel teórico no es difícil imaginar **otras formas de generar trabajo.** El ejemplo de libro es el *demonio de Maxwell* que, usando *información* acerca del estado exacto de las partículas en un fluido, es capaz de generar un flujo de calor “anómalo”, es decir, que fluye hacia un cuerpo más caliente.

Martí Perarnau-Llobet, Karen V. Hovhannisyan, Marcus Huber (también en la UAB), Paul Skrzypczyk (también en la Universidad de Bristol), y



ficultades, la atención se está desviando hacia los materiales calóricos que operan bajo esfuerzos mecánicos y, en particular, bajo presión hidrostática. El problema reside entonces en que uno se encuentra con **muy pocos materiales barocalóricos**, y que la mayoría están formados por elementos **económicamente inviables** desde el punto de vista práctico.

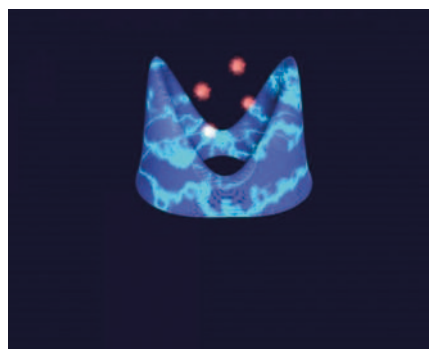
Una colaboración entre P. Lloveras, M. Barrio y Josep Lluís Tamarit, de la UPC, E. Stern-Taulats, A. Planes y Lluís Mañosa, de la UB, y Xavier Moya, ahora en la Universidad de Cambridge, con otros investigadores de ésta, del Wuhan National High Magnetic Field Center en China y del Paul Scherrer Institut en Suiza, ha conseguido (doi:10.1038/ncomms9801) un **nuevo material barocalórico**, el sulfato de amonio  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ , que es **económico** por estar formado por elementos abundantes en la naturaleza (de hecho, es tradicionalmente usado como fertilizante en agricultura). La respuesta barocalórica de este material sobrepasa la de los materiales barocalóricos existentes (figura). Este trabajo **abre una etapa muy prometedora en el descubrimiento de nuevos materiales sólidos para refrigeración** respetuosa con el medio ambiente.

## LUZ EN CIENCIA DE MATERIALES

**L**as **simulaciones** por ordenador que predicen **cambios inducidos por la luz** en las propiedades físicas y químicas de moléculas, nanoestructuras y sólidos **generalmente ignoran la naturaleza cuántica** de la luz. Un grupo en el Instituto Max-Planck para la estructura y dinámica de la materia de Hamburgo dirigido por Ángel Rubio, también en la UPV/EHU, ha mostrado (doi:org/10.1073/pnas.1518224112) **cómo pueden incluirse adecuadamente los efectos de los fotones** en esos cálculos. Esto abre la posibilidad de, partiendo de principios fundamentales, **predecir y controlar cambios en las propiedades de los materiales y sistemas moleculares complejos** debidos a la interacción con los fotones.

Las propiedades físicas y químicas de la materia son en buena parte de-

terminadas por (delicadas) **interacciones entre núcleos y electrones**, y éstas son **regidas por la electrodinámica cuántica (QED)**, que imagina a las partículas interaccionando mediante el intercambio de fotones. Pero **las ecuaciones de la QED son tan complejas que los científicos tienen que simplificarlas** cuando quieren llegar a predicciones concretas referidas a materiales reales. Una simplificación muy común consiste en **despreciar la naturaleza cuántica** de la luz. Aunque esto funciona bien para muchas aplicaciones, experimentos recientes han descubierto que la naturaleza cuántica de los fotones seguramente **afecta drásticamente a las propiedades de los materiales y puede llegar a inducir un nuevo comportamiento colectivo**. (La figura ilustra cómo cambia la den-



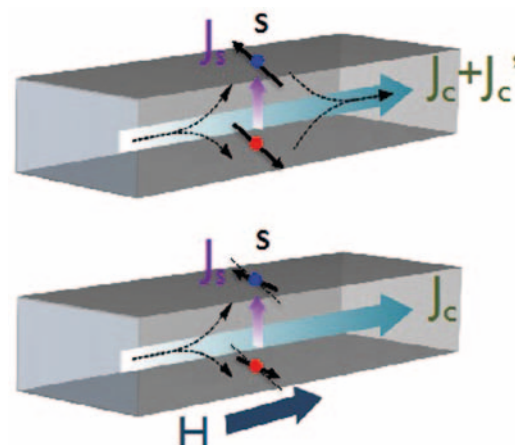
sidad de carga de un electrón, en azul, debido a la interacción con fotones, en rojo; CREDITV© J.M. Harms/MPSPD).

El grupo mencionado ha desarrollado un nuevo método para **simular numéricamente** este tipo de situaciones incluyendo la necesaria interacción con los fotones. La idea básica consiste en **tratar todo el sistema QED de partículas y fotones como un fluido cuántico**. En éste, las partículas están representadas por una corriente de carga y los fotones por un campo electromagnético que actúa sobre la corriente de un cierto modo bastante complicado. Los investigadores muestran cómo esta aproximación puede **describir exactamente la dinámica de un electrón atrapado en una superficie que interactúa fuertemente con fotones**. La ventaja de esta reformulación del problema electrón-fotón acoplado es

que permite realizar aproximaciones que tratan a los fotones y las partículas en igualdad de condiciones. De esta manera, podemos llegar a nuevas técnicas de simulación que no desprecian los fotones y siguen siendo lo suficientemente simples para ser prácticas, nos explican. Después de esta prueba de concepto, el equipo quiere usar su técnica para **investigar situaciones donde se supone que los fotones juegan un papel importante**. Este trabajo supone una nueva forma de controlar y alterar las reacciones químicas en sistemas complejos tales como **biomoléculas**, y abre la puerta al diseño de nuevos estados de materia.

## TRANSPORTANDO ESPÍN

**S**aül Vélez, Amilcar Bedoya-Pinto, Miren Isasa, Edurne Sagasta, Luis E. Hueso y Fèlix Casanova, del CIC nanoGUNE, con Vitaly N. Golovach, Mikel Abadia, Celia Rogero, y F. Sebastian Bergeret, en el DIPC y la UPV/EHU, todos en Donostia, acaban de descubrir (DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.016603) un **nuevo efecto de magnetoresistencia en materiales con alta interacción espín-orbita** que ha sido distinguido como *Editor Suggestion*. Estos materiales, que incluyen metales como el platino y el tántalo, son **capaces de generar una corriente de espín a partir de una corriente eléctrica y viceversa** —mediante *efecto Hall de espín*— y resultan así de fundamental importancia en *espintrónica* —que se ocupa de estudiar cómo generar, transportar y detectar corrientes de espín en materiales y dispositivos—. Esos investigadores han mostrado que, gracias a este nuevo efecto, puede estudiarse el transporte de espín sin tener que fabri-



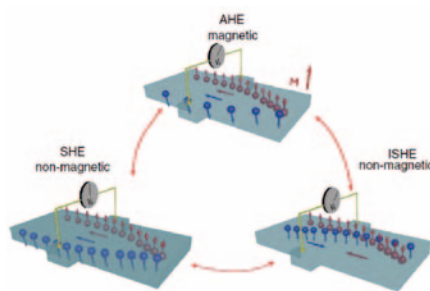
car complejos dispositivos o introducir interfaces ferromagnéticas.

Una corriente eléctrica en una lámina delgada (unos cuantos nanómetros) de un material con alta interacción espín-orbita genera una corriente de espín (*efecto Hall de espín directo*) que fluye en la dirección del espesor de la lámina, y se produce una corriente eléctrica (*efecto Hall de espín inverso*) que se añade a la corriente inicial aplicada. Este efecto —aunque pequeño, pues se trata de una corrección de segundo orden— produce una **reducción en la resistencia del material**. La reducción es máxima cuando el espesor de la lámina es comparable a la *longitud de difusión de espín*, esto es, la distancia media que un espín puede recorrer en el material sin que una colisión cambie su estado. Al aplicar un campo externo, es posible actuar sobre los espines induciendo precesión si la dirección de éstos no coincide con la del campo externo (*efecto Hanle*), lo que modula la resistencia del material. Autores del trabajo nos han aclarado que este nuevo fenómeno, además de permitir estudiar las propiedades de transporte de espín en materiales ya conocidos, de modo que se puede comparar el resultado con los obtenidos mediante otras técnicas y dispositivos, **“podría abrir las puertas a estudiar el transporte de espín en materiales y sistemas hasta ahora inexplorados”**. En todo caso, será posible ahora profundizar mejor en las propiedades de transporte de espín en dispositivos y, por ejemplo, ver **cómo influye la existencia de interfaces entre diferentes materiales**, un tema que hoy es foco de atención en espintrónica.

La figura ilustra esquemáticamente, arriba, el efecto Hall de espín (y su inverso) en una lámina de material con alta interacción de espín-orbita y, abajo, el efecto de *magnetoresistencia Hanle* al aplicar un campo externo.

## RAREZAS Y APLICACIONES DEL EFECTO HALL DE ESPINES

**E**l *efecto Hall* consiste en una acumulación de carga en la superficie lateral de un material cuando se le aplica una corriente eléctrica en presencia de un campo magnético que no es paralelo a la dirección de la corriente. Por analogía, se habla de ***efecto Hall de espines* (SHE)** cuando la **acumulación**, también en la superficie lateral del material, es **de espín al aplicarle una corriente eléctrica en presencia de interacción espín-órbita**. El SHE, predicho hace más de 40 años, ha acaparado mucho interés en la última década debido, tanto a sus posibles **aplicaciones tecnológicas**, como a **sutilezas en su descripción teórica**,



pues involucra una colección de fenómenos relativistas que relacionan corrientes de carga y espín. Por otra parte, así como una corriente de carga induce en el SHE una corriente lateral de espines, **existe el efecto inverso (ISHE) en el que una corriente de espines genera una corriente de carga**. Ambos efectos son matemáticamente equivalentes, y están relacionados con el efecto Hall anómalo (AHE), que se observa en ferromagnetos (mientras que el convencional ocurre en materiales paramagnéticos y tiene otro origen), como ilustra la figura.

Sergio O. Valenzuela, del Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología, en colaboración con investigadores de la Universidad de Mainz, de la Academia de Ciencias de la República Checa, de Hitachi y de la Universidad de Regensburg, ha publicado una **revisión del conocimiento actual relacionado con los fenómenos SHE, ISHE y asociados** (doi:10.1103/RevModPhys.87.1213) que es destacada en la portada de la edición de diciembre 2015 de esa revista. Y es que los autores han jugado un **papel fundamental en el desarrollo del campo**, tanto en aspectos teóricos como experimentales, proponiendo la existencia de fenómenos en la estructura de bandas del material (SHE intrínsecos) y presentando algunas de las primeras evidencias experimentales relacionadas.

La revisión comienza con una breve descripción cronológica de la evolución del campo y de cómo se resolvieron algunas polémicas iniciales para luego profundizar en los enfoques teórico y experimental. El trabajo tiene planteamiento pedagógico, centrado en conceptos de física familiares y bien establecidos. También se describen, desde la perspectiva personal de los autores, algunos de los **retos y oportunidades** que surgen, subrayando cómo **la investigación del SHE concierne a otros campos emergentes**, como los relacionados con grafeno y otros sistemas 2D, aislantes topológicos y efectos termoeléctricos incluyendo espín. Argumentan cómo el futuro del campo es prometedor y cómo hay que esperar aquí nuevos conceptos de física fundamental y tecnologías de vanguardia. En particular, describen **potenciales aplicaciones del SHE** relacionadas con la magnetización de materiales ferromagnéticos, la detección de corrientes de espín y las memorias (ferro- o antiferro-) magnéticas y la lógica basada en el espín.