

Física Atómica y Molecular: un cruce de caminos entre varias áreas científicas

Gerardo Delgado-Barrio, Pablo Villarreal

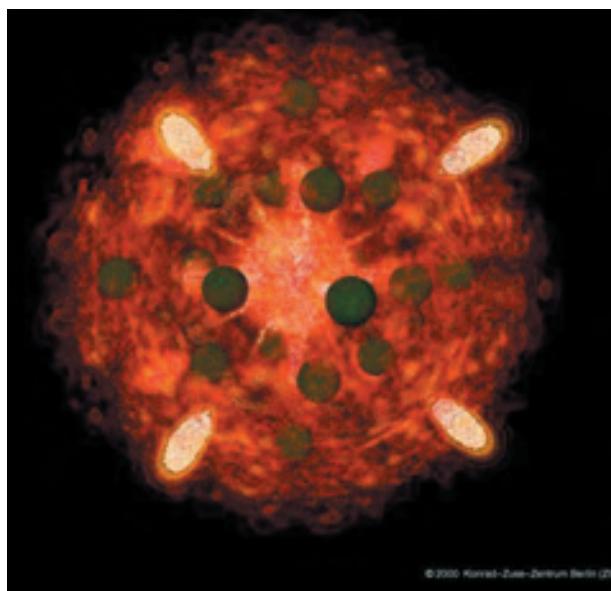
Se discutirán algunos temas candentes en Física Atómica y Molecular de gran interés también en Química, Biología y Ciencias del Medio Ambiente.

1. Introducción

La Física Atómica y Molecular es un área que se encuentra estrechamente relacionada con un gran número de disciplinas y que, por tanto, constituye un buen ejemplo de conexión entre la investigación básica y sus aplicaciones. Esta revisión, sin ánimo de resultar exhaustiva, se centra en algunas de sus parcelas en pleno desarrollo. Entre ellas, cabe citar los cálculos *ab initio* de alto nivel de estructuras electrónicas así como los métodos basados en el funcional de la densidad, algunos de cuyos logros más recientes se recogen en la próxima Sección. Como ejemplo de reacción fisico-química con implicaciones medioambientales, la Sección III muestra una pincelada sobre la situación actual del llamado problema del déficit de ozono. Los agregados atómicos y moleculares, con especial énfasis en aquéllos compuestos por átomos de helio y, en particular, en el efecto Efimov en trímeros de ${}^4\text{He}$, son el objeto de la Sección IV. La Femtofísica, utilizando pulsos láser en la región del sub-picosegundo, que permite el estudio en tiempo real de sistemas moleculares y agregados y el seguimiento de procesos reactivos, y el Control de la reactividad, fundamentalmente mediante la optimización de campos electromagnéticos externos, tienen su lugar en la Sección V. Algunas conclusiones se recogen, por último, en la Sección VI.

2. Estructuras electrónicas: Cálculos *ab initio* de alto nivel y métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad

El cálculo de la estructura electrónica de un sistema dado, que proporciona las superficies de energía potencial donde se mueven los núcleos dentro de una aproximación Born-Oppenheimer, es una demanda inexcusable para realizar



Visualización de la densidad de probabilidad de posición del Hidrógeno en la fotodisociación de una molécula de HF (Fluor en azul) en un agregado de Argón (Verde).

posteriores cálculos dinámicos. Entre los métodos *no-empíricos*, es decir, que no requieren parámetro alguno ajustable, para el cálculo de estructuras electrónicas, cabe destacar, por un lado, los llamados *ab initio*, que utilizan como punto de partida una función de onda Hartree-Fock y tratan de simular una interacción de configuraciones completa, y aquéllos basados en la densidad electrónica como entidad primigenia.

A. Métodos *ab initio*

El desarrollo reciente en los métodos *ab initio* está conectado con el hallazgo de rutas prácticas para llegar al efecto de base infinita, introduciendo toda la energía de correlación [1]. En este

contexto cabe destacar entre los métodos más precisos el tratamiento de interacción de configuraciones multirreferencial (MRCI) [2] y la aproximación denominada “coupled-cluster” que incluye excitaciones simples y dobles y trata las triples por vía perturbativa [CCSD(T)] [3]. Ambos métodos, llamados de alto nivel, conducen a resultados comparables con los de una interacción de configuraciones completa (FCI) para una base dada. Las bases de Dunning y colaboradores [4], que minimizan el error resultante del uso de un número finito de funciones de base monoelectrónicas, están entre los más popularmente utilizados.

La física Atómica y Molecular constituye un buen ejemplo de conexión entre la investigación básica y sus aplicaciones.

Entre las aplicaciones más recientes de los cálculos *ab initio* de superficies de potencial podemos mencionar las efectuadas en nuestro grupo sobre sistemas débilmente ligados del tipo Rg-BC, donde Rg es un átomo de gas noble y

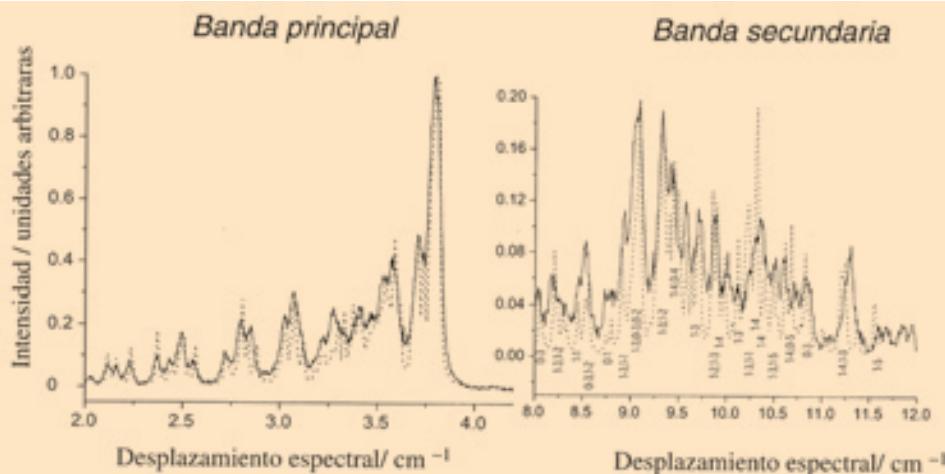
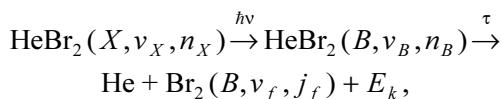


Figura 1. Espectro de excitación HeBr_2 ($B, v_B = 8 \leftarrow X, v_X = 0$). Las líneas sólidas corresponden al experimento [12] y las de puntos a la simulación [8] obtenida desde primeros principios. En la banda secundaria se asignan los picos a distintas transiciones vibrónicas $n_X - n_B$.

BC una molécula convencional [5-7], posteriormente utilizadas en estudios dinámicos de predisociación [8-9]. Nótese que en la obtención de este tipo de superficies, a las dificultades inherentes al número de electrones involucrado se añade el hecho de que se persiguen energías de unas decenas de cm^{-1} ($1 \text{ cm}^{-1} \approx 4.56 \times 10^{-6}$ unidades atómicas).

Como muestra de la precisión alcanzada, el caso de la foto-predisociación de la molécula de van der Waals (vdW) $^4\text{He}^{79}\text{Br}_2$ resulta paradigmático. El proceso implica la formación del complejo a la salida de un jet supersónico a temperaturas del orden de 1K, con el halógeno en su estado electrónico fundamental X y presumiblemente en estados de vibración muy bajos, $v_X \approx 0$. Un láser en el visible bombea el complejo selectivamente hacia un estado en que el Br_2 se encuentra en un nivel vibracional preciso v_B del estado electrónico excitado B . En esta situación, la transferencia de parte de la energía vibracional almacenada en el halógeno (en exceso) hacia el enlace débil puede provocar su ruptura, lo que se conoce como predisociación vibracional [10]. Con una vida media asociada τ , el complejo se fragmenta emergiendo el diátomo según una cierta distribución de estados vibro-rotacionales (v_f, j_f), con $v_f < v_B$, y el He con una energía cinética relativa E_k ,



donde n_α designa el conjunto de números cuánticos asociados al complejo en el estado electrónico correspondiente, $\alpha = X, B$. Experimentalmente, un segundo láser retardado con respecto al primero un tiempo superior a τ , excita el halógeno emergente hacia el estado E , recogiéndose su fluorescencia. Esta técnica, denominada "pump-probe" [11], reduce la congestión espectral y permite, sintonizando convenientemente ambos láseres, una espectroscopía rotacional de alta resolución. En el sistema mencionado, y aplicando esta técnica, Jahn *et al.* [12] obtuvieron espectros prácticamente resueltos rotacionalmente para bajas excitaciones vibracionales del bromo. En particular, para $v_B = 8$, además de la banda principal desplazada unos $3-4 \text{ cm}^{-1}$ hacia el azul con respecto a la transición $B \leftarrow X$ correspondiente al halógeno libre, encontraron una banda secundaria centrada unos

5-6 cm^{-1} más allá de intensidad menor pero no despreciable (1/4-1/5 de la principal).

Desde el punto de vista teórico, la obtención de tales espectros implica, en primer lugar, disponer de las superficies de potencial de ambos estados electrónicos. Mientras que el estado B se describe a través de un modelo perturbativo en el marco de “diatomics-in-molecules” [13] utilizando los estados $2\Sigma^+$, Π^+ del HeBr obtenidos mediante extrapolación hacia base infinita de cálculos CCSD(T) [5], el estado X se obtiene asimismo utilizando CCSD(T) y funciones de enlace pero considerando el sistema triatómico completo [7]. Aplicando teoría de perturbaciones de primer orden, dentro de la aproximación dipolar eléctrica, el perfil de línea de fotoabsorción se obtiene estimando el acoplamiento entre la función de ondas del estado ligado inicial y la correspondiente al continuo de disociación a través del momento dipolar [14]. Por último, una simulación apropiada del experimento exige una estadística sobre la temperatura rotacional inicial de la muestra [15] y, por tanto, el incluir varias (miles) de transiciones permitidas [8]. De esta forma, se ha conseguido reproducir satisfactoriamente el espectro experimental, ver la figura 1, donde la banda principal se debe fundamentalmente a transiciones entre estados en la configuración perpendicular tanto en el fundamental X como en el excitado B del HeBr₂, mientras que la banda secundaria se asigna a transiciones entre un isómero lineal, casi degenerado con el perpendicular, en el estado X y estados excitados de vdW en el B .

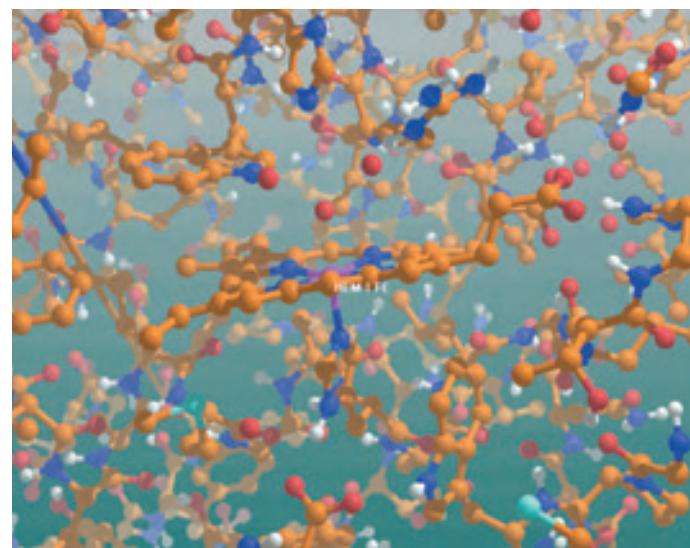
La teoría del funcional de la densidad considera la densidad electrónica como la magnitud básica.

B. Métodos basados en el funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT) [16] es hoy en día una aproximación rigurosa para describir sistemas de muchos cuerpos (bosones y fermiones). La idea original es considerar la densidad electrónica de un sistema (en su estado fundamental) como la magnitud básica en lugar de la función de ondas multielectrónica, mucho más complicada. En

principio, todas las propiedades de tal estado son representables como funcionales de dicha densidad electrónica. En los últimos años se ha realizado un gran esfuerzo en la formulación teórica, aproximación y aplicación de los funcionales. En particular, la aproximación del *gradiente corregido* (CGA) en que el funcional depende del valor local de la densidad y de su gradiente [17] y las aproximaciones híbridas en las que además se incorpora parte o la totalidad de la energía de intercambio Hartree-Fock (p.e [18]), son las más conocidas y han aportado muy buenos resultados en aplicaciones prácticas [19]. Sin embargo, todavía hay en DFT muchos retos teóricos y prácticos que no pueden ser ignorados. Entre estos cabe destacar la mejora de la descripción de interacciones débiles, de superficies de energías potencial, y del comportamiento asintótico de los potenciales de correlación-intercambio del que depende en gran medida la exactitud de propiedades de excitación [20]. Así por ejemplo, en estudios realizados de los potenciales de interacción de agregados iónicos débilmente enlazados [21], se hizo evidente la deficiencia de los métodos convencionales DFT y la necesidad de un tratamiento Hartree-Fock del intercambio. Recientemente, se está desarrollando una vía metodológica DFT alternativa que consiste en expresar la energía de correlación-intercambio como un funcional explícito de los orbitales de Kohn-Sham y, por lo tanto, implícito de la densidad electrónica [19]. En tal vía se incluye el método del *potencial efectivo optimizado* (OEP) [22, 23]. En esta aproximación, un funcional de la energía dado que depende explícitamente de funciones monoelectrónicas, se minimiza bajo la condición de que esas funciones sean la solución de la ecuación de Kohn-Sham de una partícula con un potencial efectivo local. Aunque el método se concibió con la idea de reformular la ecuación de Hartree-Fock con un potencial efectivo local [22, 24], recientemente, se está trabajando intensamente para incluir la correlación [25], extenderlo al estudio de estados excitados [26], y aumentar el grado de aplicabilidad en el estudio de la estructura electrónica de sistemas moleculares y agregados.

La teoría DFT no se limita al cálculo electrónico de sistemas moleculares en fase gas, sino que encuentra su aplicabilidad en multitud de problemas que involucran, como se ha mencionado más arriba, la presencia de muchos cuerpos. Diversas variantes de DFT se utilizan habitualmente, por



ejemplo, en el estudio de agregados metálicos [27], semiconductores y aleaciones [28]. Asimismo, interesantes aplicaciones de DFT son comunes en ámbitos que van desde la estructura de gotas de helio [29] al crecimiento de fullerenos [30], pasando por el estudio de proteínas [31], donde a menudo se combinan con esquemas de dinámica molecular del tipo Car-Parinello [32].

3. Reacciones con repercusión medioambiental

La mayoría de los modelos de tipo atmosférico dependen explícitamente de los diversos procesos colisionales que se suponen relevantes, es decir, de la abundancia de los reactivos y de la eficiencia de las diferentes reacciones (constantes de velocidad). Si bien una estimación de dichas magnitudes puede realizarse en ocasiones observacionalmente, tales modelos, y con ellos la propia comprensión de nuestro entorno, requieren de la simulación de múltiples reacciones y procesos de transferencia de energía entre moléculas sencillas.

Existe un enorme desacuerdo entre la abundancia de ozono estratosférico observada y la calculada.

Estos procesos, en apariencia simples, son a nivel microscópico tremadamente complicados.

Un proceso molecular elemental de gran interés por sus implicaciones atmosféricas y medioambientales es el que involucra al oxígeno y al ozono. Existe de hecho un enorme desacuerdo entre la abundancia de ozono estratosférico observado y la que resulta de las simulaciones más sofisticadas, (las medidas establecen una abundancia de ozono entre un 10 % y un 100 % mayor que la obtenida en las simulaciones, dependiendo de la altitud), lo que constituye el llamado problema del “deficit de ozono”. Para abordar esta discrepancia se han propuesto varias hipótesis, entre las que mencionaremos sólo algunas.

En 1988 Slanger y colaboradores [33] sugirieron una nueva fuente de ozono, basada en la fotólisis por radiación solar de oxígeno muy excitado vibracionalmente, O_2^\dagger , es

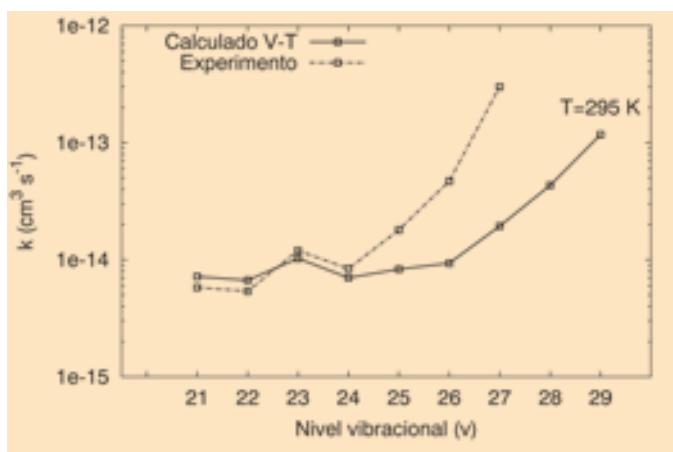


Figura 2. Constantes de velocidad para la desexcitación vibracional de $O_2(v)$ por colisiones con $O_2(v=0)$. Experimento: Ref. [35], cálculos: Ref. [36].

decir, $O_2(^3\Sigma_g^-, v > 25)$. Los átomos así producidos podrían a su vez reaccionar posteriormente con oxígeno molecular para producir ozono. Ciertamente, oxígeno vibracionalmente muy excitado ha sido detectado en la estratosfera, pero para que el mecanismo anterior resulte eficiente es necesario que la velocidad de desactivación por colisión de esas moléculas vibracionalmente excitadas sea muy baja. Estudios posteriores sobre la relajación de dichas especies indican que, por el contrario, ésta es muy rápida, por lo que el mencionado mecanismo de producción de ozono fue prácticamente descartado.

Posteriormente, el grupo de Wodtke [34,35], en experimentos llevados a cabo en el laboratorio, observó un súbito incremento de las velocidades de desaparición de oxígeno vibracionalmente muy excitado ($v > 25$) en su colisión con otra molécula de oxígeno en su estado vibracional fundamental. Como quiera que a las energías a las que se producía dicha colisión el canal reactivo de formación de ozono estaba energéticamente abierto, propuso que el incremento en la velocidad de desaparición de O_2^\dagger se debía a dicho canal reactivo, ya que la medida de procesos de relajación vibracional (transferencia de energía a estados vibracionales más bajos) no mostraban la presencia de una cantidad suficiente de oxígeno vibracionalmente desexcitado para explicar dicho incremento. Hernández-Lamoneda *et al.* [35] realizaron el primer cálculo teórico de la reacción $O_2^\dagger + O_2(v=0) \rightarrow O_3(X^1A_1) + O(^3P)$, encontrando que la probabilidad de formación de ozono a través de dicha reacción resultaba mucho menor de la esperada. A pesar de ello, el hecho de que el sistema explore regiones del espacio próximas al estado de transición, donde los enlaces tienden a distenderse, posibilita una mayor transferencia de energía para la relajación vibracional y así, Campos *et al.* [36] determinaron la existencia de un salto brusco en las velocidades de desaparición de O_2^\dagger como puede observarse en la figura 2. En línea con la anterior aseveración, se ha sugerido recientemente [37] que quizás el canal “oscuro” de desaparición de oxígeno vibracionalmente excitado podría deberse a procesos no adiabáticos inducidos por acoplamientos espín-órbita, lo que lleva a plantear de nuevo la interacción entre moléculas de oxígeno desde primeros principios. De este modo, se están calculando nuevos potenciales para el tratamiento de la interacción inelástica y reactiva de moléculas de oxígeno [38] incluyendo el acoplamiento espín-órbita. A la gran complejidad de los cálculos de estructura electrónica, originada por ser el oxígeno un átomo de capa abierta y existir varios estados electrónicos muy próximos en energía, se añade la dificultad que para cálculos de dinámica molecular cuántica represen-

Los agregados incluyen desde complejos débilmente ligados hasta semiconductores y agregados metálicos

ta el trabajar con especies altamente excitadas vibracionalmente, muy cerca de su propia disociación.

4. Agregados atómicos y moleculares

La evolución de los agregados atómicos y moleculares ha sido espectacular en los últimos años. El campo de los agre-

gados, que engloba las disciplinas tradicionales de la física, la química, la ciencia de materiales e incluso la biología, en muchos aspectos constituye ya su propia área de conocimiento. Los atributos que lo identifican reflejan la especificidad de los objetivos que persigue, así como los conceptos, metodología, técnicas y herramientas que utiliza, pero todos ellos están relacionados con y se definen por una única característica común: el tamaño finito de los sistemas que son objeto de estudio. El término “finito” recoge desde pequeños agregados (unos pocos o unas decenas de átomos y moléculas) a muy grandes (miles de ellos). Esta variedad de tamaños y la dependencia de sus propiedades con el tamaño hacen del campo de los agregados un área de investigación muy extendida y sugerente. La variedad de elementos que se pueden usar (y que la naturaleza utiliza) para for-

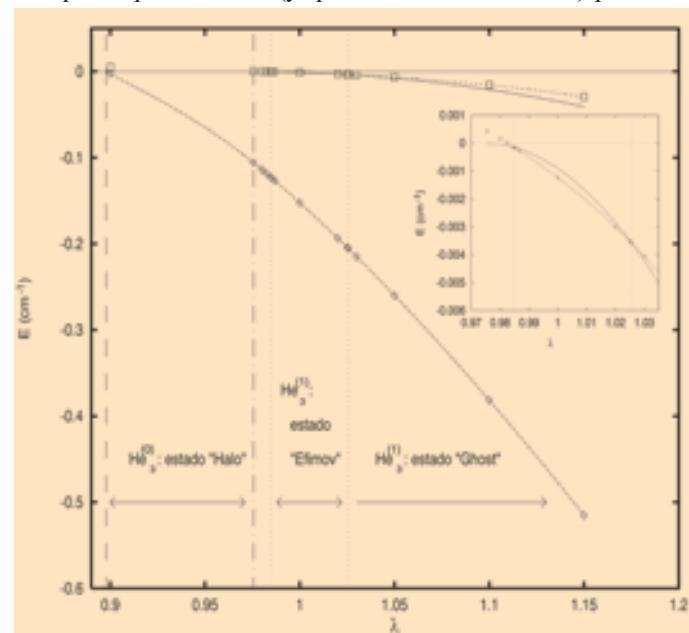


Figura 3. Evolución de los dos primeros estados ${}^4\text{He}_3(v)$, $v=0,1$, en función de un parámetro de escala del potencial. En línea continua, el único estado ligado de ${}^4\text{He}_2$. Junto a éste, en el recuadro se magnifica el comportamiento de ${}^4\text{He}_3(v=1)$.

mar agregados y los diferentes tipos de interacciones interatómicas en agregados de diferentes elementos y materiales incrementan la diversidad y riqueza de este campo.

En el ámbito de los agregados se incluyen desde complejos débilmente ligados (van der Waals) hasta semiconductores y agregados metálicos pasando por sistemas unidos por puentes de hidrógeno o enlaces covalentes, de interés en el mundo de la biología. Aunque cada uno de ellos es, sin duda, de un gran interés [39], nos ceñiremos en lo que sigue a los agregados formados por varios átomos de helio, de carácter bosónico o fermiónico, frecuentemente incluyendo alguna impureza atómica, *p. ej.* Li, o molecular, OCS, SF₆, etc.).

Los agregados débilmente ligados juegan un papel esencial en la formación de estructuras estables a muy bajas temperaturas. Dichos agregados han adquirido una nueva relevancia como consecuencia del creciente interés en colisiones atómicas ultrafrías y procesos de condensación de Bose-Einstein [40]. En particular, los agregados de helio presentan propiedades únicas que son responsables, entre otras cosas, del comportamiento superfluido del ${}^4\text{He}$, y la posibilidad de

conseguir un estado superfluido con un número relativamente pequeño de átomos de ${}^4\text{He}$ ha sido objeto de una gran cantidad de trabajos [41-43]. En este contexto, las características estructurales, energías y longitudes de enlace, etc. de los agregados más pequeños, y muy especialmente dímeros y trímeros, resultan fundamentales para comprender las propiedades mencionadas en agregados mayores.

El dímero de ${}^4\text{He}$ es la especie con la energía de enlace más pequeña y la extensión espacial mayor detectada hasta el momento. En un experimento de tiempo de vuelo, el grupo de Gentry [44] infirió su presencia a partir de la señal del ión correspondiente tras impacto electrónico. Posteriormente, y demostrando una vez más el comportamiento ondulatorio de la materia, Schöllkopf y Toennies [44] detectaron agregados ${}^4\text{He}_N$ con $N=2-10$ según el ángulo de difracción a través de una rejilla. Se estimó una longitud media de enlace para el dímero de unos 50 Å, aunque puede extenderse hasta distancias dos órdenes de magnitud mayores. Utilizando un potencial semiempírico [46], la energía de enlace de su único estado ligado resulta ser de $0.91^{-3} \text{ cm}^{-1}$ [47, 48], con una longitud media de 51.9 Å, valores que se contrastan excelentemente con los datos experimentales reportados posteriormente [49].

A partir de los trabajos de Efimov [50] en sistemas de tres cuerpos, donde la interacción se describe como suma de pares, se establece que cuando cada uno de los subsistemas de dos cuerpos presenta resonancias de energía nula, puede aparecer un número infinito de estados, llamados estados *Efimov* que se acumulan en el umbral de disociación. Además, si se escala cada interacción de par mediante un parámetro λ , el número de estados aumenta con el parámetro, llegando al infinito a un determinado valor para después ir desapareciendo gradualmente. El trímero bosónico de helio, donde la interacción a tres cuerpos es despreciable [51], es pues un buen candidato a mostrar tal efecto dada la magnitud de la energía de enlace del dímero. Junto a varios trabajos teóricos en los que se refleja la dificultad inherente de este sistema [52], nuestro grupo efectuó el primer cálculo variacional usando una base simetrizada de funciones Gaussianas distribuidas (DGF) en coordenadas de par [47, 48], aunque no sin cierta controversia [53] esencialmente por lo que se refiere al estado fundamental. En la figura 4 se muestra la evolución con λ de las energías de los dos primeros estados, junto con la del dímero que proporciona el umbral de disociación. El fundamental aparece a partir de $\lambda=0.894$, y se denomina *Halo* hasta $\lambda=0.975$, región donde no existe el dímero. Desde $\lambda=0.985$ aparece un segundo estado, llamado *Efimov* porque, además de mostrar una enorme extensión espacial (similar al dímero), llega a desaparecer para $\lambda=1.026$, ver el recuadro que se inserta, a partir de donde es eufemísticamente un estado “fantasma”.

El tratamiento DGF, contrastado sobre sistemas como el Ne_3 y Ar_3 [48], ha sido aplicado posteriormente con éxito en diversos complejos de menor simetría del tipo $\text{He}_2X, X={}^7\text{Li}$, donde se estudia el efecto isotópico ($n=6,7$), y $X=\text{H}^-$ [55], donde los resultados se comparan con los obtenidos mediante un Monte Carlo cuántico de difusión.

Por lo que se refiere a complejos de helio de mayor tamaño, podemos destacar el experimento del grupo de Toennies [43] relativo a los espectros en el infrarrojo de la molécula de OCS inmersa en gotas de ${}^4\text{He}$, ${}^3\text{He}$ y una mez-

cla de ambas. En primer lugar, para el caso de gotas de bosones, el resultado es que, salvo pequeños desplazamientos y ensanchamientos de líneas atribuidos al incremento del momento de inercia y de la relajación rotacional, el espectro presenta nítidamente las ramas P y R y es muy similar al que se obtiene para la molécula en fase gas. Por el contrario, cuando ésta se sumerge en una gota de fermiones, el espectro consiste de una banda ancha sin estructura que nada tiene que ver con el de fase gas. Aún más, partiendo del OCS en una gota de ${}^3\text{He}$ y a medida que se inyectan átomos de ${}^4\text{He}$, la banda desestructurada va adquiriendo paulatinamente los perfiles propios del caso bosónico y, de hecho, para unos 60 átomos de ${}^4\text{He}$, se recobra completamente dicho perfil. La interpretación [43] es que la molécula rota casi libremente en el seno de bosones, que son los que se sitúan en su proximidad, dejando a los fermiones a mayores distancias. Desde el punto de vista teórico, se han efectuado simulaciones utilizando Monte Carlo “path integral” [56] y variacional [42] que están en excelente acuerdo con el experimento. Además, la presencia del OCS no modifica el carácter superfluido del ${}^4\text{He}$ de forma que la primera capa de solvatación se mantiene líquida [57], como muestra el hecho de que el pico de densidad de dicha capa continúa aumentando a medida que crece la segunda capa [58]. Asimismo, Barranco y colaboradores [29] han llegado a conclusiones similares en el estudio

Los pulsos láser en la escala del sub-picosegundo permiten seguir procesos de interacción radiación-materia en tiempo real.

de gotas mezcla de ${}^3\text{He}$ y ${}^4\text{He}$ con una impureza de Xe o SF_6 en su interior mediante cálculos DFT con funcionales no locales de rango finito [59].

5. Femtofísica y control

Abordamos en este apartado dos aspectos de máxima actualidad en Física Molecular, como son la utilización de pulsos láser en la escala del sub-picosegundo que permiten seguir procesos de interacción radiación-materia en tiempo

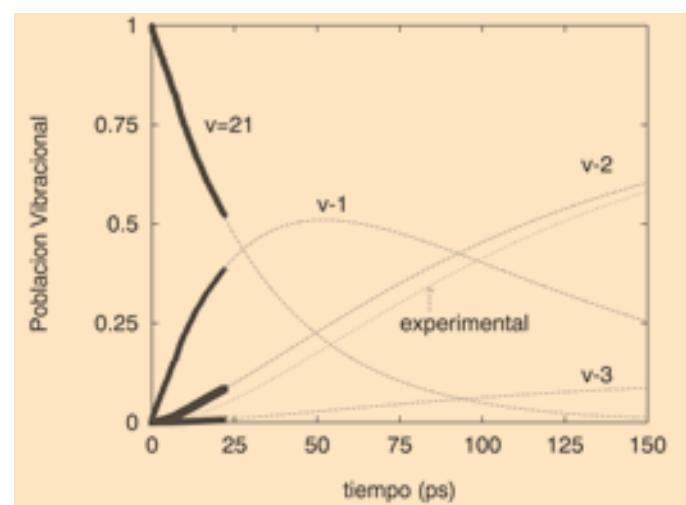


Figura 4. Evolución de las poblaciones vibracionales de I_2 partiendo inicialmente de $v=21$. Experimento: Ref. [63]. Teoría: Ref. [64].

real, y el control de mecanismos de reacción que a menudo implica la optimización de la forma y duración del pulso a lo largo del tiempo.

A. Femtofísica

La dinámica del femtosegundo [60] en moléculas aisladas, agregados y biosistemas involucra la elucidación de los fenómenos de adquisición, almacenamiento y redistribución de la energía recibida como consecuencia de la interacción de la materia con un pulso láser ultracorto. El advenimiento de esta dinámica ha abierto nuevos horizontes en la exploración de procesos radiativos y no radiativos ultrarrápidos. En el dominio de la Física Molecular y de las fases condensadas, estos procesos permanecen en la escala de los movimientos nucleares y electrónicos. Los ingredientes esenciales de la teoría [62] son: (i) las condiciones iniciales de la excitación, las cuales están gobernadas por los modos de excitación, en general, ópticos; (ii) la caracterización de la estructura de los niveles ligados del sistema, estados de orden cero, así como sus acoplamientos; (iii) la accesibilidad a los estados de orden cero que conduce a la especificación de los llamados estados “doorway” del sistema; y (iv) los canales de excitación y decaimiento, con sus particulares mecanismos de intercambio de energía (decaimiento radiativo, predisociación, fluorescencia, etc.).

Entre las primeras implementaciones prácticas de la utilización de pulsos ultracortos al ámbito de pequeños sistemas moleculares se encuentran los experimentos “pump-probe” en tiempo real sobre la dinámica de fotodisociación del sistema Ne_2I_2 [63], capaces de determinar los tiempos de vida asociados a la disociación del complejo en un átomo de Ne y un triáromo NeI_2 , y a la posterior fragmentación de éste para dar $\text{Ne}+\text{I}_2$. Junto a la vía más probable de disociación, secuencial, se dan cuenta en la Ref. [63] de otros mecanismos de relajación como son la fragmentación múltiple, la producción de especies diatómicas Ne_2 y I_2 , fenómenos de evaporación, redistribución vibracional intramolecular del complejo previa a su disociación, etc. En la figura 3 se representa una comparación teoría-experimento a través de la evolución temporal de las poblaciones vibracionales del iodo a partir del estado fundamental del $\text{Ne}_2\text{I}_2(B, v=21)$. Los resultados teóricos proceden de un cálculo de paquetes de onda (resolución numérica de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo), dentro de un modelo con cuatro grados de libertad [64], usando el algoritmo de Chebychev [65]. La propagación se lleva a cabo hasta unos 25 ps, más allá de lo cual deviene inestable. Para poder inferir las poblaciones a tiempos más largos, se recurre al ajuste a un modelo analítico [66] que tiene en cuenta los diferentes procesos de relajación ya mencionados [63]. Sobre unos 150 ps, la especie inicial está prácticamente extinta, mientras que se van poblando los respectivos canales $v-1=20$, $v-2=19$, etc. Como puede observarse, el canal $v=19$, a partir del cual puede detectarse la aparición de I_2 libre, se compara muy satisfactoriamente con el experimento.

En los sistemas extensos, la relajación molecular en el límite estadístico es muy importante debido a la situación singular del solapamiento de resonancias. Más aún, la selectividad de los modos de vibración o rotación del sistema y la transferencia electrónica (TE) de largo rango son nuevos

aspectos muy relevantes en la dinámica del femtosegundo [67]. Los trabajos pioneros de Marcus [68] en TE en solución dieron pie a una mejor comprensión de la TE en proteínas y transferencia de grupos en la hemoglobina. La exploración experimental y desarrollo teórico de los procesos radiativos ultrarrápidos comenzó hace unos 25 años con la TE en una membrana de proteína [69]. Estos procesos primarios de TE en la fotosíntesis determinaron las escalas de tiempo de oxidación y reducción de los elementos importantes. Además, la determinación de estructuras y localización de las cargas fueron también hitos importantes en este desarrollo. No obstante, las mayores limitaciones en la comprensión de estos procesos de conversión de energía en fotobiología es que requieren información adicional de la energética e interacciones electrónicas y de dinámica molecular que no son fácilmente inferidas de otros estudios experimentales

Uno de los sueños del control cuántico es utilizar pulsos láser para excitar la materia de un estado a otro que no puede ser accesible radiativamente.

o teóricos previos. Analogamente, la elucidación de los mecanismos cinéticos y las roturas de simetría de los estados electrónicos son centrales en los procesos biológicos básicos que pueden ahora estudiarse con mucho mayor detalle [61].

B. Control

En otro orden de cosas, uno de los sueños del control cuántico es utilizar pulsos láser para excitar la materia de un estado a otro que no puede ser accesible radiativamente [70]. Una forma de realizar este sueño es vía la interferencia cuántica inducida en el sistema material por la luz. En principio, la interferencia constructiva y destructiva puede amplificar coherentemente un estado final seleccionado que es inaccesible por medios normales de excitación. Por tanto, la manipulación de la interferencia cuántica forma la base de la mayoría de los esquemas de control cuántico. Otro aspecto de este control cuántico es la manipulación de reacciones químicas o la preparación selectiva de especies químicas con configuraciones torsionales predeterminadas. Recientemente se han logrado avances significativos, tanto teóricos como experimentales, en el control de la dinámica molecular y, más generalmente, fenómenos cuánticos [70-73]. La clave de éstos avances es la nueva metodología para la manipulación de interferencias. Numerosos experimentos han confirmado la capacidad de manipular interferencias cuánticas [74-76].

El desarrollo de técnicas de optimización de campos eléctricos para alcanzar el objetivo deseado, y al mismo tiempo minimizar efectos secundarios colaterales que disminuyen la eficacia del pulso aplicado [77], ha producido un avance significativo en control cuántico. En general el control cuántico requiere del empleo de pulsos láser de tal forma que la fase del pulso interfiera cooperativamente con la fase de la materia. Afortunadamente, la tecnología necesaria para lograr tales pulsos de luz adaptados se ha desarrollado simultáneamente. En efecto, en gran medida, el éxito en este área de investigación se ha debido a la estrecha colaboración de grupos de investigación experimentales y teóricos de todo el mundo.

Existen hoy en día tres métodos establecidos para el control de procesos reactivos. En el método de Brumer-Shapiro [70, 78], el control se ejerce mediante la excitación de un sistema a través de dos caminos diferentes al mismo estado final. La interferencia entre esas dos vías da lugar a la selectividad. Se ha demostrado el éxito del método experimentalmente en el control de los porcentajes de producto del HI [79] y del Na₂, [80] y en el control de la dirección de la foto-corriente en semiconductores [81]. Entre las aplicaciones que se han propuesto, se incluye el control de la quiralidad en síntesis química [82] y la deposición controlada en semiconductores [83].

En un segundo método se trata el control como un problema de diseño. Dado el objetivo deseado, se trata de encontrar el campo láser que mejor lleve al sistema a ese objetivo [84]. Una forma de hacerlo fue propuesta por Tannor y Rice [86]. En su esquema se emplea la diferencia de tiempos de aplicación de pares de pulsos ultracortos para controlar la formación de los productos de reacciones químicas. Simultáneamente desarrollaron un formalismo variacional para determinar la secuencia óptima de los pulsos aplicados. Rabitz *et al.* [71] recurrieron a la teoría formal de control para, dado un objetivo, calcular la forma óptima del pulso. Hoy en día esta técnica está muy avanzada y, virtualmente, cualquier pulso requerido para una aplicación dada se puede diseñar en el laboratorio [87]. El método se ha utilizado para controlar la dinámica nuclear del I₂ [88], la forma y fase de las funciones de ondas de átomos en estados de Rydberg [75] y la tranferencia de población en grandes moléculas como proteínas [89].

En un tercer método de control se emplea un ciclo retroactivo (feedback loop) para permitir que el láser "aprenda" como producir el pulso óptimo para producir el objetivo seleccionado [90]. En tal técnica, se recurre a métodos de orden superior como el algoritmo genético para optimizar los parámetros del pulso aplicado. Tal método se ha empleado para controlar la fragmentación de moléculas inorgánicas de gran tamaño como el CpFe(CO)₂Cl [76] y los porcentajes de producto de moléculas orgánicas como la acetofenona (C₆H₅COCH₃) [91].

6. Conclusiones

Hemos mostrado en este trabajo algunos temas de máximo interés dentro de la Física Atómica y Molecular, aunque muchos otros, de enorme actualidad y no menos relevancia, no han podido ser reflejados por motivos obvios de espacio. Si existe una característica que mantiene esta disciplina a lo largo de los años, es el continuo diálogo entre la teoría y el experimento. Su saludable situación se debe, en buena medida, tanto al desarrollo espectacular de las técnicas de haces atómicos y moleculares y radiación láser como a los avances en el mundo de la computación, con procesadores cada vez más rápidos y técnicas de paralelización, que permiten no sólo plantear modelos sencillos sino abordar problemas del mundo real. Como corresponde a un campo de la Ciencia en plena evolución, cada vez es más patente su carácter interdisciplinario, de modo que su conexión con ámbitos afines de la Química y la Biología [92] es, de forma natural, muy frecuente y fructífera.

Agradecimientos

Queremos agradecer la colaboración de todos los miembros del departamento de Física Atómica y Molecular Teórica (IMAFF), en especial a María Pilar de Lara, José Campos Martínez, Salvador Miret-Artés y Octavio Roncero, sin cuya inestimable ayuda esta revisión no hubiera sido posible. Este trabajo ha sido elaborado en el marco del proyecto BFM 2001-2179 (DGICYT).

Referencias

- [1] R. J. BARTLETT, in *Chemistry for the 21st century*, E. Keinan and I. Schechter Ed.'s (Wiley-VCH, Weinheim, 2000).
- [2] H. J. WERNER, in *Domain-Based Parallelism and Problem Decomposition Methods in Computational Science and Engineering*, D. E. Reyes, Y. Saa, and D. G. Truhlar Ed.'s (SIAM, Philadelphia, 1995).
- [3] R. J. BARTLETT, in *Modern Electronic Structure Theory I*, D. R. Yarkoni Ed. (World Scientific, Singapore, 1995).
- [4] T. H. DUNNING, Jr., **90**, 1007 (1989); R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., and R. J. Harrison, **96**, 6796 (1992); D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., **98**, 1358 (1993).
- [5] M. P. DE LARA-CASTELLS, R. V. KREMS, A. A. BUCHACHENKO, G. DELGADO-BARRIO, AND P. VILLARREAL, *J. Chem. Phys.* **115**, 10438 (2001).
- [6] C. CUNHA, R. PROSMITI, P. VILLARREAL, AND G. DELGADO-BARRIO, *Mol. Phys.* **100**, 3231 (2002); R. Prosmiti, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *Chem. Phys. Lett.* **359**, 473 (2002); R. Prosmiti, C. Cunha, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **117**, 7017 (2002).
- [7] R. PROSMITI, C. CUNHA, P. VILLARREAL, AND G. DELGADO-BARRIO, *J. Chem. Phys.* **116**, 9249 (2002).
- [8] A. A. BUCHACHENKO, R. PROSMITI, C. CUNHA, G. DELGADO-BARRIO, AND P. VILLARREAL, *J. Chem. Phys.*, **117**, 6117 (2002).
- [9] R. PROSMITI, C. CUNHA, A. A. BUCHACHENKO, G. DELGADO-BARRIO, AND P. VILLARREAL, **117**, 10019 (2002).
- [10] G. DELGADO-BARRIO, in *Dynamical Processes in Molecular Physics*, G. DELGADO-BARRIO Ed., (IOP Publishing Ltd, Bristol, 1993); J. A. BESWICK AND G. DELGADO-BARRIO, in "Structure and Dynamics of Non-Rigid Molecular Systems", Y. G. SMEYERS Ed., (Kluwer, Dordrecht, 1995), p. 203.
- [11] J. M. SKENE, J. C. DOBRITS, AND M. I. LESTER, *J. Chem. Phys.* **85**, 2329 (1986).
- [12] D. G. JAHN, W. S. BARNEY, J. CABALO, S. G. CLEMENT, A. ROHRBACHER, T. J. SLOTTERBACK, J. WILLIAMS, K. C. JANDA, AND N. HALBERSTADT, *J. Chem. Phys.* **104**, 3501 (1996).
- [13] A. A. BUCHACHENKO, T. GONZÁLEZ-LEZANA, M. I. HERNÁNDEZ, M. P. DE LARA CASTELLS, G. DELGADO-BARRIO, AND P. VILLARREAL, *Chem. Phys. Lett.* **318**, 578 (2000).
- [14] O. RONCERO, J. A. BESWICK, N. HALBERSTADT, P. VILLARREAL, AND G. DELGADO-BARRIO, **92**, 3348 (1990); T. GONZÁLEZ-LEZANA, M. I. HERNÁNDEZ, G. DELGADO-BARRIO, A. A. BUCHACHENKO, AND P. VILLARREAL, *J. Chem. Phys.* **105**, 7454 (1996).
- [15] A. ROHRBACHER, T. RUCHTI, K. C. JANDA, A. A. BUCHACHENKO, M. I. HERNÁNDEZ, T. GONZÁLEZ-LEZANA, P. VILLARREAL, AND G. DELGADO-BARRIO, *J. Chem. Phys.* **110**, 256 (1999).
- [16] P. HOHENBERG AND W. KHON, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964); W. KHON AND L. SHAM, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965); R. PARR AND W. YANG en *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University, New York, 1989).
- [17] A. D. BECKE, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988); C. LEE, W. YANG, AND R. G. PARR, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988); J. P. PERDEW, K. BURKE, AND M. ERNZERHOF, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 865 (1996).
- [18] A. D. BECKE, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- [19] W. YANG AND Q. WU, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 143002 (2002).
- [20] R. NEUMANN, R. H. BOBES, AND N. HANDY, *Mol. Phys.* **87**, 1 (1996).
- [21] M. P. DE LARA, P. VILLARREAL, G. DELGADO-BARRIO, S. MIRET-ARTÉS, E. BUONOMO, AND F. A. GIANTURCO, *Chem. Phys. Lett.* **242**, 336 (1995); F. A. GIANTURCO AND M. P. DE LARA CASTELLS, *Chem. Phys.* **219**, 117 (1997).
- [22] J. D. TALMAN AND W. F. SHADWICK, *Phys. Rev. A* **14**, 36 (1976).
- [23] T. GRABO, T. KREIBICH, S. KURTH, AND E. K. U. GROSS, en *The Strong Coulomb Correlation and Electronic Structure Calculations: Beyond Local Density Approximations*, edited by V. Anisimov (Gordon and Breach, Amsterdam, 1999).
- [24] R. T. SHARP AND G. K. GORDON, *Phys. Rev.* **90**,
- [25] I. GRABOWSKI, S. HIRATA, S. IVANOV, AND R. J. BARTLETT, *J. Chem. Phys.* **116**, 4415 (2002).
- [26] S. HIRATA, S. IVANOV, I. GRABOWSKI, AND R. J. BARTLETT, *J. Chem. Phys.* **116**, 6468 (2002).
- [27] R. O. JONES, A. I. LICHTENSTEIN, AND J. HUTTER, **106**, 4566 (1997); S. K. NAYAK, S. N. KHANNA, AND P. JENA, *Phys. Rev. B* **57**, 3787 (1998).

- [28] A. RUBIO, J. A. ALONSO, X. BLASE, L. C. BALBÁS, AND S. G. LOUIE, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 247 (1996); J. A. ALONSO, L. M. MOLINA, M. J. LÓPEZ, A. RUBIO, AND M. J. STOTT, *Chem. Phys. Lett.* **289**, 451 (1998).
- [29] M. PI, R. MAYOL, AND M. BARRANCO, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3093 (1999).
- [30] E. HERNÁNDEZ, P. ORDEJÓN, AND H. TERRONES, *Phys. Rev. B* **63**, 193403 (2001).
- [31] W. ANDREONI, A. CURIONI, AND T. MORDASINI, *IBM J. Res. and Dev.*, **45**, 397 (2001).
- [32] R. CAR AND M. PARRINELLO, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [33] T. G. SLANGER, L. E. JUSINSKI, G. BLACK AND G. E. GADD; *Science*; **241**, 945 (1988).
- [34] C. A. ROGASKI, J. M. PRICE, J. A. MACK, A. M. WODTKE, *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 2885, (1993); C. A. ROGASKI, J. A. MACK, AND A. M. WODTKE, *Faraday Discuss.*, **100**, 229, (1995).
- [35] R. HERNÁNDEZ-LAMONEDA, M. I. HERNÁNDEZ, E. CARMONA-NOVILLO, J. CAMPOS-MARTÍNEZ, J. ECHAVE, D. C. CLARY, *Chem. Phys. Letters*, **276**, 152, (1997).
- [36] J. CAMPOS-MARTÍNEZ, E. CARMONA-NOVILLO, J. ECHAVE, M. I. HERNÁNDEZ, R. HERNÁNDEZ-LAMONEDA AND J. PALMA, *Chem. Phys. Letters*, **289**, 150, (1998); J. CAMPOS-MARTÍNEZ, E. CARMONA-NOVILLO, J. ECHAVE, M. I. HERNÁNDEZ, R. HERNÁNDEZ-LAMONEDA AND J. PALMA, *Eur. Phys. D*, **4**, 159, (1998).
- [37] R. T. JONGMA, S. SHI AND A.M. WODTKE, *J. Chem. Phys.*, **111**, 2588, (1999).
- [38] R. HERNÁNDEZ-LAMONEDA, M. I. HERNÁNDEZ, J. CAMPOS-MARTÍNEZ, *Chem. Phys. Letters* (en prensa).
- [39] Ver por ejemplo, *Theory of Atomic and Molecular Clusters with a Glimpse at Experiments*, J. Jellinek Ed. (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999).
- [40] M. H. ANDERSON, J. R. ENSHER, M. R. MATTHEWS, C. E. WIEMAN, AND E. A. CORNELL, *Science* **269**, 198 (1995); C. C. BARDLEY, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1687 (1995); K. B. DAVIS, M. O. MEWES, M. R. ANDREWS, N. J. VAN DRUTEN, D. S. DURFEE, D. M. KURM, AND W. KETTERLE, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3969 (1995); B. D. ESRY, C. H. GREENE, AND Y. ZHON, *J. Phys. B* **29**, L51 (1996); F. PEREIRA DOS SANTOS, J. LÉONARD, JUNMIN WANG, C. J. BARRELET, F. PERALES, E. RASEL, C. S. UNNIKRISHNAN, M. LEDUC, and C. COHEN-TANNOUDJI, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3459 (2001).
- [41] V. R. PANDHARIPANDE, S. C. PIEPER, AND R. B. WIRINGA, *Phys. Rev. B* **34**, 4571 (1986); S. A. CHIN AND E. KROTSCHECK, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2658 (1990); S. A. CHIN AND E. KROTSCHECK, *Phys. Rev. B* **45** 852 (1992).
- [42] M. V. RAMA KRISHNA, K. B. WHALEY, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1126 (1990).
- [43] S. GREBENEV, J. P. TOENNIES, AND A. VILESOV, *Science* **279**, 2083 (1998).
- [44] F. LUO, G. C. MCBANE, G. KIM, C. F. GIESE, AND W. R. GENTRY, **98**, 3564 (1993).
- [45] W. SCHÖLLKOPF AND J. P. TOENNIES, *Science* **266**, 1345 (1994); W. SCHÖLLKOPF AND J. P. TOENNIES, **104**, 1155 (1996).
- [46] R. A. AZIZ AND M. J. SLAMAN, **94**, 8047 (1991).
- [47] T. GONZÁLEZ-LEZANA, J. RUBAYO-SONEIRA, S. MIRET-ARTÉS, F. A. GIANTURCO, G. DELGADO-BARRO, AND P. VILLARREAL, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1648 (1999).
- [48] T. GONZÁLEZ-LEZANA, J. RUBAYO-SONEIRA, S. MIRET-ARTÉS, F. A. GIANTURCO, G. DELGADO-BARRO, AND P. VILLARREAL, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 9000 (1999).
- [49] R. E. GRISENTI, W. SCHÖLLKOPF, J. P. TOENNIES, G. C. HEGERFELDT, T. KÖHLER, AND M. STOLL, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2284 (2000).
- [50] V. EFIMOV, *Phys. Lett.* **33 B**, 563 (1970); V. EFIMOV, *Sov. J. Nucl. Phys.* **12**, 589 (1971); V. EFIMOV, *Nuc. Phys.* **A210**, 157 (1973).
- [51] VA. BHATTACHARYA AND J. B. ANDERSON, *J. Chem. Phys.* **100**, 8999 (1994).
- [52] B. D. ESRY, C. D. LIN, AND C. H. GREENE, *Phys. Rev. A* **54**, 394 (1996); E. NIELSEN, D. V. FEDOROV, AND A. S. JENSEN, *J. Phys. B* **81**, 4085 (1998); R. GUARDIOLA, M. PORTESI, AND J. NAVARRO, *Phys. Rev. B* **60**, 6288 (1999).
- [53] Comment to Ref. [47], *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4189 (2001); Reply to Comment of Ref. [53], *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4190 (2001).
- [54] I. BACCARELLI, G. DELGADO-BARRO, F. A. GIANTURCO, T. GONZÁLEZ-LEZANA, S. MIRET-ARTÉS, AND P. VILLARREAL, *Europhys. Lett.* **50**, 567 (2000); I. BACCARELLI, G. DELGADO-BARRO, F. A. GIANTURCO, T. GONZÁLEZ-LEZANA, S. MIRET-ARTÉS, AND P. VILLARREAL, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 4067 (2000).
- [55] F. A. GIANTURCO, F. PAESANI, I. BACCARELLI, G. DELGADO-BARRO, T. GONZÁLEZ-LEZANA, S. MIRET-ARTÉS, P. VILLARREAL, G. B. BENDAZZOLI, AND S. EVANGELISTY, *J. Chem. Phys.* **114**, 5520 (2001); T. GONZÁLEZ-LEZANA, S. MIRET-ARTÉS, G. DELGADO-BARRO, P. VILLARREAL, J. RUBAYO-SONEIRA, I. BACCARELLI, F. PAESANI, AND F. A. GIANTURCO, *Comp. Phys. Comm.* **145**, 156 (2002).
- [56] PH. SINDZINGRE, M. L. KLEIN, AND D. M. CEPERLEY, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1601 (1989).
- [57] Y. KWON, D. M. CEPERLEY, AND K. B. WHALEY, *J. Chem. Phys.* **104**, 2341 (1996).
- [58] D. BLUME, M. LEWERENZ, F. HUISKEN, AND M. KALOUDIS, *J. Chem. Phys.* **105** 8666 (1996).
- [59] M. BARRANCO, M. PI, S. M. GATICA, E. S. HERNÁNDEZ, AND J. NAVARRO, *Phys. Rev. B* **56**, 8997 (1997).
- [60] A. H. ZEWAIL Ed., *Femtochemistry - Ultrafast Dynamics of the Chemical Bonds*, Vols. I and II, (World Scientific, Singapore, 1994); M. Chergui Ed., *Femtochemistry: Ultrafast Chemical and Physical Processes in Molecular Systems*, (World Scientific, Singapore, 1995).
- [61] A. DOUHAL AND J. SANTAMARÍA Ed.'s, *Femtochemistry and Femtobiology. Ultrafast Dynamics in Molecular Science*. (World Scientific, Singapore, 2002).
- [62] J. JORTNER AND R. D. LEVINE, *Adv. Chem. Phys.*, (Wiley, New York), vol. **47**, pp 1-114, 1981.
- [63] M. GUTMANN, D. M. WILBERG, AND A. H. ZEWAIL, *J. Chem. Phys.* **97**, 8048 (1992).
- [64] O. RONCERO, G. DELGADO-BARRO, M. I. HERNÁNDEZ, J. CAMPOS-MARTÍNEZ, AND P. VILLARREAL, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 187 (1995).
- [65] H. TAL-EZER AND R. KOSLOFF, *J. Chem. Phys.* **81**, 3967 (1984); R. KOSLOFF, *J. Chem. Phys.* **92**, 2087 (1988).
- [66] O. RONCERO, P. VILLARREAL, G. DELGADO-BARRO, N. HALBERSTADT, AND K. C. JANDA, *J. Chem. Phys.* **99**, 1035 (1993).
- [67] J. JORTNER AND M. BIXON, *J. Photochem. Photobiol. A* **82**, 5 (1994).
- [68] R. A. MARCUS, *J. Chem. Phys.* **9**, 979 (1956).
- [69] K. J. KAUFMAN, P. L. DUTTON, T. L. NETZEL, J. S. LEIGH AND P. M. RENTZEPIS, *Science* **188**, 1301 (1975).
- [70] M. SHAPIRO AND P. BRUMER, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **42**, 287 (2000).
- [71] H. RABITZ, R. DE VIVIE-RIEDLE, M. MOTZKUS, AND K. KOMPA, *Science* **288**, 824 (2000).
- [72] S. A. RICE AND M. ZHAO, *Optical Control of Molecular Dynamics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 2000.
- [73] R. J. GORDON AND S. A. RICE, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48**, 601 (1997); Ver asimismo los trabajos aparecidos en el número especial *Chem. Phys.* **267**, 1-289 (2001).
- [74] A. SHNITMAN, I. SOFER, I. GOLUB, A. YOGEV, M. SHAPIRO, Z. CHEN, P. BRUMER, B. KOHLER, AND M. S. CHILD, *Adv. Chem. Phys.* **101**, 285 (1997); J. A. FISS, L. C. ZHU, K. SUTO, G. Z. HE, AND R. J. GORDON, *Chem. Phys.* **48**, 601 (1998); D. MESHULACH AND Y. SILBERBERG, *Phys. Rev. A* **60**, 1287 (1999); T. HORNUNG, R. MEIER, AND M. MOTZKUS, *Chem. Phys. Lett.* **326**, 445 (2000); T. C. WEINACHT, J. WHITE, AND P. BUCKSBAUM, *J. Phys. Chem.* **103**, 10166 (1999).
- [75] T. C. WEINACHT, J. AHN, AND P. H. BUCKSBAUM, *Nature* **397**, 233 (1999).
- [76] A. ASSION, T. BAUMERT, M. BERGT, T. BRIXNER, B. KIEFER, V. SEYFRIED, M. STREHLE, AND G. GERBER, *Science* **282**, 919 (1998).
- [77] A. P. PEIRCE, M. A. DAHLEH, AND H. RABITZ, *Phys. Rev. A* **37**, 4950 (1988); S. RICE, *Adv. Chem. Phys.* **101**, 213 (1997); J. L. KRAUSE, K. J. SCHAFER, M. BEN-NUN, AND K. R. WILSON, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4978 (1997).
- [78] M. SHAPIRO AND P. BRUMER, *Int. Rev. Phys. Chem.* **13**, 187 (1994); M. SHAPIRO AND P. BRUMER, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 1263 (1997).
- [79] L. C. ZHU, V. KLEIMAN, X. N. LI, S. P. LU, K. TRENTELMAN, AND R. J. GORDON, *Science* **270**, 77 (1995).
- [80] A. SHNITMAN, I. SOFER, I. GOLUB, A. YOGEV, M. SHAPIRO, Z. CHEN, AND P. BRUMER, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2886 (1996).
- [81] E. DUPONT, P. B. CORKUM, H. C. LIU, M. BUCHANAN, AND Z. R. WASILEWSKI, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3596 (1995).
- [82] M. SHAPIRO, E. FRISHMAN, AND P. BRUMER, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1669 (2000).
- [83] B. K. DEY, P. BRUMER, AND M. SHAPIRO, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3125 (2000).
- [84] W. S. WARREN, H. RABITZ, AND M. DAHLEH, *Science* **259**, 1581 (1993); B. KOHLER, J. KRAUSE, F. RAKSI, K. R. WILSON, R. M. WHITNELL, V. V. YAKOVLEV, AND Y. J. YAN, *Acc. Chem. Res.* **28**, 133 (1995); A. M. WEINER, D. E. LEAIRD, G. P. WIEDERRECHT, AND K. A. NELSON, *Science* **247**, 1317 (1990);
- [85] D. J. TANNOR AND S. A. RICE, *Adv. Chem. Phys.* **70**, 441 (1988).
- [86] D. J. TANNOR AND S. A. RICE, *J. Chem. Phys.* **83**, 5013 (1985).
- [87] A. M. WEINER, J. P. HERITAGE, AND E. M. KIRSCHNER, *J. Opt. Soc. Am. B* **5**, 1563 (1988); M. M. WEFERS AND K. A. NELSON, *Opt. Lett.* **18**, 2032 (1993); C. W. HILLEGAS, J. X. TULL, D. GOSWAMI, D. STRICKLAND, AND W. WARREN, *Opt. Lett.* **19**, 737 (1994).
- [88] B. KOHLER, V. V. YAKOVLEV, J. CHE, J. L. KRAUSE, M. MESSINA, K. R. WILSON, N. SCHWENTNER, R. M. WHITNELL, AND Y. J. YAN, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3360 (1995).
- [89] C. J. BARDEEN, V. V. YAKOVLEV, J. CHE, J. A. SQUIER, AND K. R. WILSON, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 13023 (1998).
- [90] R. S. JUDSON AND H. RABITZ, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1500 (1992).
- [91] R. J. LEVIS, G. M. MÉNKIR, AND H. RABITZ, *Science* **292**, 709 (2001).
- [92] Ver por ejemplo el número especial muy reciente, dedicado al estudio de sistemas moleculares y agregados de interés biológico, *Eur. Phys. J. D* **20**, 309-626 (2002).

Gerardo Delgado-Barrio, Pablo Villarreal

están en el Instituto de Matemáticas y Física Fundamental.
Consejo Superior de Investigaciones Científicas. CSIC