



REVISTA DE LA ACADEMIA ASTURIANA DE CIENCIA E INGENIERÍA

Volumen 3, Año 2023

TAACI

Revista de la Academia Asturiana de Ciencia e Ingeniería

2023

Director y Responsable de Publicaciones: Mario Díaz y Cristina Rodríguez

Consejo de Redacción (2021): Javier Cuevas y Consuelo Martínez

Coordinador técnico: Javier Sebastián

Consejo Científico

José Luis Acuña Catedrático de Ecología. Univ. de Oviedo

Antonio Bahamonde Catedrático de Ciencias de la Computación e Inteligencia Artificial. Univ. de Oviedo

Javier Cuevas Catedrático de Física. Univ. de Oviedo

Mario Díaz Catedrático de Ingeniería Química. Univ. de Oviedo María Ángeles Gil Catedrática de Estadística. Univ. de Oviedo Carlos López-Otín Catedrático de Bioquímica. Univ. de Oviedo Abelardo Margolles Profesor de Investigación. IPLA - CSIC Consuelo Martínez

Catedrática de Álgebra. Univ. de Oviedo Rosa Menéndez Profesora de Investigación. INCAR - CSIC

Catedrática de Microbiología. Universidad de Oviedo María Rosario Rodicio

Cristina Rodríguez Catedrática de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras. Univ. de Oviedo

Javier Sebastián Catedrático de Tecnología Electrónica. Univ. de Oviedo

raaci

Revista de la Academia Asturiana de Ciencia e Ingeniería

Dirección postal: Edificio Histórico de la Universidad de Oviedo.

C/ San Francisco, 3, 33001 Oviedo

http://www.aaci.es. Correo electrónico: info@aaci.es





ISSN 2792-9302

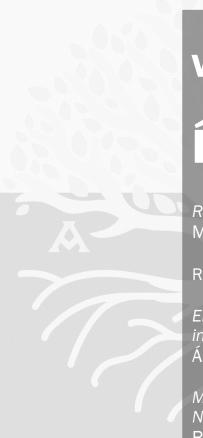
Depósito legal: AS1265-2022 Gestor web: Cristina Rodríguez

Diseño, Maquetación y Revisión: Javier Sebastián, Mª Ángeles Gil

y Ma del Rosario Rodicio

©2023 AACI

FAAG



Vol. 3, Año 2023

Índice

Mario Díaz	-	1
Resúmenes de los artículos	3	3
El enlace químico: intrahistoria de un concepto emergente Ángel Martín Pendás	Ę	5
Materiales del futuro: el impacto de la Nanotecnología y la revolución del Grafeno Rosa Menéndez	35	5
¿La Ciencia con datos sin Estadística? ¡No, por favor! La Estadística está, y seguirá, muy viva Mª Ángeles Gil	49	9
La evolución cultural y del medio ambiente en el proceso evolutivo humano Marco de la Rasilla	7	7

REVISTA DE LA . DE CIENO

Recuerde el alma dormida

Las célebres coplas de Jorge Manrique tienen muchas posibles interpretaciones, la más obvia es la rapidez de paso del tiempo. Como personas y como sociedad. En determinados momentos los humanos percibimos esta evolución de forma más imperiosa, por ejemplo, con motivo de cumpleaños más sentidos o en particular en el momento de la jubilación que sentimos con un mayor impacto. Sin buscar ningún sentido de culpa, Lucio A. Seneca decía que "el tiempo que tenemos no es corto, es que perdemos mucho". ¿Por qué no aplicar esta consideración sobre la rapidez de paso del tiempo a las sociedades?

En los años noventa, recuerdo que se mencionaba repetidamente como aforismo para la economía de nuestra región una frase diciendo que el último tren estaba a punto de pasar y que debíamos cogerlo. Después se añadió que debíamos prepararnos por si quedase algún otro tren por pasar. Han pasado treinta años. Ahora hay un tren que trae hidrógeno. Es un vistoso tren, aunque no tiene color, que parece va a salir de las cocheras donde se han ido almacenando trenes que se han ido descatalogando. Inicialmente se hablaba de substitución de los trenes que eran la base de nuestra industria, ahora se habla de transición justa.

Pero pensar en un solo tren sería no sólo un reduccionismo excesivo, sino también un error. Los que penséis que "sabéis" jugar al mus, entenderéis que no se puede pedir un órdago en la situación actual. Incluso que no se puede pensar en jugar sólo a partir de la grande, sino que habrá que estar pendiente de los pares y juego, incluso de la chica. Hay otros trenes que parecen más pequeños, y que debemos aprovechar. Muchos con un peso muy importante, salud, digitalización, turismo o cultura.

Todos los trenes tienen en común la ciencia, el trabajo, la iniciativa y su valoración. Además de una mirada inteligente a las necesidades de las personas. Francis Bacon (1561-1626), filósofo inglés autor de *Novum organum*, antecesor de Isaac Newton (1642-1727), fue pionero del pensamiento científico europeo en la transición del siglo XVI al XVII. Decía que *«la ocasión hay que crearla, no esperar a que llegue»*. Debemos crear las oportunidades, por mencionar solo una, en relación con los anhelados trenes del AVE, que parece llegan ya tras una década de espera.

Pero, es cierto que el tren del hidrógeno tiene sin duda un rol muy significativo e incluso simbólico y que su impacto será analizado dentro de unos años con rigor. La economía del hidrógeno representa un reto tecnológico muy importante, y trae nuevas necesidades de desarrollo científico. Deberemos atenderlas con una mayor dedicación. No vale con esperar a que nos las traigan todas con el tren. Debemos prepararnos para subirnos a él, para ir trabajando en el tren, procurar que sean nuestros algunos de sus materiales, incluso para vender el café y los bizcochos en el tren.

Mientras tanto hemos estado viendo pasar trenes, miramos quizás poco a las sociedades que se estaban subiendo a ellos, y así saber qué estrategias eran las que daban buenos resultados. Y quizás hemos copiado poco de las experiencias de éxito de otras regiones. No habría ningún problema si un programa como nuestro universitario "turnitin" lo detectase, sino al contrario si adaptamos acciones de éxito mediante *benchmarking*. El trabajo previo es imprescindible, y la sociedad agradecerá los buenos resultados más que simples palabras.

El consejero de Ciencia, Borja Sánchez, señalaba el mes pasado que el equipo del que forma parte extiende la ciencia hacia horizontes mucho más amplios, «fuera de los laboratorios, con la prioridad de conectar los pilares de la sociedad del conocimiento con la creación de empresas y empleo». Parece prometedor. Se apoya para ello en palabras del filósofo de la ciencia Larry Laudan, autor del libro "El Progreso y sus Problemas",

señalando que el objetivo de la ciencia, como transversal a cualquier área, es resolver problemas de forma cada vez más eficaz y efectiva. El esquema es análogo al que señalábamos a principios de este año, con motivo de la entrada de nuevos miembros en nuestra Academia, cuando promovíamos contribuciones conjuntas de las áreas de la ciencia y la ingeniería, sin separarlas, con el objetivo de mejorar el conocimiento y sus aplicaciones. La ciencia y la ingeniería de una forma integral, verticalmente. Resulta además importante el enfoque que señala el consejero de hacer región creciendo las estructuras que apoyan la ciencia y la cultura. También se debe de poner atención a muchas otras variables económicas, sociales y normativas. Pero además de poner nuestra atención en la sociedad, debemos mirar hacia dentro, y en la Universidad también tenemos nuestros retos. Juan Vázquez indicaba el pasado mes que la universidad corre el riesgo de perder justamente su esencia, que ahora va a remolque de la sociedad, perdiendo la capacidad de pensar de forma independiente, de transmitir valores manteniéndose como refugio de las libertades, los valores y el pensamiento.

Este año en la Academia hemos avanzado en los programas de difusión de la ciencia, la promoción de nuevas actividades y el aumento de la estructura, como se ha detallado en el Balance Anual de la Academia presentado el 3 de noviembre en la inauguración de curso, y que también podéis ver en nuestra "apasionante" página web www.aaci.es. Lo que ahí se muestra con las actividades de nuestra Academia se debe a todos los miembros de la Academia Asturiana de Ciencia e Ingeniería, trabajando con la idea imaginaria de procurar no encontrar la falta, sino el remedio, frase que se atribuye a Henry Ford. La revista correspondiente al año 2023 que aquí se presenta, de la que nos sentimos orgullosos, es fruto del magnífico trabajo que agradecemos a los autores que pueden ver a continuación, así como a las personas que han hecho los imprescindibles trabajos de revisión, corrección y edición.

Gracias también finalmente a todas las personas, las organizaciones y a los patrocinadores que nos están apoyando.

¡Un cordial saludo!



Mario Díaz Presidente de la Academia Asturiana de Ciencia e Ingeniería

Artículos - Resúmenes



Ángel Martín Pendás

El enlace químico: intrahistoria de un concepto emergente

Pocas disciplinas científicas giran tanto en torno a un concepto básico como lo hace la química alrededor del enlace químico. El enlace químico lo amalgama y lo impregna todo, convirtiéndose en el elemento central del lenguaje gremial utilizado por los profesionales de la química. En este artículo hacemos un recorrido histórico por la evolución de las ideas que cristalizan en la química moderna. Prestamos especial atención al conflicto planteado por la irrupción de la mecánica cuántica, que se resuelve, o al menos se diluye, al aceptar que el enlace químico es un concepto emergente, no reducible a los principios físicos subyacentes.



Rosa Menéndez

Materiales del futuro: el impacto de la Nanotecnología y la revolución del Grafeno

Los materiales han jugado un papel importante a lo largo de la historia, adaptándose y dando respuesta a las necesidades de cada época. De un modo especial en este siglo XXI que demanda nuevos materiales que respondan a los desafíos globales, como la sostenibilidad, la eficiencia energética y el avance tecnológico. La aparición de la nanotecnología ha marcado un antes y un después en el desarrollo de nuevos materiales más eficientes y con propiedades específicas, con un protagonismo especial del grafeno. En este artículo se pretende dar una visión de las capacidades de estos materiales con proyección de futuro, al mismo tiempo que despertar el interés de la sociedad y en particular de los más jóvenes porque es mucho lo que se ha logrado, pero más lo que queda por hacer.



María Ángeles Gil

¿La Ciencia con datos sin Estadística? ¡No, por favor! La Estadística está, y seguirá, muy viva

La Estadística ha evolucionado mucho desde sus inicios, siendo su fundamento probabilístico el que le ha conferido una objetividad y un rigor matemático incuestionables. La Estadística mantiene lazos muy estrechos con muchas ciencias a las que se aplica o en las que se inspira. Estos lazos se han ampliado en las últimas décadas a través de colaboraciones muy beneficiosas con las Ciencias de la Computación y sus diversas ramas. En este artículo, resumiendo el espíritu de la Estadística y un breve toque histórico, se quiere arrojar luz sobre algunos malentendidos habituales y poner de manifiesto que cualquier estudio científico que involucre datos no puede obviar la intervención de la Estadística para el análisis de los mismos.



Marco de la Rasilla

La evolución cultural y del medio ambiente en el proceso evolutivo humano

A lo largo del proceso evolutivo humano se generaron y desarrollaron múltiples transformaciones relacionadas con el ámbito cultural, aunque siguieron produciéndose las relativas a lo biológico, encuadradas en un paleoambiente cambiante con el que interaccionaron las diferentes especies animales y vegetales y los grupos humanos. Asimismo, un ejemplo que ilustra esta afirmación es la investigación emprendida en un yacimiento asturiano singular, reconocido nacional e internacionalmente: la Cueva de El Sidrón.

El enlace químico: intrahistoria de un concepto emergente

Ángel Martín Pendás Universidad de Oviedo

Resumen- Pocas disciplinas científicas giran tanto en torno a un concepto básico como lo hace la química alrededor del enlace químico. El enlace químico lo amalgama y lo impregna todo, convirtiéndose en el elemento central del lenguaje gremial utilizado por los profesionales de la química. En este artículo hacemos un recorrido histórico por la evolución de las ideas que cristalizan en la química moderna. Prestamos especial atención al conflicto planteado por la irrupción de la mecánica cuántica, que se resuelve, o al menos se diluye, al aceptar que el enlace químico es un concepto emergente, no reducible a los principios físicos subyacentes.

I. Introducción

¿Hasta qué punto comprendemos el mundo? Esta pregunta, de aristas variables y más o menos agudas según el ángulo desde el que se la observe, es de formulación obligada en cualquier disciplina científica. En el momento de escribir este artículo, dos grandes marcos conceptuales, por el momento incompatibles entre sí, articulan nuestra imagen del universo.

A escala muy pequeña tenemos la Mecánica Cuántica, cuyo exquisito carácter predictivo de los fenómenos microscópicos rivaliza con la incapacidad de la mente humana para captarla conceptualmente. En el extremo opuesto, la teoría de la Relatividad General explica, también con asombrosa precisión, las grandes estructuras del universo visible.

Aunque el gran público pueda sentirse intimidado por la complejidad matemática de estas teorías, no es aquí, sino en el choque frontal de las mismas con nuestra intuición, donde los humanos nos doblegamos ante nuestras creaciones. La naturaleza probabilística, no local y aparentemente acausal de la mecánica cuántica, o la geometrización del espacio-tiempo introducida por la relatividad general son simplemente inabordables para la experiencia humana. Además, como seguramente sabrán casi todos los lectores de este texto, ambas teorías son incompatibles entre sí y, tras décadas de intentos de reconciliación, la física y los físicos siguen esperando una ansiada gravedad cuántica.

En este escenario, la química desempeña un papel cuando menos interesante como puente entre el mundo microscópico y nuestra experiencia como seres macroscópicos. Al fin y al cabo, no existe otro lugar como la química para intentar comprender cómo se produce la transición entre lo invisible y fuera de la experiencia, como son los electrones, protones y neutrones que forman una molécula de agua, y lo visible y aprehensible, como es un litro de agua líquida a 15°C y 1 atm de presión, con una densidad cercana a 1 g/cm³. En este siglo de la biología, como se ha venido en bautizar al siglo XXI, comprender la naturaleza de esta transición nos revela cómo el ser humano construye

compartimentos estancos que solo se comunican en sus orillas con otras disciplinas. Tanto la historia como la evolución del concepto de enlace químico proporcionan un marco perfecto para cuestionarnos lo que creemos que sabemos. Es exactamente aquí donde la química abandona la física y se constituye en disciplina autónoma. Es también aquí donde confluyen múltiples conocimientos incompatibles entre sí y *emerge* de esa confrontación un concepto nuevo.

II. LA CIENCIA CENTRAL Y SUS ORÍGENES

Pomposamente o no, la química ha sido denominada *la ciencia central*, y uno de los libros de texto generales más reconocidos de la disciplina lleva este título (Brown, 2018). Esta centralidad (Balaban & Klein, 2006) ha sido justificada con base en la clasificación propuesta por Auguste Comte, quien en su *Curso de Filosofia Positiva* publicado en 1830, sostenía que las ciencias pueden ordenarse de forma lineal, de modo que las ciencias anteriores proporcionan marcos más generales en los que deben situarse las ciencias posteriores, que siempre incluyen elementos emergentes no contenidos en los niveles previos. Así, Comte sugiere una ordenación en la que la física es seguida por la química, y esta por la fisiología y la medicina (lo que hoy llamaríamos ciencias biológicas o de la vida), terminando su clasificación con las ciencias sociales.

Más recientemente, esta idea de centralidad ha sido retomada por Arthur Kornberg (que compartió el Premio Nobel de Fisiología y Medicina en 1959 con Severo Ochoa, Figura 1), quien sostuvo en repetidas ocasiones que la química es la lingua franca de la medicina y la biología, y deploró la brecha existente entre las dos culturas: "Life, after all, is only chemistry, in fact, a small example of chemistry on a single, mundane planet.... It is my long and deep conviction that life, including human cognition and behavior, can ultimately be expressed in the language of chemistry. By this reduction we can achieve a more rational and richer appreciation of the living world and our place in it....". ("La vida, después de todo, es sólo química, de hecho, un pequeño ejemplo de química en un único y mundano planeta.... Estoy profundamente convencido de que la vida, incluida la cognición y el comportamiento humanos, puede expresarse en última instancia en el lenguaje de la química. Mediante esta reducción podemos lograr una apreciación más racional y rica del mundo viviente y de nuestro lugar en él...").

Para aquellos con un cierto bagaje en física o en química teórica, estas palabras resuenan a otras pronunciadas por Paul Antoine Maurice Dirac (Dirac, 1929), quien cuatro años antes de recibir el premio Nobel de física escribía (traducción propia):

"Las leyes físicas subyacentes necesarias para la teoría matemática de una gran parte de la física y de toda la química son, pues, completamente conocidas, y la dificultad estriba únicamente en que la aplicación exacta de estas leyes conduce a ecuaciones demasiado complicadas para ser resolubles". Estos dos ejemplos constatan cómo hasta la mente del más brillante científico puede estar limitada por el reduccionismo más militante.

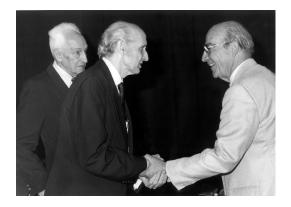


Figura 1. El bioquímico Santiago Grisolía (en el centro), premio Príncipe de Asturias 1990 de Investigación Científica y Técnica, conversa en Oviedo el 6 de junio de 1990 con el premio Nobel de medicina Arthur Kornberg, en presencia de Severo Ochoa (izda), durante el simposio organizado por las fundaciones Principado de Asturias y Ramón Areces, como homenaje al científico asturiano con motivo del XXX aniversario de la concesión del Nobel (Agencia EFE)

Independientemente de estos razonamientos más o menos epistemológicos, existen razones históricas objetivas que sitúan a la química en el centro del desarrollo humano, remontándose a las tradicionales Edades de Piedra, Bronce y Hierro. La contribución de lo que hoy llamaríamos química a estos desarrollos, sorprendentemente ignorada, fue decisiva para los avances básicos que caracterizan a cada una de estas épocas.

La manipulación de los minerales fue esencial en la Edad de Piedra para producir los pigmentos utilizados en las pinturas rupestres, que más tarde condujeron al desarrollo de los tintes naturales utilizados en los tejidos a partir del Neolítico. Las prácticas metalúrgicas y el descubrimiento de menas de cobre, zinc y hierro en la Edad de Bronce permitieron la producción de armas y herramientas. La química arqueológica ha revelado cómo las civilizaciones antiguas utilizaban sustancias químicas como el natrón, el glicerol y el betacaroteno ya en el quinto milenio a.C. en Egipto, Persia y Mesopotamia.

La alfarería, el procesado de metales, la fabricación de vidrio y la producción de betún fueron posibles gracias al control temprano del fuego, ya en el 8.000 a.C. (Brock, 2016). Otros procesos, como la fermentación, que permitió la creación del pan, la cerveza y el vino requerían de una estrategia de proceso y control de tiempos. Sea como fuere, la acumulación de esta gran cantidad de conocimientos no cambió de manera sustancial la praxis química durante el periodo de doce siglos transcurrido

entre el papiro Ebers (c.1550 a.C.) y el tratado griego más antiguo que existe sobre estos temas.

De hecho, podría decirse que no había ninguna ciencia fundamental implicada en las prácticas artesanales de los antiguos. Hoy lo llamaríamos un enfoque tecnológico o ingenieril: más centrado en el qué y el cómo que en el por qué. Además, dada la importancia de estos conocimientos para el éxito de aquellas comunidades humanas, era práctica común asociarlos al hecho religioso, que guiaba otros aspectos de la vida. Un texto cuneiforme asirio del siglo VIII a.C., por ejemplo, detalla cómo las técnicas metalúrgicas iban acompañadas de complejos rituales que acabaron determinando la asociación histórica entre los siete metales comunes y los siete cuerpos celestes conocidos en la antigüedad (las asociaciones sol-oro, luna-plata o marte-hierro son algunas de las más conocidas). Estos vínculos astrológicos, así como la creencia en una correspondencia espiritual entre el macrocosmos y el microcosmos, siguieron siendo parte fundamental de la química hasta el siglo XVII.

Metal						
gold	silver	iron	mercury	tin	copper	lead
Symbol						
\bigcirc		\bigcirc^{\bullet}	¥	4	\bigcirc	5
Celestial Body						
Sun	Moon	Mars	Mercury	Jupiter	Venus	Saturn

Figura 2 Asociación entre los siete metales conocidos en la antigüedad y los siete cuerpos celestiales (wikicommons)

Sin embargo, en el siglo III a.C., un grupo de pensadores de lo que hoy sería Asia Menor, enriquecidos por el comercio en la región, empezaron a ofrecer explicaciones sobre las transmutaciones observadas y los cambios químicos llevados a cabo por los artesanos en sus talleres. Estos griegos añadieron el ¿por qué? al catálogo de lo que podemos preguntarnos: ¿Por qué el vidrio cambiaba de color al fundirse con minerales? ¿Por qué aparecían perlas de plata al calentar galena (mineral de sulfuro de plomo impuro)? En estos primeros tiempos de la filosofía natural, algunos sugirieron que el cambio era una ilusión y que toda la materia era una.

Ese *urstoff* o materia primigenia era agua para Tales de Mileto, aire o fuego para otros. Para unos la materia debía ser infinitamente divisible, para otros esa divisibilidad debía estar limitada hasta llegar al átomo indivisible. Todos conocemos esta narración, pero pocos hemos reflexionado sobre el enorme salto cualitativo que representaban estas nuevas cuestiones. Fue Aristóteles quien tomó los cuatro elementos de Empédocles (tierra, aire, fuego, agua) y los dotó de cualidades. Elementos y cualidades definieron el microcosmos, y al añadir a este conjunto un portentoso análisis de las causas o finalidades (final, formal, material, eficiente), Aristóteles construyó una Cosmogonía que tardaría más de veinte siglos en ser destronada.

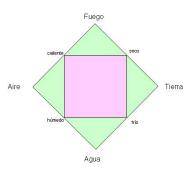


Figura 3. Los cuatro elementos Aristotélicos y sus cualidades (Wikipedia)

En este viaje hacia el concepto de enlace químico, debemos visitar necesariamente las aportaciones islámicas que se produjeron durante la alta Edad Media. Durante los siglos VII al X, los grandes centros culturales del islam se empaparon de los conocimientos griegos y romanos y ampliaron el arte de la química o alquimia con importantes aportaciones. Ŷabir ibn Hayyan, por ejemplo, (c. 750 d.C., latinizado como Geber) creó una importante escuela que conocía y enseñaba a preparar alcohol y diversos ácidos minerales como el nítrico o el clorhídrico, entre otras muchas sustancias, por destilación. Durante el siglo XIII, todos estos conocimientos acumulados por los alquimistas árabes fueron asimilados por la escolástica occidental gracias, entre otros muchos, al franciscano Pablo de Tarento, que también utilizó el seudónimo de Geber. A mediados del siglo XIV, los destilados árabes empezaron a utilizarse en la preparación de medicamentos llamados quintaesencias, y fue de estas fuentes alquimistas de donde bebió Paracelso.

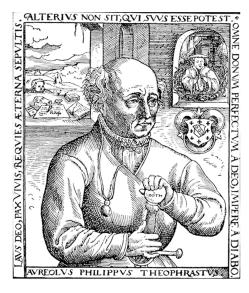


Figura 4. Paracelso, 1567. El pomo de su espada contiene azoe, la medicina universal (Wikipedia)

Theophrastus von Hohenheim, Paracelso, (1493-1531) amplió la doctrina islámica que veía en el azufre y el mercurio la raíz de todas las cosas, añadiendo un tercer principio, la sal, y comenzó a propagar que Dios, el gran creador, era un alquimista que había construido un universo para ser observado como un gran laboratorio de química. Las enfermedades debían tratarse con remedios químicos (iatroquímica), obtenidos normalmente por destilación, hasta obtener un principio activo, y no mediante la administración directa de infusiones de hierbas (medicina galénica). Su éxito tuvo un efecto revolucionario, forzando que la química se incorporara a la enseñanza universitaria de la medicina y marcando, en gran medida, la transición de la alquimia a la química moderna.

En 1661, Robert Boyle, filósofo angloirlandés considerado el padre de la química moderna, publica "El Químico Escéptico". En esta obra fundamental, Boyle defiende los métodos empíricos, cuestiona las teorías imperantes de la alquimia y expone su filosofía corpuscular, según la cual la materia estaba compuesta de partículas o corpúsculos y las reacciones químicas no implicaban más que la reordenación y combinación de éstos. En cierto sentido, Boyle marca el primer momento de fusión entre la física y la química. No hay que olvidar que en 1687 Isaac Newton publica los Principia, y que tanto Boyle como Newton coincidieron como miembros de la Royal Society de Londres e intercambiaron correspondencia. Basándose revolucionarios resultados neumáticos de Boyle, Newton llegó a proponer que los corpúsculos materiales debían estar sometidos a fuerzas de atracción a corta distancia, aunque de naturaleza distinta a las fuerzas gravitatorias.

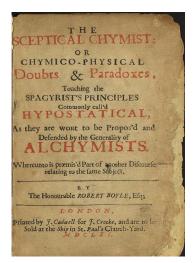


Figura 5. "The sceptical chymist". Portada original de 1661 (Wikipedia)

En poco menos de un siglo tras la publicación de "El químico Escéptico" la comunión entre el método empírico propugnado por Boyle y los cada vez más precisos procedimientos físicos de medida de presiones, masas, volúmenes y temperaturas culminaron en la llamada revolución química. Un nombre

propio se alza por encima de todos los demás: Antoine-Laurent de Lavoisier, cuyas numerosas aportaciones solo podemos recordar de pasada: enunció la ley de conservación de la masa en 1789, acuñó el concepto de elemento químico y reemplazó la ambigua notación alquímica por un nuevo lenguaje sistemático y taxonómico influenciado por Linneo, que seguimos utilizando hoy en día. Su texto de 1789, *Traité élémentaire de chimie*, se tradujo inmediatamente al inglés y se difundió rápidamente, convirtiéndose en el libro de texto básico para la enseñanza de la química durante décadas. Al día siguiente de ser guillotinado por haber cometido ataques a la república como recaudador de impuestos, Lagrange escribió sobre él: "Ha bastado un instante para cortarle la cabeza, pero quizá ni en un siglo aparecerá otra que se le pueda comparar".

En 1795, Joseph Louis Proust, francés que pasó la mayor parte de su carrera en España, enunció la ley de las proporciones definidas mientras trabajaba en la Casa de la Química de Segovia, a pocos metros del Alcázar. Proust demostró que un compuesto dado contiene siempre los mismos elementos en proporciones fijas y definidas en masa.

Entre 1803 y 1808, John Dalton formula en Manchester su teoría atómica, enuncia la ley de las proporciones múltiples y mediante una extraordinaria sistematización del conocimiento existente, construye una primera tabla de pesos atómicos. Muchas de las fórmulas propuestas para los compuestos conocidos, contenidas en su libro "Un nuevo sistema de filosofía química", son exactas hoy en día. Dalton propone que cada elemento está compuesto por átomos idénticos en tamaño, masa y propiedades químicas, que se combinan en proporciones fijas para formar compuestos y que las reacciones químicas implican la reorganización de estos átomos.

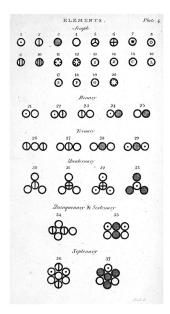


Figura 6. Símbolos atómicos de Dalton (wikimedia)

Varios flecos, inexactitudes e incoherencias de la teoría fueron rellenados por una cohorte de grandes nombres, entre los que destacamos a Jöns Jacob Berzelius, Amadeo Avogadro y a Louis Joseph Gay-Lussac. Berzelius, en Suecia, introdujo en 1813 la nomenclatura moderna de símbolos químicos para representar elementos, mejorando sustancialmente la propuesta original de Dalton (Figura 6), cuyos símbolos resultaban fáciles de dibujar, pero muy difíciles de imprimir. Avogadro afirma en 1811 que volúmenes iguales de gases, a la misma temperatura y presión, contienen números iguales de moléculas, idea que se convirtió más tarde en esencial para el desarrollo del concepto de mol. La hipótesis de Avogadro encontró una considerable reticencia inicial.

Su compatriota Stanislao Cannizzaro, en un influyente artículo presentado en el congreso de Karlsruhe en 1890, demostró cómo la hipótesis de Avogadro podía combinarse con la ley de los volúmenes de Gay-Lussac, formulada en 1808, para obtener pesos atómicos muy precisos, convenciendo a la comunidad de que muchos gases eran diatómicos y, por tanto, estaban formados por partículas discretas. La química pasó rápidamente de ser una ciencia cualitativa y descriptiva a centrarse en mediciones precisas, relaciones cuantitativas y el estudio de la estructura y el comportamiento del átomo.

Mientras tanto, la física empezó a ofrecer resultados y marcos conceptuales que no podían permanecer ajenos al químico. Inicialmente, en un campo que hoy llamamos termodinámica. Tras el descubrimiento del equivalente mecánico del calor en 1843 por James Prescott Joule, que estudió con Dalton en Manchester, Julius Robert Mayer, el propio Joule y Hermann von Helmholtz enunciaron el principio de conservación de la energía. Este último escribió en 1847 una monografía, "Sobre la conservación de la fuerza", que tuvo una gran repercusión. El concepto de energía desterró definitivamente la teoría calórica y abrió la puerta a la investigación sobre el origen de los fenómenos térmicos que acompañaban a muchas reacciones químicas. Rudolf Clausius, Sadi Carnot, William Thomson (Lord Kelvin), James Clerk Maxwell y Ludwig Eduard Boltzmann completaron el modelado de esta ciencia.

Clausius, que acuñó el término entropía, publica en 1850 "Über die bewegende Kraft der Wärme» ("Sobre la fuerza motriz del calor y las Leyes del calor"), su monográfico más famoso sobre irreversibilidad y la segunda ley. Todo este trabajo fue sistematizado y conectado con la química por Josiah Willard Gibbs, quien recibió el primer doctorado en ingeniería otorgado en Estados Unidos, en la Universidad de Yale, y quien será el primero de los grandes nombres asociado a Norteamérica que visitemos. Entre sus múltiples contribuciones destacamos su obra "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances" ("Sobre el Equilibrio de las Sustancias Heterogéneas"), publicada en 1876, en la que se establecen los principios de la termodinámica química y la química física modernas. Son tiempos de rápida evolución.

En el ámbito químico, la hipótesis atómico-molecular permite sistematizar un gran conjunto de datos dispersos. En 1852, el químico inglés Edward Frankland señala que los elementos de los compuestos conocidos tienen una afinidad definida por otros átomos. Así, el hidrógeno parece fijar sólo un átomo adicional, el oxígeno dos y el nitrógeno normalmente tres, pero extraordinariamente hasta cinco. Frankland llamó a esta regularidad *atomicidad*, concepto que pronto pasó a denominarse *valencia*, o número de unidades equivalentes de hidrógeno.

En 1866, Frankland introduce el concepto de enlace químico en un artículo enviado a Journal of the Chemical Society. Aunque larga, la cita merece la pena (traducción propia): "Con el término enlace sólo pretendo dar una expresión más concreta a lo que ha recibido varios nombres por diferentes químicos, como atomicidad, potencia atómica y equivalencia. Una mónada se representa como un elemento que tiene un enlace, una díada como un elemento que tiene dos enlaces, etc. Apenas es necesario resaltar que con este término no pretendo transmitir la idea de ninguna conexión material entre los elementos de un compuesto, ya que los enlaces que realmente unen los átomos de un compuesto químico son, en cuanto a su naturaleza, mucho más parecidos a los que unen los miembros de nuestro sistema solar"

August Kekulé, nacido en Darmstad, aunque ligado durante mucho tiempo a la Universidad de Gante, publica en 1858 un artículo seminal en el que extiende la tetravalencia del átomo de carbono observada en el metano a todos los compuestos orgánicos. Así, los hidrocarburos saturados, C_nH_{2n+2} , se racionalizan como cadenas de carbonos: dos carbonos unidos entre sí dejaban seis valencias libres, que podían ser ocupadas por carbonos o hidrógenos. Kekulé imaginó estas cadenas aprovechándose de sus estudios de arquitectura, pero las dibujó utilizando una notación poco afortunada, subsanada por Alexander Crum Brown, quien, en su tesis doctoral de 1861, introdujo las líneas de conexión para representar las uniones químicas que aún usamos hoy.

Kekulé, con la audacia que caracteriza solo a los grandes y que volveremos a encontrarnos en el caso de Gilbert Newton Lewis, da un salto al vacío allí donde este modelo de cadena no funcionaba. Propone que, en las olefinas, C_nH_{2n} , o en los acetilenos, C_nH_{2n-2} , dos átomos de carbono satisfacen mutuamente dos o tres equivalentes de combinación. Estas parejas se unen mediante un enlace doble o triple, en la notación de Frankland. Más conocido e igualmente importante es su modelo anular para la estructura del benceno, que explicaba la existencia de exactamente uno y tres isómeros mono- y disustituidos, respectivamente, y que atribuyó a una ensoñación ocurrida alrededor de 1862 en la que imaginó una serpiente mordiéndose la cola (el uróboro de los antiguos, símbolo del ciclo eterno y ampliamente utilizado en la iconografía alquímica).



Figura 7. Urórobo o serpiente enroscada que se muerde la cola, símbolo del ciclo eterno de las cosas. (Wikipedia)

Los químicos estructuralistas contaron con el gran apoyo del ruso Alexandr Mijáilovich Bútlerov, que demostró cómo el uso de estos modelos permitía explicar la existencia de isómeros, sustancias diferentes que compartían la misma fórmula empírica, como el alcohol etílico y el dimetil-éter. En 1874, el holandés Jacobus Henricus van't Hoff, con sólo veintidós años, introdujo la tercera dimensión en la química. Su modelo del átomo de tetraédrico, publicado carbono casi simultánea independientemente por el francés Joseph Achille Le Bel, explica los resultados de Louis Pasteur sobre la existencia de isómeros ópticos, que sólo parecían diferir en su capacidad de girar el plano de la luz polarizada en direcciones opuestas. El átomo tetraédrico permitía la existencia de moléculas en dos configuraciones que eran imágenes especulares.

Esta geometrización fue pronto generalizada a otros átomos distintos del carbono, conduciendo a la teoría de la coordinación propuesta por el químico franco-suizo Alfred Werner a partir de 1891. Durante estos años, los alemanes Viktor Meyer y Adolf von Baeyer aprovechan el furor geométrico e introducen el concepto de impedimento estérico (o de choque entre fragmentos moleculares) para explicar la rigidez de algunas estructuras anulares o la inestabilidad de compuestos con enlaces tensionados. Se había logrado introducir orden en la miríada de compuestos orgánicos. También durante estas décadas se consiguen ordenar no los compuestos, sino las decenas de elementos químicos inorgánicos que se habían descubierto.

No detallaremos esta historia detectivesca, que requeriría un monográfico —uno muy accesible es el texto del químico y filósofo de la ciencia maltés Eric Scerri (Scerri, 2019)—. Muchos grandes científicos dejaron su huella en la construcción de la moderna Tabla Periódica: William Prout, Wolfgang Döberenier, Alenxandre-Émile Béguyer de Chancourtois, John Newland, Lothar Meyer y, por encima de todos ellos, el siberiano Dmitri Ivánovich Mendeléyev quien, además de

publicar en 1869 la versión moderna de la tabla, puede considerarse como uno de los arquitectos del desarrollo de la Rusia zarista de finales del siglo XIX, con contribuciones que van desde la economía, siendo asesor del ministro de Hacienda, a la aeronáutica.

La propuesta de Mendeléyev de alterar los pesos atómicos que consideraba incorrectos a la luz de las propiedades de los elementos implicados, como en el caso del telurio y el yodo, y la introducción de vacantes en la tabla (los famosos eka-boro, eka-aluminio y eka-silicio), acompañada de la predicción de las propiedades de estos elementos aún por descubrir (que serán nuestros escandio, galio y germanio, respectivamente) fue definitiva para la adopción de su taxonomía.

Hacia finales del siglo XIX, se habían esbozado todos los elementos de la teoría atómico-molecular. La química disponía finalmente de un lenguaje. Según este, la materia estaba compuesta de moléculas con estructuras tridimensionales precisas, construidas a partir de átomos que se enlazaban entre sí siguiendo reglas sencillas. Este edificio monumental se sostenía, sin embargo, sobre pies de barro. Nadie entendía cómo dos átomos se enlazaban entre sí. Y lo que es más importante, pocos químicos se preocupaban por esta situación. Para resolver este problema, que constituirá el núcleo de nuestro debate, la química necesitó una vez más de la física.



Figura 8. J.J. Thomson (Wikipedia)

La última década del siglo XIX, junto con las tres primeras del XX, pueden considerarse los *anni mirabile* de la ciencia en muchos sentidos. Sin embargo, hasta llegar a 1916, 1927 y 1931, los tres momentos-hito en la teoría del enlace químico en los que nos detendremos en los siguientes apartados, todavía tenemos que desentrañar una serie de acontecimientos esenciales.

Muchos están relacionados con la naturaleza eléctrica de la materia, que ya había fascinado a gigantes como el británico Michael Faraday, que hizo enormes aportaciones no sólo a nuestra comprensión del electromagnetismo, sino también a la electroquímica y a la química experimental, describiendo por primera vez el benceno. Su compatriota Joseph John Thomson, experimentando con el tubo de rayos catódicos de Crookes, logró hallar la relación carga/masa de estos rayos, que resultó ser mil veces mayor que la del ion hidrógeno. Había descubierto una partícula mucho más ligera que el átomo más liviano y, por tanto, subatómica: el electrón, cuya existencia ya habían predicho muchos investigadores y cuyo nombre había propuesto el físico angloirlandés George Johnstone Stoney, tras suponerlo la unidad fundamental de la electricidad.

Thomson, que también trabajó con rayos positivos (o canales) en lo que se considera el primer espectrómetro de masas, postuló que el átomo estaba compuesto por estos corpúsculos negativos incrustados en un mar de carga positiva neutralizante. Por este trabajo ganó el Premio Nobel de Física en 1906. Sólo dos años después, en 1908, un discípulo de Thomson, el físico neozelandés Ernest (Lord) Rutherford ganó el Nobel de química por sus contribuciones al conocimiento de la radiactividad, aunque no fue hasta 1911 cuando sus experimentos sobre la deflexión de partículas alfa a través de finas láminas de oro demostraron la existencia del núcleo atómico, confirmando el modelo planetario del átomo propuesto en 1904 por el físico japonés Hantarō Nagaoka.



Figura 9. El laboratorio de Ernest Rutherford en Manchester (Wikipedia)

En 1913, el británico Henry G. J. Moseley encuentra una relación entre el hasta entonces empírico número atómico, Z, y ciertas rayas espectrales en el rango de frecuencia de los rayos X: el núcleo contiene un número entero de cargas positivas elementales. En 1918, Rutherford completa la rueda descubriendo el protón: el átomo (en su versión de estudiante de secundaria) estaba completo.

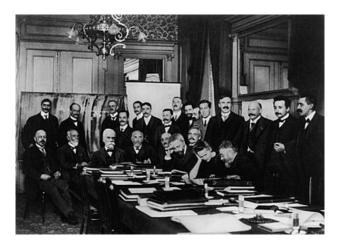


Figura 10. La primera conferencia Solvay (1911). De izda. a dcha., sentados: Nernst, Brillouin, Solvay, Lorentz, Warburg, Perrin, Wien, Cruie, Poincaré. De pie: Goldschmidt, Planck, Rubens, Sommerfeld, Linderman, de Broglie, Knudsen, Hasenöhrl, Hostlet, Herzen, Jeans, Rutherford, Karmerlingh Onnes, Einstein, Langevin (Wikipedia)

Mientras tanto, las dos revoluciones a las que nos referimos en la introducción de este trabajo ya habían comenzado su andadura bajo la batuta de dos físicos alemanes. En diciembre de 1900, Max Planck, en un artículo titulado "De la teoría de la ley de distribución de la energía del espectro normal", publicado en Annalen der Physik, explica las anomalías del espectro radiante del cuerpo negro mediante la cuantización del intercambio energético entre osciladores armónicos.

En 1905, un texto de un joven físico de 27 años, Albert Einsten, titulado "De la teoría de los cuerpos en movimiento" y publicado en la misma revista, sacude los cimientos del espacio y el tiempo. En este mismo annus mirabilis, Einstein publica en Annalen otro artículo titulado "Un punto de vista heurístico sobre la producción y transformación de la luz", en el que describe cómo la suposición de la existencia de partículas discretas de luz, que fueron bautizadas como fotones mucho más tarde por Gilbert Newton Lewis, podía explicar el efecto fotoeléctrico. Este trabajo atrajo la atención de Planck, y ambos iniciaron una fructífera y larga colaboración. Planck recibió el Premio Nobel de Física en 1918 por su contribución a la teoría cuántica, y Einstein tres años más tarde por su tratamiento del efecto fotoeléctrico. La intrahistoria que explica por qué Einstein no obtuvo el Nobel por su teoría de la relatividad -la teoría general ya había sido publicada el 11 de mayo de 1916, y Sir Arthur Stanley Eddington ya había presentado resultados que demostraban la desviación gravitatoria de la luz tras el eclipse total de sol del 29 de mayo de 1919- requeriría de nuevo otra monografía. En 1911 se celebró en Bruselas la primera conferencia Solvay, bajo la presidencia de Hendrik Lorentz. El tema principal de la conferencia, la radiación y los cuantos, resumía los intereses de la época.



Figura 11. Círculo de los Nobel en el cementerio municipal de Gotinga.
44 premios Nobel han sido profesores de esta Universidad. Más de una decena
de ellos, entre los que se encuentran Max Planck, Max Born, Max Von Laue
y Otto Hahn se encuentran aquí enterrados (Wikipedia)

Dos años después de doctorarse en 1911 en la Universidad de Copenhague, a los 25 años y mientras trabajaba con Rutherford en Manchester, el danés Niels Henrik David Bohr publica un modelo atómico de órbitas circulares cuantizadas. Con la ayuda de tres sencillos postulados, que incluyen la cuantización del momento angular orbital, l=n \hbar , donde $\hbar=h/(2\pi)$ es la llamada constante de Planck reducida y $n=1,2\dots$, un *número cuántico*, Bohr explica la espectroscopía del átomo de hidrógeno, en particular la serie de Rydberg (Johannes Robert Rydberg había generalizado en 1890 una sencilla fórmula empírica propuesta por Johann Balmer para el espectro del hidrógeno que determinaba las líneas espectrales de un amplio conjunto de átomos).

Bohr recibiría el premio Nobel de física en 1922. Las dificultades del modelo para describir átomos no hidrogenoides fueron parcialmente subsanadas por Arnold Sommerfeld, quien obtuvo una cátedra en la Universidad de Gotinga en 1896, a los 28 años. El genio de Sommerfeld, eclipsado por el de muchos de sus discípulos, no debe infravalorarse. Durante su paso por Gotinga, Aquisgrán y Munich, Sommerfeld realizó contribuciones extraordinarias a campos tan diversos como la teoría cuántica o la tribología y la hidrodinámica. En 1916, ya en Munich, propone cuantizar orbitas atómicas elípticas, introduciendo un nuevo número cuántico que determinaba la excentricidad de las mismas. Poco después haría lo mismo introduciendo correcciones relativistas.

También brilló como pocos en la supervisión de estudiantes. Fueron sus doctorandos Wolfgang Pauli, Werner Heisenberg, Walter Heitler (todos ellos se convirtieron en asistentes de Max Born en Gotinga tras ser recomendados por Sommerfeld), y Peter Debye, Paul Ewald o Hans Bethe. Como se ha escrito (Eckert & Artin, 2013), "Planck fue la autoridad, Einstein el genio, y Sommerfeld, el profesor". No hay espacio aquí para

continuar con la fascinante historia que condujo a la formulación de la mecánica cuántica tal y como la conocemos.

Bástenos un brevísimo viaje, en el que encontraremos refugio posterior. En 1923, el príncipe Louis-Victor Pierre Raymond de Broglie, séptimo duque de Broglie y par de Francia propone, basándose en la teoría de la relatividad, la dualidad onda-corpúsculo. A partir de aquí los avances se suceden rápidamente. En 1924, Pauli introduce el número cuántico que luego se llamaría *número de espín*, y el principio que lleva su nombre es enunciado al año siguiente. Los electrones tienen un grado de libertad interno que les otorga un momento magnético y que puede tomar solo dos valores. Si fueran balones clásicos, podría asociarse a un giro horario o antihorario a lo largo de un eje fijo (habitualmente se utilizan los símbolos ↑↓ para describir estos estados).

En el mismo 1925, Werner Karl Heisenberg, Max Born y Ernest Pascual Jordan desarrollan la denominada mecánica matricial y, en 1926, el austriaco Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger publica en *Annalen* su ecuación de ondas, demostrando posteriormente su equivalencia con la mecánica matricial. El estado de un sistema físico queda determinado por una función compleja, la llamada función de onda, Ψ, cuyo cuadrado Ψ*Ψ determina la probabilidad de encontrar a las partículas que lo componen en determinados estados. En 1927, Heisenberg introduce el principio de incertidumbre, y en 1928, el británico Paul Adrien Maurice Dirac reconcilia la teoría de la relatividad con la teoría cuántica: el espín del electrón es un fenómeno relativista. Tanto Born como de Broglie, Heisenberg, Schrödinger, Dirac y Pauli fueron receptores del Nobel de física.

Durante estos años de asombro que sacudieron los pilares de la física, la mayoría de los artífices de esta revolución se interesaron poco por la química, salvo, quizá, J. J. Thomson. Su discípulo Rutherford tachó a los químicos de meros coleccionistas de sellos en comparación con los *verdaderos* científicos, físicos como él. Otros, como el propio Bohr, examinaron las posibles condiciones de cuantización en moléculas diatómicas simples, sin mucho éxito. Este desinterés era compartido, en sentido contrario, en el lado químico.

III. DIVORCIO

Las tres primeras décadas del siglo XX también fueron testigos de prodigiosos avances en química. Una vez asimilados adecuadamente los principios estructurales, el lenguaje químico y la termodinámica, la síntesis cobró todo su sentido. Adolf von Baeyer, que había estudiado con Bunsen y Kekulé en Heidelberg, recibió el Premio Nobel de Química en 1905 por su síntesis del índigo, que acabaría produciendo industrialmente la Badische Anilin- und Soda-Fabrik (BASF). Este acontecimiento destruyó la economía secular del índigo vegetal y confirmó la capacidad de los químicos orgánicos para sintetizar productos naturales. La importancia industrial de la química creció a gran velocidad. En la primera década del siglo, Fritz Haber y Carl Bosch

desarrollaron el proceso Haber para la síntesis del amoníaco, otro hito que cambiaría el mundo. Entre 1925 y 1935, por ejemplo, la producción mundial de nitrato de Chile bajó de 2,5 a 0,8 GKg, su precio se redujo a menos de la mitad y el número de trabajadores empleados en la industria descendió de 60.000 a 14.000. Tanto Haber como Bosch recibieron el Premio Nobel de Química (en 1918 y 1931, respectivamente). Uno de los discípulos de Baever, Emil Fischer, amplió los trabajos de éste y logró establecer la estructura de un gran número de aminoácidos, azúcares, purinas y proteínas, por lo que recibió el Premio Nobel de Química en 1902. Su modelo de llave y cerradura del comportamiento de las enzimas se sigue enseñando. También sentó las bases químicas de la bioquímica y del estudio de las macromoléculas. Sus más de 350 estudiantes incluven cinco premios Nobel: Fritz Pregl. Adolf Windaus. Hans Fischer, Otto Diels, Karl Landsteiner y Otto Warburg.

Todos estos avances eran, hasta cierto punto, independientes de la existencia de un marco teórico coherente que transitara del átomo, razonablemente explicado por la nueva mecánica cuántica, a la química, que comienza donde se enlazan dos átomos. Las reglas de combinación, basadas en la tabla de Mendeleiev, los conceptos de valencia y estado de oxidación, y los de enlace simple, doble o triple, bastaron para completar el viaje que había comenzado miles de años antes. Para el químico medio de la época, las nuevas teorías físicas carecían de una de las características cardinales de su disciplina: la visualizabilidad.

Fue al otro lado del Atlántico en donde se produjo un avance fundamental. Como describe Patrick Coffey en su excelente monografia "Cathedrals of Science. The Personalities and Rivalries that made Modern Chemistry" (Coffey, 2008), a principios del siglo XX ser un buen químico implicaba estudiar en Alemania, y por ello se exigía un elevado nivel de alemán para estudiar la disciplina en Harvard, por ejemplo. Fue allí donde Gilbert Newton Lewis se doctoró en 1899, con 24 años, con una Tesis sobre potenciales electroquímicos supervisada por el primer premio Nobel de química estadounidense, el químicofísico Theodore William Richards. Aunque permaneció en Harvard hasta 1904, pasó 1900 en Alemania, en los dos grandes laboratorios de química-física de la época: el de Walther Nernst en Gotinga (sí, de nuevo Gotinga) y el de Wilhem Ostwald (para muchos el padre de la química-física), en Leipzig. Tras un fuerte desencuentro con Richards sobre la autoría del concepto de fugacidad, Lewis decidió aceptar un puesto burocrático en las islas Filipinas, recientemente perdidas por España. En 1905 se unió al Instituto de Tecnología de Massachusetts (MIT), donde permaneció durante siete años, y en donde sentó las bases de su obra magna sobre termodinámica química junto con su asistente y primer estudiante de doctorado, Merle Randall.

En 1912 aceptó un puesto en la Universidad de California en Berkeley, adonde se trasladó con todos sus ayudantes cercanos del MIT con el objetivo declarado de reformar por completo la enseñanza y la investigación de la química. En su laboratorio, todo el mundo tenía que relacionarse con todo el mundo, y la

cooperación y los debates sobre todas las disciplinas químicas eran obligatorios. En cambio, la libertad de acción de sus ayudantes era absoluta. Lewis, que recibió escolarización familiar y nunca fue a la escuela primaria, era excepcionalmente culto en campos tan amplios como la física y las matemáticas, la antropología, la geología, la biología y la economía, dominaba media docena de idiomas, pero carecía de unas mínimas habilidades sociales, posiblemente debido a la ausencia de contacto humano durante su infancia. A diferencia de muchos de sus contemporáneos, era aficionado a la matematización, y su formidable trabajo sobre la energía libre, en el que utilizaba profusamente relaciones matemáticas, convenció a muchos de ellos del papel indispensable de las matemáticas en química. Fue un firme defensor de la teoría de la relatividad, escribiendo el primer artículo científico sobre ella en Norteamérica, v se consideraba tanto físico como químico.



Figura 12. Un joven G. N. Lewis (Wikipedia)

Tras el descubrimiento del electrón por Thomson en 1897, muchos químicos revitalizaron la teoría dualista de Berzelius y postularon que la cohesión molecular tenía su origen en la atracción electrostática entre átomos con cargas opuestas, esta vez usando electrones como medio de transferencia de carga. En notación de la época, el cloruro sódico sería Na→Cl, con un sodio cargado positivamente que transfiere un electrón al átomo de cloro. También se sugirió la existencia de electrómeros, isómeros que solo diferían en el patrón de transferencia de electrones entre los átomos.

En 1904, el alemán Richard Abegg observó cómo muy frecuentemente la diferencia entre la máxima valencia positiva (contravalencia) y la máxima valencia negativa (valencia propia) calculadas para un elemento dado es de 8 (como en el azufre, que forma sulfuros con valencia -2, y sulfatos, con valencia +6). Mientras tanto, Lewis iba construyendo un modelo de átomo con objetivos docentes. Hacia 1902 sintetizó el conocimiento

existente en el llamado átomo cúbico, un modelo que utilizaba en las clases que impartía en Harvard con su supervisor Richards, quien lo tildó de estúpido. Es posible que esta consideración frenara a Lewis, quien no publicó estas ideas hasta su culmen "El átomo y la molécula", artículo que inaugura la química moderna, en 1916, en la revista Journal of the American Chemical Society, JACS en lo que sigue (Lewis, 1916). El átomo cúbico integraba las reglas de Abegg (así las denominó Lewis) y el conocimiento físico básico, postulando que los electrones de valencia de un átomo se sitúan en los vértices de un cubo (minimizando sus repulsiones Coulombianas). Cada átomo se diferencia del anterior por tener un electrón extra que ocupa un vértice adicional. Cuando se completaba un cubo, los siguientes elementos comenzaban a llenar otro concéntrico con el anterior

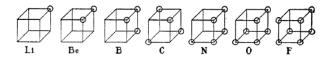


Figura 13. El átomo cúbico de Lewis

Los gases inertes, como el neón y el argón, se descubrieron en la última década del siglo XIX y recibieron esta denominación debido a su notable reticencia a participar en reacciones químicas. En el marco del modelo cúbico, Lewis atribuye su gran estabilidad a que sus electrones de valencia completan capas cúbicas. Con esta idea, la formación del NaCl se explica de forma igualmente sencilla, mediante donación del electrón de valencia del sodio al cloro. Al hacerlo, el sodio adquiere la estructura del neón, con un cubo electrónico completo, mientras que el cloro se hace isoelectrónico con el argón. Ambos átomos quedan así con estructura de gas noble. En contraste con los modelos físicos, el átomo cúbico proporcionaba explicaciones convincentes, simples y visualizables, muy del gusto del químico. En un breve lapso temporal, Lewis escribe tres artículos clave, con un estilo vívido y cautivador, que sacuden la disciplina.

En 1913 publica en JACS un artículo titulado "Valencia y tautomerismo" (Lewis, 1913). En él distingue entre el número de valencia, que se toma como el número de enlaces en los que participa un átomo dado, y el número polar, o número de electrones que un átomo ha perdido al combinarse. A continuación, Lewis reconoce la existencia de dos tipos de enlace, que todavía denomina "combinaciones químicas". En el primero, los electrones ocupan posiciones fijas en el átomo, en el segundo son libres de moverse de átomo a átomo dentro de la molécula. En un subconjunto de esta última clase, el tipo metálico, los electrones se mueven libremente incluso fuera de la molécula. Lewis piensa aquí en compuestos orgánicos, compuestos inorgánicos, explicando la tendencia a formar iones, y metales, respectivamente. Llama tautomerismo a la estructura dinámica de los electrones. También señala que hay todo tipo de

compuestos entre estos extremos apolar y polar, como él los llama, y que incluso puede haber sustancias que actúen de ambas maneras, un concepto que sería retomado por Pauling en su teoría de la resonancia. Con su característica alta autoestima, Lewis escenifica uno de sus constantes saltos en el vacío al establecer que todos los compuestos químicos pueden clasificarse en estas tres categorías: sustancias apolares, polares y metálicas.

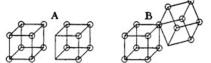




Figura 14. Los tres estados posibles de un enlace

En 1916 se publica el segundo y seminal artículo en JACS, "El átomo y la molécula" (Lewis, 1916). En él se introducen la regla de dos, la de ocho (popularizada como del octeto por Langmuir, vide infra) y el enlace por compartición de un par de electrones, todos ellos pilares de la química moderna. Basándose en el átomo cúbico, Lewis introduce seis postulados: los tres primeros separan el átomo en dos regiones, una que permanece inmutable en los procesos químicos o kernel y otra que sí es alterable, la capa exterior. En notación moderna, los llamados core y capa de valencia. La capa externa contiene un número de electrones en exceso igual al número de cargas positivas del kernel, entre 0 y 8. Los átomos tienden a completar la capa externa o a mantener un número par de electrones en ella. En los tres últimos postulados establece que las capas atómicas son mutuamente interpenetrables, y que los electrones de la capa externa de un átomo pueden desplazarse fácilmente para ocupar una posición en la capa externa de otro átomo, aunque normalmente se mantienen en sus lugares mediante ligaduras rígidas. Finalmente, propone que las fuerzas electrostáticas entre los electrones no obedecen la ley Coulombiana de cuadrados inversos que sí se cumple a grandes distancias. Este es el coraje de los reformadores al que aludimos con anterioridad. Nadie que tenga ciertas nociones de química puede dejar de asombrarse de cómo la sistematización experimental puede dar lugar a tal conjunto de hipótesis sin ningún contacto con la mecánica cuántica.

La idea de interpenetrabilidad de las capas de valencia le lleva a opinar que los modelos iónicos en boga solo pueden ser ciertos en sustancias extremadamente polares y que, en general, los electrones de las capas de valencia no se pueden decir pertenecientes a este o aquel átomos. Así pasa a construir su gran edificio, en el que las capas de valencia pueden ionizarse (A en la Figura 14) o compartir electrones (B, C). La compartición de un par de electrones en C, posteriormente denominada enlace covalente, es postulada como el modo básico de enlace en las sustancias apolares. De acuerdo con Sason Shaik (Shaik, 2007), la nueva religión exigía una simbología propia: Lewis propone utilizar dos puntos entre los átomos que comparten el par. Así,

para la molécula Cl₂ propone escribir Cl:Cl. También zanja que en un enlace doble los átomos comparten una cara de sus dos cubos de valencia y, por tanto, dos pares de electrones. Con la regla del octeto y el símbolo ":" propone cuatro enlaces para el catión amonio, y ante el problema de que el átomo cúbico no permite la formación de un enlace triple, elige prescindir del cubo en el caso de átomos pequeños, que pueden preferir una disposición de cuatro pares de electrones situados en los vértices de un tetraedro. Con este modelo tetraédrico describe los enlaces simples, dobles y triples de la química orgánica: tetraedros compartiendo un vértice, una arista, o una cara.

Hay mucho más que nos vemos obligados a omitir por razones de extensión. Tras este tour de force, Lewis concluye (traducción propia): "Esta breve exposición... podría extenderse casi indefinidamente... pero creo que se ha dicho lo suficiente para mostrar cómo, mediante hipótesis sencillas, podemos explicar los tipos más diversos de unión química y cómo podemos construir modelos que ilustren la transición continua entre las sustancias más polares y las más apolares". Nada más que añadir.



Figura 15. Irving Langmuir (Wikipedia)

El artículo de Lewis de 1916 pasó inicialmente inadvertido, quizás porque el problema que resolvía no era visto como tal por la mayor parte de sus colegas, poco interesados por la naturaleza del enlace químico. Sin embargo, hacia 1919 llamó la atención de Irving Langmuir, quien ya había coincidido con Lewis en Estados Unidos y Alemania. Langmuir, cuya carrera en General Electric fue extraordinariamente exitosa y que recibió el premio Nobel de química en 1932 por sus trabajos en química de superficies, era la antítesis de Lewis: carismático, familiar, cautivador y excelente orador. Trabajando de forma independiente llegó a la conclusión de que el par electrónico era esencial para el enlace químico, y en 1920 comenzó a publicar su teoría del octeto. Langmuir, que no usaba la notación de "dos

puntos" de Lewis, sino que utilizaba un acercamiento más formal, generalizó muchas de las ideas de Lewis y acuñó el término *enlace covalente*, dando forma a la mayor parte de lo que hoy conocemos como reglas de Lewis. Mientras Lewis rehuía las conferencias y simposios, Langmuir propagaba sus ideas a gran velocidad. Tanto es así que la nueva teoría pronto pasó a ser conocida como de Lewis-Langmuir, algo que enfureció a Lewis. Años después, Langmuir admitió que el par electrónico había sido inicialmente propuesto por Lewis, y tras varios intentos adicionales de generalizar aún más la teoría, dejó de publicar sobre la naturaleza del enlace químico.

En 1923, en la Faraday Discussion dedicada a "La teoría electrónica de la valencia" presidida por J. J. Thomson, Lewis pronuncia una de las conferencias invitadas. Los participantes son estrellas del firmamento británico: Sir William Bragg, Thomas M. Lowry, Sir Robert Robinson, etc. En los años transcurridos desde 1916, Lewis había madurado muchas de sus ideas y ahora las exponía con implacable seguridad. Tras considerar la posible relación entre magnetismo y el apareamiento electrónico y encadenar un discurso que satisfaría a químicos y físicos por igual, Lewis concluye (traducción propia): "El fenómeno cardinal de toda la química es la formación del par de electrones... Cuando el par de electrones está situado entre dos átomos y, por tanto, puede decirse que pertenece conjuntamente a los dos átomos, es el agente de la unión química. Tanto si se trata de compuestos orgánicos como inorgánicos, el enlace químico es siempre un par de electrones".

El impacto de esta disertación (Lewis, 1923) resonó durante años. En las conclusiones de la conferencia se lee (traducción propia) "Estamos en deuda con el profesor G. N. Lewis por una concepción muy valiosa, ya que nos ha dado una imagen visual de un modo de unión entre los átomos alternativo al ... sugerido por Sir J. J. Thomson ... con la ayuda de dos electrones mantenidos en común". Ese mismo año, ya convencido de que había cambiado la historia de la química para siempre, Lewis publica un monográfico titulado "La valencia y la estructura de Átomos y Moléculas" (reeditado, Lewis & Pitzer, 1966). Tanto en la disertación como en su texto se introducen otros muchos conceptos o gérmenes de nociones que el químico moderno usa cotidianamente: pares libres, flechas curvas para indicar la reorganización electrónica ante una reacción química, etc. Sin embargo, ante el comentario realizado por Thomson sobre la estabilidad del catión monoelectrónico H₂⁺, Lewis admite que el par electrónico no lo es todo.

En los años que transcurrieron hasta su muerte en 1946, Lewis, sin abandonar del todo su interés por el enlace, intentó hacer aportaciones en muchas otras disciplinas. Fue encontrado muerto en su laboratorio en marzo de 1946 mientras experimentaba con cianuro de hidrógeno líquido. Ese mismo día había almorzado con Langmuir, que había recibido el Premio Nobel 9 años antes. Lewis, a pesar de haber sido nominado 41 veces, nunca lo obtuvo. Para muchos, no cabe duda de qué tras regresar de esta reunión gravemente deprimido, se recluyó en su laboratorio y se suicidó.

Así, en 1923, los químicos disponían de una teoría fenomenológica prácticamente completa, que fue aprovechada por muchos para formar un corpus homogéneo. Thomas Lowry, Christopher Ingold y Robert Robinson, entre otros, pertenecían a este núcleo. Todo parecía sólido, aunque nada lo era. En el fondo, ahí abajo, como diría Richard Feynman años más tarde, no había nada. ¿Cuál era la naturaleza del par de Lewis? ¿Qué sustituía a la ley de Coulomb en la interacción entre electrones?

IV. RECONCILIACIÓN

En abril de 1927, Walter Heinrich Heitler y Fritz Wolfgang London recibieron una beca Rockefeller y decidieron ir a la Universidad de Zúrich para trabajar con Erwin Schrödinger, que los acogió sin mucha convicción. London había sido ayudante de Paul Ewald y tenía una sólida formación en filosofía. Heitler era especialista en la teoría de soluciones iónicas concentradas, y ambos habían decidido utilizar la nueva mecánica ondulatoria para calcular las fuerzas de van der Waals entre dos átomos de hidrógeno. Schrödinger nunca apoyó este proyecto.



Figura 16. Erwin Schrödinger y Fritz London. Zürich, 1928 (Wikipedia)

Heitler y London (HL) pronto se vieron atascados por la presencia de términos en su desarrollo algebraico a los que no podían ofrecer una interpretación física clara. Durante una calurosa tarde de verano, Heitler imaginó que dos átomos de hidrógeno se unían sumando o restando sus funciones de onda. Tras llamar a London y trabajar durante la mañana siguiente, en pocas horas habían resuelto la ecuación de Scrhödinger para la molécula de hidrógeno.

Muy brevemente, si consideramos una molécula H_a - H_b y denominamos Ψ_a a la función de onda del átomo H_a , HL propusieron construir la función de onda molecular como $\Psi = N_{\pm}(\Psi_a(1)\Psi_b(2) \pm \Psi_b(1)\Psi_a(2))$, donde en el primer sumando el primer electrón se asocia al átomo H_a y el segundo al átomo H_b , y en el segundo sumando se intercambia esta asociación. Comoquiera que la probabilidad de encontrar un electrón en

cualquier lugar del espacio en un átomo de hidrógeno aislado (recordemos que esta probabilidad viene dada por el cuadrado de la función de onda) debe ser igual a 1, debemos requerir que las funciones de onda estén *normalizadas*. Por ejemplo, $\int \Psi_a^*(1)\Psi_a(1)dr_1=1.$ De esta relación se concluye fácilmente que $N_\pm=1/\sqrt{(2\pm2S_{ab})}$, en donde $S_{ab}=\int \Psi_a^*\Psi_b\,dr$ es el llamado *solapamiento* entre las funciones Ψ_a y Ψ_b . La energía de estas dos soluciones resulta ser igual a $E_\pm=2E_{\rm H}+(C\pm X)/(1\pm S_{ab})$. En esta expresión, $E_{\rm H}$ es la energía de un átomo de hidrógeno aislado, $C=\int \Psi_a^*H\Psi_adr$ es la llamada integral de Coulomb, que describe la energía de una densidad de electrones clásica dada por el cuadrado de la función de onda, y $C=\int \Psi_a^*H\Psi_bdr$ es la integral de *canje o cambio*, sin significado (o *análogo* en el argot mecanocuántico) clásico alguno.

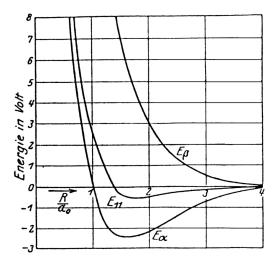


Figura 17. La energía de los estados \pm (α y β en la notación de Heitler y London) para la molécula de hidrógeno, extraídas del artículo de 1927

Tras sustituir las funciones de onda analíticas ya conocidas para el átomo de hidrógeno en la expresión anterior, HL comprobaron que si las funciones *interferían constructivamente* (signo positivo), la aproximación de dos átomos de H disminuía la energía del sistema hasta una cierta distancia, a partir de la cual volvía a aumentar (Figura 17). Tanto la distancia a la que aparecía el mínimo, lo que ahora llamamos distancia de equilibrio, como su profundidad, o energía de enlace, coincidían por primera vez con el experimento. El misterio se había resuelto y el enlace químico homopolar tenía una explicación física rigurosa.

Las propiedades de simetría requeridas por el principio de Pauli sólo se cumplían para la solución constructiva (o simétrica) cuando el espín de los dos electrones era antiparalelo, mientras que la solución antisimétrica (con signo negativo) implicaba espines paralelos. Para que dos átomos de hidrógeno se unan en una molécula, sus dos electrones deben emparejarse. Cuando esto ocurría, la misteriosa fuerza de *intercambio* parecía ser la

responsable de la estabilización. Resulta sorprendente comprobar cómo 11 años antes Lewis había predicho la existencia de fuerzas desconocidas para explicar la formación de sus pares de electrones. HL las justificaron por primera vez, aunque no citaron a Lewis en su artículo.

El papel preponderante del espín electrónico en química comienza a apreciarse a partir del artículo de HL. Gracias al principio de Pauli se racionalizan en cascada un gran número de hechos, y en 1928, John Hasbrouck Van Vleck, que sería galardonado con del premio Nobel de física en 1977 (Van Vleck, 1970) sitúa dicho principio "en el corazón de la química". También comprende que "quizás nos encontremos al comienzo de la ciencia de la química matemática".

La evolución de todos estos conceptos, y quizá el desarrollo de la química tal como la conocemos hoy, es producto, como en tantas otras ocasiones, de la serendipia. En 1927, dos estadounidenses, Linus Carl Pauling y Robert Sanderson Mulliken, visitaron a Schrödinger en Zúrich. Ambos desempeñarían un papel histórico que nadie podía prever en aquel momento. De vuelta a Alemania, en septiembre de 1927 Heitler se trasladó a Gotinga para trabajar con Bohr, mientras que London siguió a Schrödinger, que había sucedido a Max Planck en Berlín (Gavroglou & Simões, 2012).

Heitler pretendía continuar explicando el enlace químico, y dado que los métodos utilizados para encontrar la solución de la molécula de hidrógeno se hacían extremadamente complejos en cuanto el número de electrones excedía de dos, decidió usar tanta ayuda de la simetría de los problemas como fuera posible, acudiendo para ello a la llamada teoría de grupos, que físicos como el h úngaro Eugene Paul Wigner (premio Nobel en 1963) estaban aplicando con éxito a otros problemas.

Heitler supuso que cada línea de enlace químico se correspondía con el intercambio (*canje*) de dos electrones de espines antiparalelos ↑↓. En el caso de la molécula de nitrógeno, N≡N, Heitler propone que los tres electrones desapareados de valencia de cada átomo de nitrógeno poseen espines opuestos que justifican el enlace triple ↑↑↑ - ↓↓↓. A pesar de esta aparente simplicidad, el formalismo algebraico subyacente al acoplamiento de espines resultaba endiabladamente complicado. Además, en el caso de la molécula de metano, CH4, el átomo de carbono solo dispone de dos electrones desapareados (para los versados en química, su configuración electrónica es 1s²2s²2p²), y Heitler justificó la presencia de cuatro enlaces presuponiendo que dicho átomo de carbono debía pasar por un estado excitado, con cuatro electrones desapareados (1s²2s¹2p³), antes de enlazarse con cuatro átomos de hidrógeno.

Para minimizar la repulsión, estos cuatro electrones se dispondrían en los vértices de un tetraedro, de acuerdo con la geometría molecular observada. Esta hipótesis fue inmediatamente rechazada por la comunidad química, aunque acabaría siendo asumida años más tarde. Sea como fuere, el tratamiento extremadamente matemático utilizado por Heitler y London nunca caló al otro lado del espejo, donde se seguía con

devoción la simplicidad visual de las ideas fenomenológicas de Lewis. Años más tarde, cuando la química teórica se estableció finalmente como una rama de las ciencias químicas, HL se sintieron amargamente decepcionados al ver cómo los ingratos químicos del otro lado del Atlántico ignoraban sus aportaciones para dar todo el crédito a otro de los grandes nombres que aparecen en esta obra.

Mientras, en Gotinga, el berlinés Erich Armand Arthur Joseph Hückel, que había sido ayudante de Peter Debye (con quien llegó a la primera descripción cuantitativa del comportamiento de las disoluciones electrolíticas), pretendía convencer al colectivo de químicos orgánicos alemanes del poder de la mecánica cuántica. Tras obtener su habilitación en Stuttgart, Hückel comenzó a estudiar moléculas orgánicas en las que se alternan enlaces simples y dobles. Primero mostró que los enlaces dobles están formados por dos componentes diferentes, denominadas $\sigma y \pi$. La primera tiene simetría cilíndrica alrededor de la dirección del enlace C-C. Sin embargo, el enlace π , perpendicular al eje internuclear (ver la Figura 18), exige que los cuatro átomos de H permanezcan en un mismo plano para que se produzca interferencia constructiva entre las funciones de onda de los dos fragmentos. Esta descripción justificaba la planaridad de la molécula, y conectaba mucho más fácilmente con las necesidades de visualizabilidad exigidas por la comunidad química.

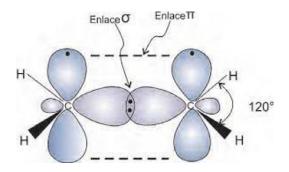


Figura 18. Enlaces σ y π en el etileno (Wikipedia)

Usando métodos simples, Hückel proporcionó una explicación satisfactoria de la extraordinaria estabilidad del benceno, incluyendo una racionalización de por qué las seis distancias C-C eran iguales (Hückel, 1931). El grupo de seis electrones (uno por cada átomo de carbono) que formaban enlaces π (el llamado sexteto aromático) llenaban una capa mecanocuántica, de forma muy similar a como los átomos de gases nobles llenan también sus capas electrónicas. También demostró que esta propiedad era común a todos los anillos con 4n+2 electrones π . Hoy seguimos denominando a esta relación $regla\ de\ H\"uckel$. A pesar de todos sus esfuerzos, Hückel tampoco consiguió permear la férrea barrera química, y abandonó la investigación sobre el enlace químico hacia 1937.

Obviamente, más grandes nombres alemanes participaron en la incipiente aplicación de la mecánica cuántica a los problemas químicos. Así, Hans Gustav Adolf Hellmann reformuló el problema en términos de fuerzas, muy querido por los químicos. Tuvo que emigrar a la Unión Soviética en 1933, dada la etnia judía de su esposa, y fue ejecutado tras la gran purga soviética de 1938, dejando el primer libro de la historia titulado "Química cuántica". Del mismo modo, Friedrich Hund, ayudante de Max Born e íntimo amigo de Robert Mulliken durante décadas, aportó las herramientas básicas para comprender los fenómenos espectroscópicos moleculares. Sin embargo, como ya ocurriera con Lewis, los nuevos vientos de la vieja Europa iban a ser mejor aprovechados al otro lado del Atlántico.

V. UNA QUÍMICA TEÓRICA, DOS MODELOS ANTAGÓNICOS

El mundo académico estadounidense estaba en ebullición a finales de los años veinte y treinta. En química, Lewis y Langmuir habían construido un edificio coherente que carecía de una base física rigurosa. Tras regresar de sus respectivas estancias en Alemania, tanto Mulliken como Pauling estaban ansiosos por desarrollar lo que habían aprendido. Mulliken, que se había graduado en el MIT en 1917, se había convertido en un reputado experto en espectros de bandas moleculares y había demostrado que las moléculas diatómicas que compartían el mismo número de electrones tenían espectros similares. Tras sus discusiones con Hund, había llegado a la conclusión de que a los electrones de las moléculas se les podían asignar números cuánticos del mismo modo que a los de los átomos.

A estos estados monoelectrónicos moleculares los bautizó, por analogía con el caso atómico, *orbitales moleculares*. Mostró cómo el orden en que estos estados se ocupaban (*su llenado*) seguía las mismas reglas de construcción (*Aufbau*) que su amigo Hund había descrito en átomos, algo que exigía en numerosas ocasiones que los átomos de las moléculas *promocionaran* a estados electrónicos excitados, tal y como había propuesto Heitler.

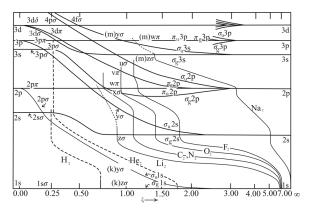


Figura 19. Diagrama de correlación de estados electrónicos en moléculas diátomicas homonucleares. Mulliken, 1932 (Wikipedia)

En 1928, Mulliken aceptó una posición en la Universidad de Chicago, que poseía un gran laboratorio de espectroscopía, con la promesa de adquirir un nuevo espectrómetro de gran resolución. Ya en Chicago, y ante el retraso en la compra del equipamiento experimental, Mulliken decidió dedicar más tiempo a la teoría, lo que cambió el curso de su carrera. En 1929 invitó a Hund, Heisenberg y Dirac a pasar el verano en Chicago, y entre 1930 y 1932 (Mulliken, 1930, Mulliken, 1931, Mulliken, 1932) publicó tres artículos fundamentales sobre los espectros de moléculas diatómicas. Sus diagramas de correlación, que detallan la evolución de los niveles energéticos moleculares a medida que cambia la distancia entre los dos átomos que se enlazan, pueden considerarse una especie de tabla periódica molecular.



Figura 20. Linus Pauling durante la primera de sus doce conferencias en Berkeley sobre "La naturaleza del enlace químico" 1931 (Wikipedia)

Mientras tanto, Pauling, con su sólida formación cristalográfica, había trabajado intensamente en el tratamiento mecanocuántico de átomos polielectrónicos y moléculas poliatómicas durante su estancia en Alemania, donde discutió con Heitler y London los resultados que habían obtenido. Descubrió que HL no habían considerado la posibilidad de formación de una molécula de hidrógeno a partir de iones (H+ y H-). Al hacerlo, el número de soluciones posibles pasó de las cuatro consideradas por HL a seis. Fue durante estos años cuando maduró lentamente sus ideas, habiendo adquirido un conocimiento profundo de los fundamentos de la nueva mecánica cuántica. En 1931 regresó a Berkeley y pronunció una serie de doce conferencias tituladas "La naturaleza del enlace químico", que fueron muy bien acogidas. Mostrando una enorme confianza en sí mismo, Pauling instó al editor de JACS a publicar sus resultados sin demora y sin pasar por el tedioso proceso de la revisión por pares.

Así fue. El artículo, titulado de igual manera que su ciclo de conferencias (Pauling, 1931) fue el primero de una larga serie

de textos sobre el tema, que cambiaron para siempre la faz de la química.

Los cuatro primeros artículos de la serie fueron publicados en JACS, pero los tres últimos aparecieron en el primer número de una nueva revista, *The Journal of Chemical Physics*, que fue creada en 1933 para albergar el creciente número de trabajos demasiado matemáticos para *The Journal of Physical Chemistry*, o demasiado poco físicos para *The Physical Review*. En cierto modo, la creación de JCP inaugura una nueva era en la química. En su primer texto, Pauling reconoce con claridad su deuda con Lewis.

Su propósito consistía en dotar de significado al par electrónico, e interpreta el artículo de Heitler y London como la justificación teórica del mismo. Pero va mucho más allá, creando las condiciones y los conceptos adecuados para que la cultura química asuma el valor de la emergente química cuántica. Para ello adopta un estilo vivo, directo y pragmático, enunciando reglas de fácil aplicación (Gavroglou & Simões, 2012). El enlace químico resulta de la interacción de dos electrones desapareados de espines opuestos, *cada uno procedente de uno de los dos átomos que se enlazan*.

Es aquí donde reside el germen de la Teoría de Enlace de Valencia (TEV): al igual que HL hacen en la molécula de H2, la función de onda de una molécula general se construye mediante una combinación de términos que pueden asociarse a estructuras electrónicas definidas de los fragmentos que se combinan. En el caso del hidrógeno: $\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \cdots$. En esta expresión, $\psi_1 \sim \uparrow \downarrow$ es la llamada estructura *covalente* o de HL, y $\psi_2 = H^+ + H^-$ es una de las llamadas estructuras iónicas. Cada una de estas contribuciones se denomina *estructura resonante* y, en términos generales, puede asociarse a una de las posibles estructuras de Lewis y Langmuir. Por ejemplo, $\uparrow \downarrow \sim$ H:H.

Pauling, al utilizar esta notación, introduce una analogía clásica que cala en la mente del químico: en la nueva mecánica cuántica, la estructura electrónica puede imaginarse en términos de contribuciones cuasi-clásicas, fácilmente aprehensibles, que resuenan entre sí como lo hacen dos péndulos acoplados, aunque esta vez como consecuencia de fuerzas extrañas, que el químico no necesita entender en profundidad.

El concepto de resonancia, que nunca abandonará, es posiblemente uno de sus mayores éxitos. También uno de una considerable lista de enormes errores que ayudó a propagar. Volviendo al reformulado par de Lewis, el apareamiento de sus espines obliga a que los momentos magnéticos de cada electrón se cancelen mutuamente, de forma que el conjunto no contribuye a la susceptibilidad (para)magnética de la molécula.

El par así formado constituye un enlace simple, y sus dos electrones dejan de estar disponibles para la formación de otros pares. Al igual que ocurrió con los tres artículos de Lewis, la serie "La naturaleza del enlace químico" lo contiene prácticamente todo. Pauling enunció un conjunto de reglas simples para estimar la importancia de las distintas estructuras resonantes posibles. Además, otorga gran importancia a la

estructura angular de los orbitales atómicos que describen los electrones antiparalelos que se aparean. Es esta estructura la que decide la *direccionalidad* de los enlaces. No olvidemos que los orbitales atómicos son funciones definidas en el espacio tridimensional, $\phi = \phi(x,y,z)$ y, por tanto, no visualizables (para representar una función de tres coordenadas necesitaríamos un espacio de cuatro dimensiones). Por razones de simplicidad algebraica, el tratamiento mecanocuántico de los átomos se realiza en coordenadas esféricas r, θ, ϕ , y las funciones orbitales se factorizan en un término radial y otro angular: $\phi = R(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$. Otorgando un papel primario a la parte angular, Pauling consigue retomar la visualizabilidad que persigue el químico.

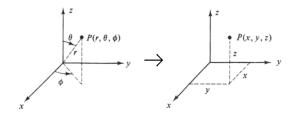


Figura 21. Equivalencia entre coordenadas cartesianas y esféricas

Asimismo, Pauling propone que la fortaleza y la direccionalidad de los enlaces dependen del solapamiento entre los orbitales que aportan los electrones que se aparean. Aunque (vide supra) el solapamiento es una integral normalmente imposible de evaluar analíticamente, las imágenes pictóricas promovidas por Pauling ayudaban a estimarlo visualmente de forma simple. Todo lo que tocaba Pauling, cual rey Midas, se convertía en oro.

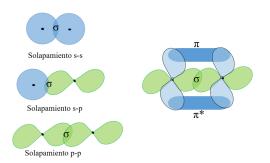


Figura 22. Visualización cualitativa del valor de la integral de solapamiento entre orbitales de distinta naturaleza angular (Wikipedia)

De acuerdo con estas simples reglas (Figura 22), el solapamiento entre dos funciones de tipo s es más fuerte que el que hay entre una función de tipo s y otra de tipo p. Igualmente, el solapamiento σ de dos funciones p es más intenso que el solapamiento π . Además, Pauling sugiere que si la energía liberada durante la formación de un enlace supera la diferencia energética entre los orbitales s y p, entonces estas funciones

pueden mezclarse antes de combinarse, en lo que bautiza como *hibridación*. En el átomo de carbono, por ejemplo, los orbitales s y p se mezclan para formar híbridos sp^n . En el metano, Figura 23, la configuración excitada $1s^22s^12p^3$ da lugar, por hibridación, a cuatro funciones equivalentes sp^3 , dirigidas hacia los vértices de un tetraedro, que albergan cuatro electrones desapareados con los que se forman cuatro enlaces σ equivalentes C-H.

Notemos que esta formulación de la TEV no es predictiva. Dada la geometría tetraédrica exhibida por la molécula de metano, se introduce *ad hoc* una hibridación que sea compatible con la misma. Pese a las críticas que este tipo de acercamiento heurístico recibió por parte de Mulliken, los asombrosamente simples argumentos de Pauling tuvieron un enorme éxito, y su teoría de la *valencia dirigida* fue unánimemente adoptada.

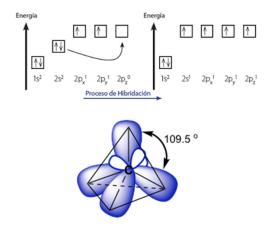


Figura 23. Proceso de hibridación en la molécula de metano (Wikipedia)

Como un caballo desbocado, Pauling empezó a generar ideas a una velocidad vertiginosa. Gracias a su experiencia y conocimientos cristalográficos, propuso que los distintos enlaces covalentes de un sistema eran independientes y contribuían de forma aditiva a la energía de formación de una molécula. Tras ensamblar un conjunto de energías de enlace obtenidas a partir de calores de combustión experimentales, descubrió que la contribución iónica a estas energías de enlace en moléculas heteronucleares no podía ignorarse, y con toda esta información construyó una primera escala de electronegatividad, definida como la tendencia de un átomo a adquirir electrones en su interacción con un átomo vecino. La diferencia de electronegatividad entre dos átomos determinaba el grado de ionicidad del enlace químico que surgía entre ellos. En el quinto artículo de la serie, escrito por primera vez en colaboración con George Willard Wheland, con quien mantendría una fructífera relación científica durante años, utiliza su teoría de la resonancia para explicar la estructura del benceno.

En la mayoría de las moléculas examinadas hasta entonces, una de las posibles estructuras resonantes era siempre mayoritaria. Sin embargo, en el caso del benceno, su función de onda resultaba de una combinación de casi el 50% de las dos estructuras de Kekulé, que serían las más importantes, con la participación de otras de menor importancia, como las propuestas por Dewar y colaboradores. Pauling y Wheland asocian las propiedades peculiares de los compuestos aromáticos a la resonancia y proponen un método para calcular la energía de estabilización aromática. Aunque Slater ya había propuesto un método similar, deciden únicamente citarlo al margen.



Figura 24. Robert Sanderson Mulliken (Wikipedia)

Aunque hacía tiempo que se había dinamitado la barrera entre la fisicoquímica y la química-física, la formación académica de los científicos estadounidenses seguía determinando hasta qué punto ciertos argumentos heurísticos se consideraban admisibles o no en ciencia. Frente al pragmatismo de la costa oeste de Pauling, heredado de la escuela de Lewis, Mulliken podía considerarse un purista. Acostumbrado a escribir artículos muy técnicos para físicos, siguió los consejos de su colega Raymond Birge e intentó popularizar sus métodos y críticas a Pauling entre la comunidad química.

En 1931, tras presentar sus resultados en el congreso de la American Chemical Society en Indianápolis, Mulliken escribió un artículo en *Chemical Reviews* (Mulliken, 1931a) en el que mostraba su escepticismo sobre los pilares sobre los que se construía el método de Pauling: los conceptos de valencia, valencia dirigida, enlace de valencia, y la dicotomía entre electrones enlazantes y no enlazantes. Para Mulliken, los datos espectroscópicos demostraban, sin lugar a dudas, la presencia de electrones *antienlazantes* que se oponían al enlace.

Además, el fuerte enlace de un electrón presente en el ion H_2^+ , del que ya hemos hablado, demostraba que la unidad básica del enlace químico era *un electrón*, no un par de electrones. Dado el éxito de sus diagramas de correlación, que conectaban

los estados de los átomos aislados con los de los átomos unidos (fusionados), Mulliken propone cambiar el punto de vista claramente atómico utilizado por Pauling por otro puramente molecular. Estas ideas se desarrollan en una serie de catorce artículos titulados "The electronic structure of polyatomic molecules and valence" publicados entre Physical Review y Journal of Chemical Physics (Mulliken, 1932a).

Según esta imagen, al igual que un electrón en el campo generado por un núcleo y el resto de electrones de un átomo podía describirse aproximadamente mediante un *orbital atómico*, un electrón en el campo generado por varios núcleos y otros electrones de una molécula debería describirse mediante un *orbital molecular*. Dado que los diagramas de correlación garantizaban que en el límite de átomos disociados estos estados moleculares debían converger en orbitales atómicos, propuso construir los orbitales moleculares como una combinación lineal de funciones (orbitales) atómicas (el llamado método LCAO).

El apareamiento ya no se impone *ad hoc*, sino que es consecuencia del principio de Pauli: solo dos electrones pueden verse descritos por la misma función espacial (el orbital molecular), y estos deben diferir en su espín. Estos son los ingredientes básicos de la Teoría de Orbitales Moleculares (TOM). En el ejemplo paradigmático de la molécula de hidrógeno, con dos núcleos, los orbitales moleculares (OM) se construyen como combinación lineal de dos orbitales atómicos (OA) 1s, procedentes de cada uno de los átomos de H (Figura 25).

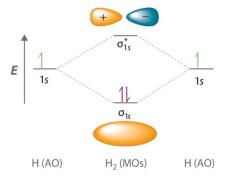


Figura 25. Diagrama simplificado de Orbitales Moleculares para la molécula de hidrógeno

Puesto que los dos átomos son equivalentes, la combinación lineal debe pesar igualmente a ambas funciones, por lo que solo hay dos soluciones posibles: $\chi \sim \phi_a \pm \phi_b$. El OM que se obtiene sumando los dos OA es simétrico (gerade en alemán, χ_g), mientras que el que se obtiene por diferencia se denomina ungerade o asimétrico, χ_u . Si asignamos dos electrones entre esos dos OM sin violar el principio de Pauli, tendremos 6 posibilidades, exactamente como Pauling había demostrado. La de energía más baja asigna dos electrones antiparalelos al OM gerade, con lo que la configuración electrónica molecular

del estado fundamental resulta ser $1\sigma_g^2$, pues el orbital simétrico tiene simetría σ . Mulliken mostró que podía asignarse una energía efectiva a cada uno de los OM, la llamada *energía orbital*, y que los electrones en el OM *gerade* se estabilizaban con respecto al orbital 1s, mientras que todo lo contrario ocurría con los *ungerade*, que eran *antienlazantes*.

Además, la desestabilización de los segundos era superior en magnitud a la de los primeros, por lo que una molécula como el He₂, con cuatro electrones y configuración $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$, no debería ser estable, en acuerdo con los resultados experimentales. Es costumbre denotar los OM antienlazantes con un asterisco.

Como en muchas otras ocasiones en la historia de las ideas, dos métodos opuestos, TEV y TOM, competirán salvajemente por imponerse. Sin anticipar el desenlace de este capítulo de suspense, baste decir que el método que acabó dominando lo hizo por razones que nadie hubiera podido predecir en 1932.

TEV y TOM difieren epistemológicamente. Como ya hemos mencionado, para la primera, el foco es atómico, para la segunda, molecular. En la TEV, el par electrónico es constructivo, en la TOM auxiliar. En la TEV, los orbitales se localizan en los átomos. En la TOM, los orbitales están deslocalizados por toda la molécula.

Uno de los primeros éxitos del método de Mulliken fue la racionalización de la presencia de dos electrones no apareados en la molécula de oxígeno, cuyo estado fundamental viola las reglas básicas de apareamiento propuestas inicialmente por Lewis, siendo lo que en la jerga de la química cuántica llamamos un *triplete*. Pauling había necesitado algunos malabarismos, como la introducción de un enlace bicéntrico de tres electrones, para acomodar el triplete de dioxígeno en el TEV. En TOM, por el contrario, fue la simetría básica del diagrama de correlación de estados, junto con las reglas *Aufbau* de Hund, lo que determinó de forma natural la presencia de los dos electrones no apareados (Figura 26).

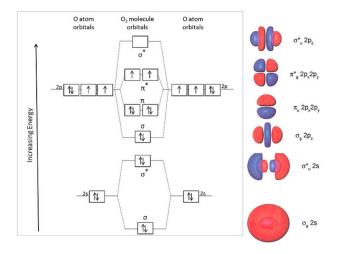


Figura 26. Orbitales moleculares de la molécula de oxígeno

Fueron dos físicos estadounidenses, Van Vleck y John Clarke Slater, quienes trabajaron para demostrar que los métodos de Pauling y Mulliken eran, de hecho, las dos caras de una misma moneda.

La carrera de Slater, que al igual que Lewis no recibió el Premio Nobel a pesar de sus contribuciones fundamentales, es notable. Nacido en Virginia, defendió su tesis doctoral en Harvard bajo la supervisión de Percy Bridgman (Premio Nobel de Física en 1946) sobre la compresibilidad de los cristales alcalinos. Después pasó varios años en Alemania, en los laboratorios de Bohr y Schrödinger, entre otros. En 1930 fue elegido director del departamento de física del MIT y, además de sus contribuciones y sus casi dos docenas de libros de texto que han nutrido a varias generaciones de físicos teóricos y químicos, desempeñó un papel decisivo en el desarrollo del radar durante la Segunda Guerra Mundial.

En 1929, poco menos de dos años después de que Pauli enunciara que las funciones de onda tenían que ser antisimétricas (tenían que cambiar de signo) al intercambiarse dos cualesquiera de los electrones que describían, Slater demuestra (Slater, 1929), estudiando el átomo de litio, cómo podían construirse de forma sencilla funciones que satisfacían el requisito de antisimetría. Bastaba utilizar un objeto matemático de propiedades bien conocidas: el determinante. Como expondría Van Vleck (traducción propia), "...incluso con toda la galaxia de estrellas europeas, Bohr, Kramers, Heisenberg, Born, Dirac y todos los demás, ninguno de ellos tuvo la imaginación o la perspicacia simplista para introducir este tipo de determinante".

El tratamiento determinista de Slater simplificó enormemente la tarea de encontrar la estructura algebraica adecuada para las funciones de onda de muchos electrones.

$$\Psi(oldsymbol{x}_1,oldsymbol{x}_2,\ldots,oldsymbol{x}_N) = rac{1}{\sqrt{N!}} egin{array}{ccccc} \chi_1(oldsymbol{x}_1) & \chi_1(oldsymbol{x}_2) & \cdots & \chi_1(oldsymbol{x}_N) \ \chi_2(oldsymbol{x}_1) & \chi_2(oldsymbol{x}_2) & \cdots & \chi_2(oldsymbol{x}_N) \ dots & dots & dots \ \chi_N(oldsymbol{x}_1) & \chi_N(oldsymbol{x}_2) & \cdots & \chi_N(oldsymbol{x}_N) \ \end{pmatrix}$$

Figura 27. Un determinante de Slater construido con funciones monoelectrónicas χ_i satisface automáticamente el principio de antisimetría de Pauli. Al intercambiar dos electrones intercambiamos dos columnas del determinante y, por tanto, la función Ψ cambia de signo

Slater, que desde su Tesis con Bridgman estaba más interesado en los sólidos que en las moléculas, asumió que antes de entender los primeros debía avanzar en la comprensión de las segundas. Al estudiar la molécula de hidrógeno se preguntó sobre la relación entre los orbitales localizados de Heitler, London y Pauling y los deslocalizados de Mulliken.



Figura 28. John Clarke Slater (Wikipedia)

Permítaseme una breve, pero ilustradora, incursión matemática. En el método de Mulliken, la función de onda de la molécula de hidrógeno se escribe como un único determinante formado por dos OM que solo difieren en el espín:

$$\Psi = |\sigma_a \uparrow (1)\sigma_a \downarrow (2)|.$$

Como hemos visto, el OM $\sigma_g \sim (\phi_a + \phi_b)$ es la combinación lineal constructiva de los dos orbitales atómicos 1s de los átomos de hidrógeno H_a y H_b . Dos líneas sencillas de álgebra, que omitiremos por simplicidad, nos permiten desarrollar este determinante. Su parte espacial resulta ser igual a

$$\Psi \sim \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2) + \phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)$$
.

Los dos primeros sumandos son equivalentes a la función de onda de Heitler y London, o a la estructura resonante covalente de la formulación de Pauling. Los dos últimos describen las dos estructuras iónicas que ignoraron HL, pero no Pauling: H⁺H⁻ y H⁻H⁺. Como los pesos de todas estas contribuciones son idénticos, podemos afirmar que la función de onda OM contiene un 50% de contribución covalente y un 50% de contribución iónica.

Comoquiera que la molécula de hidrógeno es fundamentalmente covalente, la función HL proporciona un mejor punto de partida que la OM. En realidad, la función OM se comporta incorrectamente cuando separamos los átomos de hidrógeno, pues en el límite de disociación la contribución iónica debe desaparecer. Slater comprendió rápidamente cómo construir una función de onda mejorada: combinando varios determinantes.

Es un ejercicio básico en cualquier curso de iniciación a la química cuántica mostrar que si añadimos un segundo determinante a la función de onda del H_2 en el que los dos electrones se asignan a los OM $1\sigma_u$,

$$\Psi = c_1 |1\sigma_a \uparrow 1\sigma_a \downarrow| + c_2 |1\sigma_u \uparrow 1\sigma_u \downarrow|,$$

entonces la variación de los coeficientes c_1 , c_2 nos permite describir tanto la solución de Mulliken, con $c_1 = 1$, $c_2 = 0$, como la de HL, con $c_1 = -c_2 = 1/\sqrt{2}$, o la resonancia general iónico-covalente de Pauling, con $c_1 \gg c_2$.

Los métodos de Heitler, London y Pauling, por un lado, y el de Mulliken, por otro, no eran más que casos particulares de otro más general, denominado de *interacción de configuraciones* (CI por sus siglas en inglés). La resonancia iónico-covalente de Pauling producía los mismos resultados que una CI de dos determinantes. Contra la rivalidad, unificación, contra el antagonismo, complementariedad. En realidad, a medida que crece el número de determinantes de una expansión CI, la función de onda se acerca a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger. Solo resta encontrar los coeficientes y las funciones orbitales, tarea que aún requeriría de algunas décadas para despegar definitivamente.

Mientras, en Europa concurrían otras preocupaciones. Tras la llegada de los Nazis al poder en 1933, Heitler se desplazó a Bristol. Aun así, la publicación de los artículos de Slater, Pauling, Van Vleck y Mulliken al otro lado del charco reactivó su programa de trabajo con London, que ambos veían amenazado. Los norteamericanos empezaban a dominar el campo de la química cuántica, y su visión pragmática del mismo disgustaba profundamente a la escuela matemática alemana.

London llegó a escribir (Gavroglou & Simões, 2012, traducción propia): "... el químico está hecho de madera dura y necesita tener reglas aunque sean incomprensibles". A pesar de varios intentos, Heitler y London nunca consiguieron el crédito que consideraban que debían tener por haber resuelto el problema del enlace químico.

La publicación de varios libros de texto en Estados Unidos acabó por desequilibrar la balanza hacia el nuevo continente. Hacia 1935, Pauling considera que ya tiene un conocimiento esencialmente completo de la naturaleza del enlace, y publica junto con Edgar Bright Wilson Jr., uno de sus estudiantes, un texto sobre mecánica cuántica aplicada a la química. (Pauling & Wilson, 1935). Al evitar un tratamiento matemático complejo, el texto fue muy bien recibido entre aquellos colegas que deseaban familiarizarse con los nuevos métodos.

En 1939 Pauling publica la primera edición de "The nature of the chemical bond" (3ed reimpresa, Pauling, 2010) y Slater hace lo mismo con "Introduction to Chemical Physics" (reimpreso, Slater, 1970). El texto de Pauling, que refundía sus artículos publicados con el mismo nombre, fue dedicado a Lewis, que recibió la dedicatoria como un gran honor. Hubo que imprimir una segunda edición en menos de un año. La influencia de este libro ha sido extraordinaria, fruto de una conjunción casi astral: un estilo pragmático salpicado de imágenes que huyen de la matematización, y un tratamiento coherente de un enorme conjunto de hechos, siempre apoyado en un gran número de datos experimentales. Su eje central es la teoría de la resonancia, que nunca fue debidamente matematizada, y que ha dado lugar a numerosas confusiones, aún hoy presentes. Aunque en la

tercera edición Pauling intentó aclarar su significado y atenuar algunos de los excesos cometidos por la comunidad en relación con este concepto, muchos consideran que su endiosamiento fue extremadamente pernicioso. Hückel llegó a escribir (citado en Pan & Frenking, 2021, traducción propia): "Consiguió detener el progreso de la ciencia durante 20 años".

La ambición de Pauling por transformar la química y unificar las ciencias bajo el prisma de la química cuántica no tenía límites. En 1947 publicó un nuevo texto sobre química general y en 1954 recibió el Premio Nobel de Química (en 1964 recibiría el de la Paz). En su discurso de aceptación, además de desgranar su teoría estructural (la teoría de la resonancia), aboga por seguir utilizando su método de trabajo, basado en la mezcla fenomenológica de teoría e intuición química, muy del gusto de Lewis. También deja clara su intención de generalizarlo a la biología, campo en el que había realizado importantes aportaciones, como el descubrimiento de la estructura de la α-hélice de las proteínas.

Mulliken, por su parte, recibió el Premio Nobel de Química en 1966. En su discurso aborda la historia de su método de los orbitales moleculares e introduce un elemento totalmente desdeñado por Pauling: el papel de los ordenadores digitales en la emergente química teórica. Es aquí donde está el futuro, y es aquí donde los gobiernos deben invertir parte de sus fondos de investigación. El futuro de la química será computacional o no será.



Figura 29. Charles Alfred Coulson (Wikipedia)

VI. ADOLESCENCIA Y COMPUTACIÓN

A pesar del purismo de Mulliken frente a Pauling, la escuela norteamericana que nos ocupa se caracterizó siempre por una cierta laxitud con el rigor matemático. Fue en el Reino Unido donde un brillante grupo de físico-matemáticos trabajó en sentido contrario. En Cambridge, el físico y astrónomo Ralph Howard Fowler, que había enunciado por primera vez el principio cero de la termodinámica, reconoció rápidamente la importancia que la mecánica cuántica desempeñaría en el futuro de la física, y promovió activamente la carrera de una nueva generación de físicos y matemáticos. Fowler dirige las tesis doctorales de grandes nombres como Dirac, Subrahmanyan Chandrasekhar y Nevil Francis Mott, todos ellos premios Nobel, así como de otros que desempeñan un papel estelar en nuestra historia: Douglas Rayner Hartree y John Edward Lennard-Jones. Ambos eran matemáticos y físicos teóricos forjados en la resolución de problemas numéricos durante la Primera Guerra Mundial, y ambos pasaron una temporada en Alemania. Lennard-Jones se convirtió en 1932 en el primer catedrático de química teórica de la historia de la ciencia. Bajo su protección floreció un enorme número de grandes científicos. Sus doctorandos fueron Charles Alfred Coulson, Samuel Francis Boys, Andrew Crowther Hurley y John Anthony Pople. Todo químico teórico reconoce inmediatamente estos nombres. Los químicos teóricos británicos entendieron la química cuántica como el problema de encontrar soluciones aproximadas, pero precisas, de la ecuación de Schrödinger, en contraposición con el uso fenomenológico de las propiedades genéricas de sus soluciones que había promovido Pauling. Coulson mostró cuán fructifero podía ser dicho programa.



Figura 30. Douglas Hartree (Wikipedia)

Hartree publica en 1928 (Hartree, 1928) el primero de una serie de artículos fundacionales sobre el *campo autoconsistente* en átomos. Dado que el problema básico que impide resolver exactamente la ecuación de Schrödinger es el carácter no central de las fuerzas a las que están sometidos los electrones (una fuerza es central si sólo depende de la distancia a un punto; en los átomos, las fuerzas de repulsión entre electrones no son centrales), Hartree razona que la interacción media de un electrón con todas las demás partículas de un átomo sigue siendo central. Este campo efectivo que siente cada electrón es el

llamado campo medio. Si se conociera, resolver el problema atómico equivaldría a resolver múltiples problemas independientes, fáciles de resolver, de un solo electrón.

Comoquiera que el campo medio que siente cada electrón depende del que sienten los demás, estas ecuaciones se resuelven de forma *iterativa*. En primer lugar, se propone una forma para el orbital de cada electrón, que determina su campo medio. A continuación, se resuelven las ecuaciones monoelectrónicas para cada uno de los electrones del sistema. Esto proporciona unos nuevos orbitales, con los que se vuelve a iniciar el proceso, que se repite hasta que todos los orbitales y campos dejan de cambiar entre una iteración y la siguiente. Cuando esto ocurre, tenemos una solución *autoconsistente*. En 1930, Vladimir Aleksandrovich Fok mejora el procedimiento incluyendo los términos de *intercambio* ignorados por Hartree mediante el uso de un determinante como función de onda.

Las ahora conocidas como ecuaciones de Hartree-Fock son la base de todas las soluciones precisas en química cuántica. Proporcionan los mejores orbitales posibles si escribimos una función de onda como un único determinante construido con orbitales (Figura 27). Además, sus soluciones son *variacionales*: minimizan la energía del sistema. La experiencia de Hartree en métodos numéricos, junto con la inestimable ayuda de su padre realizando las operaciones aritméticas con una calculadora mecánica Brunsviga, le permite concluir cálculos autoconsistentes para un gran número de átomos. En el MIT, Slater recibe con interés estos avances y propone a Hartree utilizar el nuevo *analizador diferencial*, una máquina que resuelve ecuaciones diferenciales e integrales.



Figura 31. Calculadora mecánica Brunsviga de la década de 1930 (Wikipedia)

Lennard-Jones comenzó posicionándose claramente a favor del método de Mulliken frente al de Pauling. Era más riguroso considerar que un electrón pertenecía a toda la molécula que a un átomo en particular. Sin embargo, pronto se dio cuenta de que los electrones deslocalizados eran más difíciles de visualizar para el químico, e ideó un método para transformar los orbitales moleculares de Mulliken en otro conjunto equivalente de *funciones localizadas*. Para ello aprovechó una propiedad básica de un determinante: una combinación lineal de sus filas o columnas lo deja invariante. Por tanto, podíamos mezclar los

orbitales deslocalizados de infinitas maneras sin alterar la función de onda. Un joven John Pople participó en esta labor de búsqueda de orbitales equivalentes. (Lennard-Jones, John & Pople, 1950). El uso de esos orbitales equivalentes (que hoy denominamos localizados) animó a identificarlos con la concepción que los químicos tienen del enlace químico.

Lennard-Jones, Pople y George Garfield Hall estudiaron un gran número de moléculas con estos métodos y llegaron a la conclusión de que el principal escollo para el progreso de la disciplina era de naturaleza computacional. Fue durante estos años cuando hicieron su aparición los primeros ordenadores digitales. Hartree, por ejemplo, fue asesor en el diseño del ENIAC (*Electronic Numerical Integrator and Calculator*), construido en Maryland justo al final de la Segunda Guerra Mundial, y también en la instalación del EDSAC en Cambridge (Inglaterra). Tras suceder a Fowler, su conferencia de aceptación versó sobre el poder de la informática para el futuro de la humanidad. Sea como fuere, los nuevos instrumentos cambiarían para siempre el futuro de la disciplina.

Coulson comenzó aplicando sus vastos conocimientos matemáticos en la sistematización de los cálculos de la química cuántica, particularmente en química orgánica. Tras escuchar a Mulliken en Cambridge en 1933, entendió que su método era el más sencillo algebraicamente. Sin abandonar el rigor matemático, propuso expresiones simples para determinar el orden de enlace a partir de los coeficientes de los OA en los orbitales moleculares y durante la década de 1940 declaró en numerosas ocasiones que tanto la TEV como la TOM eran equivalentes, en acuerdo con Slater.

Sin embargo, siempre fue extraordinariamente crítico con el concepto de resonancia, que consideraba "no real". conseguir un puesto en Oxford, Coulson creó un grupo de investigación del que surgieron otras grandes figuras como Hugh Christopher Longuett-Higgins, William Moffit y Roy McWeeny. Coulson y sus alumnos redefinieron el concepto de valencia libre, introdujeron los enlaces doblados y la tensión anular que generaban, y trabajaron intensamente en la teoría general de los hidrocarburos conjugados, todo ello en el marco de la TOM. Entre 1949 y 1952, Coulson exploró las posibilidades generales del método OM. Para un gran número de moléculas en las proximidades de su geometría de equilibrio bastaba con construir una función de onda con un único La inclusión de determinante. una interacción configuraciones limitada permitía explorar geometrías no convencionales o estados excitados.

Fue en esta época cuando comenzó a madurar la idea de que no siempre el enlace químico se correspondía con la realidad. En un artículo de 1951 escribió (Coulson, 1951, traducción propia): "(existe) una especie de relación de incertidumbre sobre nuestro conocimiento de la estructura molecular: ¡cuanto más nos esforzamos por describir la molécula, menos clara resulta nuestra descripción de los enlaces que la componen!". Durante estos años también invierte grandes esfuerzos en

popularizar el valor de las matemáticas en la química a través de la química cuántica. Al contrario que Dirac, Coulson considera que la mecánica cuántica no reduce la química a la física, sino que constituye un elemento de apoyo que aporta conocimiento y comprensión. En 1952 publica su texto *Valence* (Coulson & McWeeny, 1979, 3ª Edición), que se convierte en un clásico que desbanca a *The nature of the chemical bond*. En contraposición con el texto de Pauling, los argumentos matemáticos son expuestos con la rigurosidad de un experto, pero pueden seguirse por cualquier químico sin formación en mecánica cuántica. Pauling reacciona airadamente, pero tras un intercambio epistolar en el que aclaran ciertas posiciones, la segunda edición de *Valence* incluye un tratamiento más extenso de la resonancia y ambos entierran el hacha de guerra.

Durante la década de 1950, la química cuántica se extendió a otras partes del mundo. En Francia, la patria de Louis de Broglie, que se había quedado rezagada en muchas disciplinas científicas tras el impacto de las dos grandes guerras, Raymond Daudel, Alberte Pullman y Jean Barriol (el primer catedrático de química teórica de Francia, en la Universidad de Nancy) recogieron el testigo.



Figura 32. Raymond Daudel (Wikipedia)

Daudel reflexionó sobre el hecho de que la química cuántica utilizaba conceptos clásicos (electrones de valencia, electrones σ,π localizados, deslocalizados, enlaces) que eran incompatibles con los principios de indistinguibilidad y nolocalidad de la mecánica cuántica. Por tanto, era estrictamente necesario reformularlos todos en términos de descripciones acordes con la nueva física. Su propuesta (revisada en Daudel, 1983) consistía en encontrar regiones del espacio tridimensional (el espacio real en contraposición con el espacio de Hilbert en el que habitan las funciones de onda) que contuviesen una alta probabilidad de encontrar un determinado número de electrones. En el caso de dos electrones con espines opuestos, estas regiones o *loges* podían asociarse a pares de Lewis.

La formulación de Daudel estableció, por primera vez, un puente directo entre la química cuántica y los conceptos básicos de la química. Más al norte, Per-Olov Löwdin mostró su determinación de situar a Suecia, y en particular a Uppsala, en el mapa de la química cuántica. Löwdin, que había visitado a Pauli, Mulliken y Slater, entre otros, era un joven fisicomatemático con una enorme energía, gran carisma y numerosos contactos.

Todos ellos, junto con Robert Ghormley Parr, asistieron en 1951 a una conferencia en la isla de Shelter. Parr acababa de definir el concepto de cálculo *ab initio*, aquel que resolvía directamente la ecuación de Schrödinger, con aproximaciones controladas, sin uso de parámetro empírico alguno. Muchas de las ponencias se centraron en técnicas para la obtención automática de las integrales que habían de calcular las nuevas computadoras digitales.

Para entonces ya estaba claro que el método de Mulliken era mucho más fácil de aplicar que el de Pauling en un ordenador digital. Si las combinaciones lineales utilizadas para describir cada orbital molecular se construían mediante un conjunto fijo de funciones atómicas, las llamadas funciones base, la resolución de las ecuaciones de Hartree-Fock sólo requería el uso de métodos de álgebra lineal y el cálculo de un gran número de integrales. Samuel Francis Boys demuestra que dichas integrales son mucho más sencillas de obtener si utilizamos funciones base basadas en gaussianos en lugar de exponenciales, y Pople iniciará un programa sistemático de construcción de funciones base normalizadas.



Figura 33. Per-Olov Löwdin (Wikipedia)

En 1951, un brillante holandés discípulo de Mulliken, Clemence C. J. Roothan, encuentra un método algebraico basado en álgebra matricial para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock (Roothaan, 1951). A mediados de los años 1950, Löwdin publica una serie de artículos titulados "Quantum theory of many-particle systems" en Physical Review (Löwdin, 1955), en los que introduce objetos matemáticos rigurosos denominados matrices densidad que definen la distribución de

probabilidades de un conjunto reducido de electrones. También considera el denominado problema de la correlación electrónica, definiendo la llamada *energía de correlación* como la diferencia entre la energía exacta de una molécula y la que se obtiene en la aproximación Hartree-Fock. Esta diferencia es debida a la interacción instantánea entre los electrones (no considerada en el método Hartree-Fock debido al carácter no central de las repulsiones interelectrónicas).

Löwdin trabajará activamente en multitud de ámbitos, incluido el de promover una comunidad internacional de químicos cuánticos que se interrelacionen a nivel global, particularmente en Estados Unidos, donde tanto Slater como Mulliken esponsorizan sus actividades. Pronto crea el *Florida Quantum Theory Project* y comienza a pasar un tercio del año en Tallahassee, promoviendo los simposios bianuales de la isla de Sanibel, que siguen celebrándose. También crea una nueva revista, *The International Journal of Quantum Chemistry*, que comienza su publicación en 1967 y que define el principio de la madurez de la disciplina.

La disponibilidad de computadores digitales lo cambia todo. Ante la imposibilidad de resolver con suficiente precisión los problemas químicos, los químicos cuánticos diseñan procedimientos aproximados y semiempíricos, y se convierten en expertos programadores. En esta carrera, Pople, que finalmente recibiría el premio Nobel de química en 1988 por sus contribuciones, Parr, Boys y un joven Klaus Ruedenberg, juegan un papel fundamental.

En 1959 se organiza en Boulder (Colorado) una conferencia sobre mecánica cuántica molecular, en la que coinciden la primera generación de químicos cuánticos, representada por Mulliken y Slater, con los integrantes de las nuevas generaciones. Los primeros daban paso a los segundos, que basarían su trabajo en el uso de computadores a gran escala. Coulson, que entendía el poder de las nuevas máquinas, pero nunca había sucumbido a ellas, se muestra muy pesimista sobre el cálculo descerebrado. Desgranaremos en breve algunas de sus críticas.

VII. MADUREZ Y EXPANSIÓN

En los años y décadas siguientes asistimos a un crecimiento exponencial de la disciplina, que se especializa más y más. Los esfuerzos se dividen. Por un lado, se trabaja intensamente en disponer de soluciones aproximadas en sistemas cada vez más complejos. Aparecen numerosos métodos semiempíricos con los que se racionalizan una enorme cantidad de fenómenos. Por otro, numerosas líneas independientes tratan de simplificar la complejidad computacional más allá de las soluciones autoconsistentes de Hartree-Fock, cuyo esfuerzo de cálculo crece con la cuarta potencia del número de electrones y que se transforma en exponencial en el caso de una interacción de configuraciones completa.

Algunos ejemplos son los métodos perturbativos de distinto pelaje (Møller-Plesset, coupled cluster), así como distintos truncamientos de la interacción de configuraciones (los llamados métodos multiconfiguracionales). También se desarrollan procedimientos para tratar el movimiento nuclear, seguir la evolución temporal de los sistemas, etc. Una tercera línea diseña algoritmos competitivos para optimizar geometrías, encontrar puntos de silla, fundamentales para comprender la reactividad química, etc. El campo está en plena ebullición de nuevas ideas.

Uno de los problemas básicos a los que debe enfrentarse la nueva química computacional es fácil de entender incluso para los profanos. Toda reacción química implica pequeños cambios, podríamos decir que sutiles, en la estructura electrónica de las moléculas implicadas. Las cantidades de interés se obtienen por diferencia entre la situación final (en los productos) y la original (en los reactivos). La química computacional tiene que calcular esta diferencia por sustracción directa de energías muy grandes, lo que equivale a hallar el peso del capitán de un barco restando la masa del barco con y sin él a bordo. Los cálculos de la química cuántica tienen que ser extremadamente precisos para que la diferencia tenga sentido físico.

En 1964, Walter Kohn, hijo de inmigrantes judíos que se doctoró en Harvard bajo la dirección del premio Nobel Julian Schwinger, publica junto con Pierre Hohenberg, francés también doctor por Harvard, los llamados teoremas de Hohenberg-Kohn (Hohenberg & Kohn, 1964). De acuerdo con ellos, la energía mecanocuántica de un sistema en su estado fundamental queda determinada por la densidad electrónica (en puridad, es un funcional de dicha densidad). Esta teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT) abre una puerta a la resolución de la ecuación de Schrödinger que elude la complejidad de las funciones de onda. Un año después, con Lu Jeu Sham (Kohn & Sham, 1965), Kohn muestra un posible camino hacia esta solución.

Desafortunadamente, los teoremas fundacionales de la DFT no son constructivos, y la conexión entre energía y densidad es desconocida, aunque se han propuesto centenares de aproximaciones (los llamados funcionales aproximados de la densidad) de gran éxito. La DFT se aplicó ampliamente durante los años 70 y 80 en física del estado sólido, y llegó a la química en la segunda mitad de esa última década como una tormenta que arrasaba todo a su paso. Con el desarrollo de funcionales cada vez más precisos, el químico teórico pudo incluir la correlación electrónica al mismo precio computacional que en un cálculo Hartee-Fock.

Durante la década de 1980 también aparecieron en el mercado programas informáticos de uso general que aplicaban muchas de las técnicas desarrolladas en las tres décadas anteriores. El grupo de John Pople de la Universidad Carnegie Mellon había estado desarrollando un código basado en funciones gaussianas, denominado Gaussian, cuya primera versión general se publicó gratuitamente en 1970. A partir de

1980, para recuperar los costes cada vez mayores de mantenimiento del software, la universidad decidió cobrar una pequeña cuota por cada licencia. En 1991, Gaussian Inc. se constituyó como empresa y prohibió a John Pople utilizar su programa. Comenzaba así una lucrativa rama de la ciencia química, que desde Haber y Bosch (vide supra) siempre ha sabido sacar un beneficio económico de todo lo que toca. Gaussian se transforma poco a poco en una caja negra que permite al químico experimental, con una formación mínima o nula en química cuántica, acceder a sus métodos.

Esta democratización de la química teórica no ha dejado de impregnar disciplinas cada vez más diversas. Hoy, geólogos, biólogos moleculares, astrofísicos y muchos otros especialistas pueden utilizar estos procedimientos para predecir propiedades de nuevas moléculas y materiales con gran facilidad y fiabilidad.

A finales de los años 1990, los métodos químico-cuánticos se acercan en sistemas simples a la llamada *precisión química*: 1 kcal/mol. En 1998, Walter Kohn y John Pople reciben el premio Nobel de Química. La cita del comité Nobel reza "A Walter Kohn por su desarrollo de la teoría del funcional de la densidad y a John Pople por su desarrollo de métodos computacionales en química cuántica".

En los 25 años transcurridos desde que se concedió el único Premio Nobel a la química teórica, los avances metodológicos, algorítmicos y computacionales no se han detenido, dando forma a una disciplina viva, vibrante y en constante cambio. Hemos aprendido a incorporar los efectos relativistas y a resolver la ecuación de Dirac, de gran importancia en los metales pesados. También sabemos tratar cuánticamente el movimiento de los núcleos, fuera de la llamada aproximación Born-Oppenheimer. La potencia de cálculo de los superordenadores se ha multiplicado por más de un millón desde entonces, y los sistemas computables han pasado de moléculas y reacciones sencillas a biomoléculas, proteínas o materiales complejos. El número de códigos informáticos a disposición del químico, tanto patentados como de libre distribución, crece cada día.



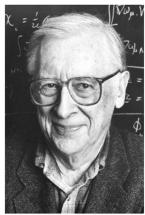


Figura 34. Walter Kohn (izda.) y John Pople (dcha) 1998 (www.nobelprize.org)

La repercusión de estas técnicas en la industria química ha sido importante, generando un impacto sustancial. Un ejemplo paradigmático es el de las grandes empresas farmacéuticas, donde el cribado computacional de posibles fármacos antes de la costosa síntesis de sus cada vez más complejos medicamentos ha ahorrado a estas corporaciones miles de millones de dólares al año. Curiosamente, el químico medio no es consciente de la huella de las simulaciones computacionales. Un estudio de 2018 mostró que las simulaciones climáticas ocupaban el tercer lugar en el uso global de recursos computacionales. En segundo lugar, aparecía la física de partículas. El primer puesto lo ocupaban los cálculos de química computacional.

De forma similar a la revolución que supuso la introducción de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) a finales del siglo XX, en los últimos años los avances en las técnicas de aprendizaje automático e inteligencia artificial han supuesto un cambio disruptivo en la disciplina química. El uso de técnicas de aprendizaje profundo, por ejemplo, ha permitido obtener resultados de calidad similar a los métodos más caros y precisos (por ejemplo, los del procedimiento de clúster acoplado con excitaciones simples, dobles y triples, el llamado *patrón oro* en la jerga de la química cuántica) a un coste computacional ridículamente bajo.

Visionarios como Leroy Cronin han desarrollado (Mehr et al., 2020) laboratorios automáticos (los denominados chemputers) que sintetizan moléculas a partir de instrucciones dictadas en lenguaje natural. El mexicano Alán Aspuru-Guzik, ahora en la Universidad de Toronto, dirige un enorme laboratorio centrado en el llamado diseño acelerado. Ante la necesidad de sintetizar un material o molécula con determinadas propiedades, un bucle automatizado utiliza técnicas de modelado de bajo coste computacional para proponer millones de posibles candidatos. Éstos se filtran mediante metodologías computacionales sucesivamente más precisas y costosas hasta que se selecciona un pequeño conjunto de estructuras fiables que un chemputer sintetiza automáticamente. Tras su síntesis, se determinan experimental y automáticamente las propiedades de interés y se comprueba la fiabilidad de la simulación previa. Un sistema de aprendizaje profundo propone qué cambios estructurales realizar en la estructura del material o molécula para optimizar la propiedad objetivo e iniciar así un nuevo ciclo con los nuevos candidatos. Todo ello sin intervención humana. Sin duda, estamos ante el umbral de una nueva era.

Todo este nuevo mundo que se abre ante nosotros se basa únicamente en resolver *una ecuación* cuya solución se consideraba imposible allá por 1927. La mente humana, ayudada por sus incansables trabajadores digitales, ha escalado y superado esta barrera antes infranqueable. El precio a pagar ha sido la adopción del utilitarismo mecanocuántico propuesto por Max Born. No preguntemos qué significa la mecánica cuántica: utilicémosla. En el campo que nos ocupa, la explosión de la química computacional y la expansión de los códigos democráticos a los que nos referíamos ha congelado en el tiempo

el núcleo de nuestra discusión. Para la mayoría de los químicos del siglo XXI, el enlace químico se percibe como una amalgama de las líneas de Frankland y Crum Brown, el par de Lewis de 1916 y la teoría de los orbitales moleculares de Mulliken, que acabó imponiéndose tras la llegada del ordenador, todo ello con algunos añadidos de las teorías de la hibridación y la resonancia de Pauling. En pocas palabras, un orbital describe dos electrones con espines antiparalelos. Si es enlazante, estabiliza el sistema.

Desgraciadamente, la cuestión formulada por Heitler y London sobre el origen de las fuerzas estabilizadoras en los enlaces químicos sigue en el aire. Como hemos visto, este problema fue percibido claramente por Coulson ya en la década de 1950.

VIII. ¿EXISTE EL ENLACE QUÍMICO?

Tras esta breve historia de la química y su vertiente teórica, el lector está en disposición de comprender mejor el problema epistemológico que rodea al enlace químico. Como avanzamos en la introducción, la jerarquía científica propuesta por Comte conduce a la aparición de conceptos emergentes en las fronteras entre disciplinas. El enlace químico propuesto inicialmente por Frankland y relacionado posteriormente con los electrones de valencia por Lewis acabó cristalizando en una química que evolucionó durante décadas como la ciencia de la formación y ruptura de enlaces.

El químico cuántico hubo de batallar por integrar en la nueva física un objeto preexistente, anterior a la irrupción de la mecánica cuántica y ajeno a ella. En una función de onda Ψ no hay átomos, no hay enlaces químicos, solo números complejos que dependen de la posición de las partículas elementales que componen el sistema (en la llamada representación de Schrödinger). Ψ es solo un objeto que mora en el espacio de Hilbert, del que extraemos propiedades mediante reglas bien definidas.

Ante esta situación, la estrategia seguida por muchos de los que han lidiado con el problema de extraer enlaces químicos de una función de onda ha sido *interpretativa*: leer la información contenida en Ψ en clave química. Dado que los distintos métodos (e.g. la TEV o la TOM) aproximan la función de onda de formas diferentes, la *lectura* de su contenido químico puede dar lugar a interpretaciones divergentes.

Así, tanto para Pauling como para los defensores de los métodos de enlace de valencia modernos, la función de onda es una combinación de estructuras resonantes construidas con orbitales atómicos. El enlace químico en la TEV se construye con los componentes básicos de Heitler y London de 1927: estructuras covalentes e iónicas, cuyos pesos podemos cuantificar.

Para los seguidores de Mulliken (que constituyen el 99% de los usuarios genéricos de la química teórica que utilizan la DFT), los electrones ocupan orbitales moleculares deslocalizados, que en casos sencillos podemos clasificar como enlazantes o antienlazantes y que, si deseamos, podemos localizar. El grado

de covalencia o ionicidad se cuantifica a través del peso de los OA que componen cada OM.

En la mayor parte de los casos, ambas descripciones conducen a imágenes cualitativamente equivalentes. En otros, los resultados divergen profundamente, habiendo desencadenado largas y poco fructíferas discusiones académicas. Por si fuera poco, cuanto más rigurosos son los cálculos realizados, independientemente del formalismo utilizado, más compleja resulta la función de onda que hemos de interpretar. Esta situación llevó a Mulliken (Mulliken, 1965) a escribir en 1965: "Cuanto más precisos se vuelven los cálculos, más conceptos tienden a desvanecerse en el aire".

Diez años antes, el matemático Coulson (Coulson, 1955) había escrito (traducción propia): "A veces me parece que un enlace entre dos átomos se ha vuelto tan real, tan tangible, tan amistoso que casi puedo verlo. Y entonces me despierto con un pequeño sobresalto: porque un enlace químico no es algo real; no existe; nadie lo ha visto nunca, nadie podrá verlo jamás. Es producto de nuestra imaginación."



Figura 35. Patrones frente a aleatoriedad en un mapa de bits (Daniel C. Dennett, 1991)

Transcurridos casi ochenta años después de estas palabras, la historia ha demostrado la tozudez del químico, que se ha resistido ferozmente a abandonar su concepto más preciado y querido. Hoy en día, artículos que informan sobre enlaces múltiples nunca antes encontrados siguen apareciendo en las portadas de las revistas más prestigiosas: ya sea un enlace quíntuple uranio-uranio o un enlace triple aluminio-aluminio. A los ojos del químico profesional promedio, el concepto de enlace goza de muy buena salud. Muy diferente es la situación en la física y química cuánticas.

La discusión es tan profunda que ha llegado a invadir activamente el terreno filosófico. Una exposición reveladora es la presentada por Vanessa Seifert (Seifert, 2023), quien ha acudido a la teoría de los patrones del influyente filósofo cognitivo Daniel Clement Dennett (Dennett, 1991). Este utilizó conceptos de la teoría de la información para razonar sobre el grado de realidad de una descripción. De acuerdo con Dennett, "existe un patrón real en un conjunto de datos si existe una descripción de estos que sea más eficiente que la proporcionada por un mapa de bits, independientemente de que alguien pueda o no descubrirla." En la Figura 34, por ejemplo, es obvio que la descripción de D como un conjunto de cinco objetos es más económica en términos de información que su caracterización

mediante un mapa de bits. Eso no ocurre con la imagen F. Así funciona nuestro cerebro, que ha evolucionado para reconocer patrones visuales y temporales con rapidez y fidelidad: el reconocimiento de patrones nos permite procesar el mundo exterior con mucha más eficacia.

Desde esta perspectiva, lo que caracterizaría a los fenómenos emergentes sería la aparición de un nuevo nivel descriptivo más eficiente que los previamente existentes. Puesto que la adhesión a un reduccionismo estricto conduce a limitaciones dificiles de superar una vez alcanzado un determinado nivel de complejidad, cada vez que se revela un comportamiento emergente la mente humana tiende a construir un nuevo nivel de descripción basado en patrones simplificados. En consecuencia, la información compleja del nivel inferior se sustituye por una nueva forma más compacta en el superior. En química, las funciones de onda contienen una cantidad de información abrumadora e inabarcable. Aunque los químicos desconocían las leyes cuánticas, consiguieron extraer patrones significativos analizando una gran cantidad de datos experimentales, lo que les permitió desarrollar el concepto unificador de enlace químico.

Creo que estos análisis filosóficos pueden servir de guía útil en el futuro: si queremos dotar a la química cuántica de un concepto incontestable de enlace químico, debemos seguir el camino emprendido hace más de un siglo por Lewis, esta vez utilizando el vasto conjunto de datos computacionales disponibles. Debemos extraer patrones directamente de las funciones de onda, sin hacer uso de la peculiar estructura algebraica con la que han sido generadas.

Para llevar a cabo este programa es absolutamente necesario compactar la información contenida en Ψ . La única ruta posible para conseguirlo que resulta independiente del método utilizado en la construcción de Ψ pasa por acudir al formalismo de matrices densidad reducidas de Löwdin, al que ya nos hemos referido. Si $\Psi^*\Psi$ proporciona la densidad de probabilidad de encontrar una determinada configuración de los N electrones de un sistema, la densidad reducida de orden n determina la probabilidad de encontrar n electrones, independientemente de dónde se encuentren los demás. Así, la densidad de primer orden no es más que la densidad electrónica, y la de segundo orden describe la densidad de parejas electrónicas. Todas estas cantidades son invariantes ante transformaciones orbitales, y no dependen de qué método computacional (i.e. TEV o TOM) se ha utilizado para construir Ψ .

En 1950, Theodore Berlin comenzó a explorar una vía para entender la naturaleza de las fuerzas de enlace basada en el estudio de la densidad electrónica, ρ (Berlin, 1951). Berlin demostró que en una molécula diatómica existe una región entre los núcleos (denominada enlazante) que genera una fuerza atractiva entre ellos (ver la Figura 36). En el proceso de formación de una molécula, la transferencia de electrones a esta región estabilizaría el sistema.

Desafortunadamente, el análisis de Berlin no es generalizable a moléculas poliatómicas, y condujo, por simplificación, al estudio de los denominados mapas de deformación. Si restamos de la densidad molecular final, ρ_f , la de los átomos aislados que componen una molécula, ρ_i , dispondremos de un mapa de las zonas de acumulación y fuga de densidad, que podremos relacionar con el enlace o los enlaces químicos del sistema. El programa de análisis del enlace en términos de ρ recibió un impulso considerable gracias, por un lado, a los teoremas de Hohenberg y Kohn, que garantizan que la energía es un funcional de la densidad y, por otro, al carácter observable de ρ , que puede determinarse experimentalmente mediante difracción de rayos X (Coppens, 1992).

Hacia mediados de la década de 1960, la comunidad comprendió que los mapas de diferencias dependían de referencias arbitrarias (las densidades iniciales ρ_i no están determinadas unívocamente), y algunos comenzaron a buscar cicatrices intrínsecas de la presencia de zonas de acumulación y fuga de carga en la propia densidad electrónica.

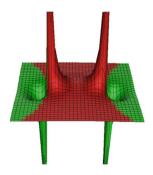


Figura 36. Fuerza sentida por los núcleos de una molécula diatómica cuando se sitúa un electrón en un punto sobre un plano que los contiene.

La posición de los núcleos corresponde con las espigas y el color con el sentido de la fuerza: rojo, atractivo; verde, repulsivo

Para hacer esto, parafraseando a Paul Mezey, si deseamos analizar el comportamiento intrínseco de una función escalar ρ, solo podemos recurrir a los valores de la propia función junto a los de sus derivadas. Fue Richard Frederick William Bader, en la Universidad McMaster en Hamilton, Canadá, quien desarrolló un conjunto de ideas novedosas que hoy conocemos como el *método topológico o topología químico cuántica* (QCT). Bader estudió en McMaster, y tras doctorarse en el MIT realizó una estancia posdoctoral en Cambridge, bajo la supervisión de Longuet-Higgins. Durante los años finales de la década de 1960, y tras obtener un puesto docente en McMaster en 1966, comenzó a desarrollar las ideas que acabarían conformando la llamada *teoría de átomos en moléculas*. Bader decidió examinar la *forma* (topología) de la densidad electrónica en moléculas.

En 1957, Tosio Kato (Kato, 1957) había demostrado que la densidad electrónica exhibía una *cúspide* (un máximo en forma de aguja) en la posición de los núcleos atómicos. Dado que a grandes distancias de cualquier molécula ρ debe tender a cero

(y lo hace muy rápidamente, de forma exponencial), la *forma* de la densidad se corresponde con la de una especie de cordillera montañosa, con tantos picos como átomos tiene la molécula, que se aplana a medida que nos alejamos de ellos. Esto sugería que los átomos de la química (que se diluyen y desaparecen como tales en la función de onda) podían recuperarse fácilmente de un análisis de la densidad. Y si esto era así, quizás también podrían definirse sus *zonas de influencia*.

Existe una forma bien conocida en matemáticas de encontrarlas. Siguiendo con el símil montañero, basta con situarnos en un punto cualquiera de la cordillera y, cual escalador apresurado, empezar a dar pasos en la dirección en la que ascendemos lo más rápidamente posible. Este proceder nos conducirá a uno de los picos (núcleos) de la cordillera. Diremos entonces que el punto desde el que comenzamos nuestra escalada pertenece a la *cuenca* del pico al que llegamos.



Figura 37. Coordillera montañosa como símil del comportamiento de la densidad electrónica. Los picos corresponden a núcleos

Siguiendo este procedimiento podemos asignar todos los lugares geográficos a la cuenca de uno u otro pico. Este método, que en matemáticas se denomina *de máximo ascenso*, falla en algunos lugares especiales. Por ejemplo, en los *puertos (puntos de silla en el argot matemático)* que comunican dos picos. Si situamos una pelota en uno de ellos, permanecerá en equilibrio, y si nos desplazamos para tratar de ascender, podremos hacerlo hacia dos picos diferentes, A y B. Si unimos las dos trayectorias de máximo ascenso que nos llevan desde el punto de silla a los picos A y B, tendremos una línea que los conecta. La unión de todas estas líneas determina un grafo, en el que los vértices son picos y las aristas determinan qué picos están conectados entre sí por puertos.

Esta sencilla técnica utiliza en realidad matemáticas muy simples. Basta con construir el llamado campo gradiente de la densidad, $\nabla \rho$, y determinar las llamadas líneas de gradiente o de campo en cada punto. Los lugares de equilibrio, donde $\nabla \rho = 0$, se denominan puntos críticos del campo, de los que hay varios tipos: máximos, puntos de silla de primer y segundo orden y mínimos. Se dice que las cuencas de atracción de los máximos inducen una topología en el espacio: a cada máximo le asignamos una región, y la unión de todas estas regiones rellena

el espacio sin dejar huecos. Ciertas parejas de máximos (pero no necesariamente todas) están unidas por líneas de campo que pasan por un puerto.

Mediante un procedimiento fenomenológico y heurístico, Bader examinó la topología de la densidad en numerosas moléculas, comprobando que las cuencas de átomos en entornos químicos similares eran transferibles, y que los grafos topológicos coincidían con los grafos moleculares dibujados por los químicos. Se había descubierto un procedimiento extraordinariamente sencillo para construir un grafo molecular con sólo conocer la densidad electrónica. Contrariamente a lo que habían escrito Mulliken o Coulson, los átomos de la química y las líneas de Crum Brown podían recuperarse a partir de la función de onda.



Figura 38. Richard F. W. Bader, ca 2000 (Wikipedia)

Bader asoció heurísticamente los distintos tipos de puntos críticos de la densidad a objetos cotidianos de la química: los máximos a núcleos, las sillas de primer orden a enlaces, las de segundo a anillos de enlaces y los mínimos a regiones encerradas por anillos o jaulas. Además, en vez de examinar funciones en todo el espacio, el número finito de puntos críticos de en una molécula permitía al químico teórico discretizar el espacio. Se encontró un gran número de correlaciones entre propiedades químicas y los valores que ciertos campos tenían en los puntos críticos.

Así, por ejemplo, para una misma pareja de átomos enlazados, la fuerza del enlace existente entre ambos era claramente proporcional al valor de la densidad en el punto crítico de enlace, en acuerdo con las ideas de Berlin. Otros muchos campos, como la Laplaciana de la densidad (que depende de las derivadas segundas de ρ), podían relacionarse con el tipo de enlace: covalente, o de capas compartidas, e iónico, o de capas cerradas.

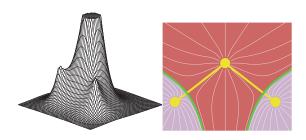


Figura 39. Densidad (izquierda) de la molécula de agua en el plano que contiene a los núcleos. La cúspide del átomo de oxígeno ha sido recortada. A la derecha se muestran las líneas de gradiente (en blanco) que permiten construir las cuencas atómicas (en rojo para el oxígeno y en malva para los hidrógenos. También se muestra el grafo molecular (en amarillo) y las superfícies de separación entre cuencas (en verde). Hay enlaces O-H, pero no H-H, en acuerdo con la química clásica

También en McMaster, Ronald James Gillespie había desarrollado la teoría fenomenológica de la repulsión de los electrones de la capa de valencia (VSEPR en sus siglas inglesas) (Gillespie & Hargittai, 2012), que proporciona, muy en el espíritu de Lewis, un modelo simple que predice fielmente la geometría de muchas moléculas y todavía se enseña bien entrado el siglo XXI en las escuelas de química de todo el mundo. Gillespie retó a Bader a encontrar en la densidad electrónica una justificación de su modelo, y este la encontró en la Laplaciana, cuyos mínimos coinciden con los pares libres y enlazados del modelo VSEPR. Durante la década de 1980, todas estas ideas insuflaron un soplo de aire fresco a una química teórica que había virado definitivamente hacia el cálculo. Tras el éxito fenomenológico de su teoría, Bader redirigió sus esfuerzos hacia la búsqueda de una justificación teórica del método topológico, demostrando que los átomos topológicos podían entenderse como subsistemas en los que seguían cumpliéndose las leyes de la mecánica cuántica. En 1990 publicó un texto, Atoms in Molecules. A Quantum Theory, que resultó enormemente influyente (Bader, 1994).

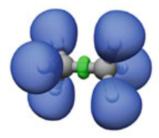


Figura 40. Isosuperficies de la función de localización electrónica en la molécula de etano. Se observan regiones asociadas a los pares de electrones de enlace C-C y C-H clásicos

La topología químico cuántica se ha transformado en estas décadas en una vibrante subdisciplina. A la densidad se han sumado muchos otros campos escalares. En 1990, Becke y

Edgecombe introducen la denominada función de localización electrónica (ELF) (Becke & Edgecombe, 1990), y en 1994, Andreas Savin y Bernard Silvi muestran la utilidad del método topológico cuando se aplica a esta función (Silvi & Savin, 1994). La ELF determina regiones espaciales asociadas a pares electrónicos, y proporciona imágenes visualmente impactantes. El método topológico ha demostrado que no todo está perdido, y que existen procedimientos para tender puentes reduccionistas entre la mecánica cuántica y la química. Ha sido capaz de abordar tanto la vertiente estructural como energética del problema del enlace químico, todo ello desde una perspectiva independiente del método.

Usando átomos topológicos es posible descomponer la energía molecular en contribuciones intraatómicas interatómicas de forma unívoca, en lo que se denomina teoría de los átomos cuánticos interactuantes (IQA, Blanco et al., 2005). Las primeras determinan cuál es el coste energético necesario para deformar un átomo o grupo atómico cuando se enlaza a otros. Las segundas cuantifican la contribución covalente e iónica en una interacción dada. También podemos contar electrones en regiones, y determinar cuál es su número promedio, y por tanto la carga parcial de cada átomo en una molécula, o cuál es la probabilidad de encontrar un número determinado de ellos en una región dada. La fluctuación del número de electrones residentes en una región implica su deslocalización (movimiento a otras regiones), y se ha demostrado que no puede haber cohesión química si la prohibimos. Además, muchos conceptos clásicos, como el de orden de enlace, pueden recuperarse a partir de la estadística de las poblaciones electrónicas (Pendás & Francisco, 2019).

Sin prisa, pero sin pausa, el método topológico lleva décadas ofreciendo una forma rigurosa de compactar la información contenida en la función de onda (Pendás & Contreras-García, 2023). Según la filosofía de la ciencia, este es el camino que debemos seguir para construir conceptos emergentes, compatibilizando al máximo el conocimiento químico con la física subyacente.

IX. LA NATURALEZA DEL ENLACE QUÍMICO

Volvamos a los párrafos iniciales de este texto, cambiando ligeramente el enfoque de nuestras preguntas. ¿Entendemos la naturaleza del enlace químico? La respuesta más honesta es: tanto como comprendemos la mecánica cuántica. Desde una perspectiva utilitaria, no cabe duda de que los avances metodológicos y computacionales acontecidos en las últimas décadas nos permiten predecir con gran exactitud las propiedades de sistemas cada vez más complejos. Esta postura, vívidamente reflejada (críticamente) en las palabras del físico estadounidense Nathaniel David Mermin: "shut up and calculate" (cállate y calcula) es suficiente para algunos. Para otros, influenciados por la línea realista mantenida por Albert Einstein, el utilitarismo no es suficiente, y el objetivo final de la

ciencia debería ser comprender el Universo, o al menos proporcionar una Cosmogonía lo más duradera posible.

Existen dos grandes corrientes que lidian con la naturaleza profunda del enlace químico. Surgen ligadas a los nombres de John C. Slater y de Klaus Ruedenberg, y ambas utilizan argumentos energéticos, dado que, finalmente, el enlace químico procede de la estabilización de un sistema.

La energía de una molécula, como en física básica, es la suma de una componente cinética, debida al movimiento de las partículas que lo componen, y de otra potencial, que describe las interacciones entre estas partículas: E=T+V. En el caso más simple de dos átomos aislados que interaccionan para formar una molécula diátomica cuando la distancia entre ellos disminuye, el cambio de energía sufrido en el proceso puede escribirse como $\Delta E=\Delta T+\Delta V$. Slater (Slater, 1933) utilizó en 1933 un teorema clásico, el llamado teorema del virial, para analizar la formación de una molécula. Dicho teorema establece que, en situaciones de equilibrio, 2T+V=0, o, en términos de la energía total, que E=-T. Comoquiera que tanto los átomos aislados como la molécula final son sistemas en equilibrio, debe cumplirse en ambos casos que $\Delta E=-\Delta T$.

La Figura 41 muestra la evolución de todas estas magnitudes en el caso de la molécula de hidrógeno. A medida que los átomos se acercan desde grandes distancias, la energía cinética disminuye primero y aumenta después, mientras que la energía potencial hace lo contrario. A la distancia de equilibrio, la energía cinética es necesariamente más grande que en la situación de átomos separados. Slater, usando argumentos inicialmente avanzados por Hellmann, realiza un análisis detallado de estos cambios. La disminución inicial de T se debe, por ejemplo, al hecho de que los electrones disponen de mayor espacio físico en el que moverse, y utiliza argumentos similares para justificar el comportamiento de V. En el equilibrio, la estabilización molecular se debe a la disminución de energía potencial, y el origen de ésta se puede rastrear hasta llegar a una acumulación de densidad electrónica en la región internuclear. Los argumentos de Slater jugaron un papel muy relevante en el desarrollo de la OCT, puesto que los átomos topológicos cumplen teoremas locales del virial.

Ruedenberg, por su parte, publicó un influyente artículo en 1962, titulado "The physical nature of the chemical bond" (La naturaleza física del enlace químico) (Ruedenberg, 1962). En él disecciona con precisión quirúrgica el origen de cada término energético. En contraste con el análisis cualitativo de Slater, Ruedenberg es capaz de calcular en detalle cada componente energético y rastrea la naturaleza del aumento de la energía cinética en el equilibrio. Se debe a la compactación de los orbitales en las proximidades del núcleo. Sin vacilar, identifica la fuerza motriz del enlace con la disminución inicial experimentada por la energía cinética, que es el único componente energético de naturaleza puramente cuántica. Además, demuestra que la acumulación de densidad en la zona internuclear es consecuencia de la compactación orbital a la que

nos hemos referido. El análisis de Ruedenberg se ha convertido en el llamado *modelo estándar* del enlace químico, aunque en este hecho influye claramente su longevidad. Ruedenberg sigue en activo a los 103 años, y lleva 60 defendiendo su análisis. Slater murió en 1973, a los 76 años.

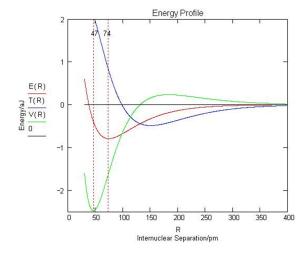


Figura 41. Variación de la energía total, cinética y potencial en la formación de una molécula de hidrógeno (Wikipedia)

De hecho, como las energías cinética y potencial están acopladas, los dos análisis son complementarios. Analizar una sin tener en cuenta la otra no está justificado. Este punto de vista integrador ha sido expuesto por Eugene Schwarz, colaborador de Ruedenberg y filósofo de la ciencia (Zhao et al., 2019). El análisis de Ruedenberg depende del formalismo orbital, que él mismo contribuyó a generalizar, así como de referencias atómicas cuasi-arbitrarias (Martín Pendás & Francisco, 2022).

Al igual que ocurrió con Pauling y con muchos otros nombres que hemos encontrado durante este viaje, la presencia continuada de personalidades volcánicas y carismáticas en una disciplina acaba por configurarla, bien directamente, bien a través de sus escuelas de discípulos.



Figura 42. Klaus Ruedenberg. ca 2022

En el momento de escribir estas líneas, las espadas entre los partidarios de estas interpretaciones no están en alto. Una nueva generación de químicos teóricos se ha dado cuenta de que los análisis de Slater y Ruedenberg están ahí para perdurar, pero que deben reinterpretarse usando técnicas orbitalmente invariantes. Aunque no es la única vía posible, el método topológico ofrece un camino a seguir, encontrando átomos dentro de moléculas caracterizados por un número fluctuante de electrones.

Es aquí donde creemos encontrar el origen último del enlace. La deslocalización electrónica (permitida por la expansión del espacio de Hilbert que experimentan dos átomos cuando se combinan) subyace a los fenómenos de la química y nos devuelve a las integrales de solapamiento de Heitler y London. Sin solapamiento no hay enlace, y sin deslocalización no hay solapamiento. El método topológico también establece una relación entre deslocalización y energía.

Curiosamente, la contribución energética asociable a la deslocalización electrónica procede de la denominada energía de cambio y correlación. Estas son las fuerzas de canje que confundieron tanto a Heitler y London. En palabras de John Perdew (Kurth & Perdew, 2000), la energía de cambio y correlación es el pegamento de la naturaleza. Y si intentamos iluminar el fondo de este pozo profundo que hemos explorado superficialmente, acabamos encontrando una puerta que ya no podemos abrir. La densidad de cambio y correlación es el resultado de las diferencias entre la estadística clásica y la estadística cuántica. En resumen, es producto de la naturaleza fermiónica de los electrones y del principio de antisimetría. Al fondo, pues, reaparecen el espín y la incapacidad humana de generar imágenes clásicas de una realidad mecano-cuántica subyacente.

A lo largo de estas páginas hemos asistido a la génesis histórica del concepto raíz de la química. Me he esforzado en mostrar la contingencia del conocimiento humano. Si hoy tenemos lo que tenemos y pensamos lo que pensamos es gracias a, o a pesar de, lo que otros idearon. Un entorno socioeconómico diferente, un retraso en la declaración de los grandes conflictos bélicos, el aleteo de una mariposa..., probablemente nos habrían llevado a otro lugar. Los egos y las ambiciones personales, las habilidades sociales de los científicos o su ausencia, las muertes prematuras o las largas vidas, todas estas circunstancias han configurado lo que sabemos o lo que creemos saber.

Los enlaces químicos no existen en la física moderna: nadie los ha visto y nadie los verá, parafraseando a Coulson. Sin embargo, son absolutamente necesarios. Consiguen trascender el formalismo mecanocuántico y convertirse en la base de la ciencia de abajo, la que llamamos química. Esto no significa que no debamos seguir trabajando para mejorar nuestra comprensión de cómo surgen. Sólo así podremos seguir utilizándolos en situaciones nuevas, alejadas del contexto en el que se introdujeron hace 150 años. Algunos estamos empeñados en esta tarea.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no habría podido llevarse a cabo sin el esfuerzo colectivo de los integrantes del grupo de Química Teórica y Computacional (QTCOVI) de la Universidad de Oviedo.

REFERENCIAS

Bader, R.F.W. (1994). *Atoms in molecules: A quantum theory*. Clarendon Press . Oxford University Press, Oxford.

Balaban, A.T. and Klein, D.J. (2006). Is chemistry «The Central Science»? How are different sciences related? Co-citations, reductionism, emergence, and posets. Scientometrics 69: 615-637.

Becke, A.D. and Edgecombe, K.E. (1990). A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *The Journal of Chemical Physics* 92: 5397-5403.

Berlin, T. (1951). Binding Regions in Diatomic Molecules. The Journal of Chemical Physics 19: 208-213.

Blanco, M.A., Martín Pendás, A. and Francisco, E. (2005). Interacting Quantum Atoms: A Correlated Energy Decomposition Scheme Based on the Quantum Theory of Atoms in Molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation* 1: 1096-1109.

Brock, W.H. (2016). The history of chemistry: A very short introduction (First edition). Oxford University Press, Oxford.

Brown, T.L. (2018). Chemistry: The central science (14th edition). Pearson.

Coffey, P. (2008). Cathedrals of science: The personalities and rivalries that made modern chemistry. Oxford University Press, Oxford

Coppens, P. (1992). Electron Density from X-Ray Diffraction. Annual Review of Physical Chemistry 43: 663-692.

Coulson, C.A. (1951). Critical Survey of the method of ionic-homopolar resonance. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 207: 63-73.

Coulson, C.A. (1955). The contributions of wave mechanics to chemistry. *Journal of the Chemical Society*: 2069-2084.

Coulson, C.A. and McWeeny, R. (1979). Coulson's Valence (3d ed). Oxford University Press, Oxford.

Daudel, R. (Ed.). (1983). Quantum chemistry. Wiley, New York.

Dennett, D. C. (1991). Real Patterns. The Journal of Philosophy 88: 27-51.

Dirac, P.A.M. (1929). Quantum mechanics of many-electron systems. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character 123: 714-733.

Eckert, M. and Artin, T. (2013). Arnold Sommerfeld: Science, life and turbulent times 1868-1951. Springer, Berlin.

Gavroglou, K. and Simões, A. (2012). Neither physics nor chemistry: A history of quantum chemistry. MIT Press, Cambridge

Gillespie, R.J. and Hargittai, I. (2012). *The VSEPR model of molecular geometry* (Dover ed). Dover Publications, New York

Hartree, D.R. (1928). The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 24: 89-110.

Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* 136: B864-B871.

Hückel, E. (1931). Quantentheoretische Beitrge zum Benzolproblem: I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen. Zeitschrift für Physik 70: 204-286.

Kato, T. (1957). On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics. Communications on Pure and Applied Mathematics 10: 151-177.

Kohn, W. and Sham, L.J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140, A1133-A1138.

Kurth, S. and Perdew, J. P. (2000). Role of the exchange-correlation energy: Nature's glue. *International Journal of Quantum Chemistry*, 77, 814-818.

Lennard-Jones, John and Pople, J. (1950). The molecular orbital theory of chemical valency. IV. The significance of equivalent orbitals. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 202: 166-180.

Lewis, G.N. (1913). Valence and tautomerism. Journal of the American Chemical Society 35: 1448-1455.

- Lewis, G.N. (1916). The atom and the molecule. *Journal of the American Chemical Society* 38: 762-785.
- Lewis, G.N. (1923). Introductory address: Valence and the electron. Transactions of the Faraday Society 19: 452-458.
- Lewis, G.N. and Pitzer, K.S. (1966). Valence and the structure of atoms and molecules. Dover Publications, New York
- Löwdin, P.-O. (1955). Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction. *Physical Review* 97: 1474-1489.
- Martín Pendás, Á. and Francisco, E. (2022). The role of references and the elusive nature of the chemical bond. *Nature Communications* 13: 3327.
- Mehr, S. H.M., Craven, M., Leonov, A.I., Keenan, G. and Cronin, L. (2020). A universal system for digitization and automatic execution of the chemical synthesis literature. *Science* 370: 101-108.
- Mulliken, R.S. (1930). The Interpretation of Band Spectra. Parts I, IIa, IIb. Reviews of Modern Physics 2: 60-115.
- Mulliken, R.S. (1931a). Bonding Power of Electrons and Theory of Valence. Chemical Reviews 9: 347-388.
- Mulliken, R.S. (1931b). The Interpretation of Band Spectra. Part IIc. Empirical Band types. Reviews of Modern Physics 3: 89-155.
- Mulliken, R.S. (1932a). Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence. *Physical Review* 40: 55-62.
- Mulliken, R.S. (1932b). The Interpretation of Band Spectra Part III. Electron Quantum Numbers and States of Molecules and Their Atoms. Reviews of Modern Physics 4: 1-86.
- Mulliken, R.S. (1965). Molecular Scientists and Molecular Science: Some Reminiscences. The Journal of Chemical Physics 43: S2-S11.
- Pan, S. and Frenking, G. (2021). A Critical Look at Linus Pauling's Influence on the Understanding of Chemical Bonding. *Molecules* 26: 4695.
- Pauling, L. (2010). The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: An introduction to modern structural chemistry (3. ed., 17. print). Cornell Univ. Press, Ithaca.

- Pauling, L. and Wilson, E.B. (1935). *Introduction to quantum mechanics: With applications to chemistry*. McGraw-Hill, New York.
- Pauling, L. (1931). The Nature of the Chemical Bond. Application of Results Obtained from the Quantum Mechanics and from a Theory of Paramagnetic Susceptibility to the Structure of Molecules. *Journal of the American Chemical Society* 53: 1367-1400.
- Pendás, Á.M. and Contreras-García, J. (2023). Topological approaches to the chemical bond. Springer, Cham.
- Pendás, Á.M. and Francisco, E. (2019). Chemical Bonding from the Statistics of the Electron Distribution. ChemPhysChem 20: 2722-2741.
- Roothaan, C.C.J. (1951). New Developments in Molecular Orbital Theory. Reviews of Modern Physics 23: 69-89.
- Ruedenberg, K. (1962). The Physical Nature of the Chemical Bond. Reviews of Modern Physics 34: 326-376.
- Scerri, E.R. (2019). The periodic table: A very short introduction (Second edition). Oxford University Press, Oxford.
- Seifert, V.A. (2023). The Chemical Bond is a Real Pattern. Philosophy of Science 90: 269-287.
- Shaik, S. (2007). The Lewis legacy: The chemical bond—A territory and heartland of chemistry. *Journal of Computational Chemistry* 28: 51-61.
- Silvi, B. and Savin, A. (1994). Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions. *Nature* 371: 683-686.
- Slater, J.C. (1929). The Theory of Complex Spectra. Physical Review 34, 1293-1322.
- Slater, J.C. (1933). The Virial and Molecular Structure. The Journal of Chemical Physics 1: 687-691.
- Slater, J.C. (1970). Introduction to Chemical Physics. Dover Publications, New York.
- Van Vleck, J.H. (1970). Spin, the great indicator of valence behaviour. Pure and Applied Chemistry 24: 235-256.
- Zhao, L., Schwarz, W. H.E. and Frenking, G. (2019). The Lewis electron-pair bonding model: The physical background, one century later. *Nature Reviews Chemistry* 3: 35-47.

Materiales del futuro: el impacto de la Nanotecnología y la revolución del Grafeno

Rosa Menéndez Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC

Resumen- Los materiales han jugado un papel importante a lo largo de la historia, adaptándose y dando respuesta a las necesidades de cada época. De un modo especial en este siglo XXI que demanda nuevos materiales que respondan a los desafíos globales, como la sostenibilidad, la eficiencia energética y el avance tecnológico. La aparición de la nanoteclogía ha marcado un antes y un después en el desarrollo de nuevos materiales más eficientes y con propiedades especificas, con un protagonismo especial del grafeno. En este artículo se pretende dar una visión de las capacidades de estos materiales con proyeccion de futuro, al mismo tiempo que despertar el interés de la sociedad y en particular de los más jóvenes porque es mucho lo que se ha logrado, pero mas lo que queda por hacer.

I. HISTORIA DE LOS MATERIALES Y SU IMPACTO

Los materiales forman parte de nuestras vidas de múltiples formas y, sin embargo, no sabemos cuando surgieron ni somos conscientes del trabajo de investigación y desarrollo que precedió a su puesta en el mercado. Desde los tejidos, que forman parte de nuestros vestidos y nos protegen del frío, a las estructuras o componentes de los automóviles, que nos transportan, los materiales, de una forma modesta o sofisticada, están ahí presentes. Es por lo que he pensado comenzar este artículo con una pequeña revisión de los momentos de la historia en que han aparecido y su consiguiente impacto, aunque no estén todos aquí referenciados.

Los materiales han sido fundamentales en el desarrollo de la humanidad a lo largo de la historia. Las civilizaciones más antiguas utilizaban diferentes recursos naturales para satisfacer sus necesidades y mejorar su calidad de vida. En la Prehistoria, utilizaban piedra tallada para crear herramientas como puntas de flecha, cuchillos y hachas para la caza y la recolección. Aunque parezca rudimentario, la habilidad de tallar piedra fue un logro tecnológico en aquella época. Con el tiempo comenzaron a utilizar metales como el cobre y el bronce para fabricar herramientas y armas más resistentes. El descubrimiento y uso del hierro durante la edad que lleva su nombre tuvo un gran impacto, ya que permitió la fabricación de herramientas agrícolas, armas de guerra y la construcción de estructuras civiles más duraderas. Durante la Edad Media, la metalurgia siguió evolucionando, y se mejoraron las técnicas de forja y fundición. En el Renacimiento, la cerámica, el vidrio y los pigmentos tuvieron un impacto significativo en el desarrollo de la pintura y la escultura. A los talleres de artesanos se añaden los laboratorios, de la mano de los alquimistas. Si bien muchas de sus ideas y prácticas se consideran hoy en día pseudocientíficas, se puede decir que los alquimistas sentaron las bases para el desarrollo de la química y la ciencia moderna. De hecho, científicos como Isaac Newton y Robert Boyle se inspiraron en la alquimia para sus investigaciones.

No obstante, es durante la **Revolución Industrial**, finales del siglo XVIII principios del XIX, cuando se ve de una forma más palpable avances significativos en la fabricación y uso de materiales, jugando un papel crucial en la transformación de la sociedad, la economía y la tecnología. La producción masiva de hierro y acero fue uno de los pilares fundamentales de la Revolución Industrial al permitir la construcción de ferrocarriles, puentes, maquinaria industrial y edificios modernos, basados todos ellos en estos materiales. Sin olvidar que la invención de la máquina de vapor, por James Watt, fue la gran impulsora del desarrollo de la minería y la industria en general (Figura 1). Se producen avances en metalurgia que permiten la creación de aleaciones más resistentes y duraderas.

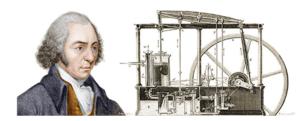


Figura 1. James Watt y su máquina de vapor (s. XVIII)

Los puentes de hierro forjado, como el famoso Puente Hierro de Coalbrookdale en el Reino Unido (Figura 2), se convirtieron en símbolos de la ingeniería de la Revolución Industrial. Este puente, obra de Abraham Darby III, se construyó en 1779 y es considerado el primer puente de hierro fundido del mundo, un símbolo del poder y la versatilidad del hierro en la construcción de grandes estructuras.



Figura 2. Puente Hierro de Coalbrookdale (Reino Unido)

Otro ejemplo es el Crystal Palace en Londres, un edificio de vidrio y hierro construido en 1851 para albergar la Gran Exposición en Londres (Figura 3). Este impresionante edificio, amplio y luminoso, es obra de Joseph Paxton y es otra de las construcciones más destacadas de la Revolución Industrial. Y como no, la Torre Eiffel que, si bien se completó en 1889, cerca del final de la Revolución Industrial, su construcción y diseño se enmarcan dentro de esta época. Diseñada por el ingeniero Gustave Eiffel, esta icónica estructura de hierro de 324 metros de altura fue construida para la Exposición Universal de París.



Figura 3. Crystal Palace de Londres (Reino Unido)

En este contexto histórico, los materiales de carbono también tuvieron su importancia; los carbones activados aparecen a finales del siglo XVIII como resultado de los esfuerzos para mejorar la calidad del aire y del agua. En la actualidad se siguen empleando en una amplia variedad de aplicaciones fundamentalmente relacionadas con medio ambiente y salud, tales como purificación de agua y aire y en sistemas de almacenamiento de energía. Las breas, que, si bien no son un material en sí, son excelentes precursores de materiales de carbono y ya son referenciadas en la Biblia como agente para calafatear e impermeabilizar objetos.

Y como un anticipo de lo que sería la nanotecnología, Faraday preparó oro coloidal (diminutas partículas de oro dispersas en agua) en 1856 y se refirió a él como metales divididos. Efectivamente, el oro metálico al dividirse en finas partículas con tamaños comprendidos entre 10-500 nm, puede permanecer suspendido en agua. En 1890 el bacteriólogo alemán Robert Koch descubrió que compuestos de oro inhibían el crecimiento de las bacterias, lo que le supuso el Premio Nobel de Medicina en 1905.

El **siglo XX** fue testigo de avances tecnológicos y científicos sin precedentes en el campo de los materiales. Polímeros, fibras, semiconductores, materiales compuestos.....

En la primera mitad asistimos al auge de la industria pesada (1900-1940) auspiciado por la producción de acero en masa. La invención del convertidor Bessemer y, posteriormente, del convertidor de oxígeno básico permitió una producción más eficiente y económica de acero.

En 1924 J.D. Bernal elucidó la estructura del grafito (semimetal con propiedades muy anisótropas), siendo uno de los hitos más relevantes en la historia de los materiales carbono. Entre 1940-1960 se intensificó la investigación sobre el grafito para culminar, entre 1960-1970, con el desarrollo de los compuestos de intercalación de grafito en los que se insertan moléculas o iones entre las capas de átomos de carbono que lo constituyen, pudiendo ser superconductores. Estos compuestos tienen diversas aplicaciones en áreas como la energía, la electrónica, la química y la biomedicina.

A comienzos de siglo, el descubrimiento de la baquelita, un polímero termoestable, por el químico belga-estadounidense Leo Baekeland marcó el inicio de la era de los plásticos. La baquelita fue uno de los primeros polímeros sintéticos y se utilizó ampliamente en la fabricación de productos eléctricos, aislantes y piezas de automóviles, entre otros.

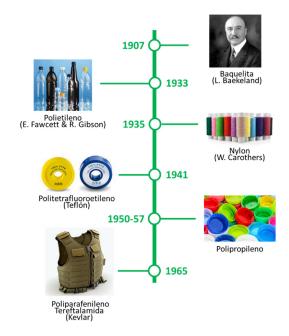


Figura 4. Polímeros relevantes del siglo XX

La década de 1930 marca el desarrollo de los polímeros (Figura 4). Uno de los primeros y más famosos fue el nylon, descubierto por el químico estadounidense Wallace Carothers en 1935. Es un polímero resistente y flexible que revolucionó la industria textil. Luego, su uso se extendió a otras aplicaciones como cuerdas, cepillos, piezas de automóviles y diversos productos de uso cotidiano. El polietileno fue descubierto en 1933 por el químico inglés Eric Fawcett y el químico alemán Reginald Gibson, ambos trabajaban en Imperial Chemical Industries (ICI). Es un polímero termoplástico que se utiliza en la fabricación de envases, bolsas de plástico, tuberías y una gran variedad de productos. Posteriormente, se desarrollaron otros polímeros como el polipropileno, que se convirtieron en

materiales fundamentales. Y en la década de 1960, se introdujeron los polímeros de alto rendimiento, como el teflón y el kevlar con aplicación en recubrimientos antiadherentes, textiles resistentes y chalecos antibalas.

Durante la Segunda Guerra Mundial, la necesidad de materiales y tecnologías para apoyar el esfuerzo bélico impulsó el desarrollo y la producción de numerosos materiales nuevos o mejorados. Es el caso del caucho sintético, el policarbonato, el poliuretano o los polímeros fluorados. También se desarrollaron superaleaciones para satisfacer las demandas de la aviación militar. Estos materiales de alta resistencia a la temperatura se utilizarán posteriormente en la industria aeroespacial y en turbinas de aviones y centrales eléctricas. Surgen también en este periodo (1940-1960) los primeros materiales compuestos que combinan dos o más materiales con propiedades únicas para obtener un material con características mejoradas. Un ejemplo destacado es el uso de fibra de vidrio y resina epoxi, que proporcionó una combinación ligera y resistente utilizada en la fabricación de aeronaves y, posteriormente, se aplicó en material deportivo y la construcción de barcos, culminando en los 60 con la aparición de las fibras de carbono.

La invención del transistor en 1947 marcó el inicio de la revolución digital. Los semiconductores, basados en materiales como el silicio, permitieron la miniaturización de circuitos electrónicos y la creación de computadoras y dispositivos electrónicos cada vez más potentes y pequeños. Estos avances sentaron las bases para la era de la información y la comunicación que vivimos en la actualidad. Se desarrollaron cerámicos avanzados en la década de 1950, como los óxidos y carburos de alta dureza. Estos materiales encontraron aplicaciones en herramientas de corte, aislantes eléctricos y recubrimientos resistentes al desgaste.

Otro hito importante de este siglo, en la década de 1970, fue la aparición de la fibra óptica, que revolucionó las comunicaciones al permitir la transmisión de datos a través de pulsos de luz, y daría lugar a la estructura de Internet y una auténtica revolución en las telecomunicaciones.

Seguimos avanzando en este siglo y a finales llegamos a la era de la nanotecnología (Figura 5). Si bien encontramos ejemplos del uso de nanomateriales ya en la prehistoria, no es hasta los 70-80 cuando aparecen realmente los nanomateriales. Algunos dicen que la historia de la nanotecnología comenzó con Richard Feynman y su discurso un 29 de diciembre de 1959 en el que dijo textualmente:

Me gustaría describir un campo en el que se ha hecho poco, pero en el que en principio se pueden hacer muchas cosas... Tendría numerosas aplicaciones técnicas... De lo que quiero hablar es del problema de manipular y controlar cosas a pequeña escala... Dentro se encuentra un mundo asombrosamente pequeño...

Pero hubo que esperar mucho tiempo hasta la construcción de los microscopios de efecto túnel (STM) en 1981 y fuerza atómica (AFM) en 1986 para que el desarrollo de nuevos

materiales a partir del reordenamiento de átomos y moléculas fuese una realidad. Hablamos de nanomateriales. Estas técnicas fueron determinantes para la inmersión en el nanomundo, permitiendo visualizar y manipular la materia a nivel atómico y molecular. Así a finales del siglo XX, se descubren nuevos materiales con propiedades sorprendentes. En los años 80 aparecen los fullerenos con su peculiar forma esférica de balón de fútbol, integrada nada menos que por 60 átomos de carbono y estructuras mayores. Seguidamente, en los 90, los nanotubos de carbono, que pueden presentar comportamiento metálico o semiconductor, y se caracterizan por su extraordinaria ligereza y resistencia. Se hablaba entonces de ascensores espaciales. A principios del siglo XXI, cuando ya parecía que todo estaba descubierto, se logran separar las capas que integran el grafito y nos encontramos con el grafeno. Es en 2004 cuando Konstantin Novoselov y Andrew Geim aislaron el grafeno en la Universidad de Manchester (Geim and Novoselov, 2007), recibiendo el Premio Nobel de Física en 2010.

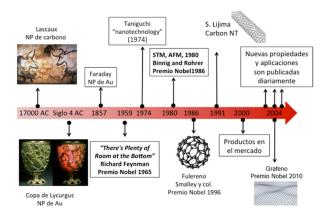


Figura 5. Hitos históricos de la nanotecnología y los nanomateriales

Estamos siendo testigos de importantes avances en el desarrollo de nuevos materiales con características innovadoras que han transformado y siguen transformando industrias y tecnologías. Si bien del grafeno hablaremos en detalle en siguientes apartados, queremos anticipar que es un material bidimensional integrado por una sola capa de átomos de carbono dispuestos en una estructura hexagonal tipo panal de abeja. Es uno de los materiales más fuertes conocidos, con una alta conductividad térmica y eléctrica, encontrando aplicación en campos tan diversos como electrónica, energía, medicina y otros muchos debido a sus propiedades únicas. Los nanotubos de carbono, con estructuras cilíndricas se pueden considerar como láminas de grafeno enrolladas. De modo análogo al grafeno, los nanotubos de carbono presentan una combinación única de propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. Se han utilizado en aplicaciones como materiales compuestos, dispositivos electrónicos avanzados, sensores y aplicaciones médicas, si bien no han alcanzado el grado de desarrollo e implantación del grafeno.

Sin dejar de sorprendernos, seguimos con los materiales inteligentes, también conocidos como materiales con capacidad de respuesta, que modifican sus propiedades en función del estímulo externo. Estos incluyen materiales con memoria de forma, que pueden volver a su forma original después de deformarse, como los basados en níquel-titanio (nitinol) y los materiales piezoeléctricos, que generan electricidad cuando se deforman mecánicamente. Estos materiales encuentran aplicaciones en la industria aeroespacial, dispositivos biomédicos y electrónica, entre otras. O los superconductores, materiales que conducen electricidad sin resistencia eléctrica cuando se enfrían por debajo de una cierta temperatura crítica, como es el caso de la aleación niobio-titanio (Nb-Ti). Una aplicación destacada de los superconductores es en los imanes utilizados en resonancia magnética. La resonancia magnética es una técnica médica y de investigación que utiliza campos magnéticos y ondas de radio para generar imágenes detalladas del interior del cuerpo humano o de muestras biológicas, además de contribuir a elucidar la estructura molecular de compuestos químicos por muy complejos que sean. Y más recientemente, han aparecido los superconductores de alta temperatura que funcionan a temperaturas mucho más altas que los superconductores convencionales.

El mundo de los metales ha dado pasos de gigante en el campo de las aleaciones. Se han logrado avances en la producción y aplicación de aleaciones que carecen de una estructura cristalina ordenada. Estas aleaciones amorfas. también conocidas como vidrios metálicos, pueden tener propiedades mecánicas y magnéticas sobresalientes, además de aplicaciones en la fabricación de componentes microelectrónicos y biomateriales. Las aleaciones de alta entropía, que contienen múltiples elementos metálicos en cantidades equimolares, por lo que tienen unas propiedades mecánicas y termoquímicas excepcionales. Se han conseguido aleaciones ultraligeras, como las basadas en magnesio y aluminio, con un gran potencial para transformar la industria automotriz y aeroespacial mediante la reducción de peso y el aumento de la eficiencia. O aleaciones que deben resistir altas temperaturas como las de níquel, cromo y cobalto, que han evolucionado para satisfacer las demandas de aplicaciones en la industria aeroespacial, de energía y química.

Por otro lado, el auge de la impresión 3D ha impulsado la demanda de nuevos materiales adaptados a esta tecnología. Desde plásticos técnicos hasta metales especiales y bio-tintas para imprimir tejidos y órganos humanos. El desarrollo de nuevos materiales ha sido fundamental para el crecimiento de la fabricación aditiva.

Son muchos y muy variados los materiales que se han generado en lo que llevamos de este siglo XXI, y algo muy importante que se debe destacar es el esfuerzo creciente en el desarrollo de materiales biodegradables y sostenibles, en respuesta a las preocupaciones relacionadas con el medio ambiente y la sostenibilidad. Estos materiales incluyen

bioplásticos, materiales basados en biomasa y otros polímeros que pueden descomponerse naturalmente, sin causar daño al medio ambiente. Materiales para energías renovables, como células solares más eficientes y sistemas de almacenamiento de energía, están siendo una de las prioridades en este siglo. Avanzar en esta dirección es esencial para la transición hacia fuentes de energía más limpias y sostenibles.

Se puede decir que los materiales han dado y siguen dando respuesta a distintos problemas, en distintas circunstancias, en todos los ámbitos y, han demostrado tener la capacidad de adaptarse o reinventarse en función de las necesidades cambiantes de nuestra sociedad.

II. LOS MATERIALES DEL FUTURO

Los cambios sociales, políticos y económicos afectan indudablemente a todos los órdenes de la vida, pero a esto hay que añadir los efectos de una globalización que incluye seguridad y salud (one health). Los nuevos materiales deben responder a las nuevas necesidades. En un contexto marcado por el avance tecnológico, la sostenibilidad, la eficiencia energética y la aparición de nuevas industrias, los nuevos materiales y las nuevas tecnologías deben caminar al unísono.

Se necesitan nuevos materiales para múltiples aplicaciones como, por ejemplo, en las nuevas tecnologías de baterías, en la captura y el almacenamiento de CO2, en el avance de implantes quirúrgicos o en textiles inteligentes. Materiales con propiedades muy específicas, que faciliten la obtención de productos a precio competitivo, con mejores prestaciones, más duraderos y con mayor valor añadido. Por ello los materiales se conciben como parte esencial de las innovaciones que atiendan los retos de nuestra sociedad. Y también tenemos que seguir apoyándonos en los materiales funcionales (los que se utilizan según sus propiedades químicas, magnéticas, optoelectrónicas) que, por ejemplo, ya están permitiendo desarrollar sensores que producen datos que, adecuadamente tratados por tecnologías de inteligencia artificial y machine learning, están revolucionando el panorama tecnológico.

El reto de la electrónica es conseguir materiales que hagan posible una electrónica con un consumo "casi-cero" de energía, con un diseño ecológico de los componentes para que puedan ser fácilmente desmontados para ser reciclados. Conviene tener en cuenta, que el número de sensores que demanda la sociedad se multiplica de año en año y todos ellos están basados en circuitos electrónicos, por lo que un consumo "casi-cero" y reciclabilidad resultan imprescindibles si queremos cumplir con los objetivos de desarrollo sostenible (ODS).

Otra opción interesante para preservar el medio ambiente es el diseño de materiales que contribuyan a la conversión de la energía residual en electricidad. La utilización de vibraciones generadas por máquinas mediante materiales piezoeléctricos es un buen ejemplo de como utilizar la energía mecánica en la generación de electricidad. Otro ejemplo es el desarrollo de materiales termoeléctricos que consigan mejorar su eficiencia como nueva forma de generación de electricidad, transformando directamente la energía desperdiciada en forma de calor en máquinas y atemperación de espacios (waste heat) en corriente eléctrica.

Necesitamos nuevos materiales que faciliten la interconexión entre distintos campos y permitan mayores avances tecnológicos. Como es el caso de la conexión entre óptica y electrónica mediante tecnología láser para lo que, por ejemplo, son necesarios láseres basados en materiales 2D como grafeno o dicalcogenuros metálicos (MoS2). Estos materiales se postulan como componentes necesarios para fotónica avanzada, en la que su velocidad de transmisión de datos y bajo consumo harán posible la construcción de redes complejas para comunicaciones ópticas y procesado de información, entre otros.

Se requieren **materiales inteligentes** capaces de responder a estímulos externos, como cambios de temperatura o presión, que permitirán la creación de dispositivos y sistemas más adaptables y autónomos. En este desarrollo la nanotecnología jugará un papel muy importante, dado que los nanomateriales ofrecen mejoras significativas en resistencia, conductividad, capacidad de carga y otras características.

El desarrollo de nuevas tecnologías y aplicaciones, como la inteligencia artificial, la electrónica flexible, la energía renovable y la medicina avanzada, genera nuevas demandas en cuanto a **materiales específicos**. Por ejemplo, la electrónica flexible requiere materiales que sean ligeros, maleables y resistentes a la tensión, mientras que la medicina avanzada busca biomateriales compatibles con el cuerpo humano y capaces de facilitar la regeneración de tejidos.

Como ya indicaba al principio de este apartado, se puede decir que la demanda de materiales del futuro se basa en la necesidad de afrontar los desafios globales como la sostenibilidad, la eficiencia energética y el avance tecnológico. Los materiales que satisfagan estas demandas serán fundamentales para impulsar el desarrollo económico y social y, al mismo tiempo, minimizar el impacto ambiental. La investigación en estos campos es esencial para hacer frente a los desafios del mañana y garantizar un futuro más próspero y sostenible para la humanidad. Impulsar un transporte más limpio y eficiente, nuevas terapias o limitar el impacto medioambiental que supone el consumo de materias primas no será posible sin los nuevos materiales.

III. IMPORTANCIA DE LA NANOTECNOLOGÍA EN EL DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES

La nanotecnología, es una rama de la ciencia que manipula y controla la materia a nivel nanométrico. Es una ingeniería a escala atómica y molecular. En su definición más amplia engloba a cualquier rama de la tecnología que hace uso de la capacidad de controlar y manipular la materia a escalas de longitud comprendidas entre 1 nm y 100 nm (Figura 6). En la nanoescala las leyes de la física se manifiestan de forma diferente y sorprendente.

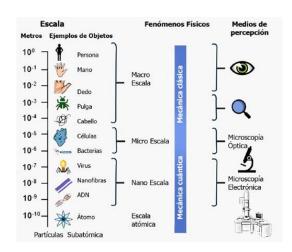


Figura 6. Representación gráfica de la escala nanométrica (Padilla-Vaca et al. 2018)

La aparición de la nanotecnología ha tenido un gran impacto en el desarrollo de nuevos materiales con propiedades y características sin precedentes (Ferrari, 2008). A nivel nanométrico la materia exhibe comportamientos diferentes a los que observamos en la macroescala. Por ejemplo, los nanomateriales pueden presentar mayor resistencia mecánica, conductividad eléctrica o capacidad para absorber y liberar sustancias. Estas características únicas se derivan de las propiedades emergentes que surgen en el nanomundo que hacen posible el desarrollo de materiales con una funcionalidad más eficiente y adaptable.

En el campo de la electrónica (Seo, 2014), la nanotecnología ha permitido la creación de circuitos integrados con dimensiones más pequeñas y mayor capacidad de procesamiento. Los nanomateriales como los nanotubos de carbono y los puntos cuánticos semiconductores han demostrado su valía en el diseño de dispositivos electrónicos más rápidos, ligeros y energéticamente eficientes. Además, la nanotecnología ha abierto la puerta a la creación de pantallas flexibles y dispositivos portátiles con un rendimiento excepcional.

En la industria médica, la nanotecnología ha dado lugar a avances significativos en el campo de la nanomedicina (Ellis-Behnke et al., 2006; Sahoo et al., 2007). Los nanomateriales pueden emplearse en sistemas de administración de fármacos, donde los medicamentos pueden transportarse con precisión al sitio específico de acción en el cuerpo, reduciendo los efectos secundarios y mejorando la eficacia del tratamiento. Además, se han desarrollado nanomateriales para la detección temprana de enfermedades y para la creación de implantes biomédicos más seguros y eficientes.

Otro campo de gran impacto ha sido el de la industria de los materiales de construcción (Wong, 2009), mejorando la resistencia, durabilidad y eficiencia térmica de estructuras, lo que conduce a edificaciones más sostenibles y resistentes a

condiciones extremas. La adición de nanopartículas, como óxido de silicio, óxido de titanio o carbono, al cemento puede meiorar sus propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión v durabilidad. También pueden utilizarse para mejorar su conductividad eléctrica, lo que es útil en aplicaciones como calefacción de pavimentos. Recubrimientos autolimpiables que crean una capa superhidrofóbica y superoleofóbica y repelen el agua y los aceites, lo que mantiene las superficies limpias por más tiempo. Materiales aislantes como aerogeles y nanofibras de polímero tienen una estructura porosa a nivel nanométrico, lo que les confiere propiedades de aislamiento térmico excepcionales, con la consiguiente mejora en la eficiencia energética. Y otros muchos ejemplos que alcanzan su mayor grado de sofisticación en la utilización de nanosensores integrados en los materiales de construcción que permiten monitorizar la integridad estructural o materiales fotocatalíticos que descomponen contaminantes atmosféricos y reducen la contaminación en el entorno circundante.

Sin embargo, es importante destacar que, a pesar de todos los beneficios potenciales, la nanotecnología también plantea desafíos y preocupaciones en términos de salud (Monteiro-Riviere, 2006) y ética (Shummer, 2007). Debido a su pequeño tamaño, algunos nanomateriales pueden tener efectos imprevistos en la salud humana y el medio ambiente, lo que requiere una cuidadosa evaluación y regulación.

IV. LA REVOLUCIÓN DEL GRAFENO

Hablando de futuro y de nanomateriales, si un material está teniendo un verdadero protagonismo en la lucha para afrontar los desafíos globales, como la sostenibilidad, la eficiencia energética y el avance tecnológico, es el grafeno (Figura 7).



Figura 7. Teóricamente, una lámina de grafeno de un sólo átomo de grosor es capaz de resistir el peso de un elefante encima de un lápiz

Y si el grafeno ha despertado una gran expectación y adquirido un notable protagonismo es porque tiene unas propiedades excepcionales, como son:

- ✓ Elevada conductividad térmica y eléctrica
- ✓ Gran elasticidad y resistencia
- Transparencia
- ✓ Ligereza
- ✓ Posibilidad de reaccionar con muchas sustancias
- ✓ Biocompatibilidad

La explicación a las propiedades excepcionales del grafeno la encontramos en el enlace de los átomos de carbono. Como en el grafito, los enlaces en el plano son fuertes, lo que hace que la lámina en el plano tenga una gran resistencia mecánica y gran conductividad eléctrica. Fuera del plano, por encima y debajo de éste, tenemos una nube electrónica deslocalizada, mayor cuando no está compartida con otra capa superior, lo que le da al grafeno esas propiedades electrónicas tan especiales.

La transparencia y elasticidad se la da el pequeño espesor de la lámina. La ligereza y biocompatibilidad se la da el propio átomo de carbono. No obstante, no se debe olvidar que estas propiedades excepcionales corresponden a una lámina perfecta de grafeno, casi diríamos teórica, que en la práctica es dificil de obtener, o al menos, en el tamaño deseado. A medida que perdemos perfección, bien por la aparición de defectos, bien por el aumento del número de capas, las propiedades se ven modificadas notablemente. La dificultad de tener un material con todas estas propiedades condiciona el uso real del grafeno de acuerdo con las expectativas creadas. Pero aun así sigue siendo un material excepcional que además posee la virtud de "entenderse" bien con otros materiales como metales, cerámicos y polímeros.

Existe un buen número de procedimientos de obtención de grafeno que se pueden agrupar en dos familias (Bonaccorso, 2012): los que en inglés se denominan top-down (de grande a pequeño, método descendente), en los que, partiendo de un material macroscópico masivo, como el grafito, se llega a uno más pequeño como el grafeno. Y los denominados bottom-up (de pequeño a grande, método ascendente), en los que, a partir de unidades pequeñas, como átomos o moléculas, se conforma una estructura de mayor tamaño, en este caso el grafeno.

Entre los procedimientos típicos están la **exfoliación** mecánica de grafito utilizada por sus descubridores (método descendente), el depósito de carbono en fase vapor (método ascendente), y la vía química a partir de grafito (método descendente).

Estos métodos permiten obtener grafeno de distinta calidad (con distinto grado de perfección estructural, distinto tamaño de lámina y distinto número de capas), y con características y propiedades diferentes, como iremos viendo. Como siempre ocurre, a mayor calidad mayor coste.

La exfoliación mecánica produce grafeno de muy buena calidad y con un gran tamaño de lámina, pero en cantidades muy

pequeñas. Se trata pues de un proceso no escalable y, por lo tanto, su uso se limita a investigación básica, es decir, para estudios muy concretos.

Un método que sí permite el escalado y, que en principio respeta la calidad del grafeno, es el depósito químico en fase vapor (CVD). Es un método ascendente, en el que a partir de gases que contienen carbono, como puede ser el metano, se puede obtener grafeno sobre distintos sustratos. El principal inconveniente es el coste del proceso, junto con el control de la calidad del producto obtenido. Se pueden obtener monocapas y éstas se pueden transferir a distintos sustratos para su posterior aplicación. Sería un grafeno indicado para aplicaciones en electrónica y en celdas fotovoltaicas, por ejemplo. Una de las claves para obtener grafeno de alta calidad mediante este método es el sustrato sobre el que se hace el depósito, ya que éste tiene que ser muy perfecto, para que las potenciales imperfecciones no se reproduzcan en la lámina de grafeno que se está formando. Se suele utilizar cobre o también níquel.

El tercer método al que voy a referirme por ser uno de los más utilizados es la obtención de grafeno **por vía química a partir de grafito**, un método de bajo coste, que permite producir material a gran escala y que ofrece numerosas posibilidades.

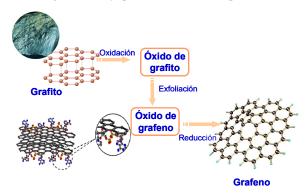


Figura 8. Esquema de la preparación de grafeno por vía química

Esta metodología consiste en debilitar las uniones entre las capas del grafito, mediante un proceso de oxidación fuerte, en el que se introducen numerosos grupos funcionales entre las mismas facilitando así su separación (Figura 8). Generamos un primer producto, el óxido de grafito, que en realidad es un grafito expandido. La separación efectiva de las láminas para generar óxido de grafeno requiere un aporte de energía "extra" el cual se consigue típicamente empleando ultrasonidos (exfoliación en fase líquida) o a través de un proceso térmico (exfoliación térmica). Si bien se podría poner en cuestión, desde el punto de la sostenibilidad, ese primer paso que requiere la intervención de agentes oxidantes fuertes, he de decir que su impacto ambiental ha sido sustancialmente mitigado actuando tanto sobre el tipo de reactivos como en sus estequiometrías.

La estructura cristalina del grafito de partida condiciona el tamaño de lámina y el tipo y distribución de grupos funcionales oxigenados (Botas et al., 2012). El estudio de dos grafitos de

muy distinta cristalinidad mostró que cuanto mayor es la cristalinidad del grafito de partida mayor es el tamaño de lámina del óxido de grafeno, según se determinó por microscopía de fuerza atómica. Además, según los datos obtenidos por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, si bien ambos óxidos presentan un grado de funcionalización semejante (contenido en oxígeno), el tipo y distribución de los grupos funcionales es diferente. Mientras que el óxido de grafeno que proviene del grafito de cristalinidad más baja, contiene más ácidos carboxílicos y alcoholes (localizados en bordes de lámina), el procedente del grafito más cristalino presenta más grupos epoxido (localizados en planos basales). Esto se debe a un ataque preferente del oxígeno a través de los bordes internos de las estructuras cristalinas. De esta manera se puede optimizar el tamaño y rendimiento de las láminas de óxido de grafeno en el paso de exfoliación, de acuerdo con la aplicación a la que va dirigido (transporte de fármacos, procesos catalíticos, almacenamiento de energía, etc.).

El óxido de grafeno en sí ya es un material grafénico que cumple con un amplio rango de expectativas. Su reducción siguiendo métodos químicos, electroquímicos o térmicos permite obtener, o acercarse, a la estructura aromática, tipo panal de abeja, del grafeno prístino.

Alternativamente a la exfoliación en fase líquida, la otra opción es someter al óxido de grafito directamente a un proceso térmico, en el que se produce la exfoliación y reducción simultánea. Al calentar el óxido de grafito, por encima de 100°C, tiene lugar una pérdida brusca del agua intercalada, muy exotérmica, que produce la expansión del material y genera láminas individuales de óxido de grafeno parcialmente reducido. El posterior tratamiento térmico disminuye la cantidad de los grupos oxigenados, tanto más cuanto más elevada sea la temperatura y, favorece la restauración de la estructura aromática de la lámina (Botas et al., 2013). Como se verá más adelante, los materiales obtenidos han mostrado un buen comportamiento en distintos sistemas de almacenamiento de energía.

Hemos visto como aplicando distintos métodos de obtención, y actuando sobre los procesos, se pueden obtener materiales con características muy distintas, incluso opuestas. Por eso, más que hablar de grafeno, se debe hablar de la familia del grafeno, de materiales grafénicos. Nos movemos desde láminas perfectas, cuyas propiedades se asemejarán a las teóricas del grafeno, como alta conductividad térmica y eléctrica, transparencia e hidrofobicidad, entre otras, a láminas con defectos, como son las del óxido de grafeno, que son muy reactivas, aislantes eléctricos e hidrófilas. Pasando por toda una serie de materiales con propiedades intermedias.

La aplicación es la que dicta el tipo de material grafénico a utilizar (Figura 9). Aplicaciones en electrónica necesitan un grafeno muy perfecto, con un buen tamaño de lámina, con alta conductividad eléctrica y con un buen control sobre el número de capas, por lo cual, en este caso estaría indicado un grafeno obtenido por CVD.

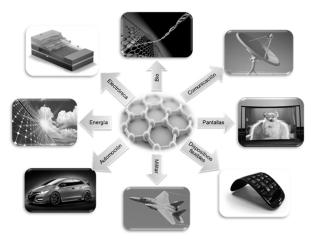


Figura 9. Aplicaciones del grafeno

Para aplicaciones biomédicas el material debe ser compatible con el medio celular, se necesita que sea hidrófilo y, además que sea susceptible de funcionalización. El óxido de grafeno es adecuado, no siendo necesario un grafeno obtenido por CVD, que dificilmente conseguiríamos dispersar en un medio acuoso y que resultaría mucho más difícil de funcionalizar.

Queda claro el amplio abanico de posibilidades que se abre. Si bien resulta imprescindible conocer la aplicación para seleccionar el material más adecuado, porque el grafeno es un material excepcional pero difícil de manipular, caprichoso y exige un trato exquisito para que se pongan en valor todas sus capacidades. Y se requiere valorar la repercusión en el precio del producto final, si la mejora de propiedades que se consigue compensa el incremento de dicho precio.

Si bien ya he ido anticipando algunas de las aplicaciones del grafeno, veamos donde resulta más interesante su uso, y en que fase de desarrollo o utilización se encuentra.

El grafeno está presente en productos comerciales como material deportivo (raquetas, bicicletas o cascos), auriculares, discos duros, memorias RAM y telefonía móvil. En el material deportivo, el grafeno aporta ligereza y resistencia. En las unidades de almacenamiento de estado sólido (SSD) y memorias RAM, el grafeno, debido a sus excelentes propiedades conductoras (térmicas y eléctricas), mejora la transferencia de calor (alargando la vida útil de estos dispositivos e incrementando la velocidad de transferencia de datos) y reduce la resistencia eléctrica respecto a otros materiales convencionales como el cobre o el aluminio.

Resulta también muy interesante en optoelectrónica, para dispositivos que combinan la luz y la electrónica, como pantallas táctiles, celdas fotovoltaicas y leds orgánicos. En estas aplicaciones se necesitan materiales que sean conductores y transparentes. El material que se usa en la actualidad es el ITO (óxido de indio y estaño) en forma de láminas finas, pero es difícil de sintetizar, y, además, el indio es escaso. El grafeno

podría ser un material ideal para sustituirlo, por su alta conductividad, elevada capacidad de transmisión de la luz, además de su resistencia y flexibilidad. Hablamos en este caso de un grafeno de alta calidad producido por CVD sobre distintos sustratos, con un número de láminas controlado. Se encuentra en la fase de prototipado.

Otro de los campos donde el grafeno genera grandes expectativas es en electrónica, por ejemplo, en circuitos integrados y electrónica impresa. IBM en el año 2011 demostró que era posible construir un circuito integrado con transistores de grafeno mucho más rápidos. La función del transistor es abrir o cerrar un circuito o amplificar una señal y, en circuitos integrados, se utilizan para generar bits (ceros y unos). Aplicaciones que ya han alcanzado el mercado incluyen también las tintas conductoras para circuitos impresos (etiquetas de seguridad). En este caso el grafeno no necesita tener una alta calidad, sino que es suficiente un grafeno de calidad media, como el obtenido por vía química y parcialmente reducido. Se le pide una buena conductividad eléctrica con capacidad de dispersarse en los disolventes empleados en la formulación de las tintas.

Su uso como sustituto del silicio en microprocesadores se encuentra con problemas porque es dificil la unión del grafeno con el resto de los componentes del circuito y, sobre todo, porque se daña fácilmente en el proceso de integración, lo que genera defectos que hacen que sus propiedades empeoren drásticamente. De nuevo, se requiere grafeno de muy alta calidad, monocapa.

El grafeno se está incorporando al mundo de los materiales compuestos, mejorando propiedades de otros materiales, como la conductividad térmica, eléctrica o la resistencia mecánica. Como ya he anticipado, se puede combinar con metales, polímeros, cerámicas o cementos, para dotarles de propiedades especiales. Algunos aspectos clave para el desarrollo de estos materiales son el control de la dispersión del material grafénico, la adecuada interacción con la matriz y la reproducibilidad, ya que la dispersión no es fácil. Habitualmente se usa por debajo del 1 % de material grafénico como refuerzo. Se investiga en aplicaciones como en palas de aerogeneradores que trabajan en ambientes extremos, como puede ser en el desierto o en alta mar y, en herramientas de corte. En este último caso, combinado con materiales cerámicos, aporta conductividad manteniendo las propiedades mecánicas, facilitando el diseño de las piezas y alargando su vida útil.

En biomedicina existen muchas posibilidades aprovechando distintas cualidades de los materiales grafénicos. Para ingeniería de tejidos, prótesis, ingeniería genética, imagen en equipos de diagnóstico o en transporte de fármacos. En el caso de este último, por mostrar un ejemplo, los óxidos de grafeno funcionalizados adecuadamente pueden recorrer el torrente sanguíneo y atravesar las membranas celulares transportando fármacos, que luego son liberados en el interior celular. Y lo más importante es que esto puede hacerse de forma selectiva para las

células tumorales, a través de uniones sensibles al cambio de pH, de manera que cuando cambie ese parámetro estas uniones se rompan, liberando el fármaco, aprovechando que las células tumorales suelen tener un pH más bajo de lo habitual. Es un campo muy prometedor, pero que avanza despacio, como ocurre con todas las aplicaciones biomédicas, que requieren pasar por la fase de ensayos clínicos.

A diferencia de los fullerenos y los nanotubos, el grafeno ha encontrado su sitio en un buen número de aplicaciones y otras muchas están aún en fase de investigación y desarrollo. Las cifras de crecimiento de su uso que se barajan nos hacen ser optimistas. Se espera que el mercado del grafeno experimente significativo en los próximos años un crecimiento flexible, fundamentalmente en electrónica dispositivos materiales optoelectrónicos. compuestos avanzados v almacenamiento de energía, alcanzándose los 1000 millones de dólares en 2027, según un informe de Research and Markets (ResearchAndMarkets.com).

V. EL GRAFENO Y LA REDUCCIÓN DEL IMPACTO MEDIO AMBIENTAL

Desde la detección y eliminación de contaminantes presentes en el agua y en el aire a la producción de energía limpia que permita la transición energética (producción de hidrógeno, energía renovable), ¿cómo puede ayudar el grafeno, o los materiales grafénicos, a resolver los múltiples problemas a los que nos enfrentamos? (Figura 10).



Figura 10. Grafeno y medio ambiente

En relación con la monitorización y eliminación de contaminantes, los materiales grafénicos son interesantes en sensores porque pueden detectar determinadas sustancias de interés en concentraciones muy bajas, gracias a su elevada área activa y a su rica química superficial. También en muchos casos mejoran la selectividad ya que su rendimiento se ve menos afectado por la posible presencia de otras sustancias que puedan interferir y que, obviamente, no son las que queremos detectar. A la gran variedad de materiales de grafeno disponible se une la posibilidad de anclarles otras especies moleculares, facilitado por el hecho de que normalmente se usan óxidos de grafeno como materiales activos, lo que abre aún más el abanico de posibilidades en función del analito a detectar.

Un ejemplo podría ser un sensor de gas que utiliza grafeno como material activo para medir cambios en la conductividad eléctrica y así detectar compuestos orgánicos volátiles (VOCs) procedentes de un amplio abanico de industrias que incluyen desde la cosmética hasta la farmacéutica, pasando por plásticos, pinturas y barnices, entre otras (Yuang and Shi, 2013).

En los últimos años los materiales de grafeno han irrumpido con fuerza, como materiales activos, en el desarrollo de sensores electroquímicos para la detección tanto de contaminantes en agua (como el diclofenac o algunos antibióticos) como de sustancias de interés biológico como la dopamina, el ácido úrico o el ácido ascórbico (Minta et al., 2022). La riqueza de su química superficial, caso del óxido de grafeno, y la posibilidad de mejorar su conductividad eléctrica mediante postratamientos (reducción térmica o química) son factores clave a la hora de diseñar sensores sensibles y selectivos, habiéndose conseguido fases sensoras que permiten trabajar en amplios rangos lineales, con elevadas sensibilidades y alcanzando valores de límite de detección muy bajos (a nivel nanomolar). En paralelo, la posibilidad de combinar estos materiales grafénicos con otros materiales, como polímeros conductores o nanopartículas metálicas, abre un mundo de posibilidades para disponer de sensores que nos permitan la detección de gran cantidad de analitos (Akbarian et al., 2018).

Si bien la mayor parte de los sensores electroquímicos desarrollados emplean el material grafénico como modificador de electrodos tradicionales, como puede ser el electrodo de carbono vítreo GCE (Glassy Carbon Electrode) o los electrodos impresos SPEs (screen-printed electrodes), existe una corriente novedosa y, de gran interés, que pretende desarrollar sensores de un solo uso, flexibles y que permitan la detección en el punto de generación del contaminante, basados en materiales grafénicos y empleando el inkjet-printing como técnica de procesado. En este punto, nuestro grupo está dando sus primeros pasos, aprovechando nuestro bagaje en materiales de grafeno y, sobre todo, con el ánimo de abrir nuevas líneas de investigación para estos materiales. De nuevo, la versatilidad de los materiales de grafeno, su riqueza físico-química, nos está permitiendo formular tintas susceptibles de impresión en sustratos flexibles de una manera sencilla v escalable.

Ahora bien, el problema no es solo detectar estos contaminantes, sino también y, sobre todo, eliminarlos. Aquí también el grafeno y sus derivados pueden aportar soluciones.

Muchos de los residuos que genera la industria están formados por corrientes acuosas que contienen compuestos orgánicos tóxicos y difíciles de eliminar. Están presentes en concentraciones demasiado bajas para que su recuperación sea rentable, pero lo suficientemente elevadas para que constituyan un riesgo importante para la salud del entorno, incluyendo la nuestra. Este es el caso de antibióticos, disruptores endocrinos, pesticidas y colorantes. Una de las formas de eliminación de estos contaminantes es mediante procesos de adsorción, en los cuales el grafeno ofrece tanto una alta superficie específica como una estructura química adecuada para mejorar el propio proceso (Gandhi et al., 2016).

Como etapa posterior a la retirada del contaminante de la corriente de agua, se debe gestionar la eliminación del producto adsorbido. En el caso de los compuestos orgánicos lo ideal es descomponerlos (mediante, por ejemplo, procesos fotocatalíticos) y en el de los metales, recuperarlos.

Una de las vías para descomponer esos compuestos orgánicos adsorbidos sobre el grafeno es la fotodegradación. En este proceso se suelen utilizar semiconductores, entre ellos el más destacado es el óxido de titanio que, mediante su interacción con la luz, genera especies reactivas que consiguen degradar estas moléculas. Pero si estos semiconductores se combinan con grafeno, nanodispersándose sobre éste, se pueden conseguir mejores resultados (el grafeno actúa como "estabilizador" de esas especies reactivas evitando su recombinanción, canalizándolas así hacia la reacción de degradación deseada). Estos contaminantes se degradan normalmente a CO2 y H2O, los cuales mediante procesos similares asistidos por luz y en presencia de semiconductores y grafeno (no exclusivamente), se pueden transformar en productos de alto valor añadido, como pueden ser nuevos combustibles o Hidrógeno Verde, llamado a ser el combustible del futuro.

VI. CONTRIBUCIÓN DEL GRAFENO A LA TRANSICIÓN ENERGÉTICA

El grafeno, los materiales grafénicos, pueden contribuir a facilitar la transición energética, ya que ofrecen múltiples posibilidades para la obtención de nuevos combustibles como el hidrógeno o en los sistemas de generación de energía renovable (Wang et al., 2014). El hidrógeno juega un papel relevante en la transición energética porque se considera una fuente de energía limpia y renovable que puede ser utilizada para reemplazar los combustibles fósiles en diferentes sectores, incluyendo el transporte, la industria y la generación de electricidad.

Se puede producir a partir de diferentes fuentes de energía renovable, como la solar y la eólica y, también, a partir de biomasa y residuos. Una vez obtenido, el hidrógeno puede ser almacenado y transportado como gas comprimido o líquido, lo que lo convierte en una fuente de energía versátil.

La obtención de hidrógeno mediante la electrólisis del agua, procedimiento que implica la descomposición del agua en sus componentes (hidrógeno y oxígeno) utilizando electricidad, es un proceso conocido pero que requiere un elevado consumo energético que limita su viabilidad. Se ha demostrado que el grafeno puede catalizar este proceso, mejorando la cinética de las reacciones de generación de oxígeno e hidrógeno, y reduciendo el aporte energético necesario (Li et al., 2017). Esto se debe en parte a propiedades del grafeno, como su alta conductividad eléctrica y su capacidad para aumentar la transferencia de electrones durante la reacción de electrolisis.

Si, además, se utiliza energía proveniente de una fuente renovable, tendremos un proceso limpio. Por eso al hidrógeno que se obtiene se le denomina hidrógeno VERDE, para diferenciarlo del obtenido por otros procesos más contaminantes. No obstante, no es el único proceso de obtención de hidrógeno verde.

Durante la electrolisis tienen lugar dos reacciones electroquímicas, la de formación de hidrogeno (HER) y la de formación de oxígeno (OER), que es la limitante del proceso, la que ocurre con mayor dificultad, y a la que se están dedicando grandes esfuerzos con el fin de encontrar catalizadores que mejoren el rendimiento de dicha reacción.

Existen tres tipos principales de electrolizadores que dependen del medio usado: alcalinos (los más convencionales), ácidos, que usan membranas de intercambio de protones y que son más eficientes, pero también más caros y, por último, los de alta temperatura y óxidos sólidos que presentan bastantes limitaciones técnicas hasta la fecha.

Los mejores catalizadores para las reacciones implicadas en el funcionamiento de un electrolizador están basados en metales nobles, como el iridio (Ir) y rutenio (Ru), ambos metales caros, lo que hace imprescindible mejorar su eficiencia. Una de las vías en estudio consiste en usarlos en forma de complejos organometálicos en los que el grafeno es un buen soporte. Pero, sobre todo, las líneas actuales de investigación pretenden diseñar catalizadores basados en metales de transición, más abundantes y económicos (molibdeno, níquel, cobalto, etc.), empleando rutas de síntesis en medios acuosos, más sostenibles. El óxido de grafeno es un soporte ideal para ultradispersar estos metales y así incrementar su actividad catalítica.

A modo de resumen, podemos decir que se está haciendo un gran esfuerzo a nivel mundial en la búsqueda de mejoras y alternativas que faciliten la entrada masiva del hidrógeno en el mercado, pero aún se requiere más investigación para su consolidación. Hace ya bastantes años que la UE inició este proceso a través de grandes programas de investigación, que supusieron un punto de partida, pero es ahora cuando se cuenta con tecnologías maduras de renovables y un gran avance en ciencia e ingeniería de materiales que facilita ese salto que aún falta. El apoyo a nivel europeo y fondos de recuperación, nacionales y regionales, son fundamentales para llegar a buen término.

VI.1. ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA ELÉCTRICA

Uno de los aspectos clave para facilitar la implantación de las renovables es el almacenamiento de energía. Si bien ya existen tecnologías maduras de almacenamiento de energía eléctrica, como pueden ser el bombeo hidráulico o el aire comprimido, los sistemas electroquímicos han despertado un gran interés (tanto a nivel científico como de mercado). Entre ellos, diferentes tipos de baterías y los supercondensadores son los más destacados, gracias a su versatilidad, modularidad y escalabilidad.

Los materiales grafénicos se han investigado ampliamente como materiales activos de electrodo (facilitadores de los procesos) en estos sistemas electroquímicos debido. fundamentalmente, a su alta conductividad eléctrica v térmica. gran superficie específica teórica y alta resistencia química/mecánica, lo que contribuye a mejorar el rendimiento, funcionalidad y durabilidad de los dispositivos en los que se emplea (Georgakilas et al. 2016). Son numerosos los ejemplos de utilización de materiales de grafeno en baterías (Figura 11), como pueden ser las de ion litio (LIBs) o las de litio/Aire (Li-Air), donde este material activo incrementa significativamente la capacidad de carga/descarga del dispositivo (gracias, fundamentalmente a su elevada conductividad eléctrica y a su elevada área superficial específica, ambos parámetros beneficiosos para la transferencia de carga en estas baterías) al tiempo que alarga su vida útil, al sustituir los tradicionales ánodos de grafito. De esta forma se dispone de baterías no sólo con mayor densidad de energía, que es un parámetro clave, si no que éstas pueden llegar a ser más ligeras que las tradicionalmente empleadas, disminuyendo considerablemente el peso total del dispositivo. No sólo nos encontramos con grafeno "puro", sino que también se ha demostrado el buen rendimiento de esta familia de materiales dopados con metales, con óxidos metálicos o con heteroátomos (Ye et al., 2017) (Huang et al., 2016). En los últimos años, se están llevando a cabo numerosos trabajos encaminados al desarrollo de baterías flexibles (electrónica flexible), donde los materiales de grafeno, gracias a su excelente estabilidad mecánica, actúan como electrodos o como soportes de los mismos (Dai et al., 2020). Figura 11. LIB con grafeno como material activo

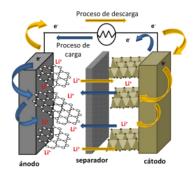


Figura 11. LIB con grafeno como material activo de electrodo en el ánodo

Otra aplicación prometedora del grafeno en el almacenamiento de energía es su uso como material activo de electrodo en supercondensadores, sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía caracterizados por poseer una elevada potencia específica y ciclabilidad (o comportamiento a largo plazo, en los sucesivos ciclos de carga/descarga), si bien su densidad de energía es inferior a la de las baterías (de las cuales podrían ser sistemas complementarios). Así son numerosos los estudios en los que podemos encontrarnos films, espumas, esponjas o aerogeles de materiales de grafeno en supercondensadores de doble capa o en pseudocondensadores (Lee et al., 2013; Park et al., 2015). El empleo de las diferentes "formas" del grafeno tiene como principal objetivo aumentar el rendimiento global de los supercondensadores de doble capa, aumentando su común baja densidad de energía. En esta misma línea es también común el empleo de electrodos "híbridos" donde óxidos metálicos o polímeros conductores se combinan con grafeno con idéntico objetivo, actuando el grafeno principalmente como conductor eléctrico aumentando la transferencia de carga (Li et al., 201; Mao et al., 2012).

Si bien, a la vista de todos estos trabajos, el gran papel de los materiales de grafeno en el desarrollo de dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía es más que evidente, la mayor parte de ellos son estudios fundamentales por lo que aún hay trabajo por hacer en cuanto a la evaluación del rendimiento de estos materiales en dispositivos de escala real. Además, es también necesario abordar y mejorar los métodos hasta ahora disponibles para la fabricación de este tipo de materiales activos para garantizar el poder disponer de las cantidades necesarias que favorezcan su entrada en el mercado.

VII. CÓMO AFRONTAR EL FUTURO

Me gustaría terminar con un conjunto de ideas que abran el camino a la incorporación de las nuevas generaciones al mundo de los materiales. Su visión que viene apoyada por una formación más acorde con las necesidades que se plantean a todos los niveles es una herramienta que facilitará la consecución de muchos de los retos planteados a lo largo del artículo. Y, no menos importante, les permitirá ser felices aportando soluciones en beneficio de nuestra sociedad.

- 1. Tecnología y dispositivos inteligentes: Estudiar sobre los materiales utilizados en la fabricación de smartphones, tablets, wearables y otros dispositivos puede resultar atractivo, especialmente si se considera como los avances en los materiales han permitido la miniaturización y mejora de la eficiencia energética en estos dispositivos.
- 2. Energías renovables y sostenibilidad: Conocer sobre materiales utilizados en paneles solares, baterías de almacenamiento de energía, turbinas eólicas y otras tecnologías de energías renovables es un estímulo para embarcarse en una carrera orientada a la industria verde.

- 3. Nanotecnología: La nanotecnología es un campo que implica manipular materiales a escalas extremadamente pequeñas y tiene un potencial revolucionario en campos como la medicina, la electrónica y la ingeniería.
- 4. Materiales inteligentes y textiles avanzados: Los materiales inteligentes pueden cambiar sus propiedades en respuesta a estímulos externos, lo que los hace adecuados para aplicaciones innovadoras, como ropa que se adapta a las condiciones climáticas o materiales que se reparan a sí mismos. Estas aplicaciones conectan con el mundo de la moda y la tecnología.
- 5. Exploración espacial y colonización de otros planetas: Puede resultar emocionante aprender sobre los materiales que se necesitan para construir vehículos espaciales, trajes espaciales y estructuras para colonizar otros mundos.
- 6. Realidad virtual y aumentada: Los materiales desempeñan un papel crucial en el desarrollo de experiencias inmersivas de realidad virtual y aumentada, siendo de gran interés conocer cómo se crean y diseñan estos materiales.
- 7. Impresión 3D: La impresión 3D ha revolucionado la forma en que se fabrican productos y prototipos. Para ello se utilizan materiales diversos como plásticos, metales, cerámicas y materiales biológicos y se requiere creatividad e ingenio.
- 8. Arte y diseño: Explorar materiales innovadores que permitan crear obras únicas y expresivas. Por ejemplo, investigar sobre pinturas con efectos especiales, esculturas de materiales reciclados o instalaciones interactivas puede ser inspirador.
- 9. Medicina y biomateriales: La medicina ha experimentado un avance significativo gracias a los biomateriales, que se utilizan en implantes, prótesis, medicamentos, entre otros. Los materiales pueden mejorar la calidad de vida y la salud humana.
- 10. Salud y bienestar: La calidad del aire resulta imprescindible para unas buenas condiciones de habitabilidad, sobre todo en entornos cerrados y grandes ciudades. El diseño de materiales para filtros captadores de gases o partículas nocivas o de, por otro lado, inactivación de microorganismos patógenos resultan necesarios. Esto constituye un gran reto para aquellos interesados en la ecología y mejora del hábitat.

En resumen, el mundo de los materiales es amplio y diverso. Espero que estas áreas fascinantes y su potencial impacto en el mundo, despierte la curiosidad de las jóvenes generaciones y les anime a formar parte de su historia y contribuir de forma activa a su desarrollo. Son ellas las llamadas, en un futuro no muy lejano, a resolver los problemas que se plantean en nuestra sociedad, aunando el conocimiento heredado de sus mayores y el suyo propio, representado en este caso, por su dominio de las nuevas tecnologías, como la impresión 3D o la inteligencia artificial, que permitirá diseñar materiales capaces de interactuar con nuestro entorno minimizando su huella de paso.

AGRADECIMIENTOS

Mi mas sincero agradecimiento a los componentes del grupo de Materiales Compuestos del INCAR, los que estuvieron y los que están en la actualidad. Han sido ellos los principales protagonistas de mi historia personal en el mundo de los materiales. De un modo especial al Prof. Marcos Granda porque, además de miembro del grupo, no escatimó tiempo en la revisión de este articulo y en la mejora de su formato. A la Dra Zoraida González por su contribución en el apartado de aplicaciones del grafeno.

REFERENCIAS

- Akbarian, Y., Shabani-Nooshabadi, M. and Karimi-Maleh, H. (2018). Fabrication of a new electrocatalytic sensor for determination of diclofenac, morphine and mefenamic acid using synergic effect of NiO-SWCNT and 2, 4-dimethyl-N/[1-(2, 3-dihydroxy phenyl) methylidene] aniline. Sensors and Actuators B: Chemical 273: 228-233.
- Bonaccorso F., Lombardo A., Hasan T, Sun Z., Colombo L. and Ferrari A.C. (2012). Production and processing of Graphene and 2d crystals. *Materials Today* 15 (12): 564-589.
- Botas C., Alvarez P., Blanco C., Santamaría R., Granda M., Ares P., Rodríguez Reinoso F. and Menéndez R. (2012). The effect of the parent graphite on the structure of Graphene oxide. *Carbon* 50 (1): 275-282.
- Botas C., Alvarez P., Blanco C., Santamaría R., Granda M., Gutiérrez M.D., Rodríguez-Reinoso F. and Menéndez R. (2013). Critical temperaturas in the synthesis of Graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide. *Carbon* 52: 476-485.
- Dai C., Sun G., Hu L., Xiao Y., Zhang Z. and Qu L. (2020). Recent progress in graphene-based electrodes for batteries. *InfoMat.* 2: 435-609.
- Ellis-Behnke R. G., Teather S. K., Schneider D. H., So K., Beekman T.Y.C. and Wu, L.T. (2006). Nano neuro knitting: peptide nanofiber scaffold for brain repair and axon regeneration with functional return of vision. Proceedings of the National Academy of Sciences 103(13):5054-5059.
- Ferrari, M. (2008). Nanomaterials: a chemist's perspective. *Chemical Society Reviews* 37 (11): 2270-2279.
- Gandhi, M.R.; Vasudevan, S., Shibayama, A. and Yamada, M. (2016). Graphene and Graphene - Based Composites: A rising star in water purification -A comprehensive overview. *Chemistry Select* 1, 15: 4358-4385.
- Geim, A. K. and Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. Nature Materials 6 (3): 183-191.
- Georgakilas, V., Tiwari, J.N., Gemp K.C., Perman, J.A., Bourlinos, A.B., Kim, K.S., et al. (2016). Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic and biomedical applications. *Chem Rev.* 116: 5464-5519.
- Huang, H.J., Zhu, J.X., Zhang, W.Y., Tiwary, C.S., Zhang, J.F., Zhang, X., et al. (2016). Controllable codoping of nitrogen and sulfur in graphene for highly efficient Li-oxygen batteries and direct methanol fuel cells. *Chem Mater*. 28: 1737-1745.
- Li, Z., Wang J, Liu, S., Liu, X. and Yang, S. (2011). Synthesis of hydrothermally reduced graphene/MnO2 composites and their electrochemical properties as supercapacitors. J Power Sources 196: 8160-8165.
- Li, J., Zhao, Z., Ma, Y. and Qu, Y. (2017). Graphene and their hybrid Electrocatalysts for water splitting. ChemCatChem 9: 1554-1568.
- Mao, L., Zhang, K., Chan, H.S.O., Zhao, X.S. and Wu, J. (2012). Surfactant-stabilized graphene/polyaniline nanofiber composites for high performance supercapacitor electrode. *J. Mater Chem.* 22: 80-5.
- Minta, D., González, Z., Melendi, S. and Gryglewicz, G. (2022). Highly efficient and stable PANI/TRGO nanocomposites as active materials for electrochemical detection of dopamine. Surfaces and Interfaces 28: 101606.
- Monteiro-Riviere, N.A. and Inman AO (2006). Challenges for assessing carbon nanomaterial toxicity to the skin. Carbon 44 (6): 1070-1078.
- Padilla-Vaca, F., Mendoza-Macías, C.L., Franco, B., Anaya-Velázquez, F., Ponce-Noyola, P. and Flores-Martínez, A. (2018). El mundo micro en el mundo nano: importancia y desarrollo de nanomateriales para el combate de las enfermedades causadas por bacterias, protozoarios y hongos. Nanotoxicología 11(21):15-28.

- Park, S.H., Kim, H.K., Yoon, S.B., Lee, C.W., Ahn, D., Lee, S.I. et al. (2015). Spray-assisted deep-frying process for the in situ spherical assembly of graphene for energy-storage devices. *Chem Mater.* 24: 457-465.
- Potrě, S., Čuček, L., Martin, M. and Kravanja, Z. (2021). Sustainable renewable energy supply networks optimization The gradual transition to a renewable energy system within the European Union by 2050. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 146: 111186.
- Sahoo, S., Parveen, A. and Panda, J. (2007). The present and future of nanotechnology in human health care. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine 3 (1): 20-31.
- Seo, S., Park, D. and Hong, J. (2014). Nanotechnology in electronics: a review. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing 15 (11): 2125-2138.
- Schummer, J. (2007). Societal and ethical impacts of nanotechnology: The ethical impact assessment approach. Science and Engineering Ethics 13 (4): 443-68.
- Wang, H., Feng, H. and Li, J. (2014). Graphene and graphene-like layered transition metal dichalcogenides in energy conversion and storage. Small 10 (11): 2165-2181.
- Ye, S.J., Bui, H.T., Kim, Y.Y., Liao, K., Cho, K.M., Jung, H.T. et al. (2017). Facile synthesis of composition-controlled graphene-supported PtPd allow nanocatalysts and their applications in metanol electro-oxidation and lithium-oxygen batteries. *Chem Eur J.* 23: 17136-43.

¿La Ciencia con datos sin Estadística? ¡No, por favor! La Estadística está, y seguirá, muy viva

María Ángeles Gil Álvarez Academia Asturiana de Ciencia e Ingeniería

Resumen- La Estadística ha evolucionado mucho desde sus inicios, siendo su fundamento probabilístico el que le ha conferido una objetividad y un rigor matemático incuestionables. Los problemas que aborda la Estadística han tenido desde siempre una motivación inequívoca en el mundo real. Por ello, la Estadística mantiene lazos muy estrechos con muchas ciencias a las que se aplica o en las que se inspira. Estos lazos se han ampliado en las últimas décadas a través de colaboraciones muy beneficiosas con las Ciencias de la Computación y sus diversas ramas. Pero ninguna de estas ramas debe tratar de reemplazar el papel de la Estadística, sino aprovechar las sinergias oportunas con ella. El avance individual y conjunto redunda en desarrollos y métodos cada vez más potentes, versátiles y accesibles. La metodología estadística sigue creciendo imparablemente, a sabiendas de que tiene ciencias amigas a las que recurrir y en las que apoyarse para facilitar su aplicabilidad y desarrollo. Y esas ciencias se inspiran también en la Estadística, auxiliadas por las técnicas y resultados que esta aporta y continuará aportando.

En este artículo, resumiendo el espíritu de la Estadística y un breve toque histórico, se quiere arrojar luz sobre algunos malentendidos habituales y poner de manifiesto que cualquier estudio científico que involucre datos no puede obviar la intervención de la Estadística para el análisis de los mismos. Para ello, contará con la compañía de otras ciencias, bien sea para la interpretación de las conclusiones dentro del ámbito científico del que provienen los datos, para la agilización del proceso de análisis o para el valor añadido que pueden conllevar algunas perspectivas diferentes.

«Those who ignore Statistics are condemned to reinvent it» (Bradley Efron, Universidad Stanford)

I. Introducción

Los datos representan una parte esencial del mundo actual. Provienen de mediciones, observaciones o valoraciones humanas sujetas a aleatoriedad, variabilidad e incertidumbre y que vienen expresadas por medio de, entre otros, números, símbolos, etiquetas lingüísticas y otros muchos tipos de 'valores'. Las personas, las empresas, las administraciones, etc. generan grandes cantidades de datos cuyo análisis está siendo cada día más demandado con fines informativos, de toma de decisiones, de predicción, de adopción de políticas y estrategias...

Si bien el análisis de datos ha estado muy presente en un elevado número de estudios biomédicos, experimentales y socioeconómicos, hasta hace poco tiempo su visibilidad ha sido un tanto discreta, ensombrecida en buena parte por la trascendencia de las implicaciones de tales estudios.

En este momento, hay un aumento imparable de los datos disponibles, de la diversidad y la complejidad de los mismos y de los métodos para su análisis estadístico. El desarrollo de *software* para implementar esos métodos hace que resulte viable una gestión de los datos que, sin la asistencia computacional, resultaría menos eficaz e incluso, en ocasiones, inasumible.

Y esa conjunción ha ido otorgando un protagonismo al análisis de datos del que antes no gozaba.

Dentro del análisis de datos, la Estadística ha desempeñado siempre un cometido vital. No se trata de un patrimonio exclusivo suyo, pero sí muy mayoritario y, sin duda, indispensable. La cooperación con otras disciplinas, especialmente ligadas a la Informática y, en general, a las Ciencias de la Computación, es obligada hoy en día para el análisis de datos. Pero esta colaboración deberá estar permanentemente atenta al progreso de la investigación en Estadística. El mero avance computacional, aunque útil e imprescindible, no garantizaría una puesta al día integral y eficiente de la metodología del análisis de datos.

En este trabajo van a exponerse los objetivos y fundamentos de la Estadística, junto con sus aparentes debilidades y sus fortalezas, ambas derivadas de la aleatoriedad, variabilidad e incertidumbre subyacentes a los problemas que aborda. Se hará un breve repaso histórico de su evolución hasta nuestros días. Se examinarán algunos errores habituales en la aplicación de la Estadística y en la percepción e interpretación de las conclusiones de tal aplicación. Se describirá algún ejemplo de técnica y enfoque que ilustre la necesidad y la conveniencia de que la Estadística y las Ciencias de la Computación vayan de la mano.

II. OBJETIVOS Y FUNDAMENTOS DE LA ESTADÍSTICA

Uno de los conceptos básicos en Estadística es el de los *fenómenos* o *experimentos aleatorios*. Se entiende por estos los procesos que pueden llevarse a cabo potencialmente de forma reiterada bajo ciertas condiciones (presumiblemente fijas) siendo el resultado previo a su ejecución impredecible.

Impredecibilidad y aleatoriedad no son, sin embargo, sinónimos. No todo fenómeno cuyos resultados sean impredecibles antes de su realización se considera propiamente aleatorio, en el sentido de que sea susceptible de tratarse y analizarse estadísticamente. Además de no poder adelantarse el resultado de cada ejecución, debe llevar asociada cierta regularidad estadística cuando se repite un número grande de veces.

En el día a día podemos encontrar muchos experimentos aleatorios (por ejemplo, los movimientos de las partículas, la distribución de los genes y cromosomas, la composición mineralógica de una roca, el efecto en el consumo de la subida del salario, etc.). El problema universal que aborda la Estadística es el de cómo extraer conclusiones sobre tales experimentos a partir de los datos que proporciona la realización de los mismos. La Estadística se ocupa de dar una respuesta a esta cuestión a través de la gestión matemática de la aleatoriedad basada en la Teoría de la Probabilidad.

La situación general asociada a un *experimento aleatorio* puede resumirse como sigue:

- se considera una población (por ejemplo, un conjunto de personas de cierta zona o profesionales de cierto sector productivo, un conjunto determinado de instantes o periodos de tiempo, un conjunto de parcelas en que se han sembrado plantas de una o varias especies, etc.),
- sobre cada uno de los individuos o elementos de esa población (cada profesional del sector productivo, cada instante o periodo de tiempo, cada parcela, etc.) se observan/miden/valoran una o varias características o magnitudes que pueden variar de unos individuos a otros y suele referirse a ellas como las variables del experimento.

El objetivo de la Estadística es examinar las causas y las consecuencias de tal variabilidad en la población con fines de distinto tipo, entre ellos:

- de *índole predictiva*, cuando el propósito último es pronosticar comportamientos futuros,
- de *índole comparativa*, cuando el propósito último es detectar diferencias o influencias debidas a la mediación de distintas circunstancias.
- o de *índole decisoria*, cuando el propósito ultimo es elegir entre varias actuaciones o estrategias.

La observación/medición/valoración de las características en estudio sobre cada individuo de la población conlleva diversos costes (económicos, temporales, posibles efectos colaterales, etc.). Cuando la población es muy grande o la experimentación lleva implícitas consecuencias un tanto negativas, puede resultar prácticamente inviable observar/medir/valorar una o varias características en toda la población, recurriéndose a considerar una parte (muestra) de la misma, obteniendo como resultado del proceso un conjunto de datos (muestrales).



Figura 1. Selección de una muestra a partir de una población humana

La Estadística se ocupa y se preocupa de adquirir conocimiento y comprensión sobre el experimento a partir de esos datos. Por un lado, mediante la organización y el resumen de la información contenida en ellos (de lo que se hace cargo la denominada *Estadística Descriptiva*) y, por otro, a través de la extrapolación de conclusiones estadísticas desde la muestra

hacia la población lo más razonables y fiables que sea posible (de lo que se hace cargo la llamada *Estadística Inferencial*).

Si bien la Estadística Descriptiva concierne exclusivamente a la muestra y, en principio, carece de aspiraciones de extrapolación, la abstracción de sus ideas y nociones constituyen buena parte de los fundamentos de la *Teoría de la Probabilidad*, además de ser la inspiración de los mismos.

A su vez, la Teoría de la Probabilidad actúa como soporte matemático de la Estadística Inferencial, de modo que está en la base de sus conceptos y de su metodología, así como del diseño adecuado del experimento, de la selección oportuna y representativa de la muestra y de la evaluación de la incertidumbre, la información, la confianza o el error subyacentes a las conclusiones inferenciales.



Figura 2. Esquema de la Estadística

II.1. ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA Y VISUALIZACIÓN DE DATOS

En *Estadística Descriptiva*, los resultados de organizar y resumir datos muestrales pueden obtenerse de forma exacta siempre que los términos empleados estén definidos para ese tipo de datos.

Por ejemplo, en el <u>CASO DE UNA VARIABLE</u> (caso univariante), su distribución de frecuencias (absolutas o relativas) en la muestra (es decir, la información acerca de la repetición o proporción de sus diferentes valores) puede hallarse de forma inmediata y las medidas resumen asociadas (por ejemplo, si suministra datos numéricos, tanto las de *tendencia central*, tipo media o mediana, como las de *dispersión*, tipo varianza o recorrido, como las de *posición*, tipo percentiles, etc.) se reducen habitualmente a cálculos muy simples, especialmente gracias al empleo de ordenadores y programas, paquetes de programas o aplicaciones de manejo muy sencillo.

La representación gráfica de los datos de una variable en una muestra o, mejor aún, la de su distribución de frecuencias o, a veces, de algunas de las medidas resumen más representativas, constituye una herramienta muy valiosa, informativa y de fácil interpretación, tanto con propósitos comparativos como de visualización de tendencias.

De hecho, los medios de comunicación y muchas empresas suelen difundir sus datos a través de tales representaciones.

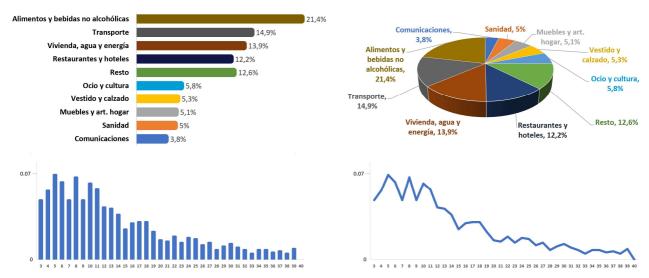


Figura 3. Algunas representaciones gráficas de la distribución de frecuencias de una variable. Arriba: diagrama de barras (izquierda) y diagrama de sectores (derecha) de la distribución del gasto mensual de los hogares asturianos en 2022, sin incluir el alquiler imputado (elaboración tomando como fuente de datos: https://www.sadei.es/sadei/magnitudes-economicas--renta-y-gasto-de-los-hogares/encuesta-de-presupuestos-familiares,-ine_183_1_ap.html).

Abajo: diagrama de barras (izquierda) y polígono de frecuencias (derecha) de la distribución de la duración (en número de días) de los sintomas de enfermedad COVID-19 según un informe de agosto de 2020

(elaboración tomando como fuente de datos: https://grupoinfeccsomamfyc.wordpress.com/category/publicaciones/)

En el caso de una variable pueden destacarse como ejemplos de gráficos más comunes hoy en día los *diagramas de barras* y los *diagramas de sectores*, que aparecen en la parte superior izquierda y derecha, respectivamente, de la Figura 3 en un estudio elaborado por la empresa pública SADEI (Sociedad Asturiana de Estudios Económicos e Industriales) para el Instituto Nacional Estadística (INE). Corresponden a estudios de **Estadística Pública u Oficial** y son relativos a la distribución de frecuencias de la variable no numérica 'tipo de gastos mensuales en 2022 de los hogares asturianos'. Son posiblemente los que más se emplean cuando se desea divulgar información a través de los medios de comunicación.



Figura 4. Distribución de escaños del Parlamento Europeo por grupo político en febrero de 2023 (fuente y elaboración: https://www.europarl.europa.eu)

En muchos casos, se modifican ligeramente en función de la variable en estudio y del contexto en el que se desarrolla. Eso ocurre a menudo en las informaciones sobre sondeos o resultados para elecciones europeas, nacionales y autonómicas, en las que el círculo del diagrama de sectores se reemplaza por un semicírculo u otra forma que imita al parlamento correspondiente (véase, por ejemplo, la Figura 4).

Los diagramas que aparecen en la parte inferior de la Figura 3 conciernen a un estudio de agosto de 2020 sobre la duración de la sintomatología por COVID-19. El que se sitúa a la izquierda es un diagrama de barras, como el que aparece encima, aunque en disposición vertical, y el de la derecha es un *polígono de frecuencias*. Al referirse a una variable que toma valores numéricos resultan visualmente muy informativos acerca de la evolución y las tendencias de la distribución.

Una representación gráfica de la distribución de una variable con valores numéricos en una muestra, especialmente provechosa cuando quieren compararse visualmente muestras provenientes de distintas poblaciones, es la dada por el *boxplot* o *diagrama de caja y bigotes*. En este diagrama se señalan en un segmento recto cinco puntos con un significado muy concreto:

- el valor que ocupa la posición intermedia al ordenar los datos (mediana o cuartil de orden 2),
- los dos valores entre los que se encuentra el 50% de datos centrales (los *cuartiles* de órdenes 1 y 3, o *percentiles* de órdenes 25 y 75, que no son sino las medianas de cada una de las dos 'mitades' a cada lado de la mediana),
- -y dos valores que determinan los bigotes: en la versión introducida por Mary Eleanor Spear constituyen el dato mínimo y el dato máximo de entre los muestrales, mientras que en el estilo posterior establecido por John W. Tukey, se tratan de una especie de mínimo y máximo 'típicos', entendiendo usualmente por estos a los que se sitúan a una distancia vez y media igual a la distancia entre los cuartiles antedichos, a la izquierda/hacia abajo (según se represente

horizontal o verticamente) del primero y a la derecha/hacia arriba del tercero en esa misma situación. Siempre que alguno de estos dos valores quede fuera del rango de los potenciales de la variable se cambia por el dato muestral más próximo.

Una vez representados esos cinco puntos, se traza una 'caja' rectangular en la que los puntos correspondientes a los cuartiles 1 y 3 son los puntos medios de dos lados paralelos del rectángulo. Se dibuja un segmento paralelo a su vez a dichos lados y que pase por la mediana. Finalmente, el segmento principal se trunca por los valores mínimo y máximo (de entre los 'típicos' si se sigue el estilo Tukey), por los que se traza un segmento corto paralelo al que pasa por la mediana, formándose sendos brazos o 'bigotes'. Los datos más allá de los bigotes (•) son los llamados atípicos o *outliers*.

La Figura 5 es la versión horizontal del *boxplot* correspondiente a los datos representados en las gráficas inferiores de la Figura 3, relativos a los días de duración de los síntomas en una muestra de pacientes COVID-19.

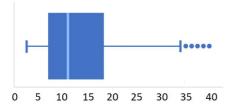


Figura 5. Diagrama de caja y bigotes o *boxplot* (estilo Tukey) de la distribución de la duración (en número de días) de los síntomas de enfermedad COVID-19 según un informe de agosto de 2020 (elaboración tomando como fuente de datos:

https://grupoinfeccsomamfyc.wordpress.com/category/publicaciones/)

La posición intermedia de la distribución la ocupa el valor 11 días, el 50% central se encuentra entre 7 y 18 días, los 'valores típicos' estarían entre -9.5 (fuera de rango) y 34.5 días, siendo 3 el dato mínimo muestral y 34.5 el valor típico máximo.

Que la mediana quede claramente en la parte izquierda de la 'caja' y que el 'bigote' a la derecha sea bastante más largo que el de la izquierda permiten concluir de forma visual que la duración de los síntomas ha mostrado un comportamiento poco simétrico, concentrándose la mayoría de los individuos en un número no muy elevado de días con síntomas y siendo pocos individuos los que han sufrido tales síntomas durante muchos días. La Figura 6 da una buena idea de esa tendencia y ese comportamiento comparando el *boxplot* y el diagrama de barras.

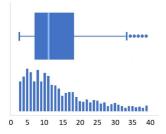


Figura 6. Comparación del *boxplot* (estilo Tukey) y el diagrama de barras para el conjunto de datos sobre el COVID-19

La capacidad comparativa descriptiva entre distribuciones del *boxplot* se ilustra en la Figura 7 mediante los datos de la velocidad de natación en centímetros por segundo de crustáceos, peces y organismos gelatinosos (medusas y ctenóforos), empleados en un estudio llevado a cabo por Acuña *et al.* (2011) (José Luis Acuña es compañero de la Academia Asturiana de Ciencia e Ingeniería). Si bien las conclusiones de este estudio abarcan otras características, como la eliminación de presas, las tasas de respiración o su potencial para el crecimiento y la reproducción, en lo tocante a la velocidad de natación la Figura 7 revela que los peces son los más veloces, mientras que crustáceos y organismos gelatinosos lo son mucho menos. En los tres casos, la velocidad se comporta de forma asimétrica, especialmente en crustáceos y organismos gelatinosos.

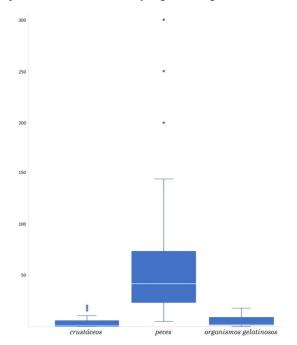


Figura 7. Boxplots (estilo Tukey) para la distribución de la velocidad de natación de muestras de crustáceos, peces y organismos gelatinosos en un estudio de Acuña et al. (2011). Los • representan los datos 'atípicos' (outliers) o más extremos de 'lo esperable'

Si bien hay más representaciones gráficas cuando se estudia una única variable, no suelen usarse con la misma asiduidad que las que se han aludido. Sin embargo, el *histograma* de frecuencias merece mención aparte.

Cuando la variable está asociada a una medición que potencialmente toma una infinidad de valores y para la que se dispone de instrumentos de medida finos y precisos, los datos muestrales acostumbran a ser casi todos ellos distintos. En ese caso, el diagrama de barras no suele resultar a simple vista demasiado informativo. Por ejemplo, la Figura 8 presenta mediante ese diagrama la distribución de los salarios anuales (en euros) de una muestra de 100 trabajadores. Aunque evidencia que en esa muestra proliferan más los salarios pequeños y moderados, tal evidencia sería aún más patente a través del histograma (Figura 9).

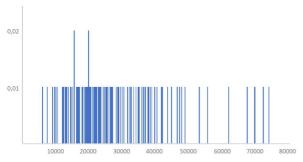


Figura 8. Diagrama de barras de la distribución de los salarios anuales en una muestra de 100 trabajadores

El histograma se construye como sigue:

- los puntos que representan los datos se reemplazan por intervalos que no se solapan y en uno y solo uno de los cuales se encuentra cada dato,
- y las alturas/longitudes de los rectángulos que se alcen sobre cada intervalo vendrán dadas por el cociente entre las proporciones de individuos que tomen valores en el mismo y su amplitud, de modo que apenas afecte la elección de los intervalos considerados.

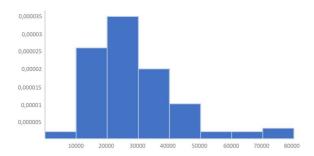


Figura 9. Histograma de la distribución de las rentas anuales en la muestra de 100 trabajadores en la Figura 8, cuando como intervalos de agrupación de los datos se consideran ocho consecutivos de amplitud 10000

Es claro que, frente al diagrama de barras, el histograma facilita la visualización de las tendencias de la distribución.

Conviene apuntar que, en la actualidad y gracias al empleo de calculadoras y de programas estadísticos de cálculo, únicamente suele recurrirse a la agrupación de datos en intervalos para captar más ágilmente las tendencias de la distribución y no para aligerar los cálculos de las medidas resumen de la misma que, además, serían aproximados y no exactos. Hace unas décadas, este último era el objetivo primordial de la agrupación, pero desde hace tiempo no se recurre a ello más que, o bien con fines de representación del histograma, o bien cuando se emplea en la realización de un sondeo y quiere garantizarse en lo posible cierta privacidad.

Nótese que en Estadística Descriptiva de una variable las conclusiones relativas a medidas o distribuciones no suelen conllevar, en principio, error asociado.

Situación distinta es la del <u>CASO DE DOS O MÁS VARIABLES</u> (caso multivariante). Cuando se observan o miden simultáneamente dos o más características sobre los individuos de una muestra, los problemas más habituales son los de:

- examinar posibles relaciones de asociación (frecuencial o funcional) entre ellas o entre conjuntos de ellas,
- reducir el número de variables y de datos con los que se trabaja, sin apenas perder información, eliminando las que resultan prácticamente 'redundantes',
- establecer agrupaciones por homogeneidad de los datos de acuerdo con ciertos criterios.
- y clasificar los datos en grupos preestablecidos.

La relevancia de la resolución de estos problemas y la combinación de las distintas técnicas cobra cada día más importancia, dado el incremento en los últimos tiempos del registro casi continuo de datos masivos (*big data*) por diferentes fuentes (personas, máquinas, sensores, webs, etc.).

El enfoque descriptivo del **análisis de datos multivariante** tiene por misión explorar la información contenida en los datos disponibles y, como en el caso univariante, buena parte de los problemas que aborda pueden complementarse con técnicas del enfoque inferencial. También representan un gran apoyo los fundamentos del Álgebra Matricial y de la Geometría.

Entre los problemas más notables se encuentran, por ejemplo:

- los que aborda el análisis de regresión y de correlación (lineal, logística, etc.), en los que una variable se expresa en función de otras y se puede evaluar hasta qué punto en la muestra esa relación funcional de dependencia es más o menos estrecha (su complemento inferencial indicaría si tal relación puede resultar o no útil con fines predictivos),
- los que trata el *análisis de componentes principales*, que se ocupa de estudiar si los datos muestrales multivariantes pueden disminuir su dimensión, en el sentido de que de trabajar con las variables originales se pase a hacerlo con un número inferior de variables obtenidas por combinación de las iniciales, conservando en lo posible la variabilidad original pero descartando 'redundancias' (*i.e.*, correlaciones altas).
- o los que competen al *análisis de conglomerados* (o *análisis clúster*), en los que se agrupan los datos/individuos (u ocasionalmente las variables) persiguiendo lograr la máxima 'homogeneidad' en cada grupo y la máxima heterogeneidad entre los grupos; la homogeneidad se basa habitualmente en criterios geométricos o de similitud respecto de ciertos aspectos; los algoritmos de formación de grupos suelen recurrir a particiones en un número prefijado de estos o a jerarquías, bien sea agregando los datos y los conglomerados así formados progresivamente, o dividiendo el conjunto de datos en pasos sucesivos.

Si en el caso univariante el empleo de los ordenadores es cada día más conveniente y demandado, puede afirmarse rotundamente en el caso multivariante que sin ellos (más concretamente, sin la proliferación de lenguajes informáticos y de programas que implementen los métodos del análisis multivariante), el coste computacional que supone tanto el almacenamiento de datos multidimensionales como su tratamiento estadístico resultaría esencialmente inabordable.

Además de las ventajas que aporta su capacidad computacional, muchos de los programas estadísticos proporcionan representaciones gráficas que a menudo sirven no solo para la visualización, sino como guía para la solución de los problemas. Entre esas representaciones, pueden señalarse: los gráficos de dispersión (scatter diagrams) bi- y tridimensionales, especialmente valiosos para detectar datos atípicos y para intuir relaciones funcionales oportunas en el análisis de regresión (su generalización a las matrices de gráficos de dispersión es también muy útil); los biplots, que aproximan la distribución de una muestra multivariante en el plano, superponiendo sobre ella representaciones de las variables involucradas y resultan muy provechosos en el análisis de componentes principales; los dendrogramas, que son diagramas de árbol que enseñan los grupos que se forman al crear conglomerados de datos multivariantes en cada paso y sus niveles de similitud; etc.

Un ejemplo ilustrativo de gráfico de dispersión bidimensional, junto con sendos análisis de regresión lineal e hiperbólica aparecen representados en la Figura 10.

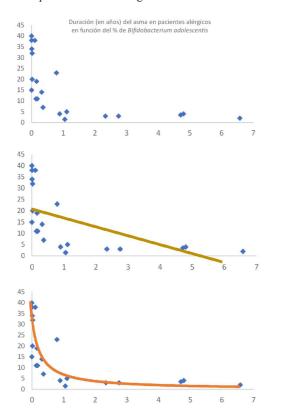


Figura 10. Ejemplo de estudios de regresión con datos en Hevia et al. (2016).

Arriba: diagrama de dispersión de los pares de datos
(nivel -en %- de la especie Bifidobacterium adolescentis (B.a.),
duración en años del asma en pacientes alérgicos); En medio: relación lineal
mínimo-cuadrática de la duración respecto del % de B.a.;
Abajo: relación hiperbólica más idónea de la duración respecto del % de B.a.

Los datos representados en la parte superior de la Figura 10 provienen de un estudio sobre la biodiversidad microbiana de un grupo de 21 pacientes asmáticos en relación con la abundancia, en %, de la especie *Bifidobacterium adolescentis*, para la que se observaron niveles menores en pacientes con mayor duración del proceso asmático, en años. Ese estudio se llevó a cabo en la tesis doctoral de Arancha Hevia (dirigida por otro compañero de AACI, Abelardo Margolles, y por Borja Sánchez y defendida en 2016 en la Universidad de Oviedo) y se recoge en buena parte en el trabajo de Hevia *et al.* (2016).

Si se realiza un estudio de regresión lineal mínimo cuadrática, se obtiene que la relación lineal óptima:

duración del proceso asmático

 $= -4.127 \cdot \%$ Bifidobacterium adolescentis + 20.792

(representada en segundo lugar en la Figura 10) arroja un error cuadrático medio igual a 114.552, mientras que si se ajusta por regresión una curva hiperbólica se obtiene:

duración del proceso asmático

= 7.732/(% Bifidobacterium adolescentis + 0.248)

(representada en la parte inferior de la Figura 10) que proporciona un error cuadrático medio igual a 57.227, es decir, algo inferior a la mitad del anterior.

De hecho, un análisis de correlación adicional, da lugar a un valor absoluto de correlación por debajo de 0.6 en el caso lineal y por encima de 0.8 en el hiperbólico.



II.2. CÁLCULO DE PROBABILIDADES. EL FUNDAMENTO MATEMÁTICO PARA LA ESTADÍSTICA INFERENCIAL

Como se ha reiterado, la Estadística Descriptiva tiene como finalidad describir de forma resumida la información contenida en los datos muestrales disponibles. Cuando la muestra de individuos incluye a toda la población, se dice que se dispone de su *censo* y la descripción y el resumen de los datos que proporciona permiten obtener conclusiones incontestables sobre la población, es decir, conclusiones dotadas de una certeza plena.

Sin embargo, con mucha asiduidad disponer del censo poblacional no es viable o resulta muy costoso, recurriéndose para obtener tales conclusiones a considerar una muestra que, muy frecuentemente, suele tener muchos menos individuos que la población. Es en este caso cuando el interés de la Estadística se hace más desafiante, dando paso a la Estadística Inferencial.

Evidentemente, ese proceso inferencial, en el que de la información parcial que suministra la muestra de datos quieren derivarse consecuencias acerca de toda la población de la que proviene, es susceptible de errores dada la incertidumbre asociada a no tener un conocimiento completo de la misma.

Si bien el <u>punto débil</u> de la situación es que no puede garantizarse que tales consecuencias sean o no absolutamente ciertas, la <u>fortaleza</u> de la Estadística se sustenta en la gestión matemática de la incertidumbre basada en la *Teoría de la Probabilidad*. Gracias a ella, la Estadística puede establecer, de forma muy singular y exclusiva, medidas universales del grado de certeza de las conclusiones y desarrollar enfoques y métodos para resolver los distintos problemas inferenciales.

En este sentido, la Teoría de la Probabilidad constituye un eslabón entre los enfoques descriptivo e inferencial de la Estadística. El primero es la principal fuente de inspiración de los modelos y conceptos probabilísticos, que son abstracciones matemáticas de las nociones descriptivas cruciales. Con esos modelos y conceptos se desarrolla una teoría que da lugar a un gran número de resultados formales que constituyen los fundamentos de la Estadística Inferencial. La metodología para resolver los problemas inferenciales, acude en muchos casos a resultados probabilísticos existentes, pero en muchos otros se hace necesario desarrollar expresamente resultados probabilísticos nuevos que sirvan como fundamento de métodos eficientes y adecuados para el problema planteado.

En sus inicios, la Probabilidad se reducía a una colección de cálculos, relacionados mayoritariamente con juegos de azar. A partir del siglo XVIII empezaron a estudiarse varios aspectos formales, a desarrollar algunos resultados teóricos y a aplicarse a otro tipo de problemas, como los relacionados con la Genética (véase, por ejemplo, la Figura 11).

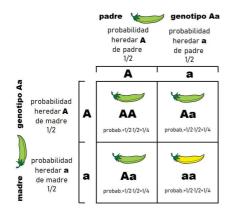


Figura 11. Cuadro de Punnett sobre la probabilidad del color de la descendencia del cruce de dos guisantes que son heterocigotos para el color (el guisante es la planta utilizada por Mendel para establecer las leyes de la herencia genética)

No fue hasta los años treinta y cuarenta del siglo XX que la Probabilidad devino en una rama inequívoca de las Matemáticas, gracias a verificarse que las ideas principales de la Teoría de la Probabilidad podían formularse en términos de la Teoría de la Medida, una especialidad del Análisis Matemático que había tenido un desarrollo notable en los primeros años de ese siglo.

Los elementos esenciales de partida de la Teoría de la Probabilidad fueron los modelos matemáticos para el experimento aleatorio y para las magnitudes cuantitativas definidas sobre los resultados del experimento.

Estos modelos se configuraron de manera que fueran muy generales (aplicables a la práctica totalidad de los experimentos aleatorios) y, a su vez, matemáticamente muy operativos de forma que pudiera hacerse uso de herramientas matemáticas para su manejo y la obtención de resultados esenciales.

Esa configuración obliga al pago de ciertos 'peajes', como son: la abstracción, siempre acompañada de interpretabilidad y motivación claras, así como la imposición de algunas condiciones apenas restrictivas.

De entre las componentes del modelo para el experimento aleatorio debe destacarse la **probabilidad**, que es el elemento clave en torno al que giran los conceptos y resultados principales de la teoría. La probabilidad permite comparar dos situaciones cualesquiera relativas a la realización del experimento (sucesos), tanto en lo que se refiere a si la ocurrencia de una es más o menos verosímil que la de la otra como a cuánto más o menos verosímil es la primera ocurrencia que la segunda.

El modelo para las magnitudes numéricas medidas sobre la población global viene dado por las denominadas variables aleatorias, abstracción de las variables cuantitativas de la Estadística Descriptiva. Se les exige que tengan sentido las probabilidades de que tomen valores en casi cualquiera de los conjuntos reales que podamos imaginar y esas probabilidades determinan la distribución poblacional de la variable. En conexión con esa distribución, pueden abstraerse diversas medidas resumen del enfoque descriptivo (media, varianza, percentiles, etc.), a las que suele referirse como parámetros o medidas poblacionales. La medición simultánea de una o varias variables aleatorias se modeliza a través de los vectores aleatorios, pudiendo formalizarse el hecho de que las mediciones de las variables componentes sean independientes.

Tanto para el cálculo de probabilidades de diferentes sucesos como para el desarrollo de procedimientos inferenciales, son muy útiles los **modelos de distribuciones poblacionales**. Son conjuntos de distribuciones, en las que sus elementos tienen una expresión y obtención comunes, aunque difieren en valores de algún parámetro. Algunos modelos (por ejemplo, distribuciones binomial, geométrica, hipergeométrica, etc.) se obtienen de forma exacta para ciertos experimentos del mundo real y otras son una idealización, una aproximación o un paso al límite de experimentos reales (por ejemplo, las distribuciones de Poisson, normal o gaussiana, exponencial, etc.).

Junto a las propiedades de estos modelos de distribuciones, son también muy interesantes los **resultados probabilísticos límite**, que, o bien avalan las abstracciones más relevantes mencionadas anteriormente, o tienen implicaciones beneficiosas para diversos problemas inferenciales cuando se dispone de muestras grandes.

El razonamiento probabilístico es, sin duda, un razonamiento matemático de índole deductiva. Aunque, como se verá a continuación, la Estadística Inferencial invoca un razonamiento inductivo, no debe olvidarse que su fundamento es la Teoría de la Probabilidad. Como se ha dicho, en algunas ocasiones habrá que apelar a resultados probabilísticos existentes y en otras a desarrollar otros nuevos.



II.3. ESTADÍSTICA INFERENCIAL. EL FIN ÚLTIMO DE LA ESTADÍSTICA

El punto de partida de la Estadística Inferencial coincide con el de la Estadística Descriptiva. Pero, a diferencia de esta última que se limitaba a describir la información contenida en los datos muestrales, la Estadística Inferencial emplea esa información para un propósito más ambicioso: elaborar conclusiones acerca de la distribución poblacional o de aspectos de la misma.

Esa ambición tiene un precio: las conclusiones no tienen por qué ser correctas y habitualmente desconoceremos si lo son o no, salvo que pueda realizarse un censo de la población y ratificar o desmentir su validez.

Si las conclusiones afectan expresamente a parámetros de la distribución poblacional, se habla de *Estadística Paramétrica*. En caso contrario, se trata de *Estadística No Paramétrica*.

Los dos problemas primordiales de la Estadística Inferencial son el de estimación y el de contraste de hipótesis.

En el problema de **estimación paramétrica** el objetivo es estimar (es decir, aproximar) el valor desconocido de algún parámetro de la distribución poblacional de una variable, sobre la base de los datos obtenidos en el muestreo a partir de ella. A su vez, dentro de la estimación paramétrica pueden distinguirse dos subproblemas: la estimación puntual y la estimación por intervalo o conjunto/región.

La **estimación puntual** (paramétrica) aproxima el valor desconocido del parámetro mediante el que toma cierta función de los datos muestrales. Esa función, cuando se define a lo largo de todos los conjuntos de datos muestrales potenciales, recibe el nombre de **estadístico**. Y si toma valores dentro de los posibles para el parámetro se dice que es un **estimador** del mismo.

Se han introducido y estudiado varios métodos para obtener estimadores oportunos, así como propiedades convenientes de estos. La obtención y la evaluación de los estimadores están muy interrelacionadas.

La idea detrás de uno de los procedimientos más utilizados para la obtención de estimadores, el *método de máxima-verosi-militud*, ilustra muy bien cómo el razonamiento probabilístico y el inferencial son en buena medida inversos, aunque directamente ligados. Según dicho método, a cada conjunto de datos muestrales disponible se le asocia como estimación del parámetro el valor de este que hace más probable/verosímil que ocurran esos datos. De este modo, la Teoría de la Probabilidad permite hallar lo probable que es que ocurran los datos muestrales para cada valor posible del parámetro y la Estadística Inferencial (también llamada Inferencia Estadística) argumenta en el sentido inverso que de entre esos valores paramétricos se queda con el que hace más probable la ocurrencia de tales datos.

En cuanto a los criterios de evaluación de la idoneidad de los estimadores, estos se basan en medidas relacionadas con el *error en la estimación* o en la *información que esta contiene* sobre el parámetro.

La estimación por intervalo (paramétrica) aproxima el valor desconocido del parámetro mediante un intervalo dentro del conjunto de sus valores posibles. Los criterios de evaluación de la idoneidad de los procedimientos se basan, en primer lugar, en la *probabilidad de cobertura* del valor paramétrico (que puede determinarse suponiendo que se utilizan dos estadísticos como extremo inferior y superior del intervalo) y, en segundo lugar, en la *precisión de la estimación* (traducida en la amplitud de los intervalos que produce). Se trata de dos criterios más bien contrapuestos, en el sentido de que no puede conseguirse que la probabilidad de cobertura y la precisión sean máximas al mismo tiempo; usualmente se establece la priorización de la primera frente a la segunda, prefijando un umbral mínimo para la primera (el llamado *nivel de confianza*) e intentando maximizar la segunda bajo ese umbral.

Por ejemplo, si un intervalo se hubiera obtenido para unos datos con un nivel de confianza del 99%, cabría esperar que para (aproximadamente) al menos 99 de cada 100 muestras de individuos como la considerada, el intervalo asociado contendría al verdadero valor del parámetro. Intuitivamente vendríamos a interpretar el resultado obtenido como: "Malo sería que el muestreo nos hubiera llevado a una de las escasas muestras de individuos que llevan asociado un intervalo que no contenga el valor paramétrico desconocido".

Por otro lado, la **estimación no paramétrica** tiene como fin estimar la distribución de la variable en estudio o las relaciones funcionales de una variable respecto de otras.

En el problema de **contraste** (o **test**) **de hipótesis** el objetivo es concluir si, a la vista de los datos muestrales, una *hipótesis* o suposición acerca de la distribución poblacional (o acerca de alguno de sus parámetros) se puede considerar sostenible o no, o hasta qué punto es sostenible, en virtud de los datos disponibles. Los criterios de evaluación de la idoneidad de los procedimientos se basan, en primer lugar, en la *probabilidad de error de tipo I* (error en que se incurre si se rechaza la hipótesis contrastada siendo cierta) y, en segundo lugar, en la *probabi-*

lidad de error de tipo II (error en que se incurre si no se rechaza la hipótesis siendo falsa) o en su potencia (o probabilidad de que se rechace la hipótesis siendo falsa). Esas probabilidades pueden determinarse suponiendo que un procedimiento o test de una hipótesis involucra un estadístico que cuantifica cierta desviación entre lo que afirma la hipótesis y la realidad de los datos muestrales. Como sucedía en el problema de estimación por intervalo, son dos criterios enfrentados, en el sentido de que no puede lograrse que ambas probabilidades de error sean mínimas simultáneamente; usualmente se establece la priorización del primer criterio en relación con el segundo, o bien prefijando un umbral máximo para la primera (el llamado nivel de significación) e intentando minimizar la segunda bajo ese umbral, o bien determinando para los datos muestrales al alcance el llamado **p-valor**, que viene a ser un indicador de hasta qué punto pueden ser atribuibles al azar las desviaciones detectadas entre lo que supone la hipótesis y lo que evidencian los datos.

Por ejemplo, un *p*-valor inferior a 0.001 respaldaría fuertemente el rechazo de la hipótesis dado que representaría que, si la hipótesis fuera cierta (aproximadamente) a lo sumo en una de cada 1000 muestras de individuos como la considerada a partir de la población llevaría a una desviación entre hipótesis y realidad muestral por encima de o igual a la observada en los datos. Intuitivamente vendríamos a interpretar el resultado obtenido como: "Malo sería que, si la hipótesis fuera verdad, el muestreo nos hubiera llevado a una de esas escasas muestras de individuos con desviación por encima de o igual a la máxima 'admisible'". Debe evitarse entender el *p*-valor como una suerte de probabilidad de que la hipótesis sea o no cierta. Esa probabilidad solo tendría sentido dentro del contexto bayesiano, al que se hace referencia un poco después.

Las hipótesis para las que se han desarrollado métodos de contraste son muchas y de carácter muy diverso. Desde *hipótesis paramétricas*, como pueden ser las relativas a medias o varianzas de una o varias poblaciones independientes o no, a *hipótesis no paramétricas*, como pueden ser las de bondad de ajuste, que suponen que la distribución poblacional es una particular o corresponde a un modelo probabilístico específico, etc.

Todos los métodos inferenciales involucran la determinación de la distribución de un(os) estadístico(s). Como ya se ha señalado, esta puede derivarse de resultados (bien exactos o bien límite para muestras grandes) ya conocidos de la Teoría de la Probabilidad, o recurrir a técnicas de aproximación, como son las que utilizan simulaciones por el método de Montecarlo y, más concretamente, las de remuestreo a partir de muestras pequeñas o moderadas y que no obligan a que la distribución poblacional se ajuste a un modelo conocido.

Aunque los problemas y los conceptos clave de la Estadística Inferencial son los que acaban de exponerse, existen dos aproximaciones para abordarlos que transcurren en distintos contextos. Estos contextos difieren básicamente en el tipo de información disponible que condiciona los procedimientos para la obtención de estimadores puntuales o con valores de intervalo y de test de hipótesis y, también, la evaluación de su idoneidad.

La diferencia principal entre la aproximación denominada *Inferencia Clásica* y la llamada *Inferencia Bayesiana* reside en la información en la que se basan cada una de ellas.

En la primera, que se adjetiva como clásica aunque en realidad se introdujo temporalmente con posterioridad, se supone que se dispone de la *información muestral*, es decir, la que proporciona el muestreo a partir del experimento aleatorio y que da lugar a los datos muestrales y, en bastantes casos, del modelo probabilístico de la distribución poblacional. En la segunda aproximación, se supone que, adicionalmente, se dispone de *información a priori* probabilizable, entendiendo por ello que la distribución poblacional depende de un parámetro (o subíndice) que formalmente se comporta como una variable aleatoria cuya distribución (*distribución a priori*) se conoce. Parece razonable, e incluso exigible, que esta información añadida se tenga en cuenta y afecte tanto a la obtención de los procedimientos como a las propiedades sobre su adecuación.

En cuanto a la metodología de obtención de estimadores y contrastes, en la primera aproximación se recurre explícita o implícitamente a la probabilidad/verosimilitud de ocurrencia de los datos muestrales, mientras que en la segunda se emplearía la llamada *distribución a porteriori*. Esta constituye una revisión, actualización o corrección de la *a priori* a la luz de los datos muestrales y por medio de la *fórmula de Bayes*.

Y las propiedades relativas a los errores o a la cantidad de información en la evaluación de la idoneidad de los procedimientos de estimación o contraste en el enfoque clásico, se reemplazan en la bayesiana por propiedades de procedimiento óptimo, especialmente cuando la Inferencia Estadística se modeliza como un caso especial del *problema de decisión estadística*.



II.4. SOFTWARE ESTADÍSTICO

Para profundizar en detalle en los resultados en los que se apoyan los métodos inferenciales, se necesita una muy buena formación matemática y, especialmente, una muy buena formación probabilística.

Sin embargo, para aplicar tales métodos a problemas reales no es imprescindible que el usuario goce de dicha formación, aunque sí de la debida cautela.

Tanto para el análisis descriptivo de datos como para el inferencial, en las últimas décadas se han podido desarrollar programas que hagan posible la aplicación y la automatización sencillas de la organización y presentación de los datos y de los cálculos, los gráficos y los métodos que sirven para visualizar, resolver los problemas planteados e interpretar los resultados.

Estos programas constituyen el *software estadístico*, que evoluciona, se pone al día y se incrementa a pasos agigantados, haciendo viable el análisis de datos muy complejos. Diferentes compañías informáticas, sociedades o fundaciones científicas han puesto a punto tanto 'paquetes estadísticos' de programas como 'lenguajes de programación' *ad hoc*. Para los primeros suele bastar con un entrenamiento moderado y no muy largo, dada su creciente 'usabilidad' y facilidad de manejo. Para los lenguajes de programación y esa programación asociada se precisa algo más de dedicación.

Entre los programas estadísticos más populares, puede aludirse a **SPSS**, **SaS**, **STATA**, MATLAB o MATHEMATICA, cuyas licencias de uso no son gratuitas. Los dos últimos no se han concebido expresamente para aplicar procedimientos estadísticos, sino que implementan un abanico mucho más amplio de métodos matemáticos.

En cuanto al *software* estadístico de acceso libre deben destacarse **R** y python. Se trata de dos lenguajes de programación muy poderosos y con capacidad para agregar rápidamente funcionalidades, por lo que su manejo demanda un aprendizaje sustancialmente mayor. Pero, sin duda, son los más utilizados en la actualidad. **R** se emplea mayoritariamente en ámbitos académicos y de investigación, por usuarios que parten, en general, de una formación estadística potente. Por su parte, python es un lenguaje multiparadigma versátil y orientado más allá del tratamiento estadístico, ya que está también en la base de muchas plataformas web. Ambos se adaptan muy bien al aprendizaje automático (*machine learning*), y a los análisis de datos complejos y masivos.

En cualquier caso, no debe creerse que el *software* estadístico es una panacea. Es una ayuda, con frecuencia tan inmensa que muchos procedimientos no podrían aplicarse sin su intervención. Pero, no puede olvidarse que los distintos procedimientos estadísticos se basan en resultados que, a menudo, requieren que los datos satisfagan ciertas condiciones para que las conclusiones a las que nos conduzca la aplicación del *software* sean fiables. Si se obvian las explicaciones/instrucciones que acompañan a los programas para cada método y no se cotejan estadísticamente los requisitos del mismo, se estará incurriendo fácilmente en conclusiones estadísticas erróneas. Y, salvo en situaciones muy excepcionales, rara vez el ordenador está preparado para advertirnos sobre tal error, sino que es el usuario quien debe percatarse de ello.

En el ejemplo siguiente se recoge el análisis mediante **R** de unos datos que se estudiaron en García *et al.* (2020) (y en el curso de la tesis dirigida por María Rosario Rodicio, también compañera de la AACI, y Michael Hensel y defendida en 2015 en la Universidad de Oviedo) acerca de los efectos de un sistema de adquisición de hierro sobre el crecimiento de *Salmonella enterica*. Los datos examinados corresponden al crecimiento de

las cepas de serotipo *S*. Typhimurium ATCC 14028 (muy usada en estudios de virulencia), la de tipo salvaje para el sistema LSP 146/02 (portadora del sistema de adquisición de hierro) y la derivada isogénica de esta última, LSP 146/02 *AfetMP-flsDA* (carente del mismo). El crecimiento se registró midiendo el aumento de la densidad óptica a 600 nm (unidades de longitud de onda) cada 2 h durante las 12 h primeras del día, y transcurridas las 24 h. El número total de datos de crecimiento analizados fue 24 = 3 (nº tipos cepas) × 8 (nº horas med.) (véase la Figura 12).

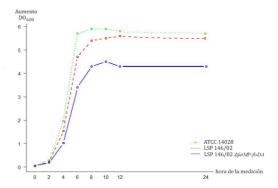


Figura 12. Crecimiento de las cepas ATCC 14028, LSP 146/02 y LSP 146/02 *AfetMP-flsDA* en función de la hora de medición en cierto día, con datos en Garcia *et al.* (2020)

Si interesara ver el possible efecto del tipo de cepa sobre el crecimiento, podría pensarse en aplicar un test paramétrico ANOVA (Análisis de Varianza, al que se hace referencia en la Sección V.2 de este trabajo) de un único factor (la cepa). Pero esa opción no sería válida, ya que al realizarse las mediciones simultáneamente para cada una de las tres cepas (datos ligados), se estaría obviando el posible efecto del instante de medición en la variabilidad del crecimiento.

Sí sería correcta la aplicación del test ANOVA con dos factores (tipo de cepa y hora de medición) sin interacción, siempre que se verificara antes la normalidad de los residuos, que sí puede admitirse (el contraste de Shapiro-Wilk lleva a un *p*-valor igual a 0.27). El test ANOVA bifactorial sin interacción conduciría a concluir efectos significativos tanto para el tipo de cepa como para la hora de medición (*p*-valores sustancialmente por debajo de 0.001).

Es crítico tener en cuenta que aunque el ordenador SÍ 'nos dejaría' aplicar el test ANOVA unifactorial, sin embargo las conclusiones de su aplicación NO serían estadísticamente lícitas.



III. UNA PINCELADA HISTÓRICA

El origen de la Estadística se remonta a civilizaciones muy antiguas. Aunque siempre pueden encontrarse vestigios en épocas anteriores, suelen situarse los inicios más patentes alrededor del 4000 a.C. en la considerada como la primera civilización del mundo, la sumeria, al sur de Mesopotamia. Sus pobladores anotaban en tablillas de arcilla y con escritura cuneiforme información de tipo administrativo, agrícola y técnico.

Aún se conservan muchas de esas tablas en diversos museos de todo el mundo. En ellas se registran varios tipos de transacciones y, en líneas generales, de datos que permiten concluir que, no obstante su antiguedad, se trataba de una sociedad altamente estructurada (véase, por ejemplo, la Figura 13).



Figura 13. Conjunto de datos de raciones de cebada pagadas a los trabajadores en 2900 a.C. (fuente: The British Museum http://www.teachinghistory100.org/objects/about_the_object/mesopotamian_writing_tablet)

Asimismo se han localizado documentos de Egipto, de hacia el 3000 a.C., que manifiestan que los faraones poseían una organización y administración muy detallada, llevando cuenta de los movimientos de la población y otra información a través de los censos (véase, por ejemplo, la Figura 14).



Figura 14. El Papiro EA 10068 es un documento vital para comprender la naturaleza y la distribución de los asentamientos a finales del Nuevo Reino de Tebas en Egipto (fuente: The British Museum, https://www.britishmuseum.org/collection/object/Y EA10068-2)

También hacia 2000 a.C. se efectuaban en China censos con un registro minucioso de los habitantes, sus fortunas, cultivos, actividad industrial y comercial. En la Biblia, en relación con el antiguo Israel unos quince siglos a.C., se hace referencia a datos estadísticos obtenidos de la población hebrea. En el libro *Números* del *Pentateuco* se encuentran cifras muy minuciosas sobre el censo que realizó Moisés tras la salida de Egipto. En otros libros bíblicos también pueden verse cifras muy minuciosas sobre los censos que se realizaban en las poblaciones.

Igualmente fue notable la contribución de los griegos, primero, y de los romanos, después, a las estadísticas sobre la distribución de terrenos y ganado, la administración del servicio militar en cuanto a recursos y personal disponible, el cobro de impuestos, los nacimientos, defunciones, matrimonios, etc. El auge de la formalización de las matemáticas incidió enormemente en el de la aplicación de la estadística a niveles que no se habían alcanzado hasta ese momento.

Sin embargo, durante la Edad Media, los avances de la Estadística fueron más bien poco memorables. Se siguieron llevando a cabo recogidas de datos, censos, etc. con fines gubernamentales, militares, comerciales, educativos o religiosos, pero sin avances metodológicos de mucha relevancia. En el periodo tras la decadencia de la Edad Antigua y del mundo romano, y poco después del nacimiento de la Edad Media, cabe destacar la figura de San Isidoro de Sevilla (siglo VII), patrón de los Estudios de Estadística y del Instituto Nacional de Estadística. Siendo más conocido por su labor como escritor, con numerosos trabajos litúrgicos, teológicos, eclesiásticos, históricos, astronómicos, y geográficos, así como enciclopedias, biografías de personas ilustres, ensayos, etc., su vinculación con la Estadística se debe a su ingente tarea de recopilación y clasificación de datos de diversa naturaleza recogidos en su obra Originum sive Etymologiarum Libri Viginti, conocida como Las Etimologías.

Como señala, entre otros, Broemeling (2011), sí cabe reseñar un uso temprano de métodos estadísticos en la criptología árabe entre los siglos VIII y XII d.C. (de cuyo apogeo daba cuenta en el Número 2 de esta revista, 2022, otra compañera de la AACI, Consuelo Martínez López). Más concretamente, en *Manuscript on Deciphering Cryptographic Messages*, al-Kindi (841) describe el empleo del análisis de frecuencias relativas en el criptoanálisis de mensajes cifrados, determinando los porcentajes de letras en texto sin formato para un idioma específico y en el cifrado, e intercambiando símbolos por letras con el mismo número de ocurrencias (véase la Figura 15).

در باداد و معاومید و تبدیل شده و هم یک املید با اطالقه و سی شاه به مدارسد اما البر در معلی این اطالع این می شده است رو مثله این مدارسد می میدها الدر این املید است را این اما این اما این اما این این این اما این اما این این اما این این اما در مواجعه این او ادار این اما اما در این اما اما اما اما اما اما اما اما اما ام	Letters	Frequency	Letters	Frequency	Letters	Frequency	Letters	Frequency
اسم والسفاط البرما والح المرما وعسل الطهر مالعدد والطراقف ح	ā (¹)	600	n (ن)	221	k (실)	112	(ذ) <u>له</u>	35
فالذاء والتحاله والعاليس لموانعت لم مديحة والبدع	1(J)	437	r(J)	155	d (2)	92	ş (ص)	32
	m (a)	320	(ع) '	131	s (w)	91	h (خ)	20
النوايد الا - مرالود مي ومساده ويوم	h (-A)	273	f(i)	122	(ق) p	63	t (空)	17
ه : معادرته ا و تا ملك و : كل مكون العراج العام و ويسام	(e) ū+w (e)	262	t (二)	120	h(z)	57	t (山)	15
الكالعمة واسارال وجرمز النيل فالواد الرسار سالالرالنام الغير	(*) i+y (\(\varphi\)	252	b (中)	112	ğ (z)	46	ğ (ż)	15
عفالملة اسراد شراع والمرازي معتدة والباد خسر الوصود وسرو الفيالات الراحة له وسعة إعداد المناوسية عبدالا وعيد الكالان أواصل فيها المعالمة							z (当)	8

Figura 15. El manuscrito de al-Kindi (841) contiene la descripción más antigua conocida de criptoanálisis por análisis de frecuencia. A la izquierda, la primera página del mismo y a la derecha tabla de las frecuencias de las letras (fuente: Al-Kindi's Treatise of Cryptanalysis, Mrayati, Yahya, y Hassan, 2003)

También en la América precolombina, antes de la llegada de los españoles, se establecieron procedimientos de registro de datos, como los *khipus*, herramientas a base de cordones que recurrían a combinaciones de nudos para representar números, llevar inventarios de legumbres y otras provisiones, etc. (véase la Figura 16).



Figura 16. Ejemplar de *khipu* inca del siglo XV que se muestra extendido para que se puedan apreciar los nudos que lo componen (fuente: The British Museum, https://www.ngenespanol.com/el-mundo/que-es-un-quipu-escritura-inca-epoca-precolombina/)

En resumen, durante las Edades Antigua y Media las contribuciones estadísticas se encuadrarían mayoritariamente dentro de lo que se denominó Aritmética Política, hoy en día afin a la conocida Estadística Pública u Oficial y dentro del apoyo a la Criptografía.

En la segunda parte del Renacimiento, en la Edad Moderna, comienza el DESARROLLO MATEMÁTICO DE LA PROBABILIDAD. En el siglo XVI, Gerolamo Cardano (médico, astrólogo y matemático italiano) presentó en Liber de Ludo Aleae (El Libro de los Juegos de Azar, publicado en 1663 pero escrito más de cien años antes) los primeros cálculos sistemáticos de probabilidades. Se adelantó algo más de un siglo a los franceses Blaise Pascal y Pierre de Fermat, quienes a través de una fructífera correspondencia proporcionaron soluciones convincentes y coherentes a algunos problemas planteados por el caballero de Méré (Antoine Gombaud) e introdujeron conceptos que continúan siendo fundamentales para la Teoría de la Probabilidad. Muchas de sus ideas se incluyen en la que a menudo se considera la aportación más importante a dicha teoría en la segunda mitad del siglo XVII, el artículo "De ratiociniis in ludo aleae" (Sobre el razonamiento de los juegos de azar, 1657) del holandés Christiaan Huygens, en el que se alude por primera vez al concepto de esperanza matemática (o media poblacional de una variable aleatoria) y a las nociones de muestreo con y sin reemplazamiento.









Figura 17. De izquierda a derecha, Gerolamo Cardano, Blaise Pascal, Pierre Fermat y Christiaan Huygens

En conexión con la Estadística Inferencial, se considera al comerciante inglés **John Graunt** como el 'primer' demógrafo, 'fundador' de la Bioestadística y precursor de la Epidemiología. Se le atribuye la creación de la primera tabla de vida (o de mortalidad), en la que se expresaban las probabilidades de supervivencia para cada edad con estimaciones y predicciones al respecto. Su amigo y discípulo **William Petty** aplicó también métodos de estimación acerca del número de habitantes de Inglaterra, tal vez algo rudimentarios pero pioneros en su época.

Entre finales del siglo XVII y principios del siglo XVIII siguieron ampliándose notablemente los estudios probabilísticos. Entre estos merecen mención especial las contribuciones de los Bernoulli, De Montmort, De Moivre y Bayes.



Figura 18. Arriba: de izquierda a derecha, los hermanos Jakob y Johann Bernoulli, seguidos por los hermanos Nicolaus II y Daniel, hijos de Johann Debajo: de izquierda a derecha John Graunt, William Petty, Pierre Rémond de Montmort junto a su hermano y Abraham De Moivre

"De ratiociniis in ludo aleae" constituyó la mejor explicación de la Teoría de la Probabilidad hasta la publicación del libro Ars Conjectandi (Arte de la Predicción) del suizo Jakob Bernoulli. En este tratado, Jakob revisó los problemas y soluciones de Huygens dando su propia respuesta a tales problemas e introdujo la primera versión de la ley de los grandes números, dando así un argumento formal al enfoque frecuentista de la probabilidad (en realidad, fue quien primero utilizó el término probabilidad). El libro lo editó, tras su fallecimiento, su sobrino Nicolaus II, hijo de Johann Bernoulli. Este último continuó con la investigación iniciada por su hermano en Cálculo Infinitesimal y contó entre sus discípulos con uno de los matemáticos más celebres y prolíficos de todos los tiempos: Leonhard Euler. La obra más importante en probabilidad de Daniel Bernoulli, hermano de Nicolaus II, fue el tratado "Specimen Theoriae Novae De Mensura Sortis" (Exposición de una Nueva Teoría para la Medición del Azar), que supuso el arranque de la Teoría de la Utilidad (central, a su vez, en Teoría de la Decisión) al tratar de resolver un problema propuesto por su hermano. Tocó también el ámbito de los modelos de distribuciones de variables aleatorias y analizó, entre otros, un problema estadístico con datos de morbilidad y mortalidad de la viruela para demostrar la eficacia de la vacunación. **Nicolaus II Bernoulli** fue experto en Leyes y en Matemáticas y aunque editó la obra póstuma de su tío Jakob, apenas publicó, pero se conocen sus aportaciones a través de la correspondencia que mantuvo con Gottfried Wilhelm Leibniz, Leonhard Euler, Pierre R. De Montmort y Abraham De Moivre.

En "De ratiociniis in ludo aleae", Huygens planteó cinco problemas que el francés **Pierre Rémond de Montmort** resolvió en su libro *Essai d'Analyse sur les Jeux de Hazard* (Ensayo de Análisis sobre los Juegos de Azar). A través de la correspondencia con Nicolaus II Bernoulli apuntada anteriormente, discutieron muchas cuestiones de probabilidad surgidas del libro de Montmort. De hecho, en la segunda edición del libro, Montmort incluyó una sección con copia de esa correspondencia.

Tras la obra de Jakob Bernoulli *Ars Conjectandi*, una de las contribuciones más relevantes es la del francés **Abraham De Moivre** quien en *The Doctrine of Chances* (La Doctrina de las Probabilidades) complementó la ley de los grandes números de Bernoulli (que llevaba a ver la probabilidad como el valor al que se aproximaba la frecuencia relativa correspondiente cuando el número de ejecuciones experimentales crecía un número grande de veces) con cálculos a través de la aproximación de la distribución binomial por la normal, abriendo así camino para el futuro Teorema del Límite Central.

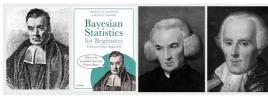




Figura 19. Inicios sobre el problema de la probabilidad inversa.
Arriba: de izquierda a derecha, el retrato que se vincula
a Thomas Bayes, junto con la portada de un libro en el que se cuestiona
la veracidad de tal vinculación (*Bayesian Statistics for Beginners*, 2019),
Richard Price y Pierre-Simon Laplace
Debajo: a la izquierda primera página del trabajo
"An essay towards solving a problem in the doctrine of chances",
publicado en 1763; a la derecha, portada de las separatas del trabajo

El inglés **Thomas Bayes** nació en una familia de la corriente inconformista de la iglesia anglicana, lo que le obligó en su época a recibir educación privada. Se considera posible, ya que se refirió a menudo a él en sus trabajos, que De Moivre (quien se había trasladado a Londres por razones religiosas) fuera durante un tiempo su profesor particular. Thomas Bayes se planteó cómo aplicar la Teoría de la Probabilidad para forma-

lizar matemáticamente el camino para ir de un efecto a su causa (es decir, el <u>problema de la probabilidad inversa</u>). Aunque las ideas de Bayes fueron discutidas por miembros de la Real Sociedad de Londres, nunca publicó un trabajo que las recogiera.

Cuando Bayes falleció, su familia le pidió a **Richard Price** que examinara sus documentos matemáticos. Price trabajó en ellos, corrigiendo algunos errores y agregando referencias, y lo remitió como manuscrito después a la Sociedad Estadística londinense, que aceptó y publicó el artículo en sus *Philosophical Transactions* con el título "An essay towards solving a problem in the doctrine of chances", en la que su contribución más novedosa aparecía en forma de apéndice del trabajo. En esta línea, se considera que la hoy conocida como fórmula de Bayes debería honestamente conocerse como la regla de Bayes-Price.

A modo de inciso, comentar que suelen señalarse estos años como aquellos en los que por primera vez se emplea la denominación **ESTADÍSTICA** con el sentido actual por el economista Gottfried Achenwall. Más concretamente, se emplea en ese sentido la palabra alemana *Statistik*, si bien la italiana *Statistica* ya se usaba por lo menos desde un siglo antes, aunque con la acepción de ciencia del Estado y proveniente del latín *Statisticum*, con ese mismo significado.

En la segunda mitad del siglo XVIII, cerca del comienzo de la Edad Contemporánea, independientemente de Bayes y desconociendo sus hallazgos, Pierre-Simon Laplace había empezado a investigar en una visión probabilística para ir del efecto a la causa, publicando el artículo "Mémoire sur la probabilité des causes par les évènements". En una visita de Price a la Real Academia de Ciencias de París, este dio a conocer el descubrimiento de Bayes, lo que supuso un espaldarazo para que Laplace siguiera desarrollando sus ideas acerca de la probabilidad inversa y aplicarlas sobre problemas reales. A comienzos del siglo XIX Laplace publicó en su libro Théorie Analytique des Probabilités la versión general de la fórmula de Bayes que se usa en la actualidad y que, en justicia, debería conocerse como la regla de Bayes-Price-Laplace. Además, en dicho libro extendió el resultado del Teorema del Límite Central introducido por De Moivre. También aplicó el modelo de la distribución exponencial doble (o distribución de Laplace) al análisis de los errores experimentales obteniendo su primera ley de los errores.

En la segunda edición del libro, que incorporaba su publicación previa Essai Philosophique sur les Probabilités, apareció el 'principio de indiferencia', que considera las ocurrencias de los distintos casos posibles igualmente verosímiles cuando no se dispone de evidencias en sentido contrario y que lleva a la definición clásica de probabilidad de un suceso (cociente entre el número de casos favorables al mismo y el número total de casos posibles). Su segunda ley de errores, en la que señalaba que la frecuencia de los errores se aproximaba a la denominada desde finales del siglo XIX como distribución normal, fue redescubierta posteriormente por Carl Friedrich Gauss. Con seguridad se trata de uno de los modelos de mayor interés estadístico, porque aproxima la distribución real de numerosas variables aleatorias y la de muchos estadísticos para muestras grandes y de elevado interés práctico (como ilustraron, entre otros, Adolphe Quetelet y Simon Denis Poisson).

Íntimamente ligado con el problema de los errores de medición puede considerarse el *método de mínimos cuadrados*. El matemático **Adrien-Marie Legendre** propuso un método general al respecto pero sin justificación probabilística. Gauss lo usaba desde hacía varios años, pero no había tenido la oportunidad de publicarlo. Laplace desarrolló una derivación alternativa del método de mínimos cuadrados, y estableció que los errores en los estudios poblacionales, deberían distribuirse según el modelo normal.

Como resumen de este periodo, señalaba Sixto Ríos (1994): «Si contemplamos el desarrollo de la teoría de la probabilidad... no se ve nada parecido a una revolución que cambie conceptos y teorías ya existentes en otras nuevas. Más bien cabría hablar... de esta época como la lenta emergencia del Cálculo de Probabilidades que culmina a principios del XIX con la obra de Laplace.... Su obra 'Théorie Analytique des Probabilités', verdadera Summa de los conocimientos de su tiempo, perdura casi hasta el final del siglo XIX como la más brillante e influyente de toda la centuria».

Hacia finales del siglo XIX y principios del siglo XX surge, de forma especialmente entusiasta en Francia, una apuesta clara por el Cálculo de Probabilidades, liderada entre otros por los matemáticos **Joseph Bertrand** y **Henri Poincaré**.

En los años veinte del siglo XX, el matemático francés Paul Lévy escribió Calcul des Probabilités, considerado como el primer libro de Probabilidad que recurría a la Teoría de la Medida, que había tenido un desarrollo notable en los primeros años de ese siglo, gracias en buena parte a matemáticos franceses. Así mismo, el austriaco Richard E. von Mises desarrolló su enfoque frecuentista de la probabilidad en su monografía Probability, Statistics and Truth. En los años treinta el soviético Andréi Kolmogórov publicó su texto Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitsrechnung (Conceptos Básicos de la Teoría de la Probabilidad) en el que mostró de forma natural que todas las ideas principales de la Probabilidad podían formularse en términos de la Teoría de la Medida. Los axiomas de Kolmogórov para la probabilidad dieron respuesta así a uno de los problemas planteados al iniciarse el siglo XX por David Hilbert sobre el tratamiento axiomático de las disciplinas físicas más estrechamente subordinadas a las matemáticas, como la Mecánica y el Cálculo de Probabilidades.

Como consecuencia directa, la probabilidad pasó de ser vista como una simple colección de cálculos a valorarse como una teoría matemática y, como secuela, también lo fue la Estadística Inferencial.









Figura 20. De izquierda a derecha, David Hilbert, Richard von Mises, Paul Lévy y Andréi Kolmogórov

La influencia en la INFERENCIA ESTADÍSTICA de Bayes, Price y Laplace a través de la noción y resultados sobre la probabilidad inversa fue tan crucial que, durante cerca de un siglo, resultó dominante y constituyó la base esencial para la obtención de conclusiones estadísticas, debido a su 'inferencia hacia atrás', desde los datos muestrales a los parámetros o a las distribuciones poblacionales. Es decir, puede hablarse de una Inferencia Bayesiana temprana, si bien ese término aún no se había acuñado propiamente.

A lo largo de la última parte del siglo XIX Francis Galton y Karl Pearson fueron los principales promotores de la Estadística Matemática dentro del enfoque de la conocida como Inferencia Clásica, y al segundo se le considera el padre científico de la Bioestadística (aplicación biológica de la Estadística). Galton fue el introductor, entre otros temas, del análisis de regresión a la media y Pearson, como su colaborador más avanzado, formalizó en The Grammar of Science los conceptos de regresión lineal y de coeficiente de correlación inicialmente sugeridos por Galton. Pearson propuso, entre otros, el que actualmente se conoce como el test 'chi-cuadrado' que contrasta si la desviación de cierto resultado muestral respecto de cierto resultado esperado (o hipotético) en un experimento es verdaderamente 'significativa' (es decir, si no parece sostenible atribuirla al azar que conlleva la selección de la muestra, sino más bien a la falsedad de la hipótesis).



Figura 21. A la izquierda Francis Galton y a la derecha Karl Pearson

Esos estudios, junto con la elevación de las probabilidades a la categoría de teoría matemática, propiciaron que la óptica de la probabilidad inversa para el tratamiento inferencial fuera suplantada en gran medida por la de los métodos desarrollados mayoritariamente por el londinense Ronald Aylmer Fisher, por un lado, y por el moldavo Jerzy Neyman y el inglés Egon Pearson (hijo de Karl), por otro. Ese enfoque se basa preferentemente en una interpretación frecuentista de la probabilidad.







Figura 22. De izquierda a derecha Ronald A. Fisher, Jerzy Neyman y Egon Pearson

Fisher fue pionero en estudios de muestreo aleatorio, análisis de varianza, etc., refinando el ya citado método de estimación puntual de máxima verosimilitud, las nociones estadísticas de suficiencia y eficiencia, o el diseño de experimentos, entre otros. Especialmente reseñable es su contribución a la metodología de los test de significación y al empleo de la noción de *p*-valor de un test (introducida por Karl Pearson), a través de su libro *Statistical Methods for Research Workers*. La correspondencia entre Karl Pearson y Fisher, que recoge sus discusiones científicas en torno a los test estadísticos, se publicó con frecuencia en la revista NATURE.

El trabajo de Fisher marcó bastante la investigación de otros dos jóvenes estadísticos, que trabajaban en el laboratorio de Pearson en el University College de Londres: Jerzy Neyman, un estadístico cuyo trabajo inicial se centró en experimentos y encuestas por muestreo, y Egon Pearson. Consideraron que los estudios de Fisher sobre los test de significación carecían de un soporte matemático suficientemente sólido dado que no se fundamentaban en un criterio de procedimiento óptimo. Juntos decidieron extender las ideas sobre el contraste de hipótesis estadísticas con el concepto de test de máxima potencia (o uniformemente de máxima potencia) para un nivel de significación prefijado y el desarrollo de la teoría de los intervalos de confianza, que vinieron a revolucionar tanto la teoría como la aplicación de la Estadística. Aunque, a menudo, Fisher disentía de las propuestas de Neyman y Egon Pearson, tanto de forma oral como epistolar, cierta combinación de sus posiciones y técnicas fueron suplantando paulatinamente a las basadas en la probabilidad inversa.

Si los avances de la Inferencia Clásica fueron espectaculares, los de la Inferencia Bayesiana no frenaron con la aparición de los métodos de verosimilitud y de test de hipótesis.

El inglés Harold Jeffreys, impactado por la lectura de la obra de Karl Pearson concluyó en considerar la Probabilidad como base para el desarrollo de la Estadística Inferencial. En su artículo "On some aspects of the Theory of Probability" en coautoría con su colaboradora Dorothy Wrinch, adoptó la interpretación de la probabilidad como el 'grado de creencia razonable'. Su libro Scientific Inference supone la continuación de su colaboración con Wrinch en la que se derivan algunos resultados clásicos sobre la base de la probabilidad inversa. Jeffreys y Fisher se sumieron también en un intercambio científico al principio de los años treinta del pasado siglo, con la correspondiente confrontación de ideas. No llegaron a ninguna solución de consenso, y Jeffreys resumió su crítica a las ideas de Fisher en su libro Theory of Probability, que pone de manifiesto cómo la aplicación de la formula de Bayes permite actualizar la distribución sobre el parámetro/distribución poblacional basado en el aprendizaje a partir de la experiencia y los datos. Otras contribuciones relevantes fueron la formalización del factor de Bayes para el contraste de hipótesis, y la consideración de las distribuciones a priori no informativas, cuando no se dispone de evidencias que conduzcan a otros modelos.

Otro investigador sobresaliente fue **Bruno de Finetti**, quien en sus trabajos "Sul significato soggetivo della probabilità" y

"La prévision: ses lois logiques, ses sources subjectives", publicados en los años treinta del siglo XX, presenta la primera exposición sistemática de sus ideas subjetivistas sobre la probabilidad y el desarrollo matemático formal de la probabilidad como grado de creencia. En los cincuenta fue invitado a la Universidad de Chicago, donde inició una colaboración larga y fructífera con el matemático estadounidense Leonard J. Savage. Sus publicaciones siguen despertando gran interés y describen de forma clarificadora el papel unificador de los métodos estadísticos bayesianos en los fundamentos y las aplicaciones de la Estadística. De Finetti consideraba que la probabilidad era inevitablemente subjetiva, en el sentido de que la probabilidad de un suceso cuantifica el grado de creencia en su ocurrencia según quién lo mide y el momento en que lo hace. A la pregunta usual «¿qué es la probabilidad?», De Finetti contestaba de forma un tanto provocativa que «la probabilità non esiste», interpretándose esa afirmación como que la probabilidad de un suceso no es un valor intrínseco al mismo, sino asignado en función de la información o las evidencias disponibles, que son subjetivas.

Tras los primeros trabajos de De Finetti aún se requirieron cerca de dos décadas para que, sobre la base de sus ideas, Savage construyera y desarrollara una alternativa no frecuentista a los axiomas de Kolmogorov. Savage estudió en la Universidad de Princeton donde conoció a John von Neumann (junto con Alan Turing, precursor de la Informática, que propuso una forma de construir ordenadores capaces de realizar diversos tipos de funciones) quien le animó a investigar en Estadística. En *The Foundations of Statistics* Savage introdujo elementos de la Teoría de Juegos y elaboró, en su versión subjetiva, la Teoría de la Utilidad esperada (idea anticipada mucho antes por Daniel Bernoulli), relacionando la probabilidad de un evento y su utilidad para un individuo.







Figura 23. De izquierda a derecha, Harol Jeffreys, Bruno de Finetti y Leonard Savage

Uno de los puntos débiles de la Inferencia Bayesiana radicó durante años en la complejidad computacional asociada a su aplicación, empezando por la determinación de la distribución a posteriori. Pero, a partir de los ochenta, esa complejidad ya no supone un inconveniente crítico gracias, entre otros, al descubrimiento de las Cadenas de Markov y del método de Montecarlo, junto con el progreso experimentado por los ordenadores y el avance de los desarrollos de las Ciencias de la Computación.

Desde luego, la investigación en Probabilidad y Estadística ha seguido evolucionando a lo largo de estas últimas décadas. Además del establecimiento de nuevos resultados y métodos, uno de los aspectos en que la evolución ha sido más clara es el de la consideración de diversas tipologías de datos, a las que se hace referencia en la sección siguiente.

Lo anterior no es sino un resumen histórico muy sucinto, que únicamente incluye algunas de las contribuciones e investigadores más relevantes. Si se echa la vista a todo lo anterior, solo aparece el nombre de dos mujeres entre los probabilistas y estadísticos que se mencionan. Aunque esa ausencia se justificaría en parte por las escasas oportunidades para las mujeres de incorporarse a la ciencia en esas épocas, no debe suponerse que el papel de la mujer en este campo y en el periodo revisado fuera en absoluto casi nulo.

Con el fin de citar a algunas de las mujeres que más trascendieron en Estadística por sus aportaciones y por los cargos desempeñados a lo largo de los siglos XIX y XX, puede recordarse en primer lugar la labor llevada a cabo por la británica Florence Nightingale, que orientó su trabajo como enfermera y su conocimiento y talento matemáticos a la Estadística y la Epidemiología. Fue la primera mujer admitida en la Antigua Sociedad Estadística de Londres (actual Royal Statistical Society) y fue miembro honorario de la American Statistical Association. Además de sus muchas actividades humanitarias, Nightingale fue pionera en la visualización gráfica de los datos estadísticos y se le atribuye el desarrollo de una especie de histograma circular de sectores (conocido con diversos nombres, el más popular tal vez el de Rose Diagram) para mostrar los desastres sanitarios en el ejército durante las guerras. Nightingale elaboró muchos informes para el parlamento británico en los que se incluían representaciones gráficas, con el afán de que fueran comprendidos más fácilmente (véase la Figura 24). También se ocupó de estudios estadísticos sobre zonas rurales de la India, liderando actuaciones de mejora de la sanidad de ese país.

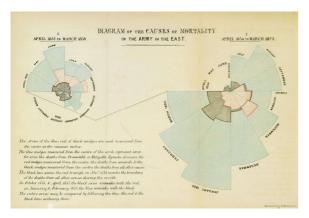


Figura 24. Diagrama de las causas de mortalidad en el ejército en el Este que Florence Nightingale publicó en *Notes on Matters Affecting the Health, Efficiency, and Hospital Administration of the British Army* y que envió a la Reina Victoria en 1858

Sobre la argentino-inglesa **Dorothy Wrinch** ya se han apuntado sus contribuciones a la formalización de elementos clave para la Inferencia Bayesiana y el tratamiento subjetivo de la probabilidad. Junto a ellas, fue notable su aportación a otras disciplinas, en particular a la Biología Teórica. Fue una de las fundadoras del *Biotheoretical Gathering* (o Club de Biología Teórica) buscando, mediante argumentos matemáticos, explica-

ciones a la vida a través del funcionamiento de elementos biológicos del organismo humano. Se considera que tuvo gran impacto en los inicios de la actual Biología Molecular.

También debe destacarse a la ya mencionada experta en visualización de datos, pionera en el desarrollo del diagrama de barras y en la invención de la primera versión del *boxplot*, **Mary Eleanor Spear**. Especialista en análisis estadístico gráfico y en información visual, trabajó para diversas agencias gubernamentales y de comunicación, sobre todo en relación con estudios económicos y estadísticas oficiales.

Ya nacidas en el siglo XX puede señalarse, entre otras, a la estadística estadounidense Gertude Cox. Defensora ferviente de la necesidad de tender puentes entre la teoría y la aplicación, comenzó a investigar en Estadística aplicada a la Psicología en Berkeley y se trasladó a Iowa para colaborar con George Snedecor en la creación del Laboratorio Estadístico. Allí comenzó a investigar en el Diseño de Experimentos, sobre el que escribió con William Cochran el libro Experimental Designs. Organizó y dirigió el Departamento de Estadística Experimental de la Facultad de Agricultura en la Universidad de Carolina del Norte, siendo la primera mujer directora de departamento y catedrática en dicha institución. Así mismo, fundó y dirigió el Instituto de Estadística de esa universidad, contratando para dirigir los departamentos del mismo a investigadores muy reputados. Fundó también la Biometric Society y fue presidenta de la American Statistical Association.



Figura 25. Arriba: de izquierda a derecha, Florence Nightingale, Dorothy Wrinch y Mary Eleanor Spear Debajo: de izquierda a derecha, Gertrude Cox, Mollie Orshansky y Elizabeth L. Scott

Nos referimos, a continuación, a Mollie Orshansky, estadística y economista estadounidense que trabajó en estudios biometricos y económicos sobre familia, salud y nutrición en oficinas y departamentos de Salud y de Agricultura y también como analista de investigación en Ciencias Sociales en la Social Security Administration, prestando atención preferente a cuestiones relativas a la desigualdad y la pobreza. También puede aludirse a la

estadounidense Elizabeth L. Scott, astrónoma y estadística, que se especializó más en su segunda formación debido a las dificultades de hacerlo en la primera en los años cuarenta siendo mujer. No obstante, muchas de sus investigaciones se enfocaron a las aplicaciones astronómicas y a problemas sobre el cambio clim-tico, en los cuales realizó contribuciones muy notables. Colaboró estrechamente con Jerzy Neyman y recibió junto a él el premio de la mayor sociedad científica del mundo, la sociedad editora de la revista SCIENCE. Miembro del *Institute of Statistical Mathematics*, promovió intensamente la igualdad de oportunidades para las mujeres académicas.

Como valor añadido al respecto, puede reseñarse que Karl Pearson, preocupado siempre por los aspectos éticos, no consideraba que el género fuera un obstáculo para debatir sobre cuestiones intelectuales. Por ello, fundó el 'Men and Women's Club' en los ochenta del siglo XIX, un foro de debate cuya finalidad era permitir la libre discusión científico-técnica contando con ambos géneros.

Por otra parte, salvo por lo que concierne a San Isidoro de Sevilla, el resumen histórico anterior de la Estadística, al ser tan poco exhaustivo, no contiene más nombres de españoles. Pero conviene señalar que, además de los muchos estudios censales, catastrales, de padrones, de recuento, etc. llevados a cabo a lo largo de los últimos siglos en España, hay personas cuyo trabajo aportó valor a la Estadística en nuestro país desde distintas posiciones y con distintas misiones y actuaciones. Se señalan solamente algunas de ellas.

Como apunta José Pérez Vilaplana (1980), «Si comparamos las publicaciones estadísticas españolas de finales del siglo XVIII con las correspondientes de los países europeos más importantes de aquella época, se puede observar que el conocimiento estadístico en España era análogo o superior al de los demás países, al disponer de una base de información muy completa para trabajar, fundamento del posterior desarrollo teórico. Sin embargo, como en otros problemas anteriores, los problemas políticos surgidos en España en el primer decenio del siglo XIX, al inicio del reinado absolutista de Fernando VII, van a hacer que el progreso de la Estadística Española sufra un brusco frenazo...».

Vilaplana refiere como publicación destacada de los primeros años de ese triste periodo la obra *Plan para Formar la Estadística de Sevilla*, del economista, abogado y político asturiano **Álvaro Flórez Estrada**, que estudió en la Universidad de Oviedo, fue magistrado, intendente militar de la provincia de Sevilla, ocupó entre otros cargos el de procurador general de la Junta General del Principado de Asturias y el de diputado en las Cortes Nacionales por Asturias y tuvo un papel importante en muchas de las revoluciones políticas de aquellos años, teniendo que exiliarse a Inglaterra durante una década. En cualquier caso, el interés de esa obra es esencialmente de índole histórica, si bien no supone una aportación crucial al conocimiento estadístico.



Figura 26. Un retrato del asturiano Álvarez Flórez Estrada en el anverso (arriba, izquierda) ilustra los billetes de 25 pesetas que el Banco de España imprimió en 1946, con su casa solariega en Somiedo en el reverso (abajo), Arriba, a la derecha, portada del libro Plan para Formar la Estadistica de Sevilla

Otra figura sobresaliente es la del matemático granadino José Mariano Vallejo Ortega, quien escribió varias publicaciones de divulgación sobre temas económicos e industriales, y manuales de matemáticas como su Compendio de Matemáticas Puras y Mistas. El último capítulo del TOMO II de esta obra está dedicado al "Arte conjetural o teoría de las probabilidades" remedando la denominación del Ars Conjectandi de Jakob Bernoulli. En ese capítulo, recoge las nociones básicas de la probabilidad y se anticipa en un siglo a la formulación definitiva por Fisher del método de estimación puntual de máxima verosimilitud.



Figura 27. Retrato de José Vallejo y copia de la primera página del libro Compendio de Matemáticas Puras y Mistas. Tomo II y programa del mismo

Siguiendo las iniciativas emprendidas con anterioridad en otros países europeos, en España se consideró también la conveniencia de que los científicos pudieran reunirse para comunicarse descubrimientos, debatirlos y compartir ideas que ayudaran a nuevos hallazgos. Dicha consideración se materializó, entre otras, en la creación en 1847 de la *Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales* (actualmente de España y durante muchos años *de Madrid*) y en 1887 de la *Reial Acadèmia de Ciències i Arts de Barcelona*.

Entre los académicos de la primera hay muchos cuya dedicación y discursos de ingreso concernieron a la Estadística, pero solo se va a hacer alusión a unos pocos. Entre ellos, el jienense **Diego Ollero Carmona** (al que el célebre matemático Julio Rey Pastor calificaba como el primer probabilista español), fue miembro de número de la Real Academia de Ciencias y general y profesor de la División del Arma de Artillería. Dedicó la mayoría de sus estudios al Cálculo de Probabilidades. Su obra *Tratado de Cálculo de Probabilidades* representa el primer manual moderno en castellano sobre probabilidades y en él se hace uso del cálculo diferencial. Además de ofrecer una exposición del más alto nivel internacional sobre las probabilidades, la teoría de errores de Gauss y el método de mínimos cuadrados, son destacables los capítulos que atañen a las ciencias experimentales.

En los años treinta del siglo XX, el matemático riojano **Olegario Fernández Baños**, cuya tesis doctoral fue dirigida por Julio Rey Pastor, fue el primer Catedrático de Estadística Matemática por oposición en España, con adscripción a la Universidad Central de Madrid (actual Complutense). Miembro de número de la Real Academia de Historia, con él se inicia en España el estudio moderno de la Estadística y sus aplicaciones econométricas. Montó y dirigió el Servicio de Estudios del Banco de España, fue miembro fundador de *The Econometric Society* y planteó la creación del *Instituto Nacional de Estadística*, que emprendió su actividad en el año de su fallecimiento.



Figura 28. A la izquierda Diego Ollero y a la derecha Olegario Fernández Baños

Otro académico (correspondiente) de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, además de académico de número de otras academias nacionales, autonómicas y extranjeras, fue el matemático gerundense Luis A. Santaló Sors, quien por sugerencia de Julio Rey Pastor realizó su doctorado en Hamburgo en los años treinta sobre un tema que se iniciaba en esos momentos, la Geometría Integral, con implicaciones de interés en la Probabilidad y la Estadística a través de las llamadas probabilidades geométricas. Aunque tuvo que exiliarse a raíz de la guerra civil, la influencia de nuevo de Rey Pastor le llevó a Argentina, donde desarrolló la mayoría de su carrera científica investigadora y docente. Recibió muchos premios y honores, entre los que hay que destacar el Premio Príncipe de Asturias en Investigación Científica y Técnica en 1983, y su investidura como Doctor Honoris Causa por, entre muchas otras, la Universidad Politécnica de Cataluña en 1977, junto con medallas de la Generalitat de Catalunya y del Gobierno de España.

A Olegario Fernández Baños le sustituyó en la cátedra de la Complutense el toledano Sixto Ríos García, académico de la Real Academia de Ciencias, cuya tesis La hiperconvergencia de las integrales de Laplace Stieltjes fue dirigida por Julio Rey Pastor. Aunque había sido previamente catedrático de Análisis Matemático en varias instituciones españolas, en 1948 accedió en la Central de Madrid a la de Estadística Matemática. Contribuyó a crear y dirigir, entre otros, la Escuela de Estadística de la Universidad Central de Madrid (actual Facultad de Estudios Estadísticos de la Complutense), el Instituto de Investigación Operativa y Estadística del CSIC y su revista Trabajos de Investigación Operativa y Estadística, la Escuela de Estadística de la Universidad Central de Venezuela o el Departamento de Estadística e Investigación Operativa de la Facultad de Ciencias de la Complutense. Presidente de la Sociedad Española de Investigación Operativa, Estadística e Informática, fue organizador y fundador, por encargo de la UNESCO, de la Escuela de Estadística de la Universidad de Caracas y miembro de número del International Statistical Institute y del Institute of Mathematical Statistics. Por todo ello, es justo referirse a Ríos García como el matemático que más impulsó la Estadística española en el siglo XX. Además, deben reconocerse: el intercambio científico internacional que mantuvo con estadísticos extranjeros muy reputados, su labor de difusión a través de la organización de grandes cursos y sus actividades investigadora (especialmente en lo concerniente a la Teoría de la Decisión) y de mentoría de un buen número de discípulos que pusieron en marcha departamentos universitarios de Estadística e Investigación Operativa a lo largo de casi toda España.



Figura 29. A la izquierda, Luis Santaló en la recepción del Premio Príncipe de Asturias 1983 y, a la derecha, Sixto Ríos García (parte derecha de la foto) en su investidura como Doctor *Honoris Causa* por la Universidad de Oviedo

Por último, mencionamos a dos matemáticos nacidos en 1914. El malagueño Francisco Azorín Poch, académico de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, fue estadístico facultativo, simultaneando su trabajo como tal con la ayudantía de cátedra en la Universidad Central de Madrid, primero bajo la dirección de Olegario Fernández Baños y posteriormente bajo la de Sixto Ríos García. Colaboró en la Escuela de Estadística y en el Instituto de Investigaciones Estadísticas del CSIC y se desplazó de forma temporal a América Latina donde ocupó cargos relevantes. Ocupó en los sesenta la cátedra de Estadística Matemática y Cálculo de Probabilidades de la Universidad de Santiago de Compostela, fue Director de la División de Estadística de la CEPAL de Naciones Unidas, con residencia en Santiago de Chile, miembro

de número del *International Satistical Institute* y en los setenta accede a la cátedra de Estadística Matemática de la Universidad Autónoma de Madrid. En esa década le nombran también Presidente del Instituto Nacional de Estadística. Fue especialista en muchos temas, particularmente en Muestreo y en las conexiones de la Estadística con la Lógica *Fuzzy*.

Por último, el matemático barcelonés Francesc d'Assís Sales i Vallès, académico de la Reial Acadèmia de Ciències i Arts de Barcelona, se doctoró por la Universidad de Barcelona con la tesis Contribución al estudio de una ley de probabilidad: primera lev de errores de Laplace, dirigida per Josep Maria Orts Aracil, discípulo de Julio Rey Pastor. El CSIC le concedió en dos ocasiones el Premio Torres Quevedo por su investigación en probabilidad. Sus líneas de investigación se ampliaron con los del análisis de estructuras algebraicas en los sistemas lógicos. A finales de los cincuenta obtuvo la Cátedra de Estadística Matemática v Cálculo de Probabilidades, que ocupó en la Universidad de Granada y, por traslado, a primeros de los sesenta en la Universidad de Barcelona. Su notoriedad como investigador merece mención, pero también lo hace expresamente su labor como mentor de un buen número de investigadores prestigiosos.





Figura 30. A la izquierda Francisco Azorín Poch y a la derecha Françesc d'Assís Sales i Vallès

IV. LA REVOLUCIÓN DEL ORDENADOR EN ESTADÍSTICA. TIPOS DE DATOS, METODOLOGÍAS Y ALGUNOS EJEMPLOS NOTABLES

La mayoría de las técnicas de la Estadística Inferencial han tenido siempre como punto de partida y de motivación problemas del mundo real provenientes de campos muy diferentes, como biomédicos, sociales, etc. En ese sentido, hasta mediados del siglo XX la Estadística jugaba a un tiempo el papel de ciencia con interés matemático propio y el de disciplina de sustento para otras ciencias, mientras que únicamente se apoyaba a nivel de formalización y de funcionamiento en otras ramas matemáticas (principalmente, Análisis Matemático y Numérico, y Álgebra).

En la segunda mitad del siglo XX el estadístico inglés Frank Yates, que colaboró frecuentemente con Fisher, anticipaba que si en la primera mitad las calculadoras de escritorio habían supuesto una primera revolución tanto para el desarrollo como para la implementación de la metodología estadística, los ordenadores electrónicos iban a suponer una segunda revolución:

- en la creación de nuevos procedimientos y de nuevas ramas de la teoría y la metodología estadísticas.
- en la *aplicación de métodos conocidos* que involucraban una complejidad computacional elevada,
- y en la posibilidad de manejar nuevos tipos de datos más complejos (por dimensión o por naturaleza).

De hecho, es justo decir que en la historia de la Estadística a día de hoy pueden distinguirse claramente dos eras: la anterior a poder disponer del potencial computacional de los ordenadores electrónicos y la posterior a la misma. Es difícil precisar la transición entre esas dos eras, pero su mera aparición ya supuso un antes y un después a la hora de los problemas que podrían resolverse y de la viabilidad de la aplicación de los métodos para resolverlos. La introducción de los ordenadores no solo cambió la forma en que resolvemos problemas, sino que cambió también los tipos de problemas que pueden abordarse y las diferentes formas en que se puede utilizar el ordenador en Estadística.

La computación mediante ordenador ha recorrido un camino muy largo, desde los primeros días del motor analítico y los trabajos pioneros en programación. Según los ordenadores se han ido haciendo gradualmente más potentes, versátiles y sofisticados, también lo han hecho los métodos y técnicas que aprovechan ese potencial.

Los ordenadores, y de forma más general las Ciencias de la Computación, aportan un soporte incuestionable y actualmente indispensable para el análisis estadístico de datos numéricos y los gráficos de visualización de los mismos, los cálculos simbólicos y el análisis de datos complejos, las simulaciones de datos, el almacenamiento de datos y de métodos estadísticos y la presentación de conclusiones.

Para continuar desarrollando una metodología estadística que apenas dependiera de los ordenadores, habría prácticamente que retrotraerse a las técnicas desarrolladas antes de la primera mitad del siglo XX o a procedimientos muy similares. Esto obligaría a una limitación importante de los problemas que podrían afrontarse y, muy a menudo, a la admisión de condiciones casi siempre limitantes relativas a la distribución poblacional (por ejemplo, que pudiera admitirse que los datos provienen de una variable con distribución normal, que son independientes, que la muestra de individuos tomada como base es muy grande, etc.). En relación con la liberación de esas limitaciones y de la relajación de las condiciones limitantes, los ordenadores han ayudado al avance sustancial de, entre otros: la Estadística No Paramétrica y los métodos de remuestreo, el análisis estadístico de datos multivariantes/con valores de conjunto/funcionales/censurados/longitudinales/espaciales/ fuzzy/matriciales/no estructurados..., la Estadística Robusta y la Inferencia/Decisión Estadística Bayesiana.

Este avance se ha fundamentado en:

- el desarrollo de resultados probabilísticos nuevos, en ocasiones basados en elementos aleatorios generalizados con valores vectoriales/funcionales/de conjunto/etc., y en algoritmos de implementación de los métodos derivados de los resultados probabilísticos.
- y en las simulaciones de datos o muestras de datos a partir de modelos poblacionales.

IV.1. DESARROLLO DE RESULTADOS PROBABILÍSTICOS QUE RECURREN PARCIAL O TOTALMENTE AL ORDENADOR

En lo que respecta al desarrollo de resultados probabilísticos nuevos, muchos de ellos van ligados a la consideración de magnitudes aleatorias cuyos valores no fueran necesariamente numéricos. A finales de los cuarenta, el matemático francés Maurice R. Fréchet (1948) introdujo los llamados *elementos aleatorios de cualquier naturaleza*, cuyos valores podían ser vectoriales, funcionales, con valores de conjunto o, incluso, con valores en espacios muy generales y no necesariamente expresables en términos matemáticos habituales.

De hecho, para modelizar bien tales elementos aleatorios el requisito supuesto por Fréchet es que pudiera definirse una distancia adecuada en el espacio de valores de la naturaleza que se quisiera considerar. Sobre la base de esa distancia podrían formalizarse su distribución poblacional, su media, su varianza y otros conceptos y medidas resumen que extendieran los correspondientes para variables aleatorias. El tratamiento probabilístico de esos valores de naturaleza generalizada, la aritmética y la distancia entre ellos, etc., obligan con frecuencia en la práctica al empleo del ordenador. Y se han obtenido y se seguirán obteniendo en muchas situaciones resultados probabilísticos (como los tipo leyes de los grandes números, límite central u otros relativos a distribuciones de estadísticos para grandes muestras). Investigadores como, por ejemplo, Evarist Giné, Madan L. Puri, Dan A. Ralescu, Carlos Matrán, Juan A. Cuesta, y colaboradores han establecido varios de esos resultados límite.

Pueden encontrarse en la literatura múltiples casos ilustrativos de la repercusión del empleo en el mundo real de los elementos aleatorios generalizados y de las conclusiones probabilísticas asociadas. El campo biomédico, el climático, el económico, el psicoeducativo, etc., son algunos de tales casos, como exponentes de la aplicación del Análisis Multivariante, del Análisis de Datos Funcionales (véase la Figura 31), de la Inferencia Bayesiana, etc.

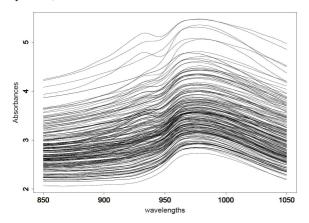


Figura 31. Muestra de 472 datos funcionales correspondientes a las curvas espectrométricas de ondas de radar registradas por el satélite *Topex/Poseidón* en el río Amazonas (fuente: https://www.math.univ-

toulouse.fr/~ferraty/SOFTWARES/NPFDA/npfda-spectrometric-plot.pdf)

Por otro lado, otro de los desarrollos más interesantes de los últimos años es el de la cooperación/intersección entre la Teoría de la Probabilidad y la Informática, lo que ha dado lugar al surgimiento de la que es conocida habitualmente como computación probabilística.

La *computación probabilística* es un campo de investigación relativamente nuevo que combina los fundamentos de la Teoría de la Probabilidad con las herramientas y técnicas de la Informática. Busca desarrollar algoritmos y modelos que puedan razonar sobre la incertidumbre subyacente al muestreo a partir de los experimentos aleatorios y tomar decisiones frente a datos incompletos, imprecisos, truncados, con ruido, etc. Esto contrasta con los métodos informáticos tradicionales, que generalmente se basan en algoritmos deterministas que producen el mismo resultado con la misma entrada.

El maridaje de la Teoría de la Probabilidad y la Informática ha resultado natural y fructífero. Probabilidad e Informática comparten el objetivo común de comprender y modelizar sistemas complejos y, mientras que la Teoría de la Probabilidad proporciona un marco matemático poderoso y universal para formalizar y gestionar la incertidumbre, la Informática ofrece herramientas y técnicas muy oportunas para implementar y analizar los modelos, los resultados y las implicaciones metodológicas de los mismos. Gracias a la conjunción de las fortalezas de ambos campos, los investigadores en computación probabilística están desarrollando métodos nuevos para dar respuesta a algunos de los problemas más desafiantes en Ciencia, Ingeniería, Ciencias Sociales, etc.

Uno de los retos clave en computación probabilística es el desarrollo de lenguajes de programación probabilísticos, que proporcionen una forma expresiva de alto nivel para definir y manipular modelos probabilísticos.

El impacto de la computación probabilística puede visibilizarse hoy en día en muchas aplicaciones. Por ejemplo, en el campo de la robótica, los algoritmos probabilísticos se utilizan para ayudar a los robots a navegar en entornos inciertos y tomar decisiones basadas en datos de sensores incompletos, con ruido, etc. En finanzas, los modelos probabilísticos se utilizan para estimar el riesgo de las inversiones y orientar las decisiones en la gestión de carteras. En el cuidado de la salud, los métodos probabilísticos se utilizan para predecir la progresión de enfermedades y personalizar los planes individuales de tratamiento para pacientes.

Otro de los desafíos cruciales en computación probabilística es el desarrollo de algoritmos eficientes para realizar inferencias, entendido como el proceso de actualizar nuestras creencias sobre un sistema basado en nueva evidencia. En esta línea se están desarrollando nuevos algoritmos y nuevas técnicas que pueden adaptarse a estos problemas, especialmente útiles en el enfoque bayesiano.

IV.2. DESARROLLO DE PROCEDIMIENTOS Y DE TÉCNICAS INFERENCIALES QUE INVOLUCRAN SIMULACIONES

La *simulación estadística* es una técnica consistente en realizar el muestreo a partir del modelo de la distribución poblacional asociada a un experimento aleatorio, en lugar de reali-

zarlo directamente a partir del propio experimento. Suele utilizarse con asiduidad cuando, por distintas razones, se precisa ampliar la información muestral en circunstancias en las que la experimentación es o bien muy costosa (económica o temporalmente), o destructiva, o conlleva efectos colaterales/secundarios que la invalidan o hacen poco aconsejable, etc.

Entre las técnicas de simulación estadística, cabe destacar los métodos de tipo Montecarlo, cuando se parte de un modelo específico para la distribución poblacional y se muestrea a partir de dicho modelo, y los procedimientos de remuestreo, cuando no se dispone de tal modelo y el muestreo se realiza a partir de la muestra de datos disponibles. Uno de sus objetivos más comunes es el de aproximar la distribución de algún estadístico, o algunas medidas de error, información, confianza, etc., basadas en ellos. Aunque las simulaciones involucran coste computacional (más o menos alto), disponen usualmente de mayor libertad en cuanto a tener que seguir ditribuciones bien conocidas y especialmente operativas.

En las simulaciones estocásticas o tipo Montecarlo, se parte de una tabla de números aleatorios o de un sistema de generación de los mismos, habitualmente números comprendidos entre 0 y 1. A cada uno de estos números se le asocia mediante cierta regla, que depende de la distribución que quiere simularse, un número dentro del conjunto de posibles valores del modelo de tal distribución. Aplicando ese proceso reiteradamente con la ayuda del ordenador (podría hacerse sin él, pero el coste temporal sería muy grande), se pueden generar tantas muestras como se guiera, cada una de ellas con el número de datos (tamaño muestral) que se prefije. Para cada una de las muestras generadas se determina el valor del estadístico y el hacerlo a lo largo de todas las muestras permite hallar una aproximación de la distribución (teórica) del estadístico en el muestreo. Es decir, la distribución del estadístico a lo largo de todas las posibles muestras que pudieran generarse potencialmente se aproxima por la distribución de frecuencias del mismo a lo largo de las muestras realmente generadas.

Como ejemplo ilustrativo puede considerarse el siguiente. A partir de una distribución poblacional que toma valores en el intervalo [0,1] todos ellos con la misma asiduidad (el modelo denominado distribución uniforme en el intervalo [0,1]) se generan 5000 muestras de 2 datos independientes, (x_1, x_2) , y se halla el valor del estadístico suma muestral, $x_1 + x_2$. La Figura 32 recoge un extracto de la simulación estocástica de 5000 muestras de 2 datos independientes y valor del estadístico suma muestral para cada una de ellas.

La representación del histograma de 25 subintervalos de la misma amplitud con la distribución de los 5000 valores de ese estadístico se recoge en la Figura 33.

En el caso de muestras de 2 datos independientes, la distribución exacta (teórica) a lo largo de todas las posibles muestras podría obtenerse sin grandes dificultades. De hecho, el histograma de 25 subintervalos de la misma amplitud con la distribución de los valores de ese estadístico en todas las posibles muestras de tamaño 2 se recoge en la Figura 34. El representado en la Figura 33, obtenido mediante simulación, es una buena aproximación de este, obtenido de forma teórica.

muestra (x_1, x_2)	x_1	x_2	$x_1 + x_2$
muestra 1	0.80847967	0.37729207	1.18577173
muestra 2	0.1276224	0.89910827	1.02673068
muestra 3	0.42510501	0.85967912	1.28478413
muestra 4	0.67944324	0.62506282	1.30450606
muestra 5	0.73558689	0.03785703	0.77344392
muestra 6	0.6389948	0.33122512	0.97021992
muestra 7	0.90070217	0.18705804	1.08776022
muestra 8	0.47803193	0.42098918	0.89902111
muestra 9	0.39153182	0.81511787	1.20664969
muestra 10	0.68425132	0.86911308	1.5533644
muestra 11	0.50412644	0.38479063	0.88891708
muestra 12	0.90245334	0.61184588	1.51429922
muestra 13	0.87978472	0.20505054	1.08483527
muestra 14	0.10490809	0.95221455	1.05712265
muestra 15	0.04373243	0.15949177	0.2032242
muestra 5000	0.9105395	0.96419876	1.87473826

Figura 32. Extracto de la tabla de 5000 muestras de tamaño 2 generadas a partir de una variable con distribución uniforme en [0,1] y valores de la suma muestral

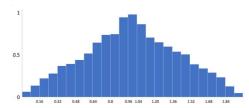


Figura 33. Histograma de la distribución de frecuencias del estadístico suma muestral a lo largo de las **5000** muestras de 2 datos en la Figura 32 (*i.e.*, obtenido mediante simulación)

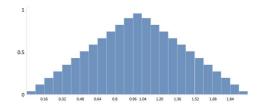


Figura 34. Histograma de la distribución de frecuencias del estadístico suma muestral a lo largo de **todas** las posibles muestras de 2 datos (*i.e.*, obtenido de forma teórica)

En el caso de más de 2 datos por muestra, la distribución exacta de la suma a lo largo de todas las posibles muestras sería un tanto complicada de obtener, aunque para muestras de muchos datos podría recurrirse al Teorema del Límite Central para su aproximación. En el caso de un número moderado de datos por muestra, la aproximación por simulación sería muy útil y sencilla de llevar a cabo.

Se procedería en forma análoga para otros modelos de distribuciones poblacionales y de estadísticos más complejos, salvo que el modelo poblacional satisfaga ciertas propiedades exactas o aproximadas por paso al límite que sean oportunas.

Los *procedimientos de remuestreo* permiten obtener conclusiones estadísticas acerca de una población sobre la base de muestras generadas aleatoriamente a partir de una muestra extraída previamente de esa población. Los procedimientos más populares son los del método *jackknife* y los del *bootstrap*.

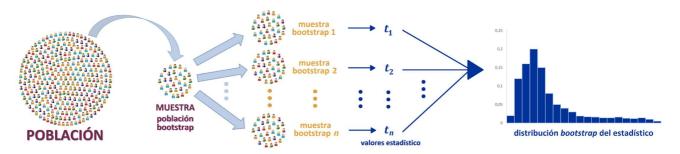


Figura 35. Esquema del bootstrap y de la determinación de la distribución bootstrap del estadístico

El método *jackknife* obtiene muestras a partir de una dada, eliminando para cada una de estas uno o varios valores de la muestra original, obteniendo el valor del estadístico considerado para cada una de esas muestras para aproximar así la distribución de este.

El *método bootstrap*, introducido por **Bradley Efron** (1979a), obtiene muestras a partir de una dada y del mismo tamaño, generándolas mediante procedimiento de tipo Montecarlo como si la distribución de la inicial fuera la poblacional.

Efron concibió la idea de tomar datos de la única muestra realmente disponible y analizarlos; repetir ese mismo proceso un número muy elevado de veces y <u>aproximar la distribución del estadístico</u> considerado sobre la base de ese remuestreo aleatorio reiterado (*distribución bootstrap*, véase la Figura 35). El conocimiento de esta aproximación de la distribución del estadístico en el muestreo permite realizar las inferencias pertinentes.

Se imita así la variabilidad asociada a remuestrear a partir de una población mediante la variabilidad asociada a remuestrear a partir de la muestra original. Para su aplicación es absolutamente clave el uso de ordenadores, ya que cuanto mayor sea el número de muestras generadas mejor podrá afinarse la precisión del resultado final.

En cuanto al término *bootstrap*, Efron se inspiró en los cuentos del Barón de Münchhausen. En uno de ellos, el Barón se salva de ahogarse tirando de las cinchas traseras de sus propias botas (*bootstrap*), lo que supone un buen símil para una técnica que 'tira de los datos' disponibles sin recabar más.

Debe enfatizarse que el interés y la popularidad del método bootstrap no radica únicamente en su simplicidad (casi solo 'enturbiada' por la intensidad computacional pero, a fin de cuentas, nada que no resuelva el tiempo requerido, que cada vez es menor). El interés reside esencialmente en que su validez formal como técnica de aproximación se ha ido probando con argumentos probabilísticos plenamente rigurosos no triviales para diferentes versiones, según la forma de generarse las muestras bootstrap.

La ventaja principal del *bootstrap* es que no requiere ni condiciones restrictivas sobre, ni usualmente conocimiento de, el mecanismo generador (modelo de distribución) de los datos iniciales ni sobre el número de estos. A la vista de la capacidad computacional actual esta ventaja se hace muy patente cuando

la aproximación *bootstrap* se aplica para datos generalizados (véase, por ejemplo, la aproximación *bootstrap* del Teorema del Límite Central para elementos aleatorios generalizados de Giné y Zinn, 1990).

V. ¿MIENTE LA ESTADÍSTICA?

MALENTENDIDOS/ABUSOS MÁS COMUNES.

CONTRIBUCIONES DE LA ESTADÍSTICA

PARA LAS CIENCIAS DE LA COMPUTACIÓN

El Premio Nobel en Ciencias Económicas 1991 y profesor de la Universidad de Chicago, el británico Ronald Coase, acuñó la frase «*If you torture the data long enough, it will confess to anything*». Se trata sin duda de una aseveración muy simpática, pero, afortunadamente, no legítima en presencia de:

- un buen conocimiento estadístico junto con, desde luego,
- buenas dosis de honestidad.

Gracias al primero, se elegirían los datos y el(los) método(s) oportunos en función del tipo de conclusiones en las que se estuviera interesado. Gracias a la segunda, se garantizaría que los datos no se 'dirigieran' hacia unas conclusiones prefijadas de antemano que atendieran a posibles intereses espurios.

Antonio Fraguas, "Forges", fue un humorista gráfico al que, entre otras 'debilidades', le gustaba mucho bromear sobre la Estadística y sus posibles desaciertos. El chiste que aparece en la Figura 36 es reflejo de un pensamiento muy ampliamente extendido.



Figura 36. Uno de los muchos chistes sobre Estadística del humorista gráfico Antonio Fraguas, "Forges" (fuente: https://www.fotochismes.com/wp-content/uploads/2015/07/forges.jpg)

V.1. ¿MIENTE LA ESTADÍSTICA?

La Estadística como ciencia NO MIENTE. Hay que ser muy conscientes de que, aunque tenga un soporte matemático inequívoco, la Estadística no está concebida para proporcionar en general respuestas exactas y correctas. Incluso si todo el proceso inferencial se realiza por expertos y en forma absolutamente rigurosa y válida, las conclusiones en Inferencia Estadística son susceptibles de error por el hecho de referirse al total de la población y no utilizar más que una parte de la información sobre ella. En otras palabras, la incertidumbre asociada al muestreo conlleva una incertidumbre inevitable sobre la certeza de las conclusiones estadísticas.

En diversas ocasiones, tras haberse realizado un censo posterior se puede llegar a saber si tales conclusiones son o no ciertas, como ocurre en las elecciones municipales, autonómicas, nacionales, etc., jugando en ese caso los sondeos o escrutinios previos el papel de los muestreos.

Sin embargo, en la mayoría de las situaciones no se podrá saber si las conclusiones extraídas son o no ciertas, aunque sí debe procurarse no incurrir en algunas circunstancias que casi con seguridad acaben en conclusiones equivocadas.

Entre estas circunstancias están, por ejemplo:

- cuando los datos son sesgados, atípicos o engañosos dentro de la población, como suele ocurrir cuando se analiza una muestra 'poco representativa' de esa población, en cuyo caso las conclusiones que puedan extraerse raramente serán fiables.
- cuando se utilizan métodos poco idóneos para analizar los datos disponibles o extraer conclusiones del tipo en que se tenga interés,
- cuando se extraen conclusiones que no están respaldadas por los datos,
- o cuando las escalas o las unidades de medida de las magnitudes aleatorias involucradas no se han elegido de forma adecuada o son insuficientemente informativas.

Incluso en esas circunstancias, no es la Estadística la que miente sino, si acaso, sus usuarios. Muy a menudo, ello sucede por la carencia por parte de estos de una formación estadística suficientemente sólida (el buen conocimiento estadístico, al que se ha aludido al comienzo de esta sección). No obstante, un estadístico o un usuario con la formación pertinente podría embaucar a quienes no dispusieran de ella (la falta de las buenas dosis de honestidad a las que también se ha aludido).

V.2. MALENTENDIDOS/ABUSOS COMUNES EN LA APLICACIÓN DE LA ESTADÍSTICA

Los errores estadísticos, en cualquier paso de un estudio de investigación, ensombrecen e incluso pueden llegar a anular la fiabilidad de los resultados de ese estudio. El uso incorrecto o el abuso de la Estadística es un tema que ha preocupado a la Ciencia desde hace muchas décadas.

Si se realiza una visita a dos de las bases de datos sobre trabajos científicos más conocidas (*Web of Science y SCOPUS*) y se busca el término "misuse of statistics", puede encontrarse

en primer lugar el artículo de 1908 "The use and misuse of Statistics in social work" en la revista *Publications of the American Statistical Association* (titulada desde 1922 *Journal of the American Statistical Association*). Su autora, la socióloga, economista, estadística y jurista americana Kate H. Claghorn, fue muy activa en la lucha por la desigualdad desde distintas perspectivas (económica, de género, derechos civiles, raza, etc.) y capaz de traspasar muchas barreras esencialmente infranqueables en la época. Fue una de las primeras mujeres en doctorarse por la Universidad de Yale y la primera mujer nombrada *fellow* (miembro) de la *American Statistical Association*.

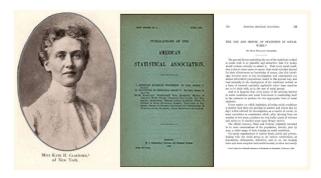


Figura 37. Kate H. Claghorn, portada de la revista y primera página de su trabajo "The use and misuse of Statistics in social work" (1908)

La preocupación al respecto ha atañido a todos los campos de aplicación de la Estadística, si bien ha sido más ostensible en los de la Biomedicina (v.g., ver Legro, 2023, para una referencia reciente), dadas las implicaciones negativas que las conclusiones incorrectas pueden tener en los mismos.

Para aplicar correctamente cualquier método estadístico es crucial disponer de información y conocimiento adecuados:

- sobre las magnitudes aleatorias involucradas,
- sobre el proceso de muestreo empleado (tamaño de la muestra elegida, independencia y aleatoriedad de los datos, representatividad de la muestra, etc.),
- sobre la teoría que sostiene dicho método,
- y sobre las suposiciones subvacentes, si las hay.

Este último conocimiento puede variar sustancialmente de unos métodos a otros y no suele ser baladí verificar su cumplimiento, ya que precisa la aplicación previa de otros procedimientos estadísticos.

A título de ejemplo de método que ilustra muy claramente la necesidad de esa información y de las posibles verificaciones adicionales, puede mencionarse el conocido **test del Análisis de Varianza** (ANOVA). Introducido en 1918 por Ronald A. Fisher, se ha utilizado frecuentemente en la investigación biomédica, educativa, psicológica, tecnológica, etc., y se han dedicado muchos trabajos a ilustrar los porcentajes de su aplicación incorrecta en prácticamente todos esos campos de investigación. Tales trabajos arrojan unas cifras indeseablemente considerables.

El test del ANOVA de una vía (o unifactorial) con efectos fijos tiene por objeto contrastar si puede considerarse que no hay diferencias entre las medias de cierta variable (variable respuesta) en varios grupos (o niveles del factor) que no están relacionados (independientes). En el caso de que se detecten evidencias de diferencias significativas, se aplicarían test *post hoc* para ver entre qué pares de grupos se dan esas diferencias.

La idea directriz del procedimiento de contraste tradicional se basa en un estadístico que compara, a través del cociente, una medida de la variabilidad de los datos atribuible a las diferencias entre las medias (muestrales) de los distintos grupos o niveles con una medida de la variabilidad de los datos muestrales dentro de los grupos o niveles (en principio, atribuíble al azar asociado al muestreo). Valores grandes del estadístico resultarían en una señal contra la hipótesis de igualdad de medias entre grupos. Ese test ANOVA pertenece a la categoría de los paramétricos y el resultado teórico de apoyo, que sirve para deducir la distribución del estadístico antedicho en el muestreo, asume el cumplimiento de ciertas suposiciones: la independencia entre los datos muestrales de los distintos grupos o niveles, la normalidad de la variable en cada grupo, la aleatoriedad de los datos en cada grupo y la homogeneidad de la varianza de los datos entre los grupos, u homocedasticidad.

Para comprobar si puede o no admitirse como satisfecha cada una de estas suposiciones debe aplicarse un método estadístico. No obstante, habrá ocasiones en las que el incumplimiento de alguna de las condiciones sea tan obvio que no se requiera la aplicación de ningún método. Tal es el caso en el que los distintos grupos o niveles corresponden a distintas mediciones para la misma muestra de individuos seleccionados aleatoriamente (es decir, se trabaja con muestras 'ligadas'), como ocurriría con la medición de la tensión sistólica de los individuos de una muestra tras la administración de un fármaco hipertensivo al cabo de 2, 4, 6 y 8 horas. En esta situación no sería preceptivo verificar la condición de independencia.

Esto fue lo ocurrido en el ejemplo que acompaña a la Sección II.4. Como se señaló en él, si se intentara aplicar el test paramétrico ANOVA unifactorial se estaría presuponiendo que los datos tratados eran normales, independientes y homocedásticos. De entrada, los datos no podían ser independientes por el propio diseño del experimento y, de hecho, si se aplicara el test ANOVA unifactorial ignorando los requisitos previos que deben satisfacerse, el resultado daría lugar a un p-valor de 0.622, de modo que para los niveles de significación usuales no habría evidencias suficientes de la existencia de efecto del tipo de cepa en el crecimiento bacterial, mientras que la aplicación del test ANOVA bifactorial llevaba a concluir lo contrario. Esta diferencia de conclusiones obedece a que en el primero de los dos casos se estaría atribuyendo al azar adicionalmente toda la variación entre los datos que no provenga de la variación entre los tipos de cepa, cuando al azar solamente debería atribuirse la variación global a la que se le restara la variación entre los tipos y la variación entre los tiempos de medición (que resultaba aún más notoria, según se veía en la Figura 12).

Salvo rechazo manifiesto de las suposiciones previas del test ANOVA, se procedería con él. Si el cumplimiento de alguna de las suposiciones fallara, podría recurrirse a métodos no paramétricos, aproximaciones como la basada en técnicas *bootstrap*, etc.

Otro de los malentendidos más habituales en la aplicación e interpretación de la Estadística es el relativo a los estudios de correlación. Si se hace una búsqueda en Google de la expresión 'Correlation is not causation' aparecen cerca de 200.000 resultados, de la expresión 'Correlation does not imply causation' aparecen cerca de 700.000 y se obtendrían cifras muy parecidas con expresiones con un significado análogo. El primero de los resultados al buscar la primera de esas expresiones es un artículo de Nathan Green en el periódico británico The Guardian, en enero de 2012, cuya introducción apunta: «'La correlación no es causalidad' es un mantra estadístico. Se les inculca, al estilo de una escuela militar, a todos los estadísticos en ciernes. Pero ¿cómo se interpreta realmente? Bueno, la correlación es una medida de cuán estrechamente relacionadas están dos cosas (variables). Puede pensarse en ella como un número que describe el cambio relativo en una cosa cuando hay un cambio en la otra, donde 1 representa una fuerte relación positiva entre dos conjuntos de números, -1 representa una fuerte relación negativa y 0 equivale a ninguna relación. 'La correlación no es causalidad' significa que el hecho de que dos cosas se correlacionen no significa necesariamente que una cause la otra.»

Como ejemplo ilustrativo de esa afirmación, desde principios del siglo XX hay bastante literatura detrás, entre otras, de la correlación entre el número de ataques de tiburones a humanos y la venta de helados (véase al respecto la Figura 38). La elevada correlación entre esas dos variables, aparentemente no relacionadas, llevó a especular en alguna ocasión que tal vez el mayor consumo de helado conducía a incrementar el número de ataques de tiburones. Algo así como sospechar que los tiburones parecieran mostrar debilidad acusada por los humanos que consumieran helados.

Lo que la inteligencia y el razonamiento humanos deducen fácilmente es que cuando hace más calor la gente acude más a la playa, pasa más tiempo en el agua del mar, y ello aumenta las posibilidades de encontrar tiburones. A su vez, es más plausible que las personas compren helado para refrescarse del calor. En resumen, no es que el número de ataques de tiburones y la venta de helados sean variables directamente vinculadas, sino que ambas están asociadas a través de una tercera variable 'subyacente': la temperatura (de la que depende fuertemente el consiguiente número de visitantes de la playa).

En consecuencia, una correlación alta entre dos variables no implica necesariamente que los valores de una 'causen' o 'influ-yan directamente sobre' los de la otra. Puede ser así, pero esa correlación elevada quizás obedezca a una suerte de casualidad y que haya otros factores en juego que influyan en ambas.

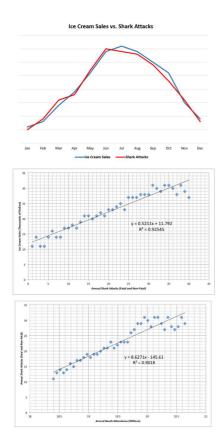


Figura 38. Relación entre la venta de helados y el número de ataques a personas por tiburones. Arriba: representación en función de los meses en cierto año, de las variables 'ventas en helados (en miles de US\$)' (en azul) y 'número de personas atacadas por tiburones' (en rojo) (fuente: https://www.statology.org/correlation-does-not-imply-causation-examples/). En medio: estudio de regresión y correlación lineales en un año de las 'ventas en helado' en función del 'número de ataques por tiburones sufridos por humanos', con correlación positiva igual a $\sqrt{0.92545} = 0.962$. Debajo: estudio en ese año del 'número de ataques por tiburones sufridos por humanos' en función del 'número de visitantes de la playa (en millones)' con correlación positiva igual a $\sqrt{0.9018} = 0.95$

(fuente: https://www.varsitytutors.com/common_core_high_school_statistics_and_probability-help/correlation-vs-causation-ccss-math-content-hss-id-c-9)

Este ejemplo sencillo, junto con tantos otros que podrían encontrarse en el mundo real, es ilustrativo del hecho de que si bien las máquinas (en particular, los ordenadores) han aumentado enormemente el abanico de capacidades, destrezas y posibilidades del análisis de datos estadístico, en muchos aspectos la 'inteligencia' de la máquina no parece que vaya a poder llegar a ser 'intercambiable' con la humana.

V.3. CONTRIBUCIONES DE LA ESTADÍSTICA PARA LAS CIENCIAS DE LA COMPUTACIÓN

En la Sección IV de este trabajo se han acreditado los beneficios que las Ciencias de la Computación han reportado a la aplicación y al progreso de la Estadística. Esos beneficios han sido mutuos y el avance de la aplicación del análisis de datos es, en muy buena parte y cada día más, fruto de la sinergia y la cooperación entre ambos campos.

El razonamiento estadístico es esencial en Ciencias de la Computación y contribuye a la efectividad, eficiencia y fiabilidad de muchos de sus desarrollos. De forma más o menos explícita interviene en muchas áreas de investigación de las Ciencias de la Computación como, entre otras, en:

- Visión y procesamiento de imágenes. Por citar algunos ejemplos: los histogramas son útiles para comprobar la distribución de la intensidad en una imagen; algunos modelos probabilísticos o mixturas de ellos se emplean para modelar y diferenciar píxeles de primer plano y de fondo en una fase de segmentación de imágenes; los estadísticos ordenados (mínimo, máximo, mediana, etc., muestrales) son muy convenientes en el procesamiento digital de imágenes; la estadística espacial y los conjuntos aleatorios se aplican frecuentemente en el procesamiento de imágenes por satélite.
- Ingeniería del software. Es una aproximación sistemática al análisis, diseño, implementación y mantenimiento de los programas de ordenador y tiene por objetivo establecer procedimientos para el control del desarrollo del software. En este caso, por ejemplo, el diseño estadístico de experimentos se aplica recurriendo a técnicas para contrastar y construir modelos para las componentes y los sistemas tecnológicos. También es esencial el papel que desempeñan los datos, ya que siempre que se utilizan o se generan datos en el ciclo vital del software, se pueden emplear métodos estadísticos para la descripción, la estimación y la predicción.
- Descubrimiento de conocimiento en bases de datos (KDD). Trata con grandes volúmenes de datos (datos masivos) y proporciona herramientas para 'explorar' y para 'aprender de los datos', extrayendo de los mismos información y conocimiento (tendencias, patrones, relaciones, predicciones, etc.) mediante su almacenamiento, selección, depuración y preprocesado, transformación y reducción, minería, selección de modelos, interpretación, toma de decisiones y evaluación de resultados. La influencia de la Estadística en el KDD es evidente, ya que, unida a las Ciencias de la Computación, proporciona los métodos científicos básicos para descubrir conocimiento en las bases de datos en ambiente de incertidumbre.
- Aprendizaje Automático. En el Aprendizaje Automático, parte de la Inteligencia Artificial (cuyo fin es imitar la mente humana en lo que concierne a sus capacidades para la resolución de problemas y la toma de decisiones), un modelo tiene la capacidad de aprender automáticamente a partir de los datos durante un período. Este aprendizaje se emplea para predecir modelos, predicción que se hace más precisa según se añaden datos. La Estadística participa con sus herramientas propias en distintas fases del Aprendizaje

Automático, como las consistentes en: enmarcar el problema, comprender los datos, depurar los datos, preparar los datos, evaluar el modelo, configurarlo, seleccionarlo, presentar el modelo, y aplicarlo.

En líneas generales, aunque los fundamentos para las Ciencias de la Computación provienen mayoritariamente del entorno de la Informática, la Estadística ha jugado un papel clave desde el primer momento. Además, varias de las herramientas más conocidas en Ciencias de la Computación fueron o han sido introducidas por investigadores estadísticos y, en la actualidad, muchos de estos están centrados no solo en proporcionar nuevas técnicas, sino en verificar mediante argumentos estadísticos si las conclusiones y decisiones a las que llevan los procedimientos previos no transgreden la deseable ética, equidad, seguridad, etc. (véanse, por ejemplo, Besse et al., 2022, Ríos Insua et al., 2023).

VI. CONCLUSIONES FINALES

La Estadística ha empezado a vivir en estos últimos años su edad dorada. Aunque siempre habrá cuestionamientos que, a menudo, son la consecuencia inevitable de que no pueda garantizarse la certeza absoluta de sus conclusiones, resulta patente que su empleo es cada día más esencial para dar una solución razonable a muchos problemas que, sin su ayuda, podrían ser imposibles de resolver.

No solo las distintas ciencias avanzan en su investigación gracias, en buena parte, al concurso de los métodos estadísticos ya establecidos, sino que la propia Estadística sigue progresando de forma imparable por medio de la investigación sobre:

- nuevos métodos para problemas ya abordados,
- métodos para nuevos problemas planteados,
- y métodos que se adaptan para analizar nuevos tipos de variables y de datos, entre ellos los datos masivos, tan al alcance en estos tiempos.

Y las demás ciencias se beneficiarán más cuanto más conscientes sean de estos avances.

En una entrevista a Alan E. Gelfand (profesor emérito de la Universidad de Duke y Medalla 2013 de la American Statistical Association en la sección de Statistics and the Environment), en 2014 con motivo de su visita a la Universidad de Valencia, apuntaba que «We need science with data, for sure, and it's not science without statistics», que venía a ratificar con otras palabras la célebre sentencia de Kanti V. Mardia (profesor emérito de la Universidad de Leeds y Medalla de Plata 2003 de la Royal Statistical Society): «Statistics without science is incomplete. Science without statistics is imperfect».

El estadístico del siglo XXI no debe conformarse simplemente con haber adquirido una formación metodológica muy sólida y disponer de buena capacidad de modelización, que son imprescindibles ya que su rigor es fundamental para los retos que comportan los problemas actuales. El estadístico moderno debe estar bien pertrechado con diversas pericias computacionales y, desde luego, estar muy abierto a la interdisciplinariedad.

En la entrevista a Gelfand mencionada anteriormente, él afirmaba que históricamente los estadísticos se habían contentado con estar en segundo plano (gente con poca visibilidad), de modo que la comunidad estadística resultaba mayoritariamente amigable, solidaria y con más bien escaso afán de protagonismo. Señalaba que no era cuestión de perder esa imagen, siempre y cuando no se confundiera el no ser suficientemente visibles con que no tuvieran mucho que aportar. Como Gelfand, creemos que lo importante es la ciencia en su acepción más amplia. Realizar buena ciencia, tratando de resolver o contribuir a la resolución de problemas importantes y colaborar con especialistas de otros campos.

Hal Varian, economista jefe de Google, anticipó en 2009 que «I keep saying that the sexy job in the next 10 years will be statisticians. And I'm not kidding». Parece que acertó por lo que concierne a estos años precedentes, en los que los estudiantes cuya formación incluía buenas dosis de fundamentos matemáticos de Estadística, junto con buenas habilidades de programación y computación, han sido fuertemente demandados por grupos y empresas de sectores muy diversos. Siendo realistas, es previsible que, si la investigación en Estadística sigue su progresión al ritmo actual y no se abandona el camino de las colaboraciones antedichas, la Estadística continuará siendo un arte fascinante y sus expertos no perderán ni una gota de atractivo profesional con los años.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo está dedicado a mi añorado compañero Miguel López Díaz. Durante unos pocos años, como doctorando, tal vez pude enseñarle algunas ideas sobre unas pocas cuestiones. Pero enseguida empezó a ser un verdadero maestro al que todos los que trabajamos con o cerca de él admiramos y estimamos profundamente. Lo hemos hecho como un investigador sobresaliente que ha sido, como un gran exponente de la ética y la lealtad en cualquier aspecto de la vida y como ser humano entrañable. Se fue en agosto de 2023 con la discreción con la que vivió. ¡Gracias, Miguel! Siento un orgullo inmenso por, a través de la ciencia, haber tenido un 'hijo' que superó con creces a su 'madre' y de quien tanto he podido aprender.

REFERENCIAS, BIBLIOGRAFÍA Y ENLACES CONSULTADOS

Acuña, J.L., López-Urrutia, Á. and Colin, S. (2011). Faking Giants: The evolution of high prey clearance rates in jellyfishes. Science 333 (6049): 1627-1629.

Aerts, M., Molenberghs, G. and Thas, O. (2021). Graduate education in Statistics and Data Science: The why, when, where, who, and what. Annual Review of Statistics and Its Application 8: 25-39.

A.H.E.P.E. (2002). Historia de la Probabilidad y de la Estadística. Editorial ACE, Madrid.

al-Kindi (841). Manuscript on Deciphering Cryptographic Messages. King Faisal Center for Research of Islamic Studies, Riyadh, Saudi Arabia.

Azorín Poch, F. (1953). *Distribución t No Central*. Tesis Doctoral, Universidad de Madrid.

Bandyopadhyay, P.S. and Forster, M.R. (2011). Phylosophy of Statistics: An introduction. En: *Handbook of the Phylosophy of Science. Vol. 7: Phylosophy of Statistics*, (Bandyopadhyay, P.S. and Forster, M.R., eds.). North-Holland, Amsterdam: 1-50.

- Bayes, T. (1763). LII. An essay towards solving a problem in the doctrine of chances (By the late Rev. Mr. Bayes, F. R. S. communicated by Mr. Price, in a letter to John Canton A.M.F.R.S.). Philosophical Transactions of the Royal Society of London 53: 370-418.
- Bernoulli, D. (1738). Specimen Theoriae Novae de Mensura Sortis. En: Commentarii Academiae Scientiarum Imperialis Petropolitanae, Tomus V: 175-192.
- Bernoulli, J. (1713). Ars Conjectandi, Opus posthumum. Accedit tractatus de seriebus infinitis, et epistola Gallicè scripta de ludo pilae reticularis. Thurnisii Fratum. Basel.
- Besse, P., del Barrio, E., Gordaliza, P., Loubes, J.-M. and Risser, L. (2022). A survey of bias in Machine Learning through the prism of statistical parity. *American Statistician* 76 (2): 188-198.
- Breiman, L. (2001). Statistical modelling: The two cultures. *Statistical Science* 16 (3): 199-231.
- Broemeling, L.D. (2011). An account of early statistical inference in arab cryptology. *The American Statistician* 65 (4): 255-257.
- Cardano, G. (1663). Liber De Ludo Aleae. Traducción al inglés por Gould, S.H. (1953). The Book on Games of Chance. Holt, Rinehart and Wiston, New York.
- Chambers, J.M. (1970). Computers in statistical research: Simulation and computer-aided Mathematics. *Technometrics* 12 (1): 1-15.
- Chambers, J.M. (1980). Statistical computing: History and trends. The American Statistician 34 (4): 238-243.
- Claghorn, K.H. (1908). The use, and misuse of statistics in social work. Publications of the American Statistical Association 11 (82): 150-167.
- Cochran, W.G. and Cox, G.M. (1950, 1957). Experimental Designs. 1^a, 2^a Edición. Wiley, New York; Chapman & Hall, London.
- Cohen, J.B. (1938). The misuse of statistics. *Journal of the American Statistical Association* 33 (204): 657-674.
- Colosimo, B.M., del Castillo, E., Jones-Farmer, L.A. and Paynabart, K. (2021).
 Artificial intelligence and statistics for quality technology: An introduction to the special issue. *Journal of Quality Technology* 53 (5): 443-453.
- Cramér, H. (1946). *Mathematical Methods of Statistics*. Princeton Mathematical Series, Princeton University Press, Princeton, New Jersey.
- Cuesta-Albertos, J.A. and Matrán, C. (1998). The asymptotic distribution of the bootstrap sample mean of an infinitesimal array. *Annales de l'Institut Henri Poincaré-Probabilité et Statistiques* 34 (1): 23-48.
- de Finetti, B. (1931). Sul significato soggestivo della probabilità. Fundamenta Matematicae T. XVII: 298-329.
- de Finetti, B. (1937). La prévision: ses lois logiques, ses sources subjectives. Annales de l'Institute Henri Poincaré 7 (1): 1-68.
- de Moivre, A. (1718, 1738, 1756). The Doctrine of Chances or a Method of Calculating the Probabilities of Events in Play. 1^a, 2^a, 3^a Edición, A. Millar, London.
- de Montmort, P.R. (1708). Essai d'Analyse sur les Jeux de Hazard. Chez Jacque Ouilau, Paris.
- del Barrio, E. (2022). Nuevos puentes entre Matemáticas y Ciencia de Datos:
 Desafios y oportunidades. https://www.youtube.com/live/q2iPxPc4bO0?si=X4Yq4IwklHhvgCUg
- del Barrio, E., Giné, E. and Matrán, C. (1999). Central limit theorems for the Wasserstein distance between the empirical and the true distributions. *Annals of Probability* 27 (2): 1009-1071.
- Donoho, D. (2017). 50 Years of Data Science. *Journal of Computational and Graphical Statistics* 26 (4): 745-766.
- Donovan, T.M. and Mickey, R.M. (2019). *Bayesian Statistics for Beginners:* A Step-by-Step Approach. Oxford University Press, Oxford.
- Eddy, W.F. (1986). Computers in statistical research. *Statistical Science* 1 (4): 419-437.
- Efron, B. (1979a). Bootstrap methods: Another look at the Jackknife. Annals of Statistics 7 (1): 1-26.
- Efron, B. (1979b). Computers and the theory of Statistics: Thinking the unthinkable. *SIAM Review* 21 (4): 460-480.
- Efron, B. (1982). The Jacknife, the Bootstrap and Other Resampling Plans. SIAM, Philadelphia.
- Fisher, R.A. (1925). Statistical Methods for Research Workers. Oliver & Boyd, Edinburgh.
- Flórez Estrada, A. (1814). *Plan para Formar la Estadística de Sevilla*. Don José Hidalgo, Sevilla.
- Fréchet, M.R. (1948). Les éléments aléatoires de nature quelconque dans un espace distancié. *Annales de l'Institut Henri Poincaré* 10 (4): 215-310.

- Friedrich, S., Antes, G., Behr, S., Binder, H., Brannath, W., Dumpert, F., Ickstadt, K., Kestler, H.A., Lederer, J., Leitgöb, H., Pauly, M., Steland, A., Wilhelm, A. and Friede, T. (2022). Is there a role for statistics in artificial intelligence? Advances in Data Analysis and Classification 16: 823-946
- Galeano, P. and Peña, D. (2019). Data science, big data and statistics. TEST 28: 289-329.
- García, V., Herrero Fresno, A., Rodicio, R., Felipe López, A., Montero, I., Olsen, J.E., Hensel, M., Rodicio, M.R. (2020). A plasmid-encoded FetMP-Fls iron uptake system confers selective advantages to Salmonella enterica serovar Typhimurium in growth under ironrestricted conditions and for infection of mammalian host cells. Microorganisms 8 (5): 630.
- Gelfand, A.E. (2014). Interview with Alan E. Gelfand (by D. Conesa and F. Pineda). Universidad de Valencia. https://metode.org/issues/entrevista-monografic-revistes/alan-e-gelfand-2.html.
- Giné, E. and Nickl, R. (2009). Uniform limit theorems for wavelet density estimators. Annals of Probability 37 (4): 1605-1646.
- Giné, E. and Zinn, J. (1990). Bootstrapping general empirical measures. Annals of Probability 18 (2): 851-869.
- Girón, F.J. (1994). Historia del cálculo de probabilidades: de Pascal a Laplace. En: Curso de conferencias sobre historia de la matemática hasta el siglo XIX (2ª parte), desarrollado durante los meses de febrero y abril de 1993. Real Academia Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Madrid: 113-133.
- Gómez Villegas, M.A. and de Mora Charles, M.S. (2018). *Historia de la Probabilidad y de la Estadística*. UNED, Madrid.
- González-Manteiga, W. (2018). La Estadística Matemática en la Era del "Big Data". Discurso de Ingreso en la Real Academia Galega de Ciencias. https://www.rage.gal//wp-content/uploads/2019/04/Wenceslao-Gonza% CC%81lez-Manteiga.pdf.
- Hall, P. (2003). A short prehistory of the bootstrap. Statistical Science 16 (2): 158-167.
- Hevia, A., Milani, C., López, P., Donado, C.D., Cuervo, A., González, S., Suárez, A., Turroni, F., Gueimonde, M., Ventura, M., Sánchez, B. and Margolles, A. (2016). Allergic patients with long-term asthma display low levels of *Bifidobacterium adolescentis*. PLOS ONE 11 (2): e014780.
- Hevia González, A. (2016). Caracterización Funcional de la Microbiota Intestinal en Algunos Trastornos Inmunológicos. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo. https://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/handle/10651/38993/TD AranchaHevia.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
- Huygens, C. (1657). De ratiociniis in ludo aleae. En: Exercitationum Mathematicarum Libri V, (van Schooten, F., ed.). Academia Lugduno Batava, Leiden: 521-534.
- Instituto Nacional de Estadística. <u>https://www.ine.es/explica/docs/pasos_tipos_graficos.pdf.</u>
- Instituto Nacional de Estadística. https://www.ine.es/explica/docs/historia_estadistica.pdf.
- Instituto Nacional de Estadística. https://www.ine.es/explica/docs/historia_personajes.pdf.
- Jeffers, J.N.R. (1995). The statistician and the computer. *Journal of Applied Statistics* 22 (2): 227-234.
- Jeffreys, H. (1931, 1937, 1973). Scientific Inference. 1^a, 2^a, 3^a Edición. Macmillan Publishers, London.
- Jeffreys, H. (1939, 1948, 1961). Theory of Probability. 1^a, 2^a, 3^a Edición. Clarendon Press, Oxford.
- Johannssen, A., Chukhrova, N., Schmal, F. and Stabenow, K. (2021). Statistical literacy-Misuse of satatistics and its consequences. *Journal of Statistics* and Data Science Education 29 (1): 54-62.
- Kolmogórov, A. (1933). Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Springer, Berlin.
- Laplace, P.-S. (1774). Mémoire sur la probabilité des causes par les événements. Mémoires de l'Académie royale des sciences de Paris (Savants étrangers) Tome VI: 621-656.
- Laplace, P.S. (1812, 1814, 1820). Théorie Analytique des Probabilités. 1^a, 2^a, 3^a Edición. Courcier, Paris.
- Legro, R.S. (2023). Use and misuse of statistics in reproductive medicine. Fertility and Sterility 119 (6): 895-896.
- Lévy, P. (1925). Calcul des Probabilités. Gauthier-Villars et Cie, Paris.
- Makin, T.R. and Orban de Xivry, J.-J. (2019). Science Forum: Ten common statistical mistakes to watch out for when writing or reviewing a manuscript. eLife 8: e48175.

- Martínez López, C. (2022). Pasado, presente y futuro de la criptología. rAACI 3: 33-48.
- Motulsky, H.J. (2015). Common misconceptions about data analysis and statistics. British Journal of Pharmacology 172: 2126-2132.
- Nightingale, F. (1858). Notes On Matters Affecting The Health, Efficiency, and Hospital Administration of the British Army: Founded Chiefly on the Experience of the Late War. Harrison, London. https://archive.org/details/b20387118/mode/2up
- Olhede, S.C. and Wolfe, P.J. (2018). The future of statistics and data science. Statistics and Probability Letters 136: 46-50.
- Ollero Carmona, D. (1879). *Tratado de Cálculo de Probabilidades*. Imprenta de Pedro Ondero, Segovia.
- Pearson, K. (1892, 1900, 1911). The Grammar of Science. 1^a, 2^a, 3^a Edición. Adam and Charles Black, London.
- Peña, D. (2014). Big Data and Statistics: Trend or change? Boletin de Estadística e Investigación Operativa 30 (3): 313-324.
- Peña, D. (2022). Observación y Cálculo en Estadística con Datos Masivos. Discurso de Ingreso en la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. https://rac.es/ficheros/doc/1b0239b5a4457d58.pdf.
- Porter, T.M. (1985). The Mathematics of society: Variation and error in Quetelet's statistics. The British Journal of the History of Science 18 (1): 51-69.
- Puri, M.L. (1983). Strong Law of Large Numbers for Banach-space valued random sets. Annals of Probability 11 (1): 222-224.
- Puri, M.L. and Ralescu, D.A. (1991). Convergence theorem for fuzzy martingales. *Journal of Mathematical Analysis and Applications* 160 (1): 107-122.
- Quarteroni, A. (2018). The role of statistics in the era of big data: A computational scientist' perspective. Statistics and Probability Letters 136: 63-67.
- Rao, C.R. (1983). Multivariate Analysis: Some reminiscences on its origin and development. Sankhyā: TheIndian Journal of Statistics, Series B (1960-2002) 45 (2): 284-299.
- Ríos, D. (2021). Luces y Sombras del Big Data y la Inteligencia Artificial. Discurso Inaugural de Año Académico 2021-2022 en la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. https://rac.es/ficheros/doc/55920befd0cefd73.pdf.
- Rios Insua, D., Naveiro, R., Gallego, V. and Poulos, J. (2023). Adversarial Machine Learning: Bayesian perspectives. *Journal of the American Statistical Association* 118 (543): 2195-2206.
- Ríos, S. (1940). La Hiperconvergencia de las Integrales de Laplace Stieltjes. Tesis Doctoral, Universidad Central de Madrid.
- Ríos, S. (1954). Introducción de la Estadística en la enseñanza media. Revista de Educación 17 (VI): 152-156.

- Ríos, S. (1994). La revolución probabilística. En: Curso de conferencias sobre historia de la matemática hasta el siglo XIX (2ª parte), desarrollado durante los meses de febrero y abril de 1993. Real Academia Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Madrid: 135-147.
- Robert, C. and Casella, G. (2011). A short history of Markov Chain Monte Carlo: Subjective Recollection from Incomplete Data. Statistical Science 26 (1): 102-115.
- Sales Vallès, F.d'A. (1947). Contribución al Estudio de una Ley de Probabilidad: Primera Ley de Errores de Laplace. Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona.
- Sardareh, S.A., Brown, G.T.L. and Denny, P. (2021). Comparing four contemporary statistical software tools for introductory data secience and statistics in the social sciences. *Teaching Statistics* 43: S157-S172.
- Savage, L.J. (1954). The Foundations of Statistics. John Wiley & Sons, Inc. New York
- Scott, E.M. (2018). The role of Statistics in the era of big data: Crucial, critical and under-valued. Statistics and Probability Letters 136: 20-24.
- Secchi, P. (2018). On the role of statistics in the era of big data: A call for a debate. Statistics and Probability Letters 136: 10-14.
- Singh, R.K., Tiwari, N. and Prasad, R.C. (2015). Significant role of Statistics in Computational Sciences. *International Journal of Computer Applica*tions Technology and Research 4 (12): 952-955.
- Toca Rey, G. (2018). La abuela del big data. Historia y Vida 601: 16-19.
- Tukey, J.W. (1962). The future of Data Analysis. The Annals of Mathematical Statistics 33 (1): 1-67.
- Vallejo Ortega, J.M. (1819). Compendio de Matemáticas Puras y Mixtas. Imprenta de Estevan, Madrid.
- Vance, E.A., Alzen, J.L. and Smith H.S. (2022). Creating shared understanding in Statistics and Data Science collaborations. *Journal of Statistics and Data Science Education* 30 (1): 54-64.
- Vilaplana, J.P. (1980). Esbozo sobre el desarrollo histórico de la estadística en España. En: El científico español ante su historia: la ciencia en España entre 1750-1850: I Congreso de la Sociedad Española de Historia de las Ciencias. Diputación Provincial de Madrid: 143-156.
- Von Mises, R.E. (1928). Probability, Statistics and Truth. Gyan Books, Delhi.
- Wrinch, D. and Jeffreys, H. (1919). On some aspects of the theory of probability. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 38 (228): 715-731.
- Yates, F. (1966). Computers, the second revolution in Statistics. *Biometrics* 22 (2): 233-251.
- Yuan, Y., Deng, Y., Zhang, Y. and Qu, A. (2020). Deep learning from a statistical perspective. Stat 9 (1): e294.

La evolución cultural y del medio ambiente en el proceso evolutivo humano

Marco de la Rasilla Vives

Área de Prehistoria, Departamento de Historia, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Oviedo

Resumen- A lo largo del proceso evolutivo humano se generaron y desarrollaron múltiples transformaciones relacionadas con el ámbito cultural, aunque siguieron produciéndose las relativas a lo biológico, encuadradas en un paleoambiente cambiante con el que interaccionaron las diferentes especies animales y vegetales y los grupos humanos. Asimismo, un ejemplo que ilustra esta afirmación es la investigación emprendida en un yacimiento asturiano singular, reconocido nacional e internacionalmente: la Cueva de El Sidrón.

I. Introducción

Es conocido que ciertos primates, como los chimpancés o los monos capuchinos, fabrican instrumentos hechos en piedra o utilizan un palito para meter en las termiteras y sacar las hormigas. Esto significa que individuos que están en nuestra línea evolutiva rompen deliberadamente rocas y, en algunos casos, se dieron cuenta de que ciertas rocas pueden servir para hacer algo: romper ciertos frutos o cortar (Figura 1). Pero no se realiza una actividad estandarizada en la producción de herramientas, lo que sí muestra es que nuestros antepasados anunciaban los requerimientos cognitivos (predisposición para manipular objetos) para una futura capacidad para tallar la piedra



Figura 1. Chimpancé cascando una nuez con una piedra (Parque Nacional de Taï, Costa de Marfil). Credit Liran Samuni, Taï Chimpanzee Project (https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsos.220826)

Aunque se discute, se encontraron en Kenia instrumentos en piedra muy simples hechos sobre un canto en donde hay un filo, que parecen ser de hace unos 3.3 millones de años; pero con seguridad, hay evidencias de instrumentos de piedra (líticos) sencillos pero cuya producción es recurrente y normalizada realizados por el Homo habilis, hace unos 2.6-2.5 millones de años, también en África oriental; de modo que aquí ya podemos hablar del comienzo de una actividad cultural. La clave es que se dan cuenta de que determinadas rocas (incluso que unas eran mejores que otras) pueden generar filos cortantes y puntas, y por

medio de prueba y error fueron generando gestos técnicos con los que ir haciendo la "caja de herramientas". En esta fase estamos en el Paleolítico y, posteriormente, en el Mesolítico.

Además, se organizó la secuencia: adquisición de la materia prima-transformación-uso-abandono y, eventualmente, reutilización y, naturalmente, la tarea de enseñanza-aprendizaje entre los individuos del grupo, lo que acrecentó uno de los temas clave del proceso evolutivo humano: el comportamiento social cooperativo (Figura 2). Y no olvidemos que hay otras alternativas, la madera y el hueso, que también pudieron ser utilizadas, aunque muchas veces no se conserven por su propia naturaleza. Todas esas piezas permitieron realizar nuevas actividades con una relativa eficacia y acceder a más elementos (animales y vegetales) que ofrecía el medio ambiente.



Figura 2. Talla lítica con percutor de asta. Reproducido del archivo de imagen "Tixier experimente avec percuteur tendré.jpg" por J.M. Benito Álvarez (https://openverse.org/image/de4be347-a159-4137-8908-782da5a8b8b6?q=flintknapping) CC BY-SA 2.5

Todo el proceso evolutivo cultural humano, al menos desde que está en la tierra el mencionado Homo habilis, ocurre durante el período llamado Cuaternario el cual se subdivide en dos épocas Pleistoceno (2.580.000-11.700 años) y Holoceno (11.700-hasta la actualidad). El primero ha tenido un clima

eminentemente frío, pero con etapas más cálidas y variaciones en las precipitaciones, mientras que el segundo ha sido eminentemente templado, pero con etapas más frías y variaciones en las precipitaciones. Y esas diferencias en temperatura y humedad han tenido mayores o menores rangos temporales (Figura 3).

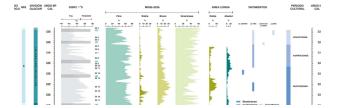


Figura 3. Curva climática del paleolítico superior inicial, (Fortea et al., 2007, https://www.researchgate.net/publication/236616014_El_Paleolítico Superior Antiguo en Asturias y su contexto)

La biota, esto es la fauna y la flora, se ha adecuado al cambiante clima existente en cada momento y, sobre todo, a la latitud y al relieve presente en cada parte del planeta; y los humanos han interactuado inevitablemente con la biota, el clima y el relieve (Figura 4). Y también es clave en el proceso evolutivo humano que seamos omnívoros, es decir, que no estemos adaptados a un tipo exclusivo de alimentación, lo que nos permite acceder a cualquier lugar de la Tierra y sobrevivir. En ese sentido, es fundamental la obtención de alimento que, hasta la domesticación de plantas y animales, se sustentó en la recolección de todo tipo de recursos (vegetales, huevos, miel, etc.) que supuso la base alimenticia de la población, y en la caza que, a medida que transcurrió el tiempo, pasó del carroñeo y el oportunismo a la especialización en ciertas especies según el nicho ecológico en el que se encuentren los recursos (por ejemplo, ciervos, renos, cabras, rebecos, elefantes) y diversificación (diferentes especies consumidas en el mismo sitio) (Figura 5).



Figura 4. Paisaje de bosque, pradera y matorral. Macizo de Las Ubiñas (Asturias) (Foto: Elsa Duarte)



Figura 5. Fauna de la sabana africana. Reproducido de "Elephant and impalas" por Jean & Nathalie, 2012 (https://www.flickr.com/photos/60374292@N00/6721427705) CC BY 2.0 DEED

Otro elemento evolutivo clave es la domesticación del fuego (pirotecnología) (Figura 6), porque permite defenderse de las alimañas, calentarse y transformar el alimento. Con seguridad esto se produjo, hace unos 500.000-600.000 años, pero hay quien propone una mayor antigüedad. El fuego posibilita el acceso a unos alimentos que en estado natural serían difícilmente comestibles o tóxicos, aumentando considerablemente la supervivencia y, eventualmente, el aumento demográfico, si las condiciones climáticas eran favorables. Y en etapas culturales posteriores al Paleolítico veremos que hubo otras transformaciones de muy hondo calado. Además, hay quien propone, con bastante sentido, que la cocina, en la que el grupo está alrededor del fuego, pudo ser la espoleta o, al menos, un facilitador del desarrollo del lenguaje, que se fue haciendo cada vez más complejo a medida que pasaba el tiempo, hecho clave también del proceso evolutivo humano (Figura 7).



Figura 6. Fuego con madera. Reproducido de "Fire" por Luca Bove, 2013 (https://www.flickr.com/photos/lucabove/9619954917) CC BY-SA 2.5 DEED



Figura 7. Cocina con fuego en recipiente de bambú (Timor oriental). Reproducido de "Tukir (a way of cooking using bamboo as recipient to cook in the fire)" por David Palazón, Tatoli Ba Kultura, 2011 (https://openverse.org/image/9f3f3fe-f2a4-48fc-8a4e-814a2d8f0ef0?q=fire%20cooking) CC BY-SA 3.0

Volviendo a los instrumentos líticos, a medida que avanza el tiempo y evoluciona el género Homo, los instrumentos se van haciendo más eficaces: filos más rectos, formas simétricas, ergonómicos, y cada vez va disminuyendo progresivamente su tamaño (microlitizacion), aumentando la necesidad de incluirlo en un sistema compuesto (por ejemplo, enmangue, astil) y, por tanto, el uso de la madera y el hueso para esos menesteres. A esto se añade una mejor gestión y economía de la materia prima, pues al principio un canto servía para hacer un útil (Figura 8), y luego el canto se partía en diez trozos, luego en cien y luego en mil: diez, cien y mil posibles utensilios. Además, en algunos casos se van a realizar formas (por ejemplo, puntas de flecha) (Figura 9) que son objetos técnicos simples perfectos y donde hay una adecuación forma-función total; y progresivamente el tamaño del instrumental disminuye mucho (llegando a tener dos centímetros de longitud, microlitismo) de modo que será necesario el uso permanente de sistema compuestos. Esa adecuación será mayor cuando se incorpore a la "caja de herramientas" el material duro de origen animal (por ejemplo, asta, hueso, diente), hecho que se produjo con los neandertales, que utilizaron sobre todo el hueso poco transformado y se desarrolló con los Humanos Anatómicamente Modernos (H. sapiens) que usaron mayoritariamente el asta y la transformación de la masa ósea era completa. En esta materia es más fácil la realización de objetos técnicos simples perfectos (por ejemplo, aguja, arpón) (Figuras 10 y 11) y la adecuación forma-función será total.



Figura 8. Bifaz de sílex. Reproducido de "Bifaz de Sílex de Mucientes" por J. M. Benito Álvarez (https://openverse.org/image/fd9200ed-348f-4f18-b4e3-3093dc173b77?q=bifaz) CC BY-SA 2.5 DEED



Figura 9. Punta de base cóncava solutrense. Cueva de Llonin (Asturias) (Foto: Javier Fortea)



Figura 10. Aguja magdaleniense. Abrigo de La Viña (Asturias) (Foto: Javier Fortea)

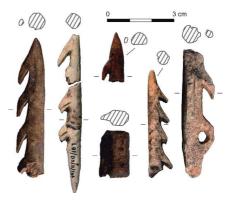


Figura 11. Arpones magdalenienses. Cueva de Llonin (Asturias) (Foto: Elsa Duarte)

Por último, es interesante comprobar que hasta hace unos 15.000 años no se introdujo el consumo de peces, básicamente de río o de estuario, en la dieta de forma clara y permanente, aunque sí se recolectaron desde bastante antes moluscos marinos (por ejemplo, lapas, litorinas) y terrestres (por ejemplo, caracoles). No hay que descartar un consumo esporádico sobre el terreno, pero la pesca sistemática, bien a mano o con arpón y posteriormente con anzuelo, será tardía, lo que supone una aparente contradicción con nuestra condición omnívora. Lo cierto es que se amplió mucho el espectro alimenticio con la ventaja que eso supone.

II. EL MUNDO SIMBÓLICO

Aparte de lo relacionado con la subsistencia y la pervivencia de una especie, en nuestro caso el género Homo, a partir de un cierto momento, que coincide con el mundo neandertal, se introduce en la ecuación evolutiva un asunto fundamental que afecta a lo emocional, lo psicológico, lo trascendente: lo que podemos llamar mundo simbólico. Este expresa, aunque no sabemos su significado, las emociones, los esquemas de valores, los mitos, la cosmovisión de los grupos humanos correspondientes, y se manifiestan, entre otras cosas, en los enterramientos, el uso de colorantes minerales, plumajes o instrumentos musicales o la recolecta de fósiles. El siguiente paso, cuyo desarrollo va principalmente de la mano del H. sapiens, añadirá, a lo antes dicho, la primera expresión gráfica humana: lo que llamamos el arte parietal y el mobiliar (Figura 12).



Figura 12. Arte parietal. Cueva de Llonin (Asturias) (Foto: Javier Fortea)

A lo largo del planeta, y con cronologías muy variadas, se han representado grabadas y/o pintadas figuras animales, humanas y signos de diferente morfología, que muestran lo que distintos grupos humanos expresaban en un formato colectivo (arte parietal que aparece en cuevas, abrigos o rocas al aire libre) e individual (arte mobiliar, que se puede mover, hecho en asta, hueso, diente, concha o dentina de elefante = marfil).

Es interesante observar cómo la figura animal, que puede tener un formato realista o esquemático, suele reconocerse perfectamente; pero la figura humana, cuya representación es numéricamente pequeña en comparación con las otras figuraciones y se reconoce bien, adolece del realismo que se observa en la figura animal y, además, no se suele representar la cara o a ésta le falta alguna parte anatómica, e incluso se efectúa una metonimia (representación de una parte del cuerpo: manos, pies, sexo). Por su parte, los signos que tienen una gran variedad formal abundan en cualquier de los formatos mencionados (Figura 13).



Figura 13. Venus gravetiense. Willendorf (Austria). Reproducido de "Venus de Willendorf" por mkk707 (https://openverse.org/image/93ab148c-f5a6-4bdf-80c7-b60014892b30?q=paleolithic%20venus)

Obra de Dominio Público (Public Domain Mark 1.0.)

El significado es desconocido, y se han propuesto varias hipótesis explicativas (arte por el arte, magia de caza o de fecundidad, sistema de mitos o alianzas de los grupos, chamanismo, etc.) pero, aunque algunas podrían ser válidas, nos faltan los códigos -y los ritos- para poder entender lo que hay detrás de cada grafía o de cada conjunto de ellas. A ello hay que añadir la presencia de instrumentos musicales y los litófonos en las cuevas, porque la música es emoción y se integra muy bien con los ritos que pudieron practicarse.

III. LA DOMESTICACIÓN DE PLANTAS Y ANIMALES

Otro hito fundamental fue poder controlar la producción de alimentos a través de la agricultura y la ganadería. Es lo que llamamos Neolítico. Este fenómeno se produjo en diferentes cronologías, no muy distantes entre sí (en números redondos entre el 10.000 y el 8.000 a. C.), en la parte templada del planeta en el hemisferio norte (Próximo Oriente, Mesoamérica y China centro-oriental), y coincide con el llamado Óptimo Climático

(hace 11.700 años) al comenzar las condiciones climáticas templadas en buena parte del planeta. Las especies vegetales domesticadas fueron, según zonas: trigo, cebada, centeno, guisante, garbanzo, lentejas, habas, pistacho, higo, olivo, vid, lino, calabaza, maíz, arroz y mijo. Las especies animales fueron, según zonas: perro (que pudo ser domesticado ya en el Paleolítico), cerdo, cabra, oveja, buey, alpaca y llama. Fue un proceso progresivo, en el que no se sustituyó rápidamente el tipo de alimentación, pues siguió la caza y la recolección, que nunca se ha perdido del todo.

Combinándose con la domesticación se produjeron una serie de fenómenos de enorme trascendencia que fueron modelando la vida de nuestros antepasados. Durante el Paleolítico y el Mesolítico fueron nómadas o seminómadas, moviéndose por el territorio estacionalmente o habitando en diferentes estaciones en el mismo lugar; pero en el Neolítico, como consecuencia de la necesaria estancia permanente, o en episodios largos de tiempo, en el mismo lugar para cuidar de los cultivos y de los animales estabulados, los grupos se hicieron sedentarios. Esa sedentarización tuvo implicaciones inmediatas, por un lado, la creación de poblados y luego de ciudades y, por otro, de necrópolis.

En efecto, si se está siempre en un mismo lugar es preciso construir edificaciones para albergar a los pobladores y a los animales y, además, el paso del tiempo obliga a organizarlas con un cierto criterio. En este punto, es inevitable mencionar que desde los tiempos antiguos los grupos humanos han seleccionado el lugar para asentarse con sentido común: cerca de una fuente de agua, guarecidos de los vientos y lluvias dominantes, orientados normalmente hacia el sur y al oeste, etc. De este modo, se fueron construyendo edificaciones de variadas formas (circulares, cuadradas, rectangulares), unas privadas y otras públicas para realizar actividades colectivas y, como siempre ha habido conflictos intergrupales, se levantaron murallas. Ello requería una organización social cada vez más compleja que atendiera las necesidades de los distintos grupos (Figura 14).



"A very large Neolithic and Chalcolithic proto-city settlement in southern Anatolia, 7400 BC", por Murat Özsoy 1958, 2019 (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:%C3%87atalh%C3%B6y%C3%BC k, 7400 BC, Konya, Turkey - UNESCO World Heritage Site, 08.jpg)

CC BY-SA 4.0 DEED

Figura 14. Proto-ciudad neolítica. Catalhöyük (Turquía). Reproducido de

La permanencia hace también ineludible tener un lugar estable donde enterrar a los muertos, de modo que ya no es un enterramiento aislado como pasaba en tiempos anteriores, ahora hay un lugar donde se acumulan y pueden tener también varios modelos constructivos: debajo de las casas, en construcciones megalíticas de variada morfología (por ejemplo, dólmenes). Esto requería de unas habilidades especiales: cantería, transporte de piedras de gran tonelaje, diseño y construcción de la tumba. Además, los enterramientos podían ser colectivos o individuales, practicarse la inhumación o la cremación, y casi siempre iban acompañados de un ajuar con objetos variados que, en bastantes ocasiones, indicaban el estatus social de la persona (Figura 15).



Figura 15. Dolmen de una cámara. Axeitos (Galicia). Reproducido de 'Dolmen de Axeitos", en Oleiros (Ribeira), por Estevoaei, 2009 (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Axeitos.jpg) CC BY-SA 4.0 DEED

Otro elemento singular, asociado al fuego, fue la invención de la cerámica. Esta no se fabricó desde el primer momento, sino que tardó unos cuantos años en ser inventada; pero una vez que comprobaron que la arcilla, con algunos aditamentos añadidos, podía endurecerse -y ser estanca- mediante el calor, apareció todo un conjunto de formas muy variadas con una plena adecuación forma-función. Para ello, hubo que fabricar hornos en los que calentar la cerámica. La ventaja era que podía contener líquidos, semilíquidos y sólidos, lo cual fue fundamental para ampliar las posibilidades alimenticias y conservar los excedentes para utilizarlos en momentos posteriores (Figura 16).



Figura 16. Cerámica neolítica. Cueva del Higuerón (Málaga). Reproducido de "Cerámica neolítica M.A.N. 03" por Miguel Hermoso Cuesta, 2014 (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cerámica neolítica M.A.N. 03.JPG) CC BY-SA 4.0 DEED.

No obstante, y previo a la invención de la cerámica se hicieron trabajos de cestería (Figura 17), que también cumplían una función de guarda de materiales variados. Todo ello, permitía hacer previsiones y pensar en tiempo largo (por ejemplo, guardar grano para plantarlo al año siguiente, fermentar leche de algunos animales, etc.).



Figura 17. Cestería neolítica. Los Murciélagos (Granada). Reproducido de "Cestos procedentes de la Cueva de los Murciélagos, Albuñol. Museo Arqueológico Nacional de España" por Dorico, 2015 (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cestos procedentes de la Cueva de los Murciélagos, Albuñol. Museo Arqueológico Nacional de España.jpg) CC BY-SA 4.0

Los instrumentos líticos seguían usándose como antes, pero se añade el hacha pulimentada que serviría, entre otras cosas para trabajar la tierra o cortar madera. Era frecuente la utilización del sistema de roza y quema para preparar los campos de cultivo y, aunque era efectivo al principio, luego se agotaban los nutrientes del suelo y había que ir a otros lugares más alejados. Se observa que a partir del neolítivo hubo una significativa deforestación en las áreas neolíticas.

IV. LA METALURGIA Y LAS SOCIEDADES COMPLEJAS

De nuevo el fuego es determinante para fundir los metales. Aquí se inicia un proceso de trasformación de ciertos minerales (por ejemplo, cobre, estaños, hierro, oro, plata, etc.), pero previamente tuvieron que experimentar para conocer los que tenían las mejores propiedades para hacer herramientas, y que en algunos casos ciertas aleaciones mejoraban la calidad de estas. Se comenzó por el cobre, luego el bronce y luego el hierro, pero también se hicieron objetos en oro y plata, con un sentido más simbólico que funcional (Figura 18).

En este caso, también hubo que fabricar hornos que pudieran fundir los minerales y, naturalmente, buscar los afloramientos de mineral, desarrollar las labores mineras y las herramientas para extraerlo y triturarlo. Después, había que procesarlo (martilleado, moldeado, etc.) para darle la forma requerida: espadas, hachas, fíbulas, torques, leznas, arados, etc. Es cierto, que se seguía utilizando la piedra, el hueso, la madera y la cerámica, además de continuar con una economía productora de

alimentos; y también se practicaba de forma sostenida el comercio. Incluso, en algunas zonas de la Tierra comenzó la escritura que representa, de nuevo, un avance extraordinario en el proceso evolutivo. Asimismo, se inventó el torno de alfarero y la rueda para transportar objetos y recursos, salto cualitativo enorme en la actividad humana.



Figura 18. Hachas de la Edad del Bronce/Hierro. Vara (Lugo).
Reproducido de "Hachas de talón. Bronce Final-Primera Edad del Hierro.
Museo Arqueológico Nacional de España", por Dorieo, 2015
(https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hachas_de_talón_Bronce_Final-Primera_Edad_del_Hierro_M.AN.jpg)

La progresiva complejización de las formas de vida tuvo como consecuencia la realización de estructuras arquitectónicas cada vez más avanzadas y amuralladas (Figura 19), una mayor especialización en el trabajo y, como ya sucedía en el Neolítico, de desarrolló una jerarquización social anclada bien en lo político/militar, bien en lo religioso.



Figura 19. Cabañas reconstruidas de un poblado argárico. Los Millares (Almería). Reproducido de "Enclave Arqueológico de Los Millares. Cabañas reconstruidas en la zona de interpretación", por Eamand, 2005 (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Los Millares. Caba%C3%B1as reconstruidas en la zona de interpretaci%C3%B3n.jpg) CC BY-SA 4.0.

En relación con el mundo simbólico neolítico y de la Edad de los Metales se produce un cambio significativo respecto al largo episodio paleolítico. Ahora, la figura humana en forma de figurillas, estatuas, ritual de enterramiento de cráneos, y máscaras... así como la existencia de santuarios y templos otorga una dimensión nueva a dicho mundo simbólico. Ya puede hablarse de religión en la que los humanos y los zoomorfos juegan un papel esencial en la cosmovisión de estos grupos humanos. Por otro lado, y por obvias razones, el conocimiento astronómico, que tanta importancia tiene para la agricultura y la ganadería, adquiere una potencia extraordinaria.

V. UN EJEMPLO ASTURIANO: LA CUEVA DE EL SIDRÓN

La conservación de los restos arqueológicos es uno de los principales problemas con los que se enfrenta la investigación prehistórica, agudizándose a medida que son más antiguos. En este caso, la primera singularidad es que se hayan conservado en bastante buen estado más de dos millares de huesos humanos, y que pertenezcan a la especie neandertal (Figura 20); lo que convierte a El Sidrón en un referente nacional e internacional.



Figura 20. Fragmento de fémur con marcas de carnicería (Foto: Javier Fortea)

Así pues, gracias a este yacimiento, una parte importante del patrimonio cultural y natural de Asturias está en los mapas, en los libros de texto y en las obras de divulgación (Figura 21).

Singular es también que fuera testigo de la cruenta Guerra Civil española (Figura 22), y que la cueva se formó en un tipo de roca poco habitual: areniscas y conglomerados terciarios (Figura 23). Como en otras ocasiones, el azar fue responsable del hallazgo de los materiales arqueológicos y antropológicos, pues la mandíbula que dio origen al proyecto la encontró un espeleólogo mientras descansaba en la luego llamada Galería del Osario, gracias al brillo del carburo sobre los dientes (Figura 24). La coincidencia entre la casualidad y los luctuosos hechos de la Guerra Civil hizo que interviniera el juzgado y que la Guardia Civil realizara un atestado.



Figura 21. Portada del libro de El Sidrón en el que se presentaron los resultados de las investigaciones hasta 2014

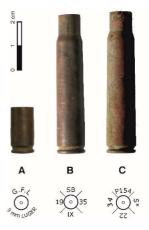


Figura 22. Vainas de la Guerra Civil halladas en dos entradas de la cavidad (Foto: M. de la Rasilla)



Figura 23. Galería Principal o del Río. En la parte izquierda se observan las dos litologías en las que se ha generado la cueva: conglomerado abajo y arenisca arriba (Foto: Javier Fortea)



Figura 24. Hemimandíbula hallada en 1994, origen de todos los avatares y del proyecto (Foto: Grupo de Paleoantropología MNCN-CSIC)

En esa acción se recuperaron un centenar de fósiles humanos más y, tras comprobar en el Instituto Anatómico Forense que no pertenecían a nuestra especie, las actuaciones administrativas recayeron sobre la Consejería de Cultura del Principado de Asturias, y la investigación sobre la Universidad de Oviedo (I.P. Javier Fortea Pérez).

V.1. EL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN: OBJETIVOS, HIPÓTESIS Y PREGUNTAS

La investigación arqueológica, cuyos resultados permiten hacer la síntesis histórica, tiene una ventaja y un inconveniente. La ventaja es que, en función de los restos que aparecen, deben confluir necesariamente múltiples disciplinas y técnicas analíticas en el estudio. Es decir, es interdisciplinar, de modo que diferentes metodologías y "ojos" convergen en el objetivo de conocimiento principal: analizar a los correspondientes grupos humanos. El inconveniente es que el principal método de obtención de datos -la excavación arqueológica- es un "experimento único" porque no se puede volver a colocar todo lo excavado en su sitio. Así pues, hay que registrar sistemáticamente todo el material arqueológico existente y los elementos que lo acompañan (el llamado contexto), para efectuar el estudio concluyente y la interpretación final. Se entenderá, fácilmente, que cualquier acción que no esté reglada es nefasta, e irrecuperable, para el conocimiento del tema que nos ocupa.

Con todos esos mimbres y singularidades mencionados hasta ahora, se generó un proyecto de investigación contando con los especialistas -y sus equipos- de cada tema de estudio (arqueología, paleogenética, paleoantropología, geología, paleontología, paleobotánica, etc.) y se aplicaron las técnicas analíticas pertinentes (cronometría y geofísica en sus diferentes formas, topografía, espeleología, restauración, etc.). Armado un equipo estable y potente, éste se entregó a conocer, y dar difusión, a los individuos neandertales que la fortuna conservó y sacó a la luz.

Cabe destacar al inicio, que el agua tiene una especial relevancia en este lugar; no sólo por haber formado todo el sistema kárstico, sino porque todavía circula por el interior a través de la Galería Principal o del Río durante los meses de octubre a junio (Figura 25); y además porque el topónimo El Sidrón es un término tardorromano, largamente conservado en el tiempo, que alude a un recipiente de agua. Técnicamente la cueva está en un poljé, que es como una "bañera" que recoge el agua del relieve cercano, de modo que alude exactamente a lo que representa.



Figura 25. Agua circulando por la cavidad en la zona donde se desarrollaba la excavación y las tareas que la acompañan (Foto: Javier Fortea)

En primera instancia, era fundamental comprobar que seguía habiendo restos fósiles en la zona donde originalmente apareció la mandíbula y los huesos recuperados en el atestado. Asimismo, había que verificar la hipótesis de si hubo un enterramiento, puesto que hay bastantes evidencias de esa acción en el mundo neandertal. Para ello se ejecutaron dos actividades paralelas: por un lado, se excavó en la zona dónde se habían hallado los restos humanos (Figura 26) y, por otro, se aplicó un georradar para, con los perfiles del subsuelo que este sistema realiza, detectar el posible enterramiento (Figura 27).



Figura 26. Vista de la estratigrafía durante la excavación en la Galería del Osario en los primeros años (Foto: Javier Fortea)



Figura 27. Galería del Osario. Georradar en acción (Foto: Javier Fortea)

En ambos casos, se constató que no había dicho enterramiento, de modo que los restos arqueo-antropológicos llegaron mediante un proceso natural que debía identificarse y, a partir de ahí, verificar el modelo de relleno del sedimento en la Galería del Osario. Para ello se excavaron varias zonas de dicha galería, a fin de comprobar si los materiales se habían distribuido de norte a sur siguiendo el sentido descendente del agua de escorrentía hacia la Galería del Río (Figura 28). También era fundamental situar cronológicamente las evidencias recuperadas porque, en función del resultado, podíamos estar en el largo debate sobre la perduración o no (convivencia/ coexistencia) entre la especie neandertal y los humanos anatómicamente modernos en la península ibérica.

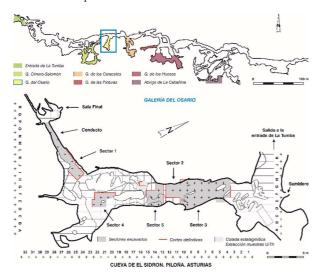


Figura 28. Arriba: Plano de la cueva de El Sidrón con algunas de las zonas en estudio. Abajo: Plano de la Galería del Osario.

El relativamente importante número de restos fósiles conservados (2.568) facilitaba el conocimiento, desde varios puntos de vista (taxonómicos, histológicos, fisiológicos, etc.), de

las cualidades de los individuos neandertales clásicos, que es dónde se incluyen nuestros especímenes (Figura 29). A esto se añaden los estudios de ADN antiguo (desde 2005) y los novedosos paleogenómicos (desde 2007). La genética ha ofrecido una visión más completa y detallada de los individuos de El Sidrón, y algunas actuaciones o resultados han sido pioneros (entre otros, protocolo anticontaminación, gen nuclear).

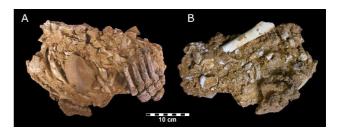


Figura 29. Bloque de sedimento concrecionado con fósiles de neandertales (SD-437). A la derecha de la parte A se ven los huesos de un pie izquierdo neandertal en conexión anatómica; y en la zona superior derecha de la parte B se pueden apreciar las vértebras y costillas de parte de una caja torácica. Incluidos en la matriz cementada existen multitud de dientes y otros huesos (Foto: Javier Fortea)

Junto a los huesos humanos han aparecido un conjunto de restos de industria lítica (~400), principalmente de sílex y alguno de cuarcita, que acompañaban a los citados fósiles. Sus características coinciden cumplidamente con lo conocido hasta la fecha en las colecciones de estos grupos humanos.

V.2. EL DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN

El avance de las excavaciones, realizadas entre los años 2000 y 2014, fue entregando materiales y aportando datos que obligaron a ir ajustando el proyecto arqueológico. Descartado el enterramiento, el origen de lo que se encontraba en la Galería del Osario estaba en el exterior. Así, se continuó la excavación en el interior y se hicieron varios sondeos mecánicos (Figura 30) y manuales en el exterior, coincidiendo con la zona que la topografía indicaba que se estaba en la vertical de dicha galería. La pretensión era encontrar el conducto o hueco por dónde pudieron haber entrado los restos; pero se había producido un desmantelamiento total de la zona impidiendo identificar dicho conducto, lo que obligó a buscarlos desde el interior a través de unas galerías (Cimera-Salomón y Caracoles) que eran paralelas a la del Osario (Figura 28).

Por otra parte, la excavación mostraba una acumulación de los restos en la zona situada entre las cuadrículas E-F-G-H/10-4, de modo que ésta no se produjo por la circulación natural del agua (de norte a sur), sino que procedía del algún punto del techo de la galería. Reforzaba esta propuesta la proyección de los restos en el plano porque estaban organizados en forma de cono. Así, se comenzó a buscar en el techo el potencial agujero por el que entró en material.



Figura 30. Máquina de sondeo mecánico en la vertical exterior de la Galería del Osario (Foto: Marco de la Rasilla)

Junto a ello se estudiaba con detalle la estratigrafía, es decir, cómo se habían ido sedimentando las diferentes unidades sedimentarias, comprobándose que éstas se formaron como consecuencia de diferentes procesos energéticos de baja, media y alta intensidad relacionados con el agua y la morfología y topografía del sistema kárstico, y eran muy cambiantes a lo largo del área de estudio (Figura 31).

Datar el registro arqueológico es fundamental para saber en qué horquilla temporal nos movemos. Dada la posible cronología del mundo neandertal era preciso utilizar diferentes sistemas para tratar de afinar la datación, seleccionándose los siguientes: ¹⁴CAMS, Racemización de Aminoácidos, Luminiscencia Ópticamente Estimulada, Uranio/Thorio, Electro Espín Resonancia y Paleomagnetismo.

Los huesos humanos eran estudiados a medida que se recuperaban anualmente y, si era posible, se le asignaba un número correlativo a cada individuo según su edad (infantil, adolescente, juvenil y adulto). En algunos casos, se les hizo una tomografía axial computerizada para poder estudiarla en tres dimensiones y para facilitar su conservación (Figura 32). Además, los que no estaban en buen estado eran tratados por especialistas para su conservación (Figura 33).

Espesor Inidad medio	Conet		Descripción	Interpretacion genetics	Facies	Equiv. Superficial
IV 30	•2000	2900 DS.	Luttles con intercelectares pressons l'aminositares horizonnes. Pósico estatos.	Medio Taxic - aricico de may baja energia. Pocretarra el último estacla de seletro de la galería y suede considerante aún accian.	Secreter	Derura de inundación distal l'acustre
	Ø=0 - 30±33	2700 OS.	Lui les masives con riveles de gravas y arcras internalaciones i regulates de limos y promas con	A nuro similar almost interior (fectes de debrio florr asociadas a eventos catastroficos). Pórdido co gracolo tapas como y tapas, o E.	Facies de abautoro	Flaisi
NI ≋	Q 3/333	AARD	estructures de deformación hidroplestica. Estructura crasodocros como Crobas	Estratura de deformación indroplàxica por excepe de fluidos. Las codias caractridades a techo de la unidad reflejan defejan fluido.	Fasies de cenal Fluval.	Abanic alivia
90	C=3 (4/3)	*C = 8600 ESR	carbonatadas a tac to. Restos rearidera es abundantes.	tractivos co muy bajo asergia y encha cassientos internitantes.	Diem eten (debrie flow)	
Z	~ l		Crewns y creases gruesos. Contacto erosivo. Sin fósico ni artefactos	Transporte en massa (cebris flos), En eve to de atta energia.	Dem ofor (debre flow)	Abenico silviei
			Arenas finas y limos	Medio Tuaci-siristico de bere energia con	Pages de como Plivisi	Firest
1 >40?	•46001	52(e) os.	interiammentes con estretificación cruzada do surco. Sin fosilos n printectos.	aumento relativo de energia a techo. Transporte por licevas: nacitas en fundo de contento (transporte en cargo de fonce):		
O >30°			Lut trevero lite masives. No se ciscingues est uctures codimentarias claras. Sin fócilos ni entetecto.	Sedimentos transportados en suspensión y acumulados por decarricados en medios de bajo econgo (monstro), asociados a deshouco error de pase!	Desbardem entar Stachmeter	Lierure de mundación distal Lacustre

Figura 31. Columna litoestratigráfica-tipo representativa del relleno de la zona central de la Galería del Osario, con descripción somera de las principales unidades sedimentarias definidas y su interpretación genética

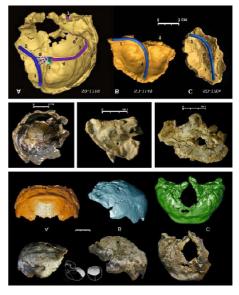


Figura 32. Arriba: reconstrucción virtual del occipital SD-1219. En la fila superior el fosil original en vista posterior (A), izquierda (B) e inferior (C), junto a un esquema mostrando la localización anatómica del mismo. En la fila inferior las mismas vistas donde se ha reconstruido virtualmente gran parte del lado derecho, ausente en el original. Centro: Temporales de El Sidrón que forman parte del estudio de Paleoneurología. De izquierda a derecha: SD-1219, SD-315 y SD-359. Abajo: Modelos 3D de los tres huesos occipitales de El Sidrón estudiados, donde las principales vías venosas de han reconstruido virtualmente (Foto: Grupo de Paleoantropología MNCN-CSIC)



Figura 33. Tareas de consolidación de los restos fósiles. Grupo de Paleoantropología MNCN-CSIC

Para la extracción de ADN se eligieron algunos huesos y, como uno de los mayores problemas era la contaminación de la muestra, al poco de comenzar se aplicó un protocolo anticontaminación consistente en vestirse con un traje estéril, introducir el hueso seleccionado en una bolsa de plástico, previa esterilización del instrumental, ésta dentro de otra con la pertinente identificación y ambas se alojaban en una nevera portátil con los acumulares de frío para llevarlo a un congelador. De ese modo, se mantenía la cadena de frío hasta el laboratorio (Figura 34).



Figura 34. Protocolo anticontaminación de las muestras para el análisis genético (Foto: Javier Fortea)

La industria lítica recuperada era analizada exhaustivamente, dado que ciertas circunstancias complicaban la realización humana de la misma. Sucede que en la cueva se encuentran cantos incluidos en el conglomerado, que tienen huellas bastante similares a las hechas por humanos, pero no las han trabajado, de modo que no pueden computarse como tales: son los llamados tectoclastos. Además, comprobamos que en Piloña hay una variedad de sílex, de bastante buena calidad, utilizada en El Sidrón y que se mueve por toda la región y otras zonas tales como Galicia, León, Cantabria y País Vasco. Es lo que se llama un trazador litológico, es decir materia prima transportada por los grupos humanos en su movimiento nómada por el territorio (Figura 35).

Igualmente se recogieron los carbones, la fauna y la microfauna para su estudio especializado y obtener información medioambiental; y todos los restos se referenciaron con relación a un punto 0, para poder situarlos en un plano tridimensional y en un Sistema de Información Geográfico.

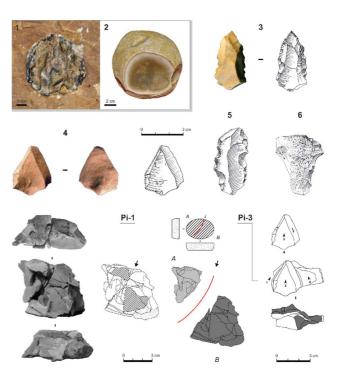


Figura 35. Nº 1. Nódulo de sílex de Pilona situado en el conglomerado del interior de la cueva. Nº 2. nódulo de sílex de Pilona recogido en Coya (Pilona) en el Prau de La Riega Matea tras una riada, si bien han aparecido restos liticos tallados (¿taller?) en la zona llamada El Llanon. Nº 3. Punta de Tayac. Nº 4. Punta Levallois. Nº 5 y 6: Denticulados. Todas en silex de Pilona. Pi-1: Remontaje lítico en sílex de Pilona formado por 1 núcleo, 19 lascas y 1 lasca de retoque. La superficie rayada representa la superficie patinada de color marrón claro. La línea roja indica una fractura accidental en dos mitades al comienzo de la talla. Pi-3: Remontaje lítico en sílex de Pilona formado por seis lascas, dos de ellas puntas Levallois. (Fotos nº 1, 2: Elsa Duarte; nº 3 a 6: Javier Fortea; resto de fotos y dibujos: David Santamaría)

V.3. LOS RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN

La información combinada relativa al modelo de relleno permitió comprender cómo se había producido. En la zona externa de la cavidad habían quedado depositados los fósiles humanos y la industria lítica tras las actividades realizadas por los neandertales y, tras un episodio de una/s potente/s tormenta/s, el sistema (poljé) no pudo asumir tanta cantidad de agua que se fue acumulando, por lo que subió de nivel y alcanzó la zona donde estaban los restos y los introdujo a toda velocidad en la cueva quedando atrapados en la Galería del Osario, sin que se vieran afectados por roturas u otros efectos colaterales. Lo importante es que, como mostraban los indicios obtenidos, llegaron por un conducto situado encima del techo por lo que los materiales se distribuyeron, con forma de cono, en la zona central de la galería del Osario (Figura 36).

Los restos óseos fueron datados por diferentes sistemas, así como algunas unidades sedimentarias, aunque el U/Th y el paleomagnetismo no sirvieron por diferentes razones. La información obtenida con algunos sistemas (Racemización,

Electroespín, Luminiscencia) permitía el uso del ¹⁴CAMS, lo que inicialmente nos situaba en un lapso temporal más reducido, dado que ese sistema de datación sólo alcanza, en el mejor de los casos, hasta los 55/60.000 años BP (antes del presente). Pero hubo problemas. Las primeras dataciones de ¹⁴CAMS ofrecieron unos resultados incoherentes (10/11.000 BP) por recientes; las segundas tampoco fueron coherentes porque daban resultados dispares (en números redondos 35.000, 37.000, 38.000, 41.000 BP) que no se correspondían con el evento único que había ocurrido. Sólo las terceras, realizadas en dos laboratorios diferentes (Gif-sur-Yvette en Francia y ORAU en Reino Unido) y que utilizaron unos pretratamientos de las muestras muy eficaces para la limpieza y eliminación de contaminaciones (respectivamente ninhidrina y ultrafiltración), dieron resultados razonables en torno a los 49.000 años antes del presente.

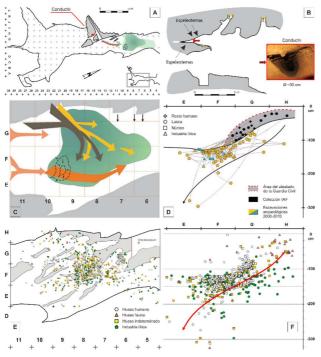


Figura 36. A. Localización de los conductos en el techo de la zona central de la GO. Representación en planta con indicación en rojo del conducto por el que cayeron los restos óseos y líticos situado a la altura de H-14/15 y en verde el área de distribución de los materiales. B. Perfil y agujero de salida del citado conducto. C. Esquema de direcciones de aporte de las principales unidades sedimentarias de la GO. D. Distribución en alzado transversal del registro arqueológico y antropológico. Las líneas indican los remontajes existentes entre los materiales procedentes del atestado, el IAF y las excavaciones regladas. E/F. Distribución en planta y en alzado transversal del citado registro procedente de las campanas de excavación regladas. Obsérvese en D y F el vértice del cono de deyección (Dibujos: Elsa Duarte y David Santamaría)

Los restos fósiles humanos pertenecen a 13 individuos con diferentes edades y sexos: siete adultos (cuatro femeninos, tres masculinos), tres adolescentes (dos masculinos, uno femenino), dos juveniles masculinos y un infantil, de modo que estamos ante un grupo, quizá incompleto, pero que nos da idea del eventual tamaño de éstos que, según el paleoambiente existente y la estación de año, podría llegar a ser de unos 20-25 individuos.

Las huellas presentes en la dentición ofrecen abundante información relacionada con la cadencia de embarazos (Figura 37): el uso de la boca como tercera mano, una relativa distribución por sexos del trabajo, el uso de mondadientes, que todos eran diestros, aunque uno de ellos tuvo que usar a veces la mano izquierda porque tenía un absceso dental, que tenían bastantes anomalías congénitas (Figura 38), o que tenían una dieta mixta. Y, lo más singular, que los individuos fueron canibalizados, en nuestra opinión por otro grupo neandertal (exocanibalismo). Esto se demuestra por las marcas de carnicería presentes en los huesos y por su amplia fracturación para acceder a la médula (Figura 39).

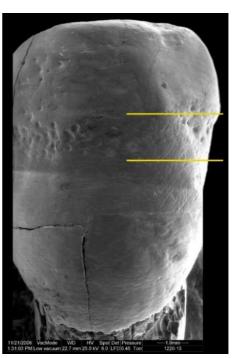


Figura 37. Canino mostrando claramente hipoplasia en la corona (entre las líneas amarillas), que se manifiesta en este caso como una banda punteada en la capa esmalte (Foto: Grupo de Paleoantropología MNCN-CSIC)

La infrecuente conservación del cálculo dental (sarro) nos ha mostrado el uso de medicinas provenientes de ciertos vegetales (por ejemplo, camomila, penicilina y ácido salicílico) y de bitumen (que probablemente sirvió como pegamento para el enmangue de los instrumentos líticos). En concreto, el individuo con la complicación dental, debido a que no le salió el canino izquierdo definitivo, también tenía una patología gastrointestinal crónica (*Enterocytozoon bieneusi*), así como un microorganismo comensal bucal (*Methanobrevibacter oralis*) detectado aquí por primera vez.

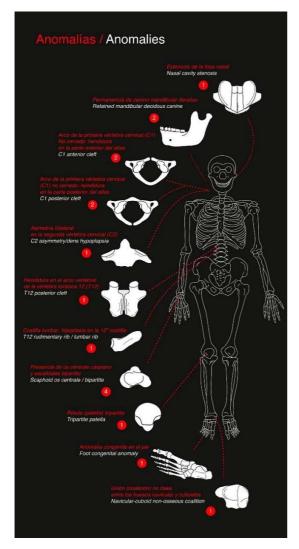


Figura 38. Anomalías congénitas detectadas. Modificado de Ríos et al. 2019, por J. Stove / Pictures&Things

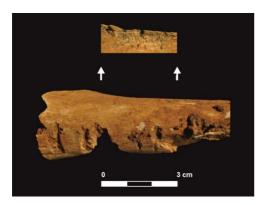


Figura 39. Fragmento de fémur con variadas marcas de carnicería (Foto: Javier Fortea)

Haberse podido incorporar a los análisis de ADN Antiguo primero y luego a los paleogenómicos, que a lo largo de los años han tenido un desarrollo técnico e interpretativo vertiginoso, supuso un salto cualitativo en el conocimiento del mundo neandertal. De los resultados obtenidos destaca el que hubo individuos pelirrojos, y que se practicaba la patrilocalidad (las mujeres se desplazaban y los hombres estaban más estables en el territorio) y fue un grupo emparentado (Figura 40).

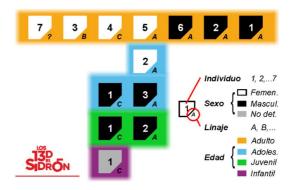


Figura 40. Los 13 de El Sidrón: sexos, edades y linajes (Esquema: Elsa Duarte y Marco de la Rasilla)

Asimismo, se comprobó que hubo una hibridación entre neandertales y humanos anatómicamente modernos en la última salida de África de éstos hace unos 70.000 u 80.000 años; por lo que los europeos, entre otros, tenemos un pequeño porcentaje de flujo génico neandertal. Finalmente, se ha podido extraer ADN de los sedimentos, de modo que puede saberse si hubo un ser vivo en un yacimiento, aunque los restos hayan desaparecido, lo que ofrece muchas posibilidades interpretativas.

V.4. ¿QUÉ ESCENARIO PRESENTA LA INVESTIGACIÓN?

Hay varios yacimientos con evidencias del tecnocomplejo musteriense, desplegados en zona centro-oriental asturiana y en otras áreas de la geografía cantábrica. Ahí los grupos neandertales, en una vida nómada o seminómada, desarrollaron distintas actividades que les permitieron vivir a lo largo del tiempo.

En uno de ellos, El Sidrón, se produjo un fenómeno verdaderamente inusual en la investigación arqueológica: es una "fotografía" de una acción humana expeditiva; pero, además, también fue expeditivo el proceso por el cual los restos quedaron ocultos en el interior de una cueva, y comenzaron a su fosilización.

Hace unos 49.000 años un grupo neandertal emparentado deambulaba por la actual parroquia de Borines, en un lugar donde había dos regatos que se sumían en dos puntos distintos de la citada cueva y que fueron responsables de su formación. Algunos miembros del grupo eran pelirrojos, y dos mujeres adultas tenían un linaje (A y C) que las emparentaba con varios individuos masculinos, implicando el movimiento de las

mujeres y la permanencia de los hombres en el territorio, lo que generaría una desigualdad, al menos hasta que éstas tuvieran descendencia.

La información de seis adultos nos indica que las alturas oscilaron entre 1,55 y 1,73 metros (media 1,64), y las huellas de hipoplasia en los dientes se repiten en todos los casos hacia los 2,8 años, producidas por el destete; de modo que la cadencia de nacimientos sería aproximadamente cada cuatro años.

La longitud de las estrías culturales al usar la boca como tercera mano, y la posición maxilar o mandibular de las melladuras en los dientes muestran una relativa división sexual del trabajo, acompañada por un cabal conocimiento del medio natural al seleccionar ciertas plantas para paliar las dolencias.

El esqueleto tenía ya todas las características definitorias del neandertal: robusto, saliente occipital, espacio retromolar, sin mentón, prognatismo medio facial, dentadura potente, pecho tipo tonel, brazos algo más largos que las piernas, entre otros.

En el deambular por la zona que comentamos, probablemente buscando alimento y otros recursos, este grupo se encontró con otro de la misma especie, todavía los humanos anatómicamente modernos no habían llegado a la península ibérica. Nuestra hipótesis es que estos últimos, quizá por hambre y quizá con violencia (porque aquéllos entraron en su territorio, o se habían llevado a alguna mujer), los mataron y canibalizaron echando los huesos, algunos en posición anatómica, a un pequeño conducto o galería de la parte alta de la cavidad, a la que entraron a toda velocidad por un proceso de alta energía relacionado con una (o varias) gran tormenta muy poco después de ser canibalizados. Los huesos no tenían marcas de carnívoros o roedores, sólo de carnicería, producidos por el uso de instrumentos hechos en un sílex de la zona (ahora llamado de Piloña), recogidos en las proximidades de la cueva, y que depositaron junto a los huesos una vez utilizados. En ese sentido, hemos constatado que dichos instrumentos se obtuvieron a partir de dos o tres cantos que trabajaron para obtener varios tipos de soportes con filo (recto y aserrado), y los hemos podido remontar, es decir reconstruir su proceso de fabricación.

Lo más importante aquí ha sido la interdisciplinaridad investigadora, y que hemos podido dotar, en alguna medida, de personalidad a unos huesos humanos. Un fragmento de fémur o de cráneo, sólo nos dicen a qué parte del esqueleto y alguna cosa más (por ejemplo, anomalías si las hubiera, enfermedad ósea); pero ahondar en las huellas presentes de los dientes, la medida de los húmeros, en el carácter de ciertos huesos que nos definen el sexo y la edad, el cálculo dental, ya nos dan idea de que hay una persona (mujer, 18 años, con ciertas enfermedades y su medicación, etc.).

En ese sentido, los resultados genéticos ahondan más, pues nos dice que es pelirroja/o, que tiene el grupo sanguíneo 0, que ha mutado el gen FOXP2 (responsable de la base neuronal del habla), que en algún caso el gusto amargo le costaba más obtenerlo, que había poca variabilidad genética y una población numéricamente baja. Hechos algunos de ellos, junto a otras causas (competencia con los humanos anatómicamente modernos, enfermedades, etc.), que justifican la extinción de los neandertales.

AGRADECIMIENTOS

El formato de la revista **rAAGI** admite un solo firmante, pero el texto sobre El Sidrón es resultado de múltiples investigaciones que personificaré en los responsables de cada temática con sus respectivos equipos: Javier Fortea Pérez (1946-2009) y Marco de la Rasilla Vives (Arqueología), Juan Carlos Cañaveras Jiménez (Geología), Antonio Rosas González (Paleoantropología); Carles Lalueza Fox y Svante Pääbo (Paleogenética), Trinidad de Torres Pérez-Hidalgo, Rachel Wood y Tom Higham (cronometría), Ernestina Badal García (Antracología), Carmen Sesé Benito (Microfauna), Borja Sanchiz Gil de Avalle (Herpetofauna), Jesús Alonso Peña (Espeleología y Topografía), Gabriel Santos Delgado (Topografía) y Xulio Viejo Fernández (Filología).

BIBLIOGRAFÍA

Presentamos una bibliografía genérica sobre el tema propuesto, y para conocer todas las publicaciones relacionadas con El Sidrón indicamos algunas referencias clave. En ellas están incluidas todas las publicaciones realizadas hasta finales de 2022.

Aurenche, O. y Kozlowski, S. K. (2003). El origen del Neolítico en el Próximo Oriente. El paraíso perdido. Ed. Ariel, Barcelona.

Cañaveras; J. C., Sánchez-Moral, S., Cuezva, S., Fernández Cortés, A., Muñoz, C., Silva, P.G., Santos, G., Duarte, E., Santamaría, D. y Rasilla, M. de la. (2018). Estudio geoarqueológico de la Cueva de El Sidrón (Asturias). Boletín del Instituto Geológico y Minero, 129 (1): 107-128.

Cela Conde, C.J., y Ayala, F.J. (2013). Evolución humana. El camino hacia nuestra especie. Alianza Editorial. Madrid.

Delibes, G. y Fernández-Miranda, M. (1993). Los orígenes de la civilización. El Calcolítico en el Viejo Mundo. Ed. Síntesis, Madrid.

Eiroa García, J.J. (2010). Prehistoria del mundo. Ed. Crítica, Barcelona.

Fernández Martínez, V. (2007). Prehistoria: el largo camino de la humanidad. Alianza Editorial, Madrid.

Gibaja, J.F., Ibáñez, J.J. y Mozota, M. (2021). El neolítico, CISC-catarata.

Harding, A.F. 2003. Sociedades europeas en la Edad del Bronce. Ariel Prehistoria, Barcelona.

Menéndez, M.; Jimeno, A, y Fernández, V.M. (2011). Diccionario de la Prehistoria. Ed. Alianza Universidad. Madrid.

Rasilla Vives, M. de la, Rosas González, A., Cañaveras Jiménez, J. C., Lalueza Fox, C. (Eds.). (2014). La Cueva de El Sidrón (Borines, Piloña, Asturias). Investigación interdisciplinar de un grupo neandertal. Consejería de Cultura y Turismo y Ediciones Trabe SLU. Oviedo. 2011. [2ª ed. 2014].

Rasilla, M. de la, Rosas, A., Cañaveras, J.C. y Lalueza-Fox, C. (2014). Los 13 de El Sidrón. Catálogo de la Exposición Los 13 de El Sidrón. Museo Arqueológico de Asturias, Oviedo.

Rasilla, M. de la, Rosas, A., Cañaveras, J. C., Lalueza-Fox, C-, Duarte, E., Sánchez Moral, S., Estalrrich, A., García-Tabernero, A., Santos, G., Huguet, R., Bastir, M., Fernández Cascón, B., Ríos, L., Cuezva, S., Fernández Cortés, A., López Tascón. C., Muñoz, C., Silva, P.G. y Viejo, X. (2020). El grupo neandertal de la Cueva de El Sidrón (Piloña, Asturias, España). En: Carretero, A. y Papí, C. (coords.) Actualidad de la Investigación Arqueológica en España I (2018-2019) Conferencias impartidas en el Museo Arqueológico Nacional. Ministerio de Cultura y Deporte., Madrid: 215-238.

Rasilla, M. de la, Rosas, A., Cañaveras, J. C., Lalueza-Fox, C-, Duarte, E., Sánchez Moral, S., Estalrrich, A., García-Tabernero, A., Santos, G., Huguet, R., Bastir, M., Fernández Cascón, B., Ríos, L., Cuezva, S., Fernández Cortés, A., López Tascón. C., Muñoz, C., Silva, P. G., Viejo, X. 2022. El agua, la Cueva de El Sidrón (Asturias) y la especie neandertal. En Jordá Pardo, J.F., Martín-Jarque, S., Portero-Hernández, R. y Álvarez-Fernández, E. (eds.). Descendiendo el río Sella. Una (re)visión de la Arqueología Prehistórica del valle del Sella (Asturias, España). ENTEMU XIX: 45-58.

Rosas, A., Estalrrich. A., García-Tabernero, A., Huguet, R., Lalueza-Fox. C., Ríos, L., Bastir, M., Fernández-Cascón, B., Pérez-Criado, L., Rodríguez-Pérez, F., Ferrando, A., Cerezo, S., Sierra, E. y Rasilla, M. de la. (2015). Investigación paleoantropológica de los fósiles neandertales de El Sidrón (Asturias, España). C&G Cuaternario y Geomorfología, 29: 77-94.

Sanchidrián, J. L. (2002). Manual de arte prehistórico. Ed. Ariel, Barcelona.
VV AA (varios autores) (1987). El megalitismo en la Península Ibérica.
Ministerio de Cultura, Madrid.





