

## DINÁMICA EN ATTOSEGUNDOS DE ORBITALES ELECTRÓNICOS NO ESTACIONARIOS EN ÁTOMOS Y MOLÉCULAS

JESÚS SANTAMARÍA ANTONIO\*

\* Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Valverde 22, 28004 Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense. 28040 Madrid. E-mail: jsanta@quim.ucm.es

### RESUMEN

Los electrones dan razón del tamaño, estabilidad e impenetrabilidad de los átomos, así como de la forma y estructura de las moléculas, y explican también la dinámica de las reacciones químicas y las fuerzas de cohesión en los estados de agregación de la materia. Desde 1926 la Mecánica Cuántica ha dado la explicación de la estructura, espectroscopía y reactividad de átomos y moléculas mediante funciones de onda electrónicas estacionarias (funciones propias del Hamiltoniano e independientes del tiempo) conocidas como *orbitales atómicos y moleculares*, tan populares en los textos de Química, y cuyos cuadrados sobre una región del espacio dan las probabilidades de encontrar los electrones en esa región (Max Born, 1926). El pitagorismo (explicación basada en números enteros y semienteros) queda reforzado en Química con esa *formulación ondulatoria de la Mecánica Cuántica*, ya que al número atómico  $Z$  y Sistema Periódico, hay que añadir números cuánticos ( $n, j, l, s, \lambda, L, J, S, \Lambda, \Omega$ , etc.) que dan razón de los niveles discretos de energía, momentos angulares orbitales y de espín, líneas de espectros, etc.

La muy fecunda interpretación estadística de Max Born sobre los orbitales electrónicos, conlleva que la fase temporal (factor  $\exp(-iE_n t/\hbar)$ ) de los estados estacionarios no es importante, lo que equivale a *suponer que el movimiento de los electrones es instantáneo*, despreciando así la existencia de una energía cinética electrónica (que en átomos y moléculas no es un observable mecanocuántico, debiendo contentarnos con su valor medio). La frecuencia de la fase para los

átomos hidrogenoides ( $E_n = Z^2/2n^2$  en u.a.; 1 u.a. = 27.2 eV) es de varios miles de THz, es decir, su período es menor que el femtosegundo ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ). Así, para la primera órbita de Bohr del Hidrógeno, el período es aproximadamente 152 attosegundos ( $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ).

Para interferir de forma discriminatoria con estos estados estacionarios y *seguir la dinámica electrónica coherente* en átomos, moléculas y sólidos, debemos provocar perturbaciones súbitas (pulsos de luz) más cortas que esos períodos, a las que los electrones puedan responder, mientras que los centros atómicos permanecen congelados. La manera de obtener *imágenes de los paquetes de onda electrónicos no estacionarios* que se originan, se basa en una extensión del *método de dos pulsos láser consecutivos, bombeo y prueba*, aplicado por A. Zewail para sistemas cuánticos coherentes en fase, según  $x$  y  $t$  (paquetes de ondas), que permite seguir su *evolución localizada en el espacio*, mediante la simple relación  $\Delta x = p/m \Delta t$ , donde  $p$  es el impulso lineal y  $m$  la masa del electrón. La dificultad fundamental reside en obtener pulsos láser de attosegundos, que por el principio de incertidumbre deben aparecer en la zona de rayos X, lo que dificulta una fácil implementación. Los primeros pulsos de attosegundos se lograron el año 2001 mediante la técnica de *generación de altos armónicos en gases*, que combina la espectroscopía con la dinámica de colisión de electrones. Junto a la ionización de átomos y moléculas por un pulso láser de fs dando un attopulso (paquete de onda en as) de electrones, aparecen, con un retardo de  $\sim 1/3$  del ciclo laser, varios fenómenos en as, como *la recombinación*

*electrón-ión con generación de armónicos* (láser de attopulsos de luz XUV), el scattering electrónico con *absorción iónica sobre umbral* (ATI), *ionización multifotónica* (MI) y la *difracción electrónica*. No hay un aparato para attopulsos láser, equivalente al láser IR de Ti:Za para femtopulsos, si bien los láseres continuos de electrones libres (XFEL) podrían servir si se convierten en pulsados, así como también las técnicas Raman CARS.

Los experimentos se están realizando desde 2010 por diversos métodos: **estroboscópico** de bombeo en fs y sonda en as para átomos de kriptón; **holográfico** de fotoelectrones con control de fase para átomos de xenón; **interferométrico** entre altos armónicos generando espectroscopía de emisión en la molécula de Br<sub>2</sub>; **interferencial** entre paquetes de onda de orbitales de valencia en la molécula de N<sub>2</sub>, etc. En un experimento típico de detección del seguimiento de orbitales atómicos de Kriptón (Munich 2010), el primer pulso láser de bombeo fs, que extrae un electrón, actúa como *tiempo de exposición o apertura*, y, después de un retardo específico, el segundo pulso (pulso de sonda con una anchura de unos 150 as) actúa como *flash*, congelando el movimiento del resto de los electrones del ión. Para reconstruir la función de onda mecano-cuántica de los electrones de valencia del ión hay que tomar imágenes de un gran número de átomos sincronizados y así se obtiene la imagen en un punto del camino. La dinámica total del proceso se obtiene por *estroboscopia*, repitiendo el proceso con distintos retardos entre ambos pulsos.

Por otra parte, existen procesos, como son las reacciones químicas donde la dinámica ultrarrápida de los electrones ocurre de manera natural, gobernando el movimiento de los núcleos. Si pudiéramos controlar y dirigir el movimiento de los núcleos, teniendo el mando sobre el movimiento coherente de los electrones, habríamos demostrado experimentalmente una cuestión teórica muy importante, como es la aparición de un campo nuevo, la **Attoquímica**, con un sinfín de aplicaciones tecnológicas.

## I. MOTIVACIÓN. EVOLUCIÓN DE IDEAS Y NIVEL DE TRATAMIENTO

Muchas de las nociones en Química están basadas en el concepto de superficie de energía potencial, que

radica en la aproximación de Born-Oppenheimer, donde el movimiento de los núcleos se expresa en función del potencial eléctrico creado por los electrones y por la propia repulsión inter-nuclear. Esta idea está fundada, por tanto, en que no hay una escala de tiempo electrónica relevante en Química, es decir el movimiento de los electrones se puede suponer instantáneo, en comparación con el de los núcleos. Ideas como el principio de Franck-Condon tienen la misma base conceptual. Medidas recientes en Attofísica de los tiempos de retardo en procesos como la fotoemisión y el efecto túnel, ponen de manifiesto que los electrones se mueven empleando un cierto tiempo en sus desplazamientos, aunque la medición de ese tiempo supone perturbar previamente el electrón. Por otra parte, la interpretación estadística de Max Born de los orbitales electrónicos estacionarios, asume que la fase temporal de los estados estacionarios de los electrones en átomos y moléculas (factor  $\exp(-iE_n t/\hbar)$ ) no es importante, lo que equivale a suponer que el movimiento de esos electrones es instantáneo, despreciando así la existencia de una energía cinética electrónica (que, como sabemos, no es un observable mecano-cuántico, pero puede ser evaluada por un valor medio).

Si logramos perturbar los electrones mediante un campo eléctrico con fuerza equivalente a la que actúa entre electrones y núcleo (es decir con un  $E \sim 10^9$  V/cm, e intensidad  $I > 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>) y que oscile a distancias interatómicas ( $\sim 1\text{\AA}$ ), como de hecho puede hacerse en Attofísica (1), podemos entonces romper esa barrera de límite temporal del movimiento de los electrones (lo que llamamos instantaneidad), abriéndole la puerta a la discriminación de tiempos a una escala mucho más fina. Los estudios teóricos de control de la migración de carga dentro de las moléculas persiguen esta misma meta, ya que a nivel primario está el tiempo de vida de los huecos electrónicos.

Otra cuestión a nivel fundamental, es la de la propia naturaleza y significado de las funciones de ondas que reflejan los orbitales atómicos y moleculares. La Mecánica Cuántica nos dice que no son unas magnitudes observables mecanocuánticamente, sino que son abstracciones matemáticas (muchas veces en forma de funciones complejas), que no tienen una realidad física subyacente y que no pueden ser observadas en ningún experimento. Únicamente se miden sus cuadrados (las

intensidades) que nos dan información de la densidad electrónica. Sin embargo, esto no nos debe equivocar sobre su significado, que lo tiene, dado que se obtienen en la práctica por repetición de experimentos o como algo representativo del comportamiento de un conjunto estadístico de partículas idénticas, es decir, refleja el comportamiento de una partícula individual. Existen muchos modos de *medir* la función de onda, lo que quiere decir *reconstruir* a partir de ciertas medidas realizadas y analizadas sobre el background de aproximaciones conceptuales y numéricas (2). Entre ellas está, por ejemplo, la aproximación adaptada a la simetría de la función de onda total  $\Psi$  como producto de funciones de onda orbitales de un electrón  $\varphi(i)$ . Existen varias definiciones operacionales de los orbitales en moléculas: a) Función de onda exacta  $\Psi$ , generada a partir de una función producto  $\Phi$  de orbitales simples, mediante el operador  $\Omega$  de Möller o el operador  $\Xi$  coupled cluster, de acuerdo con  $\Psi = \Omega\Phi$  ó  $\Psi = e^{\Xi}\Phi$ ; b) orbitales KS (Kohn y Sham), cuyas energías están muy relacionadas con los potenciales de ionización de un electrón; c) orbitales de Hartree-Fock, que son los más populares; d) orbitales de Dyson u orbitales naturales, obtenidos por diagonalización del kernel de las densidades de un electrón; etc.

El primer trabajo en Attófísica de la determinación experimental del orbital no enlazante  $2p\sigma_g$  de la molécula de  $N_2$  se realizó en 2004 (3) y lleva el título “Tomographic imaging of molecular orbitals”. El experimento se realiza en tres etapas:

- 1) Moléculas de  $N_2$  son alineadas por un campo eléctrico oscilante de un pulso láser linealmente polarizado de 60 fs. Debido a las diferentes frecuencias rotacionales cuantizadas, los ejes rotacionales se desparraman en todas las direcciones pero coinciden en orientación cada 4100 fs.
- 2) En ese momento se lanza un segundo pulso de otro láser de 30 fs que excita las moléculas de  $N_2$  a un estado electrónico en el rango de los KeV, es decir el electrón del par aislado  $\sigma_g$  (orbital HOMO) oscila en la dirección de polarización del láser entre el estado  $\sigma_g$  y el excitado. El campo láser cambia de dirección cada 1.3 fs llevándose al electrón hacia adelante y hacia atrás unas pocas decenas de Å. Este paquete de ondas del electrón  $\varphi$  se puede aproximar por una superposición de ondas planas  $e^{ikr}$ , es decir,

$\varphi = \sum c_n(t) \cdot e^{-i\omega t} e^{ikr}$ . La emisión de un fotón desde la función de onda de un electrón,  $\varphi + \sigma_g$ , combinación lineal del paquete electrónico con el orbital estacionario, se lleva la información sobre su amplitud y fase. El momento dipolar de la transición  $\mathbf{d}(\omega)$ , es la transformada de Fourier del producto del dipolo de la transición  $\mathbf{d}(r)$  entre  $\sigma_g$  y el paquete  $\varphi$ ,  $\mathbf{d}(r) = \langle \sigma | e\mathbf{r} | \varphi \rangle$ , por la función de correlación de la aceleración del dipolo  $a(t)$  en el estado del continuo,  $a(t) = \langle \varphi | [(-\partial V / \partial r) + E(t) \sin \omega t] | \varphi \rangle$ , es decir

$$\mathbf{d}(\omega) = \int dt e^{-i\omega t} [\mathbf{d}(r) a(t)].$$

Faltaría por incluir un factor  $\kappa$  dentro del corchete, relativo a la amplitud de ionización túnel, que no es directamente accesible por teoría o experimento, y que se introduce en la calibración de las medidas armónicas HHG. Tendríamos así las tres componentes de cada uno de los pasos del modelo semiclásico de Corkum y Lewenstein (4). El espectro de emisión  $S(\omega)$  es proporcional al cuadrado del momento dipolar de transición,  $S(\omega) \sim |\varepsilon \cdot \mathbf{d}(\omega)|^2$ , donde  $\varepsilon$  es la polarización del campo.

- 3) La intensidad de emisión óptica y la polarización se miden en función de las energías de emisión en el rango de rayos X. Las fases relativas  $a(\omega)$ , dadas como

$$a(\omega) = \int dt e^{-i\omega t} a(t),$$

se determinan por experimentos similares en Ar y en mezclas de Ar/ $N_2$ .

La reconstrucción tomográfica del orbital se hace recogiendo los espectros armónicos a una serie de ángulos (19 ángulos entre  $0^\circ$  y  $180^\circ$ ) entre el eje molecular y el electrón recolisionante, suponiendo que el espectro contiene información únicamente del orbital HOMO más alto. El teorema tomográfico de Fourier prueba que la transformada de Fourier de una proyección  $P(\theta)$  es igual al corte a ángulo  $\theta$  de la transformada de Fourier bidimensional del objeto. Este es el fundamento de la tomografía computerizada basada en la transformada inversa de Radon. Lo que se obtiene (**ver Figura 1**) no es una densidad orbital, sino una función de onda dentro de una fase global. En posteriores trabajos (3) se han introducido términos adi-

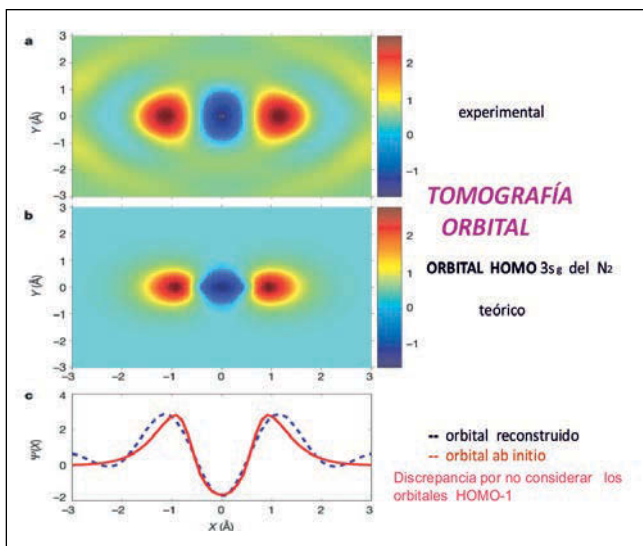


Figura 1

cionales en el dipolo de transición correspondientes al cambio electrónico entre el orbital HOMO y orbitales interiores. De esta manera se ha reinterpretado el experimento de tomografía introduciendo el orbital  $2\sigma_u$  en adición al  $3\sigma_g$ , es decir se ha prescindido de la aproximación de un único electrón activo (SAE approximation) aunque seguimos en la aproximación de campo fuerte (SFA approximation). Los resultados que se obtienen mejoran obviamente los anteriores.

Recientemente, a partir de 2010, se han conseguido mejoras experimentales (ver más adelante) en los métodos estroboscópicos, holográfico, interferométrico e interferencial, que han permitido observar la dinámica electrónica con resolución de attosegundos.

Quedan por supuesto varios retos, tanto en el orden teórico, como en el experimental, que demandan una atención creciente y que deberán irse resolviendo paulatinamente. Entre los retos teóricos, figura el someter a crítica los conceptos químicos de superficie de energía potencial, teoremas de Koopmans, transferencia y migración de carga, etc. Por ejemplo, la aproximación de las energías de ionización de un único electrón, está basada en dos suposiciones erróneas: los orbitales de una molécula y de su ión son los mismos (error de reorganización por ionización), las correlaciones electrónicas son las mismas (error de correlación electrónica por ionización). Otro tanto puede decirse de la existencia de una escala de tiempos electrónica relevante en la Química y de la crítica de la ins-

tantaneidad que se supone en el teorema de Franck-Condon.

Entre los retos experimentales debemos destacar varios. En primer lugar, la no consecución actual de experimentos pump-probe convencionales como en Femtoquímica, donde se consiguen pulsos de nanojulios con velocidad de repetición de 100 MHz. En efecto, con pulsos de nanojulios en attosegundos, sólo se consiguen velocidades de repetición de 1KHz, lo que supone una caída de señal de cinco órdenes de magnitud. Además, las secciones eficaces de las interacciones multifotónicas en la región de XUV, donde se localizan los attopulsos, son mucho menores que las correspondientes a la región visible o IR próxima. La solución por el momento es usar un esquema de dos colores (pulso fuerte femto y pulso atto) para obtener resolución temporal en attosegundos. Por otra parte, es preciso controlar no sólo la orientación sino el alineamiento de las moléculas en coordenadas de laboratorio, donde la dirección de recoliación del paquete de ondas electrónico está controlada por la polarización  $\epsilon$ . Para realizar el análisis tomográfico se requiere controlar la intensidad, la fase y la polarización del campo armónico complejo. Para controlar la fase se necesitan técnicas como FROG-CRAB y RABBITT (1) de caracterizar los pulsos de as, lo que exige evaluar la derivada de la fase respecto a la frecuencia  $\partial\phi/\partial\omega$ , es decir calcular el retardo de la velocidad de grupo  $\Delta t = \partial\phi/\partial\omega$ .

## II. OBTENCIÓN DEL MODULO Y FASE DEL DIPOLO RADIANTE. SIGNIFICADO DE LOS EXPERIMENTOS DE TOMOGRAFÍA ORBITAL

La coherencia intrínseca del proceso de HHG, donde el core iónico es testado por el electrón de re-scattering en una dirección bien definida por el eje de polarización del láser, es la base para reconstruir el orbital molecular por tomografía. La coherencia intrínseca, entre el paquete de ondas planas de los estados de scattering y el orbital ligado inicial, es lo que da acceso no sólo al módulo del dipolo radiante sino también a su fase, y, por tanto, a la amplitud y fase de la función de onda del electrón. Esto es, en parte, una sorpresa, puesto que un paradigma de la Mecánica Cuántica es que la función de onda es únicamente una

construcción matemática y que solamente las densidades electrónicas son magnitudes observables. La información sobre la fase proviene de las medidas de intensidad interferométrica basadas en la coherencia del proceso, en contraste con la espectroscopía de fotoemisión y la microscopía de efecto túnel (STM) que dan acceso solamente a la densidad electrónica.

Una propiedad importante del HHG es que, puesto que la ionización túnel depende exponencialmente de la energía de enlace, el proceso de emisión selecciona intrínsecamente los niveles de energía ocupados más altos, y es por tanto particularmente sensible a la estructura de los estados de valencia electrónicos. Esto podría suministrar un nuevo camino para visualizar la evolución de la nube electrónica molecular durante un cambio químico en tiempo real y con resolución de Ångströms. La posibilidad de monitorizar orbitales y, la consiguiente dinámica de las reacciones químicas, se ha convertido en una cuestión candente en la Física de campos intensos, motivando un gran número de estudios, cuyo resultado es que aún deben resolverse previamente varios retos (5) antes de alcanzar ese objetivo. Entre ellos destacan: la obtención del momento dipolar de recombinación; la reconstrucción del orbital molecular y finalmente la dinámica que tiene lugar en el sistema radiante.

El acceso al momento dipolar de recombinación implica que sus componentes pueden evaluarse adecuadamente. En el cálculo de la componente dipolar del continuo  $a(\omega)$  debe tenerse en cuenta el valor del límite asintótico, por conservación de energía, es decir,  $\hbar\omega = \hbar^2 k^2 / 2m + I_p$ . Por otra parte, la evaluación del dipolo de transición  $d(k)$  se hace por referencia al de un gas noble (Ar por ejemplo) del mismo potencial de ionización, lo que es válido solamente cuando participa un único orbital en el proceso. En general, el dipolo que se calcula, adolece de varias limitaciones. No puede aplicarse el principio de balance detallado en los procesos HHG dado que el campo láser excitante puede producir estados vestidos (dressed states). Tampoco es válido cuando contribuyen diversos orbitales.

En la reconstrucción del orbital, hay que tener en cuenta la validez de ciertas aproximaciones realizadas. En principio, la aproximación de ondas planas (similar a la aproximación de primer orden de Born), no da

cuenta del desplazamiento de la fase (phase shift), por lo cual sería más adecuado el usar las ondas de Coulomb que conducen a una fase compleja. También es necesario incluir las contribuciones de electrones de otros orbitales, como HOMO-1, HOMO-2., así como efectos multielectrónicos.

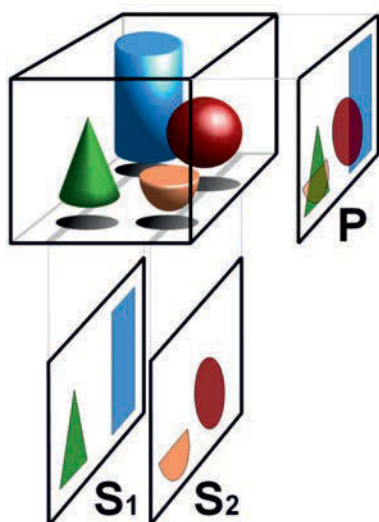
En el seguimiento de la dinámica del sistema radiante, se debe estudiar la dinámica del hueco electrónico dejado en la ionización túnel. Por otra parte se debe elegir un buen compromiso entre las resoluciones espaciales y temporales. Trabajar con una distribución amplia de componentes HHG proporciona un dominio amplio de Fourier y consiguientemente una resolución espacial más fina, pero esto resulta de eventos que ocurren en una larga ventana del tiempo, limitando de esta manera la resolución temporal.

### III. PROGRESOS EXPERIMENTALES EN LA RECONSTRUCCIÓN DE ORBITALES

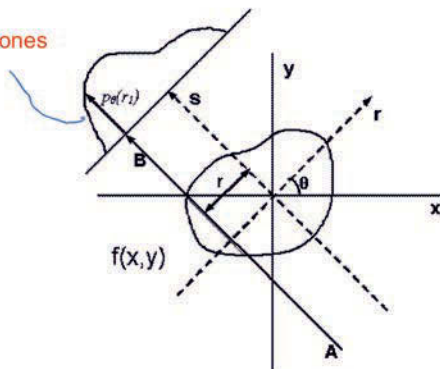
Experimentos varios se están realizando desde 2010 por diversos métodos: *estroboscópico* de bombeo en fs y sonda en as para átomos de kriptón; *holográfico* de fotoelectrones con control de fase para átomos de xenón; *interferométrico* entre altos armónicos generando espectroscopía de emisión en la molécula de Br<sub>2</sub>; *interferencial* entre paquetes de onda de orbitales de valencia en la molécula de N<sub>2</sub>, etc. Conviene repasar primeramente los experimentos seminales de tomografía orbital por transformada de Radon, para situar la perspectiva de la última década.

#### a) Tomografía orbital (3)

Como se ha indicado, el espectro armónico contiene un rango de componentes Fourier espaciales provenientes de la forma del orbital individual  $3p\sigma_g$  de la molécula N<sub>2</sub>. Se recogen los espectros armónicos a una serie de ángulos entre el eje molecular y el electrón recolisionante. A continuación se invierte esta información para obtener la forma del orbital. El teorema tomográfico de Fourier prueba que la transformada de Fourier de una proyección  $P(\theta)$  es igual al corte a ángulo  $\theta$  de la transformada de Fourier bidimensional del objeto. Así es como procede la tomografía computarizada basada en la transformada inversa de Radon,

**a. Imagen tomográfica de orbitales moleculares****Tomografía**

secciones y proyecciones

Conjunto de proyecciones  
en una dirección ?Transformada 2D de Radon, integral sobre todas las  
direcciones (Similar a TF 2D pero incluyendo direccionalidad)

$$\mathcal{R}[f](\theta, s) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) \delta(x \cos \theta + y \sin \theta - s) dx dy.$$

**Figura 2**

usada en tomografía médica, que es similar a la transformada Fourier 2D, pero incluyendo ahora la direccionalidad (**ver Figura 2**). La reconstrucción del orbital no proporciona la densidad orbital, sino la función de onda dentro de una fase global. El resultado obtenido comparado con el teórico refleja un acuerdo aceptable. Se consiguen mejoras apreciables introduciendo un segundo orbital, el  $2\sigma_u$ , lo que supone prescindir de la aproximación SAE, pero siguiendo dentro del tratamiento SFA.

Otro método más elaborado de evaluar la fase armónica (cuyo comportamiento se introduce un tanto artificialmente en el caso anterior) ha sido presentado por el grupo de Milán (6), que extraen la amplitud y fase espectral del campo XUV emitido, en función de la orientación angular molecular para el caso de la molécula de  $\text{CO}_2$ . En el gas de moléculas impulsivamente alineadas por el campo, se mide la distribución de la luz emitida en función del retardo. A partir de un conjunto de espectros XUV correspondiente a diferentes retardos se obtiene la contribución de una molécula individual en función de la frecuencia

emitida  $\omega$  y de la orientación angular  $\theta$  de las moléculas con respecto al campo, suponiendo que la distribución molecular es conocida. Dado que los espectros son funciones reales, la determinación de la contribución compleja de una molécula individual, implica la solución de la determinación de la fase. La emisión XUV de las moléculas de  $\text{CO}_2$  muestra un salto de fase (próximo a, pero por debajo, de  $\pi$ ) entre moléculas orientadas a pequeños ángulos ( $\theta < 40^\circ$ ) y moléculas orientadas a grandes ángulos ( $\theta > 40^\circ$ ) con respecto a la polarización. Los resultados obtenidos, en una comparación con un modelo teórico de la molécula son muy satisfactorios, lo que abre la puerta para la determinación de orbitales en otras moléculas más complejas, de interés en Química.

**b) Movimiento de electrones de valencia del Kriptón (bombeo y prueba) (7)**

El método está basado en principios similares a la fotografía rápida. Para ello se congela el movimiento del resto del sistema mediante un tiempo muy corto de

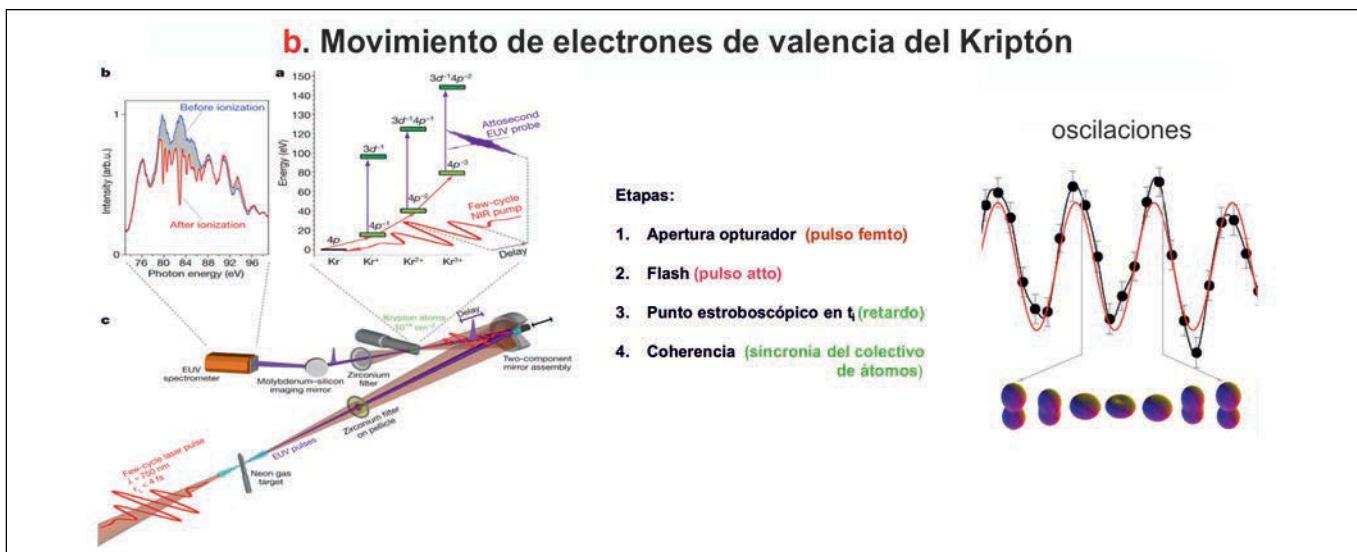


Figura 3

exposición (pulso IR de fs), donde únicamente se ioniza un único electrón por túnel y a continuación viene un flash (pulso de atto) que concentra la luz reflejada por el objeto, en un corto período de tiempo. Cambiando el retardo entre ambos pulsos se logra seguir la evolución de la función de onda de los electrones remanentes, que no saltan. Además, para la reconstrucción de la función de onda de esos electrones, es preciso tomar imágenes de un gran número de átomos de Kriptón sincronizados, para garantizar la coherencia entre ambos pulsos. En definitiva, se trata de seguir la evolución del orbital, pero en un colectivo de átomos y no en un único átomo, de forma similar a lo que se hace en experimentos bombeo-sonda de la Femtoquímica. Las medidas reflejan la evolución de la distribución de la nube de electrones remanentes del Kriptón justo después de la ionización túnel. Esta distribución de electrones en torno al ión influye en la absorción del pulso de attosegundos, ya que, si la nube está alineada como una antena, absorbe más radiación que cuando no lo está.

En este experimento en vez de seguir a los fotoelectrones, lo hacemos a los fotones (Attosecond transient absorption spectroscopy). El movimiento de los electrones de valencia en los iones atómicos de Kriptón, en ausencia de medidas, se sigue a través de la matriz densidad. En el dispositivo experimental se usa un láser pulsado de femtosegundos y dos válvulas de gases (la primera de gas Ar que produce los attopulsos, los cuales a través de un espejo doble se lanzan sobre

la válvula de gas de Kriptón, que elimina los electrones 4p, con lo que los átomos de Kr se ionizan a una superposición de sus estados más bajos  $4p^{-1}$  ( $j=1/2$ ) y  $4p^{-1}$  ( $j=3/2$ ), con una fase de pulsación (beating) dada por  $\varphi(t) = \Delta E \Delta t / \hbar + \varphi_0$ . Con el pulso de 150 attosegundos generado por los átomos de Ar se excitan otros átomos de Kr al estado iónico  $3d^{-1}$  (hueco electrónico) del  $Kr^+$ . La excitación desde los dos estados  $4p^{-1}$  al estado  $3d^{-1}$  (dos caminos) puede ser con superposición aditiva o destructiva según la fase. Para reconstruir el movimiento mecanocuántico del paquete de ondas electrónico se debe seguir la evolución de la fase cuántica  $\varphi(t)$ , de la cual se puede extraer la distribución de la densidad de huecos electrónicos de la subcapa 4p del  $Kr^+$ . (ver Figura 3) La evolución de la absorbancia en el tiempo muestra que las modulaciones ocurren en un período de  $6.3 \pm 0.1$  fs, que corresponde al valor de la frecuencia de pulsación (beating).

### c) Disociación de la molécula de $Br_2$ por interferometría (8)

La naturaleza coherente de la generación de pulsos armónicos de attosegundo hace que se pueda usar una técnica interferométrica para reconstruir la amplitud y fase de emisión de moléculas excitadas. A partir de la amplitud se puede extraer información estructural (distancias internucleares), a tiempos cortos mediante interferencia cuántica y a tiempos largos por scattering

del electrón recolisionante. La fase recoge la dinámica en attosegundos de los electrones, dando acceso a los cambiantes potenciales de ionización y a la estructura electrónica de la molécula que se disocia. La posibilidad de interferir en las características estructurales y electrónicas, juntamente con la alta resolución temporal, hace que la espectroscopía de altos armónicos sea especialmente adecuada para medir la dinámica de electrones y núcleos que ocurre en las reacciones fotoquímicas y para caracterizar la estructura electrónica de los estados de transición.

El dispositivo experimental de espectroscopía de red transitoria (transient grating spectroscopy), incluye dos pulsos láser externos sincronizados y un pulso central retardado que genera los armónicos del medio. La modulación periódica en amplitud y fase de los armónicos en el campo cercano (en el foco del láser), se convierte en el campo lejano (en el detector), en una difracción adicional de primer orden. Se excitan, con un pulso láser débil de 400nm, moléculas de  $\text{Br}_2$  desde el estado fundamental  $X^1\Sigma_g^+$  al estado repulsivo  $C^1\Pi_{1u}$ , que a continuación se disocian adiabáticamente, dando dos átomos de Br en el estado  $^2P_{3/2}$ . La generación de armónicos se hace con un láser IR de 800nm a partir de la superposición coherente de los dos estados electrónicos, por ionización y recombinación al mismo, o a otro estado electrónico. Todos los campos generados están ligados en fase e interfieren entre sí de forma que sólo son posibles los armónicos creados por ionización o recombinación al mismo estado. Se trata de seguir en el tiempo la emisión cambiante del par de átomos de Br que se van alejando en el tiempo. Existe una conexión íntima entre alto armónico y espectroscopía de fotoelectrón. Esta identifica la dinámica del estado excitado por cambios, en la energía de fotodisociación o en la distribución angular, mientras que la espectroscopía de altos armónicos hace la identificación a través de la interferencia de la radiación emitida. Esta interferencia da acceso en la espectroscopía de altos armónicos a la amplitud y a la fase del dipolo recombinante, que contiene una información espacial y electrónica relevante. (ver Figura 4)

Mediante la técnica COLTRIM (cold target recoil ion momentum spectroscopy) o microscopio de reacción se puede captar a diferentes tiempos la densidad electrónica de la capa de valencia de la molécula de  $\text{Br}_2$  durante la disociación (9). Se usa un pulso muy

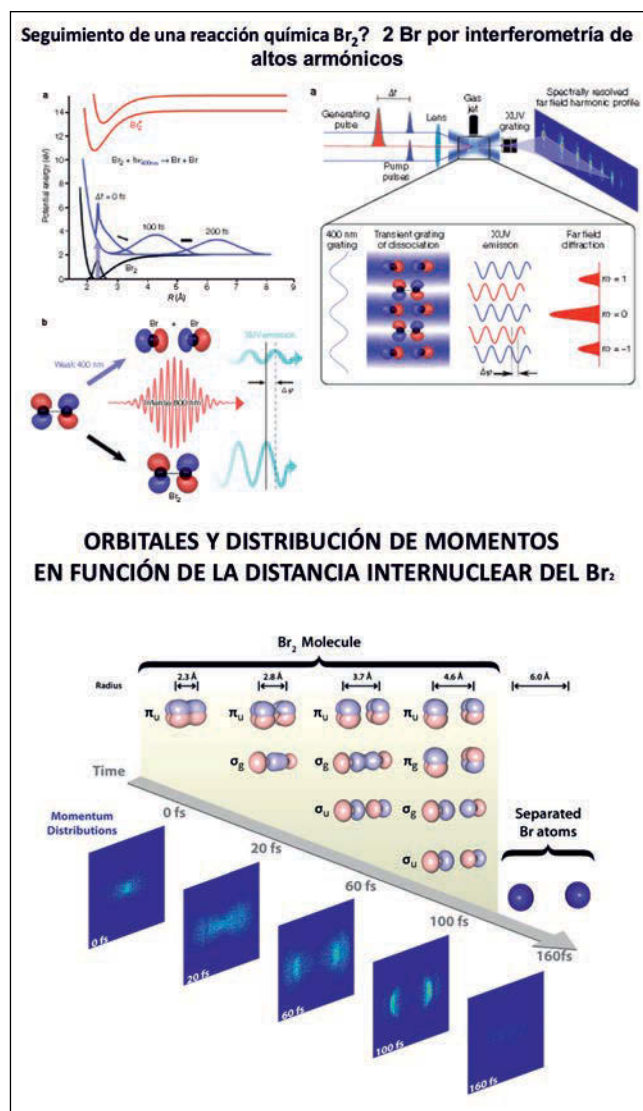


Figura 4

intenso a diferentes tiempos para ionizar la molécula de  $\text{Br}_2$  y se mide la señal de ionización total y la distribución angular del rendimiento de ionización. Usando esta técnica puede seguirse los cambios de densidad a tiempos y distancias muy largos. Por ejemplo, se observa que los electrones no se localizan en los átomos de Br individuales hasta que los fragmentos están muy alejados (distancias de  $\sim 5.5 \text{ \AA}$ ).

#### d) Imagen de orbitales del $\text{N}_2$ por interferencia recombinatoria (10)

Se trata de medir el momento dipolar de recombinación (ver fórmula de Apartado I) de los orbitales

HOMO ( $\sigma_g$ ) y HOMO-1 ( $\pi_u$ ) que participan en la emisión HHG de la molécula de  $N_2$ , donde ambos orbitales conducen a contribuciones interferenciales en cada armónico  $q$ , que cumple la relación  $k_q/2 = q\omega_L - I_p$ .

El dispositivo experimental está basado en el método RABBITT (reconstruction of attosecond beating by two photon transition) que permite calcular el retardo  $\Delta t$  ( $\Delta t = \partial\phi/\partial\omega$ ) entre el pulso IR y dos armónicos consecutivos. Consta de dos interferómetros y permite calcular la amplitud y la fase en función del orden de los armónicos.

Debido por una parte a las propiedades de simetría de los orbitales y del momento dipolar (este es antisimétrico), y por otra, a la transformada de Fourier, el dipolo de recombinación es puramente imaginario para el HOMO ( $\sigma_g$ ) y puramente real para el HOMO-1 ( $\pi_u$ ). Cuando se usan ondas planas para el electrón egresado, se puede perder la simetría, ya que se asume que el electrón es libre. Los resultados mejoran usando ondas de Coulomb (como en el scattering de Rutherford) y teniendo en cuenta la relación de fase ( $k_q/2 \sim q\omega_L$ ) del tratamiento SFA (strong field approximation) del espectro armónico. De esta forma puede mantenerse, en la reconstrucción tomográfica, realizada por lo demás como en el tratamiento estándar de Itatami y otros (2) de 2004, la separación de los orbitales  $\sigma_g$  y  $\pi_u$ , donde el primero se lleva la parte imaginaria del dipolo de recombinación y el segundo la parte real. (ver Figura 5)

### e) Espectroscopía ultrarrápida de fotoelectrones por holografía (11)

La ionización es la respuesta de átomos y moléculas a los campos láser intensos y es la base de técnicas importantes como la generación de attopulsos, los cuales pueden emplearse para medir el movimiento de los electrones en tiempo real. La técnica de holografía (Gabor 1947) permite grabar la información conservando la fase y a continuación reconstruir esa información.

El movimiento de los electrones causado por un láser es totalmente coherente y se puede obtener un holograma con información temporal y espacial sobre el ión y el electrón de recollisión, abriendo el camino para un nuevo tipo de espectroscopía de fotoelectrón y de la dinámica nuclear de moléculas.

Experimentalmente puede obtenerse el patrón de interferencias, de electrones eyectados desde átomos de Xenon, entre la onda de referencia y la onda de scattering,  $\psi = \psi_{ref} + \psi_{scat}$ , con una diferencia de fase  $\Delta\phi$ , dada por  $\Delta\phi = (k - k_z)z_0$ , donde  $k$  es el momento de la onda,  $k_z$  el momento en dirección  $z$  y  $z_0$  la distancia al centro de scattering después del proceso túnel. Pueden obtenerse diferentes estructuras holográficas (cartografía de velocidades del fotoelectrón) que permiten inferir las trayectorias del electrón. De esta forma se tiene información de la dinámica electrónica en una escala de tiempos dos órdenes de magnitud más fina que la duración del pulso de ionización. (ver Figura 6)

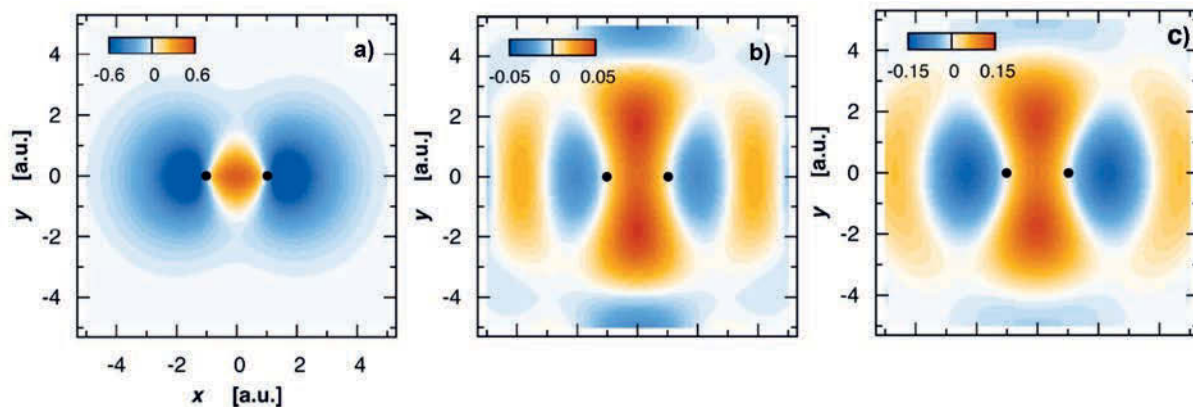


Figura 5

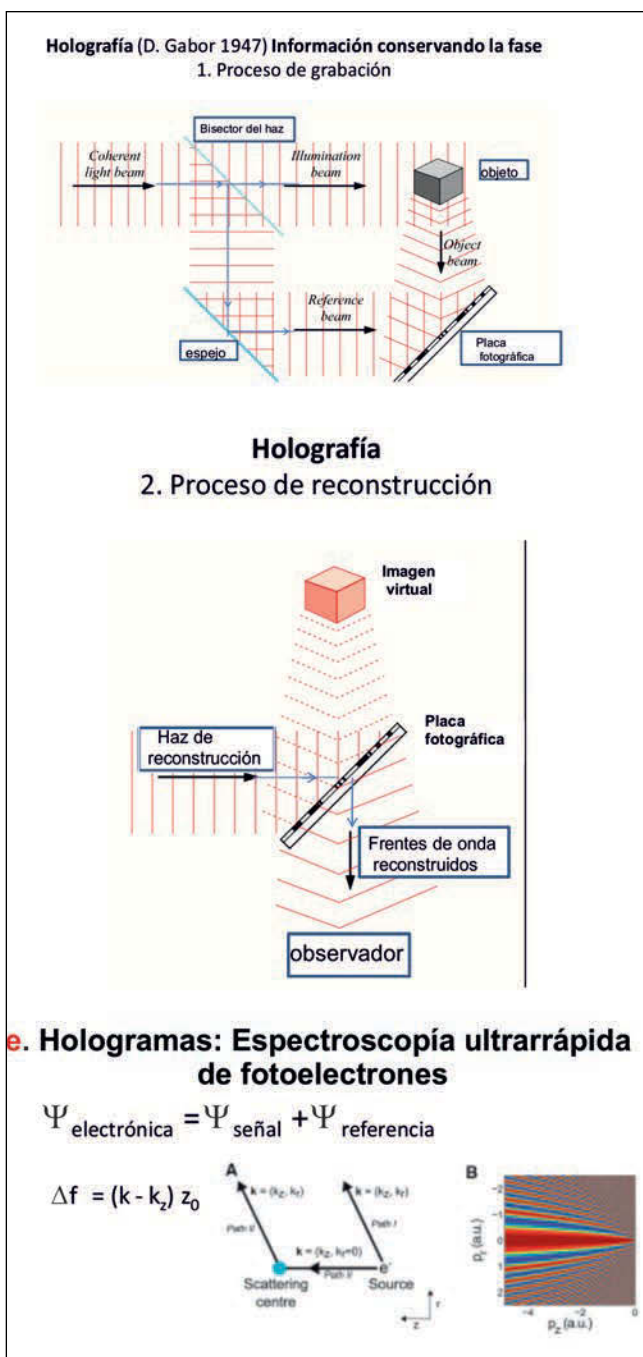


Figura 6

## CONSIDERACIONES FINALES

En esta comunicación se han enumerado una serie de experimentos donde se prueba el movimiento, en la escala de los attosegundos, de los electrones en paquetes de onda electrónicos en átomos y moléculas. Al mismo tiempo, se ha confirmado la idea de que puede reconstruirse la función de onda de los orbitales

moleculares, mediante el seguimiento del momento dipolar de la transición en los procesos HHG, lo cual no supone establecer que esos orbitales sean unos observables mecanocuánticos, pero al mismo tiempo esos experimentos indican un camino para obtenerlos (como de hecho se asume en los textos de Mecánica Cuántica, que puede obtenerse la función mecano-cuántica a base de repetir los experimentos).

De esta forma ha quedado establecido que existe en Química una escala temporal para los electrones, es decir, se puede eliminar el concepto de instantaneidad e ir más allá si es preciso, tanto en Dinámica de las reacciones químicas como en Espectroscopía resuelta en el tiempo. La aparición de la Attoquímica ha tenido lugar y su próxima eclosión puede darse por segura. Es decir tenemos a nuestro alcance no sólo el seguimiento del movimiento de los núcleos en la escala de los femtosegundos, sino el movimiento de los paquetes de onda electrónicos que gobiernan el movimiento de aquellos.

Pueden establecerse escalas de tiempo para el efecto túnel electrónico ( $\sim 12$  as), para la fotoemisión ( $\sim 200$  as), este último relacionado con el tiempo de ocupación de un hueco electrónico en diferentes sistemas. En efecto, la frecuencia de respuesta del plasma por el resto de electrones es para casos individuales de  $\sim 50$  as.

El seguimiento de los flujos electrónico y nuclear (12) en la nueva Attoquímica, confirma en general la sincronización de los ambos movimientos, pero la correlación no es tan cerrada como se piensa intuitivamente, dada la mayor dispersión de los paquetes de onda electrónicos comparados con los nucleares.

## REFERENCIAS

1. P.B. Corkum y F. Krausz, Nature Physics 3, 381 (2007); F. Krausz y M. Ivanov, Rev. Mod. Phys. **81**,163 (2009); P.B. Corkum, Optical Photonics News, Oct 2008, pag.25; M.F. Kling y M.J. Vrakking, Annu. Rev. Phys. Chem.**59**, 463 (2007); A. Scrinzi, M. Ivanov, R.Kienberger y D. Villeneuve, J. Phys. B.: At. Mol.Opt. Phys. **39**, R1(2006); P. Bucksbaum, Science **317**, 766 (2007);

- P. Agostini y L.F. DiMauro, Rep. Prog. Phys. **67**,813 (2004); H. Niikura y P. Corkum, Adv.At. Mol.Opt.Phys.**54**, 511(2007); J. Levesque y P. Corkum, Can. J. Phys. **84**, 1 (2006); T. Brabec (ed.): *Strong Field Laser Physics* (Springer+Business Media), LLC 2008; L. Gallmann, C. Cirelli y U. Keller, Annu. Rev. Phys. Chem. **63**, 447 (2012).
2. W. H. E. Schwarz, Angew. Chem. Int. Ed. **45**,1508 (2006); F. Remacle y R.D. Levine PNAS **103**, 6793 (2006); D. Geppert, P. von der Hoff y R. de Vivie-Riedle J.Phys. B:At. Mol. Opt. Phys. **41**, 074006 (2008).
  3. J. Itatami, D. Zeidler, J. Levesque, M. Spanner, D. Villeneuve y P. Corkum, Nature **432**, 867 (2004); T. Kanai, S. Minemoto y H. Sakai, Nature **435**, 470 (2005); W. Schwarz, Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 1508 (2006); S.Patchovskii, Z. Zhao, T. Brabec y D. Villeneuve, Phys. Rev. Lett.**97**,123003 (2006); H. Wörner, P. Corkum, D. Villeneuve y otros, Nature **466**, 604 (2010).
  4. P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. **71**, 1994 (1993); M. Lewenstein, P. Balcou, M. Ivanov, A. L'Huillier, y P. Corkum, Phys. Rev. A **49**, 2117 (1994).
  5. S. Haessler, J. Cillat y P. Salieres, J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys. **44**, 203001 (2011); P. Salieres, A. Maquet, S. Haessler, J. Caillat y R. Taïeb, Rep. Prog. Phys. **75**, 062401 (2012).
  6. C. Vozzi, M. Negro, G. Sansone y otros, Nat. Phys. **7**, 822 (2011).
  7. E. Goulielmakis, N. Rohringer, T. P.Pfeifer, S. Leone y F. Krausz, Nature **466**, 739 (2010).
  8. H. J. Wörner, J. B. Bertrand, D. Kartashov, J. P. Corkum y D. Villeneuve, Nature **466**, 604 (2010); Y. Mairesse, D. Villeneuve, P.B. Corkum y otros, Phys. Rev. Lett. **100**, 143903 (2008);
  9. Li Wen, H. C. Kapteyn , M.M. Murnamen y otros, PNAS **107**, 20219 (2010).
  10. S. Haessler, J. Caillat, W. Boutu, A. Maquet, R. Taïeb y P. Salieres, Nat. Phys. **6**, 200 (2010).
  11. Y. Huismans, M. Ivanov, O. Smirnova , J.J. Vrakking y otros, Science **331**, 61 (2011).
  12. I. Barth, J. Manz y otros, Chem. Phys. Lett. **481**, 118 (2009); I. Barth, J. Manz, Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 2962 (2006).