

## La primera mirada al mundo ultra rápido de los electrones orbitando en los átomos.

Por María Gabriela Capeluto

*El Nobel en Física 2023 fue otorgado a Pierre Agostini, Ferenc Krausz y Anne L'Huillier, por el desarrollo de los métodos experimentales que se emplean para generar los pulsos de atosegundos y que son utilizados en el estudio de dinámica de electrones en la materia. Estos pulsos extremadamente cortos pueden ser usados para estudiar procesos en los que los electrones cambian de estado. Los pulsos de atosegundos son una herramienta muy importante para observar y posiblemente manipular electrones, lo que podría llevar a avances significativos en el área de electrónica, química, o el diagnóstico de enfermedades.*

Durante las dos últimas décadas, la ciencia de los atosegundos (as) se estableció como un campo novedoso de investigación para estudiar la dinámica ultrarrápida de electrones que sucede en los procesos de fotoexcitación y fotoionización. Estos estudios pueden realizarse hoy en día gracias al descubrimiento de la técnica que permite crear pulsos de luz de duración en los atosegundos, por la cual *Pierre Agostini, Ferenc Krausz y Anne L'Huillier* obtuvieron el premio Nobel este año. Cabe destacar que la posibilidad de contar con esta técnica se debe, en parte, a los avances tecnológicos en el desarrollo de amplificadores para láseres ultrarrápidos basados en la técnica conocida como 'chirped pulse amplification', desarrollo que le valió el premio Nobel a Gerard Mourou y Donna Strickland en 2018.

Anne L'Huillier (Lund University, Suecia), la quinta mujer laureada en la historia de los premios Nobel en Física, fue la primera en descubrir la herramienta que abriría las puertas al mundo de los atosegundos: observó que la interacción de un pulso láser infrarrojo (IR) de intensidad alta con los átomos de un gas produce armónicos, es decir, ondas que realizan varias oscilaciones completas en un período de la onda original (el láser IR). Estos armónicos son de orden muy grande por lo que se encuentran en el rango ultravioleta extremo (EUV) del espectro electromagnético. Durante el proceso de generación de armónicos, se genera un pulso de luz por cada medio ciclo del láser IR (por ejemplo, medio ciclo de un láser de 800nm es  $\sim 1.3$  fs), entonces cada pulso dura tiempos increíblemente cortos (fracciones de fs, o equivalentemente atosegundos). De este modo, cada pulso del láser IR genera un tren de pulsos con duración en los atosegundos.

En el 2001 se realizó el primer experimento en el que se logró identificar y medir este tipo de pulsos. Fue el grupo del galardonado Pierre Agostini (The Ohio State University, Estados Unidos), que empleó una línea de retardo óptico para combinar una parte del pulso original y el pulso de armónicos, y así estudiar la fase entre los distintos armónicos y el ancho de los pulsos (250 as en ese entonces). Al mismo tiempo, el grupo de Ferenc Krausz (Max Planck Institute of Quantum Optics, Alemania), logró aislar un único pulso de 650 as (es decir, un pulso EUV por pulso del láser IR) y lo usó para estudiar el proceso de ionización de los átomos. Para lograr esto, emplearon pulsos IR de pocos ciclos y controlaron la fase de la onda portadora (oscilación con la frecuencia media del pulso) respecto a la envolvente del pulso. Estos experimentos demostraron que los pulsos de atosegundos pueden ser observados, medidos y usados en nuevos experimentos.

Desde ese momento se lanzó la carrera por el récord Guinness del pulso más corto, que involucró a las tres personas laureadas. En el 2001, el grupo de Pierre Agostini alcanzó un récord de 250 atosegundos. En el 2003, el grupo de Ann L'Huillier batió un récord de 170 atosegundos. Posteriormente, en el 2008, el grupo de Ferec Krausz logró reducirlo a menos de la mitad: 80 atosegundos. El pulso más corto que existe hoy en día es de 43 atosegundos, en el grupo de Hans Jakob Woerner (ETH, Suiza). Por otra parte, la división "física en los

atosegundos” del Max Born Institute de Berlín alcanzó en el 2022 el récord de pulsos de atosegundos aislados con mayor repetición (100kHz).

### ¿Qué podemos estudiar usando pulsos de atosegundos?

Operar en tiempos tan cortos es importante porque son los tiempos que caracterizan la dinámica de los electrones, es decir, cómo estos realizan transiciones de energía u orbitan en los átomos. El tiempo característico del movimiento de los electrones en los átomos, moléculas y sólidos se encuentra desde las decenas de femtosegundos ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) hasta algunas decenas de atosegundos ( $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ), según la separación de energías entre los posibles estados electrónicos.

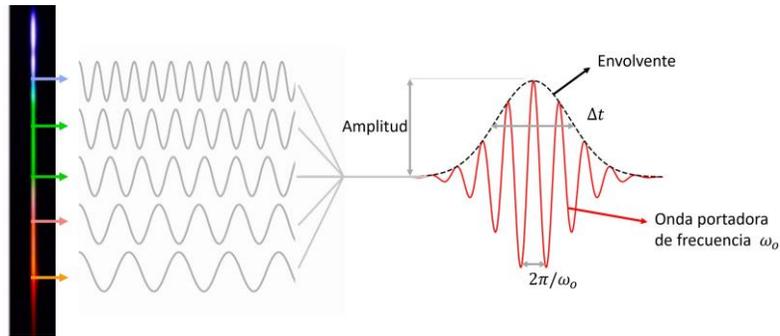
Comprender el comportamiento de los electrones es fundamental para virtualmente todo: física, química, salud, dispositivos electrónicos, entre otros. Esto es así porque los electrones tienen un rol fundamental en las interacciones atómicas. Los electrones son responsables de las uniones químicas y, por lo tanto, de la formación de moléculas y cualquier forma de estructura que conforma la materia y, en particular, de los organismos vivos. Toman un rol fundamental en las reacciones químicas, como la reacción redox, la combustión, las síntesis, la fotosíntesis y respiración celular. Son fundamentales para comprender los fenómenos de transporte en semiconductores, la transición entre aislantes y semiconductores, el dopaje, la fotodetección y emisión de luz.

Los electrones están en perpetuo movimiento en los átomos y también cuando están libres conduciendo electricidad en los materiales. De este modo conocer sus funciones implica conocer cómo se mueven y como cambian de energía. Comprender y controlar su movimiento permitiría avances significativos en la ciencia, la tecnología y, por lo tanto, en el bienestar de nuestra sociedad. Por ejemplo, toda la electrónica está mediada por el movimiento de los electrones, y el límite actual de las escalas típicas en electrónica está en los nanosegundos. Esto impone el límite en los GHz a la velocidad de operación de los transistores que se encuentran en los microprocesadores. Los transistores operan cambiando entre estados conductor y aislante mediante el control de corrientes eléctricas. Si se pudiera inducir una transición aislante-conductor en un material usando luz IR o visible, sería posible tener un transistor que opere en frecuencias ópticas, lo que permitiría que la electrónica procese información a velocidades en los PHz, es decir, un millón de veces más rápido que la velocidad actual. Por supuesto que para que esto suceda hay un montón de desafíos que superar, pero eso, es otra parte de la historia. En vistas de estos desarrollos, los pulsos de atosegundos se han utilizado para estudiar transiciones entre los estados aislante y conductor en semiconductores.

Los electrones se mueven tan rápido que medirlos en las escalas temporales que pueden resolver los dispositivos optoelectrónicos actuales nos brindaría solo una imagen borrosa de lo que sucede con los mismos. En cambio, los pulsos de atosegundos son tan cortos que nos permiten tomar “fotos” de la dinámica electrónica. *Es decir, los pulsos de luz de atosegundos permiten acceder a procesos fundamentales en la materia, a los que previamente era imposible acceder.*

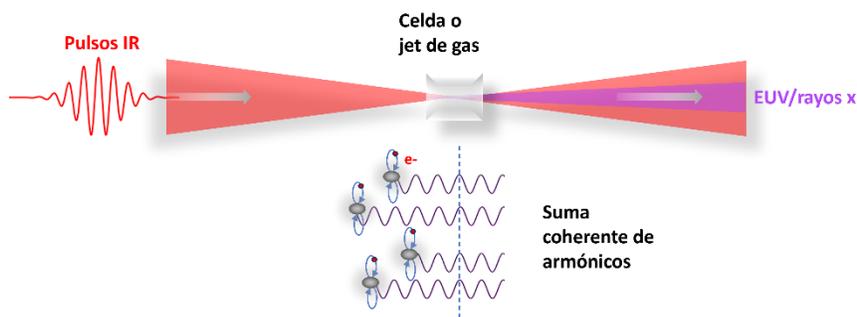
### ¿Cómo se generan los pulsos de atosegundos?

Los pulsos de luz son paquetes de onda que pueden caracterizarse por una frecuencia portadora cuya frecuencia es  $\omega_0$  y una envolvente de ancho  $\Delta t$  (figura 1). Estos pulsos se logran mediante una superposición de ondas de distintas frecuencias dentro de un ancho espectral  $\Delta\omega$ . Cuando consideramos pulsos limitados por la transformada de Fourier (pulsos en los que  $\Delta t \Delta\omega$  alcanza su valor mínimo), observamos que, para generar pulsos extremadamente cortos, se requiere un contenido espectral grande. No obstante, el ancho del pulso se encuentra restringido por el período o la longitud de onda de la portadora: queremos que al menos haya una oscilación en el tiempo que dura el pulso. El truco de los atosegundos está en combinar un ancho espectral grande, con una portadora de frecuencia grande. Por eso, las frecuencias de los pulsos de atosegundos están en el ultravioleta extremo o en los rayos x blandos.



**Figura 1:** Un pulso se obtiene a partir de la superposición de ondas planas de distintas frecuencias/longitudes de onda. En general se lo describe por una onda portadora, una onda armónica cuya frecuencia es la frecuencia promedio de todas las ondas,  $\omega_0$ ; y una envoltura, cuya forma está determinada por la transformada del espectro.

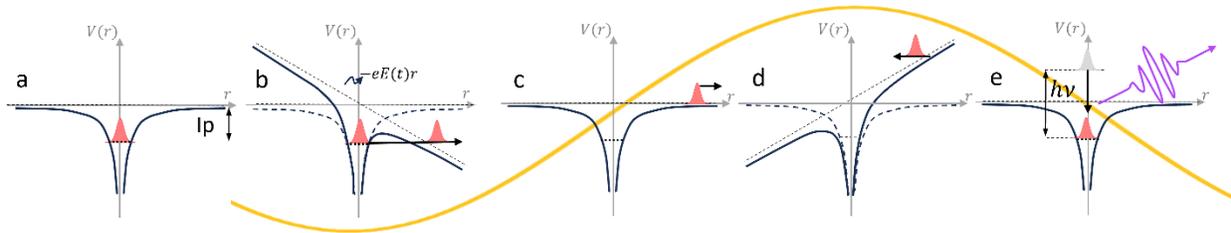
Los pulsos en el EUV con duración en los atosegundos son producidos a través del proceso de generación de armónicos de orden grande (High-order Harmonic Generation)[1,2], que se da cuando pulsos visibles o infrarrojos de gran intensidad interactúan con un gas noble[3,4] (figura 2). En el experimento, se ilumina un gas con un láser pulsado de intensidad grande ( $10^{14}$  a  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>), típicamente un láser pulsado de Titanio Zafiro amplificado.



**Figura 2:** Un pulso láser IR incide sobre un gas noble. La interacción no lineal entre el pulso de gran intensidad y los átomos produce la emisión de armónicos en el ultravioleta extremo (EUV) y rayos X. La superposición coherente permite obtener flujos de fotones grandes en los atosegundos.

El campo eléctrico del pulso IR deforma a la nube electrónica del átomo y produce cambios en el potencial Coulombiano que mantiene a los electrones orbitando alrededor del núcleo (figura 3,b-e). Si el campo es suficientemente grande, el electrón puede escapar del átomo por efecto túnel (figura 3b) y, subsecuentemente, acelerarse en el campo oscilante del pulso (figura 3c). En particular, cuando el campo cambia de sentido el electrón vuelve hacia el núcleo del átomo (figura 3d). El campo eléctrico de la luz oscila en frecuencias del orden de los cientos de THz, por lo que cambia de sentido en tiempos muy cortos, del orden de los femtosegundos (por ejemplo, 1.3 fs para un láser de Titanio Zafiro). En esta excursión desde que se libera del átomo hasta que vuelve hasta el núcleo, el electrón gana energía cinética ( $K$ ), de modo que la energía total del electrón será  $E = K + I_p$ , con  $I_p$  la energía de ionización. Si el electrón se recombina con el átomo radiativamente, libera la energía ganada emitiendo fotones en el EUV (figura 3e) durante un tiempo del orden de los cientos de atosegundos. Este proceso se repite cada medio ciclo del pulso de luz IR, por lo que se produce un tren de pulsos de atosegundos por cada pulso incidente en el gas[5]. Esto implica en el dominio de frecuencias, que los armónicos son múltiplos impares de la frecuencia del pulso IR. Normalmente estos armónicos son grandes y la emisión se da en el EUV. Por ejemplo, utilizando un láser Titanio Zafiro cuya longitud de onda es 800 nm, los fotones generados tienen longitudes de onda entre de algunos nm hasta 266 nm.

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, cuando el electrón libre regresa al núcleo, la interferencia entre las funciones de onda del electrón libre con la de electrones localizados en el ion, producen un dipolo oscilante que genera armónicos en tiempos de cientos de atosegundos[6], permitiendo estudiar su dinámica con resolución temporal sin precedentes. Además, la longitud de onda de De Broglie del paquete de ondas del electrón es  $\sim 1 \text{ \AA}$ , esto es, del orden de magnitud de la distancia entre núcleos en las moléculas. De este modo, es posible obtener información estructural sobre las moléculas con resolución espacial de  $\text{\AA}$ . Si el electrón se dispersa elástica o inelásticamente en lugar de recombinarse, se puede además obtener información del estado cuántico de los iones.



**Figura 3:** El electrón en el átomo siente un potencial Coulombiano (a). El campo de un láser intenso (línea amarilla) puede deformar este potencial (b) permitiendo que el electrón se libere por efecto túnel y produciendo la ionización del átomo. El electrón libre se acelera en el campo eléctrico (c) que luego de medio ciclo se invierte haciendo que el electrón se dirija nuevamente al núcleo (d). Si el electrón se recombina con el átomo, libera la energía ganada emitiendo fotones (e).

Se busca además que la emisión de armónicos sea eficiente, es decir que tenga un flujo de fotones suficiente para hacer experimentos. Para esto, es necesario que las ondas que se van generando estén en fase con la onda incidente, condición es conocida como *phase matching*[7,8]. De esta manera se logra que los armónicos generados en un punto dentro de la celda o jet de gas estén en fase con los que se generan en otro punto de la misma (figura 2). En estas condiciones, las ondas generadas en fase en distintos puntos del gas interfieren constructivamente dando a lugar a pulsos con flujos de fotones observables. La condición de *phase matching* se alcanza si suceden ciertas condiciones especiales. Una vez que se ionizan los átomos coexiste un plasma de iones y electrones con un gas de átomos neutros. La diferencia de fase (o *phase mismatch*) entre la onda fundamental y los armónicos, se anulará si se logra balancear la dispersión dependiente de la presión para del gas de átomos neutros y electrones libres. Por lo tanto, un parámetro importante para obtener un flujo de fotones apreciable es la presión del gas.

### ¿Cómo se estudian fenómenos tan rápidos y qué se pudo medir hasta ahora?

La herramienta clave para estudiar fenómenos en la escala de atosegundos es la de bombeo prueba. Esta técnica consiste en iluminar a los átomos con un pulso de bombeo con anchos característicos en los atosegundos para producir la fotoexcitación o fotoionización del átomo, proceso en el cual la función de onda del electrón evoluciona rápidamente. El pulso de prueba se utiliza para estudiar la dinámica inducida por el pulso de bombeo. Normalmente se utiliza una línea de retardo óptico y se realiza el experimento para distintos tiempos de retardo entre el bombeo y la prueba. Como pulso de prueba se emplea normalmente un pulso en el IR en fase con el pulso de bombeo (típicamente el mismo pulso que se usó para generar al pulso de atosegundos), o con los avances recientes en la generación de pulsos de atosegundos de alta potencia, un pulso en el EUV[9,10]. El pulso IR provee un gradiente de campo en el tiempo que es capaz de probar la evolución del paquete de ondas del electrón con resolución mucho mayor que la duración del ciclo de la onda en el IR.

Típicamente, en estos experimentos se mide la distribución de energía cinética y el momento de los iones o electrones generados durante la interacción de los fotones en el EUV con la materia, permitiendo conocer en profundidad la dinámica electrónica en átomos, moléculas y sólidos. Algunos ejemplos destacables de estudios realizados durante la fotoionización incluyen la observación de la evolución del decaimiento Auger[11], la observación en tiempo real del efecto túnel en átomos inducido por luz[12], el control de la localización del electrón en una molécula que se está disociando[13], y la caracterización del paquete de ondas del electrón creado a través de una resonancia autoionizante[14].

Con un esquema bombeo-prueba también se puede medir la absorción dependiente del retardo del pulso EUV (espectroscopía de absorción resuelta en el tiempo). En este caso un pulso visible o infrarrojo de intensidad muy grande se utiliza para excitar al sistema, y se analiza la composición espectral del pulso EUV (pulso de prueba) para determinar la absorción. Empleando distintos retardos entre el pulso de bombeo y el pulso de prueba, se analiza la evolución de la absorción del sistema resuelta en el tiempo. Esta técnica fue implementada con éxito para observar el movimiento de electrones de valencia[15], la formación de una resonancia de Fano [16], la evolución del momento dipolar inducido en una molécula[17], y para explorar la respuesta electrónica ultrarrápida de un material dieléctrico cuando es iluminado con un haz láser muy potente[18].

Los nuevos desarrollos en tecnología láser permiten realizar experimentos más complejos. En particular, experimentos en los que iones y electrones producto de un proceso de fotoionización son detectados en coincidencia, y por ende pueden medirse distribuciones de momentos correlacionadas entre electrones e iones particulares, o la distribución angular de fotoelectrones en el sistema de referencia de una molécula durante fotoionización seguida por disociación[19]. En este sentido existe un enorme esfuerzo en el desarrollo de fuentes de pulsos de atosegundos que operan en frecuencias de repetición mucho más altas que los láseres de Titano Zafiro[20].

### **La perspectiva de género en los premios Nobel: una deuda aún no saldada**

Nadie duda que el Premio Nobel es el mayor galardón que se puede obtener en Física. Se premia a aquellas personas que hayan hecho contribuciones sobresalientes o revolucionarias, o que hayan hecho contribuciones notables a la sociedad. Sin embargo, históricamente no solo se ha premiado mayormente a varones, sino que muchas mujeres, a pesar de merecerlo, no fueron reconocidas (por ejemplo, Rosalind Franklin). Hoy en día la brecha de género sigue siendo muy grande, ya que la mayor proporción de premios hasta el momento fueron obtenidos por varones.

El primer premio Nobel en Física fue otorgado en 1901, y desde allí se otorgaron 224 premios de los cuales solo 5 fueron para mujeres. La lista está encabezada por Marie Curie (1903), sesenta años después lo obtuvo Maria Goeppert Mayer (1963), luego siguen Donna Strickland (2018), Andrea Ghez (2020) y la reciente galardonada Anne L'Huillier (2023).

Entre los motivos de semejante desigualdad acumulada en años, se encuentran por un lado que las carreras científicas, y en general las universitarias, por mucho tiempo no fueron accesibles para mujeres, por lo que estas carreras históricamente tuvieron menor número de ellas. De este modo, las niñas tampoco tuvieron por mucho tiempo un ejemplo de mujer científica en donde reflejarse e inspirarse para seguir estas carreras. Además, la desigualdad también se ha adjudicado a que los jurados de los premios son varones. Las cuestiones culturales hoy en día no están resueltas, según Strickland, “a los hombres se les educa para competir y a las mujeres para pasar desapercibidas”.

A pesar de estas desigualdades, hoy en día hay más mujeres que siguen carreras científicas, y cinco de ellas lograron romper el techo de cristal de los Nobel: el club de las 5 laureadas en Física (tomando las palabras de Strickland).

"A todas las mujeres, les digo que, si están interesadas, si tienen un poco de pasión para este tipo de desafíos, simplemente vayan por eso," Anne L'Huillier[21].

## Bibliografía

1. A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, *et al.*, "Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases," *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 595 (1987).
2. M. Ferray, A. L'Huillier, X. F. Li, *et al.*, "Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases," *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **21**, L31–L35 (1988).
3. "Gas Discharge Closing Switches," (Plenum Press, 1990).
4. P. B. Corkum, "Plasma perspective on strong field multiphoton ionization," *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1994–1997 (1993).
5. P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, *et al.*, "Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation," *Science* **292**, 1689–1692 (2001).
6. K. Midorikawa, "Ultrafast dynamic imaging," *Nat. Photonics* **5**, 640–641 (2011).
7. A. H. Kung, J. F. Young, and S. E. Harris, "Generation of 1182-Å radiation in phase-matched mixtures of inert gases," *Appl. Phys. Lett.* **22**, 301–302 (1973).
8. A. Rundquist, C. G. Durfee, Z. Chang, *et al.*, "Phase-Matched Generation of Coherent Soft X-rays," *Science* **280**, 1412–1415 (1998).
9. I. Makos, I. Orfanos, A. Nayak, *et al.*, "A 10-gigawatt attosecond source for non-linear XUV optics and XUV-pump-XUV-probe studies," *Sci. Rep.* **10**, 3759 (2020).
10. B. Major, M. Kretschmar, O. Ghafur, *et al.*, "Propagation-assisted generation of intense few-femtosecond high-harmonic pulses," *J. Phys. Photonics* **2**, 034002 (2020).
11. M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, *et al.*, "Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy," *Nature* **419**, 803–807 (2002).
12. M. Uiberacker, Th. Uphues, M. Schultze, *et al.*, "Attosecond real-time observation of electron tunnelling in atoms," *Nature* **446**, 627–632 (2007).
13. G. Sansone, F. Kelkensberg, J. F. Pérez-Torres, *et al.*, "Electron localization following attosecond molecular photoionization," *Nature* **465**, 763–766 (2010).
14. V. Gruson, L. Barreau, Á. Jiménez-Galan, *et al.*, "Attosecond dynamics through a Fano resonance: Monitoring the birth of a photoelectron," *Science* **354**, 734–738 (2016).
15. E. Goulielmakis, Z.-H. Loh, A. Wirth, *et al.*, "Real-time observation of valence electron motion," *Nature* **466**, 739–743 (2010).
16. A. Kaldun, A. Blättermann, V. Stooß, *et al.*, "Observing the ultrafast buildup of a Fano resonance in the time domain," *Science* **354**, 738–741 (2016).
17. L. Drescher, G. Reitsma, T. Witting, *et al.*, "State-Resolved Probing of Attosecond Timescale Molecular Dipoles," *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 265–269 (2019).
18. M. Lucchini, S. A. Sato, A. Ludwig, *et al.*, "Attosecond dynamical Franz-Keldysh effect in polycrystalline diamond," *Science* **353**, 916–919 (2016).
19. J. Vos, L. Cattaneo, S. Patchkovskii, *et al.*, "Orientation-dependent stereo Wigner time delay and electron localization in a small molecule," *Science* **360**, 1326–1330 (2018).
20. F. J. Furch, T. Witting, M. Osolodkov, *et al.*, "High power, high repetition rate laser-based sources for attosecond science," *J. Phys. Photonics* **4**, 032001 (2022).
21. The Associated Press, "Trio wins Nobel Prize in physics for split-second glimpse of superfast spinning world of electrons,".