

# Vida científica

## COLABORACIONES EN QUÍMICA

### FEMTOQUÍMICA: DESVELAR Y CONTROLAR EL MOVIMIENTO ULTRARRÁPIDO DE LOS ÁTOMOS EN LAS REACCIONES QUÍMICAS, MEDIANTE ESTROBOSCOPIA DE PULSOS LÁSER

Han pasado más de 30 años desde el nacimiento de una nueva Dinámica Cuántica de procesos químicos basada en la interacción de enlaces químicos en moléculas con pares pautados de pulsos de luz (primeros experimentos de A. Zewail en 1987-88, realizados en CALTECH, Pasadena, Ca, USA), y la literatura es abundantísima (Ver p.e. *Nobel Lecture* de 1999 del pionero [1] y las publicaciones de las Conferencias bienales *Femtochemistry* [2] desde 1993). En esta comunicación, se aborda brevemente el alcance (cambio de paradigma y panorama), significado (nuevos planteamientos y visiones) y desarrollos posteriores (experimentales y teóricos) de esta Dinámica cuántica coherente en estados excitados de moléculas. Se hará más énfasis en las ideas que en los desarrollos técnicos, las cuales expresan la nueva forma de ver e interrogar la realidad dinámica ultrarrápida en femtosegundos y a escala nanoscópica, recurriendo en concreto a las intuiciones originales que alumbraron Zewail y otros, con una creciente aplicación en las áreas de Química, Física y Biología.

### ENUNCIADOS Y CONCEPTOS EN FEMTOQUÍMICA

La Femtoquímica [3] se dirige al estudio de la dinámica cuántica ultrarrápida en la escala temporal de femtosegundos ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) de los movimientos atómicos, que tienen períodos vibracionales entre 10-100 fs, en las dimensiones nanoscópicas de las moléculas. Estos movimientos acompasados describen en conjunto una trayectoria que conduce, a través de intercambios energéticos y estructurales, a la rotura y formación de enlaces químicos, objetivo central de la Química. Sabemos que el proceso total

de una reacción química a escala molecular ocurre sobre una Superficie electrónica de energía potencial y su duración es del orden de picosegundos ( $1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$ ), dado que la distancia a la comienzan y terminan las interacciones reactivas es de  $\sim 10$  Ångströms y la velocidad de las partículas (velocidad del sonido en el medio) es de  $\sim 1000 \text{ m/s}$ . Ahora, echando mano de la coherencia cuántica de los estados moleculares, tratamos de mirar a pasos más cortos todo lo que ocurre en entero detalle a nivel de desplazamientos atómicos.

El tratamiento que ahora estudiamos se realiza mediante la interacción de las moléculas, descritas por paquetes cuánticos moleculares, con pares de pulsos de luz láser, separados por retardos variables controlados, dentro una Espectroscopía no lineal (hay al menos dos fotones) dependiente del tiempo. El primer pulso, pulso de bombeo, produce el salto y formación instantánea de un paquete de ondas vibracional no estacionario, superposición lineal de estados vibracionales moleculares, que evoluciona en el tiempo en la superficie electrónica excitada, hasta que un segundo pulso láser retardado (pulso de sonda) lo modifica o destruye, instante en que queda identificado y medido en una posición dada (Figura 1). La interacción de un pulso ultracorto con un modo vibracional (enlace en su caso) es muy eficiente dada que la anchura energética del pulso permite interactuar con diversos niveles vibracionales y no con uno sólo, como en el caso de un láser de onda continua (frecuencia fija).

El propósito de un experimento de Femtoquímica es obtener imágenes de la evolución de un paquete de ondas vibracional cuántico (estado coherente no propio), cronometrando, por estroboscopia a diferentes retardos, la posición cambiante del mismo, lo que refleja la evolución del movimiento vibracional de los átomos (variación de la dimensión del enlace) en una reacción química, que se ha iniciado por excitación electromagnética de un pulso de luz con un grupo enlazado de átomos con cargas eléctricas (enlace químico) y acaba con el segundo pulso. La estro-

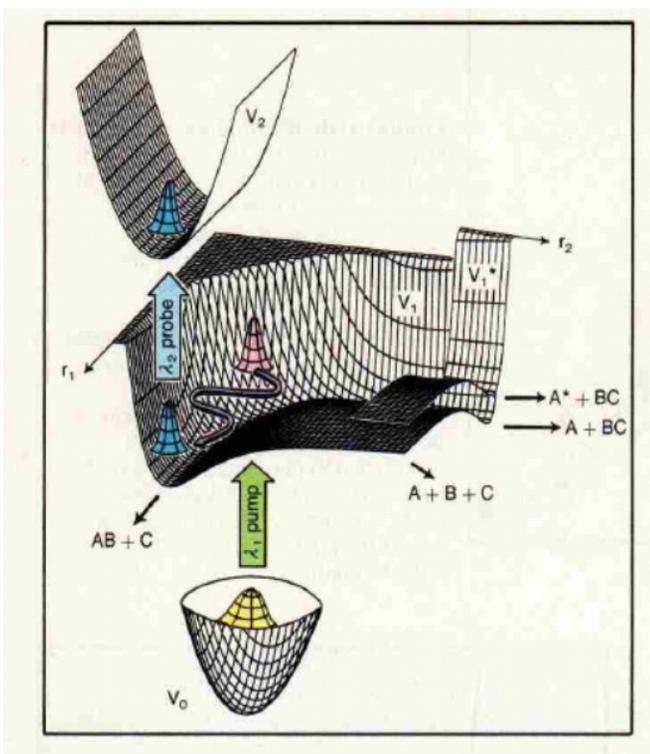


FIGURA 1. Procesos de bombeo y sonda en tres superficies de potencial de una molécula triatómica ABC. En el tiempo de retardo entre ambos pulsos el paquete de ondas se mueve en la superficie excitada V1 hasta que llega el segundo pulso que lo eleva a la superficie V2, donde se detecta (tomado de Ref. 7).

boscopía, que nos proporciona un origen de tiempos con el primer pulso, es por tanto necesaria, dado que en óptica lineal (un fotón) no se puede medir el tiempo de la fase, y aquí necesitamos, además, introducir retardos variables entre dos pulsos para dar cuenta de la conservación de la coherencia del proceso [4]. Estos experimentos por tanto implican siempre una Espectroscopía no lineal de dos fotones y en general de dos paquetes de luz de n-fotones, y además todos los experimentos en Femtoquímica son experimentos de control de coherencia cuántica en procesos a escala molecular. Por otra parte, la limitación de que la realidad cuántica se modifica al interactuar el pulso láser con ella, cosa que no ocurre en la estroboscopia clásica, hace que sólo se pueda obtener un punto de la trayectoria de la reacción química para cada tiempo definido de retardo entre ambos pulsos y, por tanto, se exige un número muy elevado de experimentos de bombeo-sondeo, cambiando el retardo, con incrementos de unos pocos fs, para obtener la película de cine completa del proceso (Figura 2).

Las condiciones básicas para la correcta realización de estos nuevos experimentos son tres: La separación de los movimientos nucleares y electrónicos (es decir, centros atómicos moviéndose en una superficie electrónica de potencial), la conservación en el tiempo de la coherencia en fase del paquete de ondas vibracional y la estroboscopia de dos pulsos de luz en retardo controlado.

La evolución dinámica de los movimientos nucleares viene dada por el paquete de ondas vibracional  $\theta(R,t)$ , donde R son las coordenadas nucleares y t el tiempo, que describe la trayectoria sobre una superficie electrónica  $\varphi(R,r)$  donde r son las coordenadas electrónicas, cumpliéndose la aproximación Born-Oppenheimer de separación de movimientos electrónicos de los nucleares, es decir la función de onda total viene dada por  $\psi(R,r,t) = \theta(R,t) \cdot \varphi(R,r)$ .

El paquete vibracional, expresando el principio de superposición, refleja el carácter lineal (CL) y no local del comportamiento cuántico, es decir, acarrea también los principios de incertidumbre (poder de resolución limitado) y dualidad onda-corpúsculo (validez de la óptica geométrica de propagación) y se

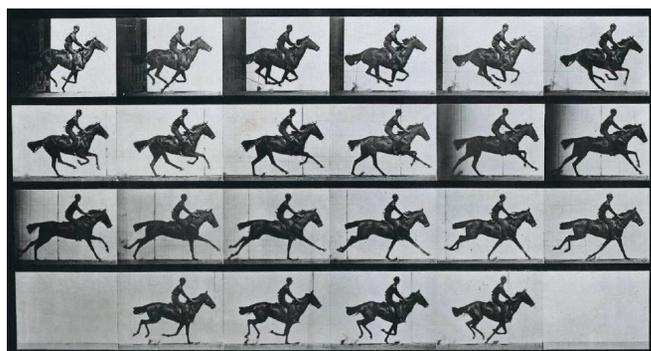
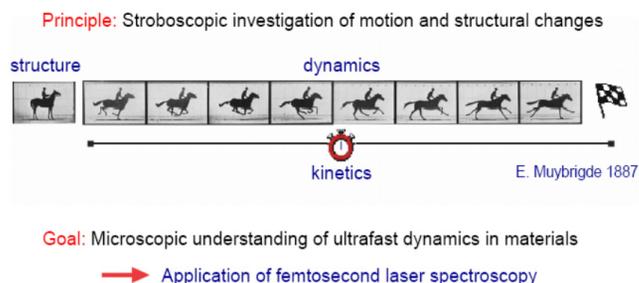


FIGURA 2. (Arriba) Estroboscopia clásica del galope del caballo y analogía del estado de transición ET en Cinética Química con la posición del caballo con las cuatro patas en el aire. (Abajo) Evolución de la distancia de enlace en el I-CN frente a retardos crecientes entre dos pulsos láser, con detección experimental y cálculos cuánticos y clásicos (tomado de Ref. 5).



expresa como  $\theta(R,t) = \sum c_i \theta_i(R) \exp(iE_i t/\hbar)$ , donde  $E_j$  son las energías ligeramente distintas de los componentes del paquete. De este modo, la probabilidad del paquete nuclear viene dada por  $\Theta^* \Theta = \sum c_i^* c_i + 2 \text{Re} \sum \sum c_i^* c_j \theta_i^*(R) \theta_j(R) \exp[(E_i - E_j)t/\hbar]$ , que evoluciona dinámicamente al ser dependientes del tiempo los términos cruzados, que oscilan con frecuencias fijas  $\omega_{ij} = (E_i - E_j)/\hbar$ , las cuales dan las interferencias, que son manifestación de la coherencia en fase (conservación de las diferencias de fase) en función del tiempo  $t$ .

El campo eléctrico del pulso láser, pulso del tipo delta de Dirac  $\epsilon(t) = \epsilon_0 \delta(t-t_0)$ , actúa sobre el momento dipolar de la molécula  $\mu(R)$ , dando una interacción  $W = \mu(R) \epsilon(t)$ , de modo que la evolución del paquete nuclear, tras el salto a la superficie excitada en el tiempo  $t_1$ , viene dada por  $\Theta(R,t) \sim \exp[-iH(t-t_1)/\hbar] \Theta(R,0)$ , con  $H = H_0 + W$  y donde  $\Theta(R,0)$  es el paquete inicial, pero colocado ahora sobre la nueva superficie (Figura 3).

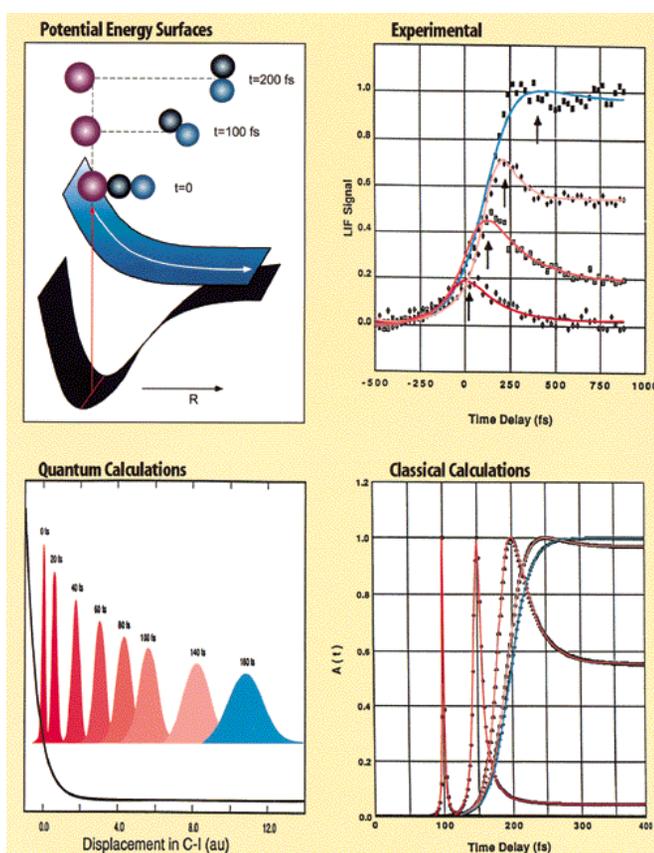


FIGURA 3. Evolución de un paquete de ondas, con incertidumbre energética, en una superficie tipo Morse excitada, tras la excitación desde el estado fundamental con un pulso láser de anchura  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ .

Estos experimentos se llamaron inicialmente Espectroscopía del estado de transición en reacciones químicas, en cuanto han permitido detectar la evolución de una entidad química tan esquiva como el Estado de Transición ET, que aparece en la teoría más general de Cinética Química, que da una constante cinética como producto de una frecuencia  $k_B T / \hbar$  ( $\sim 6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , o sea, período de 170 fs) por una constante de equilibrio termodinámico  $K^\ddagger$  entre el ET y los reactivos, es decir  $k = (k_B T / \hbar) K^\ddagger$ . La limitación de los 170 fs es ahora fácilmente superable y se pueden conseguir fotogramas del estado de transición a tiempos menores y con intervalos de sólo decenas de fs. Del mismo modo, como veremos enseguida, la resolución espacial es de solo décimas de Ångström.

Estos fueron unos resultados iniciales sumamente llamativos, pero la Femtoquímica ha supuesto mucho más, basado todo en la coherencia cuántica de los procesos químicos. En este sentido conviene subrayar que no estamos en el nivel estocástico y estadístico de la Cinética Química, que incluye tratamiento de colectivos termodinámicos, ni tampoco en el caso de la Dinámica de las reacciones químicas, que no exige coherencia cuántica, pero donde la conservación del momento angular total en una colisión molecular exige al menos un período rotacional del orden del picosegundo. Además, cuando hablamos de reacciones de moléculas con varios grados vibracionales, lo que ocurre previamente es la relajación vibracional intramolecular IVR, de una duración de picosegundos, es decir la aparición de un camino energético que permite, en algunos casos, el proceso reactivo de reordenación atómica que conduce después, a través del ET, a la reacción química.

## REALIZACIÓN EXPERIMENTAL

La ejecución más limpia y simple (si bien costosa, pues estamos hablando de experimentos en torno a 1 millón de dólares) se realiza cruzando en el vacío un haz molecular pulsado con dos pulsos de luz en retardo variable, obteniendo para cada retardo una posición distinta del paquete vibracional mediante fluorescencia ultrarrápida. El primero en llevar a cabo estos experimentos fue Ahmed Zewail en CALTECH, Pasadena, California, comenzando en 1987 con el estudio de la ruptura de la molécula de

cianuro de yodo, ICN, en sus fragmentos I y radical CN, midiendo [5] no solo el tiempo total de la reacción (del orden de 200 fs) sino también la evolución del complejo activado mientras se rompe el enlace (Figura 4).

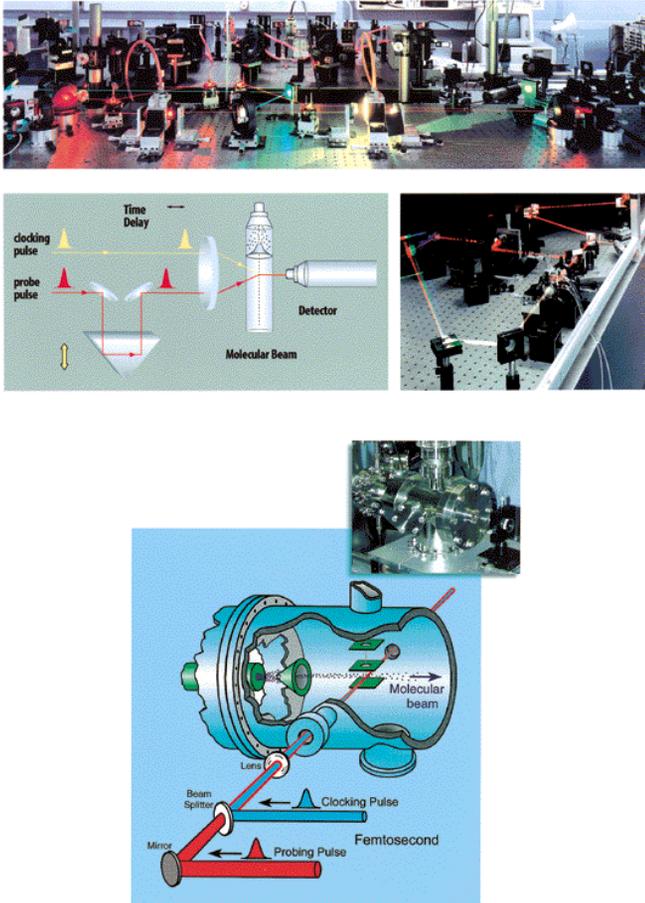


FIGURA 4. Aparatos de Femtoquímica en los primeros experimentos, donde el retardo entre pulsos de bombeo (amarillo) y de sonda (rojo) se consigue mediante desplazamiento de un prisma óptico (tomado de Ref. 5).

En el segundo experimento de 1988, que se ha convertido en paradigma de los libros de texto de Química Física, Zewail y col. [6] estudiaron la fotodisociación del yoduro de sodio (NaI) en una superficie de potencial excitada (Figura 5), proveniente de un cruce prohibido a 6.9 Å de dos superficies, una iónica (muy profunda y estrecha, que a energías bajas es la fundamental) y otra covalente (muy poco profunda y más ancha). En este experimento, el pulso láser de bombeo excita a la molécula de NaI, colocada en su estado fundamental iónico, hasta el nivel covalente, mediante una transición vertical Franck-Condon de 2.8 Å, y a continuación se inicia la propagación del

paquete de ondas no estacionario en esa nueva superficie. A distancias menores del punto de cruce de 6.9 Å, el paquete se mueve en la superficie covalente, pero en torno a él existe una probabilidad de cruce a la superficie iónica. Se observa que si los átomos de Na y I se aproximan entre sí en la superficie covalente, se repelen, mientras que sus iones I<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup> se atraen. La evolución temporal y espacial del paquete de ondas es sondeada a distintos retardos por un segundo pulso láser detectándose la fluorescencia del fragmento Na o la del complejo activado NaI<sup>‡</sup>. No todos los complejos activados se disocian a la primera ocasión en I y Na, sino que existe una probabilidad finita de que, al llegar a la zona del cruce de curvas, pasen a la superficie iónica. De hecho, los complejos sobreviven en promedio unas diez oscilaciones antes de disociarse completamente en fragmentos atómicos. Estos experimentos fueron reproducidos en 1989, mediante cálculos de simulación dinámica, es decir resolviendo numéricamente la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, como indicamos más adelante.

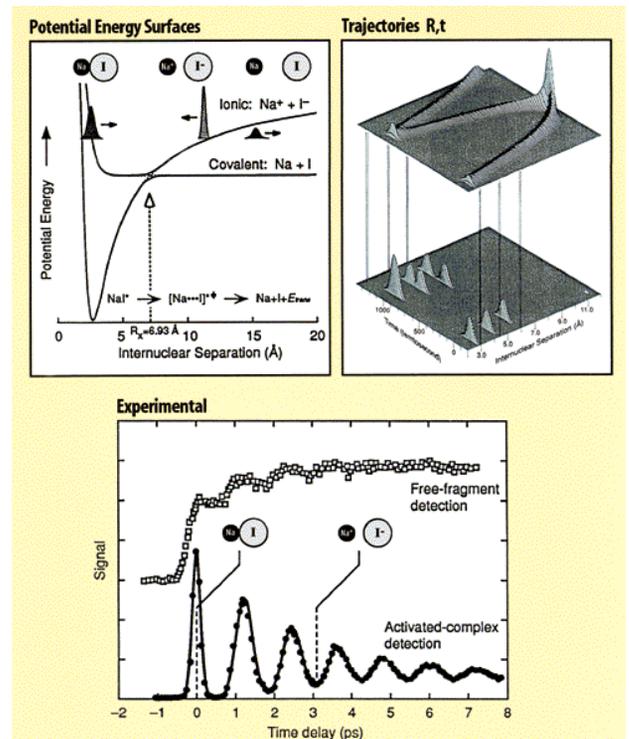


FIGURA 5. Femtoquímica de la reacción de disociación del NaI. (Superior izquierda) Evolución del paquete entre las superficies iónica y covalente. (Superior derecha) Evolución temporal del paquete frente a la separación internuclear. (Abajo) Detección de los fragmentos y del complejo (tomado de Ref. 6).

El experimento, por otra parte, no se hace con la misma molécula, sino con moléculas distintas para cada retardo, o punto de la reacción. Más aun, no son experimentos de molécula única en absoluto, sino que cada molécula forma parte de un haz: En el haz molecular hay del orden de  $10^{11}$  moléculas, el cual choca sincronizadamente con un pulso de luz láser que contiene un número mucho mayor de fotones (la energía del pulso suele ser de milijulios y para un láser en IR de 800 nm, el número de fotones del pulso es del orden de  $10^{17}$ ). En definitiva, promediando, tenemos una molécula genérica, descrita por un paquete de ondas vibracional coherente, que interacciona con un campo clásico de la luz (la llamada aproximación semiclásica de interacción materia-radiación).

Tampoco son experimentos de colectivo único, dado que cada punto de la trayectoria (es decir, a distinto retardo) se hace sobre distinto haz molecular y por tanto cada haz presenta procesos físicos distintos (colisiones, fluorescencia) que pueden modificar la coherencia. El tratamiento debería hacerse con la matriz densidad (operador mecanocuántico promedio), pero se supone que el sistema molecular permanece aislado y basta con seguir el paquete de ondas  $\Theta(R,t)$ , es decir estamos trabajando con colectivos totalmente equivalentes. En efecto, la coherencia del colectivo es debida a que la dispersión de posiciones vibracionales es de sólo  $0.05 \text{ \AA}$ , en el estado fundamental, valor mucho más pequeño que la amplitud de vibración ( $\sim 0.2 \text{ \AA}$ ) de un enlace típico.

Estos experimentos, por tanto, aunque son la comprobación experimental más increíble del significado de la realidad a nivel cuántico, se deben interpretar en las condiciones indicadas: Sistema molecular aislado dentro del haz molecular; Aproximación semiclásica para el campo electromagnético y Aproximación Born-Oppenheimer de separación de movimientos de núcleos y electrones.

El campo de procesos estudiados abarcó enseguida, aparte de las fotodisociaciones unimoleculares de estados excitados incluyendo la rotación (caso del  $\text{IHgI}$ ), las reacciones bimoleculares ( $\text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{CO}$ ) y también otros procesos en estados fundamentales. El estudio de moléculas más complejas, como la reacción cis-trans en el estilbena, demostró que es posible estudiar el paso a través del estado de transición en esta molécula que incluye 72

modos vibracionales, demostrando que, en la práctica, solo intervienen tres. En la dinámica reactiva de una molécula compleja, hay que incluir los procesos de localización de energía en los modos vibracionales adecuados (procesos IVR) cuya duración es del orden de los ps, que conducen al estado de transición ET [7]. Después, los estudios de Femtoquímica se han extendido a muchas reacciones orgánicas (Norrish, Diels-Alder, etc.) y otras sobre superficies sólidas y en fases condensadas, llegándose finalmente a estudiar procesos de catálisis y reacciones en Bioquímica y Biología Molecular. En principio, todas las áreas de las reacciones químicas son accesibles a un tratamiento por Femtoquímica, lo cual no quiere decir que todo lo que ocurre en Química sean procesos coherentes, dado que éstos son inestables y de muy corta duración.

## ALCANCE Y SIGNIFICADO DE LA FEMTOQUÍMICA

El impacto de estos experimentos y su interpretación a la luz de la Dinámica Cuántica de paquetes de onda vibracionales, hace que nos encontremos ante una nueva visión de los procesos químicos. El impacto se extiende a tres áreas: Dinámica de las reacciones químicas, Espectroscopía temporal de pulsos láser y Evolución de paquetes de onda no estacionarios de la materia. En efecto, los experimentos en Femtoquímica suponen un viaje al corazón de estos tres ámbitos para el que se necesitan nuevas herramientas conceptuales, experimentales y teóricas.

La Femtoquímica exige establecer conexiones más estrechas entre estos tres ámbitos con base en los paquetes de ondas, como objeto final de los procesos dinámicos cuánticos. La relación con la Espectroscopía de pulsos láser viene dada a través del Principio de Reflexión [8], que establece que el espectro de absorción, tras el pulso láser, es la réplica instantánea del paquete de ondas inicial visto a través del momento de transición y depende de las coordenadas de la molécula en el estado electrónico de partida, es decir, como se dijo,  $\Theta(R,t) \sim \exp[-iH(t-t_1)/\hbar] \Theta(R,0)$ , donde  $t_1$  es el tiempo de la ignición inicial del proceso dada la anchura del pulso. Las probabilidades de cada proceso dependen de la amplitud de probabilidad de los estados y el comportamiento varía según las fases del sistema y del campo láser del pulso. En el caso de excitación con

luz incoherente (lámpara ordinaria) la evolución del sistema viene dada por los valores del coeficiente B de Einstein y se puede predecir, integrando las ecuaciones cinéticas del balance de flujo de poblaciones, dando una probabilidad  $P(t) = \frac{1}{2}[1 - \exp(-BI(t))]$ , donde  $I(t)$  es la intensidad del campo. Esto conduce a la saturación de manera que solo se transfiere el 50% de la población desde el estado inicial al final, alcanzándose, en ausencia de emisión espontánea, el equilibrio estacionario. Si la excitación es con un campo fuerte continuo, se obtiene una oscilación continua de población  $P(t) = \frac{1}{2} \sin^2(\Omega t)$ , donde  $\Omega$  es la frecuencia de Rabi,  $\Omega = [\Delta^2 + (\mu\epsilon/\hbar)^2]^{1/2}$ , siendo  $\Delta$  el desfase respecto al centro de la banda.

La sutil conexión entre la Dinámica reactiva (que persigue momentos  $p$ ,  $p = [2m(E-V(R))]^{1/2}$  en el camino de la trayectoria sobre la Superficie potencial  $V(R)$ ) y la evolución del paquete de ondas (definido por frecuencia y tiempos) viene dada a través de la relación de dispersión en ondas ( $k$  vector de ondas)  $\omega = f(k)$ , base de la velocidad de grupo  $v_g = \partial\omega/\partial k = [2(E-V(R)/m)]^{1/2}$  en movimientos doblemente periódicos en tiempo y coordenada. El potencial  $V(R)$  puede obtenerse a través de un método de inversión [9] basado en el Principio de reflexión del espectro temporal que se origina a partir de la dinámica del paquete. Esto conduce a dos tiempos característicos: Un tiempo de reacción  $t_R = \int^R dR'/v_g(R')$  y un tiempo de vida del ET,  $t^\ddagger = \delta^\ddagger / v_g(R^\ddagger)$ . Las magnitudes de imprecisión que delimitan el ET son  $\delta^\ddagger$  y  $t^\ddagger$  ( $\sim 170 \text{ \AA}$ , inverso de la frecuencia del ET) y están relacionadas por la velocidad de grupo  $v_g(R^\ddagger) \sim 1000 \text{ m/s}$  dando para  $\delta^\ddagger$  un valor de  $\sim 170 \text{ \AA}$ . Clásicamente por debajo de un tiempo de 170 fs y de una distancia de 170  $\text{\AA}$ , la incertidumbre clásica impedía saber qué pasa dinámicamente en la Química del ET. Sin embargo, hemos visto cómo podemos seguir la dinámica del paquete de ondas a tiempos y distancias mucho menores, es decir, hemos ampliado considerablemente en finura las escalas para el estudio de las reacciones químicas.

La coherencia del paquete de ondas en Femtoquímica suministra en consecuencia unas escalas más detalladas, ya que permite esquivar la incertidumbre y poder hablar de localización. En efecto, mecanocuánticamente los átomos y moléculas vienen descritos por una superposición de estado dinámicos que cumple las relaciones de incertidumbre:

$\Delta R \Delta p = \hbar$ , y  $\Delta E \Delta t = \hbar$ . Recordando que  $\Delta E = \hbar \Delta\omega$  y  $\Delta p = \hbar \Delta k$  y dividiendo ambas relaciones de incertidumbre nos encontramos con que la velocidad de grupo  $\Delta\omega/\Delta k$  es igual a  $\Delta R/\Delta t$ . Por tanto, se pueden obtener estados coherentes, con localización en el espacio ( $\Delta R$  pequeño) compatible con una dispersión notable en la energía [10], que evolucionan en un tiempo  $\Delta t$  de una forma muy simple  $\Delta R = v_g \Delta t$ . Para átomos (núcleos) donde  $v_g \sim 1000 \text{ m/s}$ , se obtiene un tiempo  $\Delta t \sim 10^{-13} \text{ s}$  (100 fs) y para electrones con  $v_g \sim c\alpha$  ( $c$  velocidad de la luz y  $\alpha$  cte de estructura fina) se llega a un tiempo  $\Delta t \sim 10^{-16} \text{ s}$  (100 attosegundos).

Zewail, químico experimental, fue el primero que se percató de la localización del paquete a tiempos cortos, siguiendo las ideas de Ehrenfest del año 1927 sobre evolución de paquetes de ondas. Donde otros veían incertidumbre espacial y dispersión de energía, Zewail vió, por el contrario, un nuevo paradigma basado en la coherencia. El paquete evoluciona de acuerdo con una idea muy simple: El desplazamiento es igual a la velocidad de grupo del paquete multiplicada por el intervalo de tiempo transcurrido. Si esos eran los hechos comprobados, ¿cuál es la hipótesis más adecuada? La respuesta es que no hay idea más clara que pensar que espacio y tiempo son continuos y que los sucesos dinámicos son provocados por cambios a tiempos más cortos. Esta es la revolución de la nueva visión de la dinámica de procesos químicos a pequeña escala en concordancia con la Mecánica Cuántica, donde todo son fenómenos de ondas sometidos a interferencias de procesos coherentes.

## METODOLOGÍAS EXPERIMENTAL Y TEÓRICA

En los estudios de Dinámica de las reacciones químicas se logró, en los años 80 del siglo pasado, identificar las distribuciones de no equilibrio de los productos frescos de reacción, determinar la duración del proceso que es del orden de los ps, e identificar además procesos IVR. Son de destacar, en esa circunstancia, los logros en haces moleculares pulsados y su colimación con exigencias de alto vacío. Faltaba, no obstante, identificar la entidad dinámica ET y seguir, en tiempo y espacio, la coherencia del proceso cuántico reactivo.

Los logros más salientes en Espectroscopía de pulsos son: La obtención de pulsos láser muy finos y estabilizados en fase, y la puesta a punto del método

estroboscópico. El logro de láseres ultrarrápidos se debe a la técnica de acoplamiento de pulsos (mode locking), que da pulsos del orden de picosegundos, y hasta de femtosegundos, mediante la sintonización de las fases de los modos de la cavidad de un láser (Figura 6). Actualmente la técnica más usada consiste en el empleo de láseres de estado sólido de Ti: Zafiro que genera pulsos de unos pocos fs de forma muy estable. La secuencia de dos pulsos, donde el primero da el origen de tiempos y el segundo suministra un punto de la trayectoria, se logra mediante un sistema de prismas ópticos desplazables que varían el retardo entre pulsos, ya que la distancia se traduce en tiempo (Figura 6). Por otra parte, los dispositivos de detección óptica de los productos, como cámaras CCD (charge coupled device) no pueden medir la fase de la onda de luz, dado que los electrones no pueden seguir oscilaciones ópticas del orden de  $10^{15}$  Hz, y por tanto se requieren correcciones muy finas con técnicas algorítmicas para recuperar dicha fase en el proceso de fluorescencia ultrarrápida.

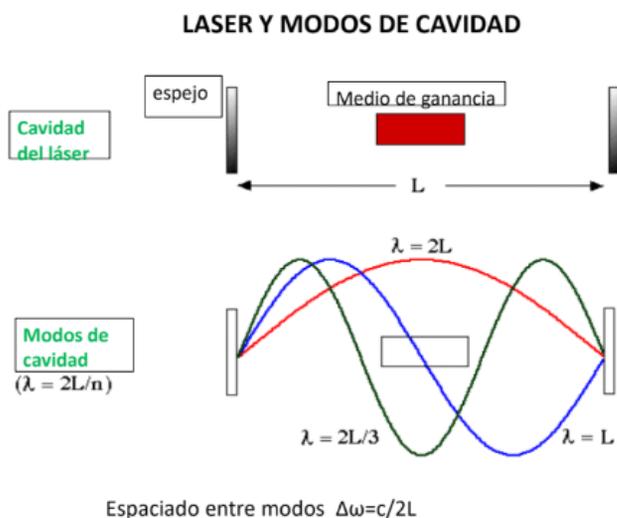
Los métodos teóricos (aceptando las aproximaciones antes indicadas de separación Born-Oppenheimer, no cuantización del campo de radiación, y sistema molecular aislado) parten del formalismo del operador de evolución temporal,  $\exp[iH(t) dt/\hbar]$ , de modo que  $\psi(t+dt) = \exp[-iH(t)dt/\hbar] \psi(t)$  y que para campos débiles ( $\epsilon < 10^9$  wátios.cm<sup>-2</sup>) puede aplicarse la teoría de perturbaciones, lo que conduce en el caso de salto entre dos niveles electrónicos 1 y 2, con interacción del láser  $W(t) = \mu\epsilon(t)$ , a la expresión

$$\begin{bmatrix} \Psi_1(t+dt) \\ \Psi_2(t+dt) \end{bmatrix} = \exp\left[-i \frac{\Delta t}{\hbar} \begin{pmatrix} H_1 & W(t) \\ W(t) & H_2 \end{pmatrix}\right] \begin{bmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{bmatrix}$$

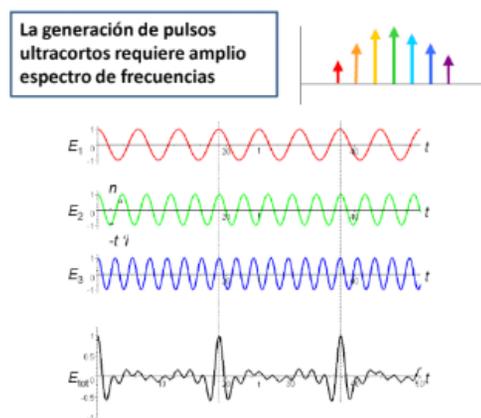
Las aplicaciones a la secuencia de dos pulsos y tres niveles electrónicos son muy interesantes y están conocidas, pero no las detallamos [11].

Las técnicas de simulación numérica requieren, por otra parte, cientos de funciones de base o de iteraciones para aproximarnos a valores numéricos precisos. Los dos tipos de métodos [12] para resolver la ecuación de Schrödinger son los de representación de autofunciones (de bases o de posición en malla de Fourier) y los de propagadores (método split y polinomios ortogonales). La puesta a punto de estos métodos ha supuesto el mayor avance en computación cuántica dependiente del tiempo, in-

augurando una nueva era en los cálculos cuánticos de solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, muy distinta por tanto de Química Cuántica que trata sólo de estados estacionarios. Estos métodos se han aplicado rutinariamente a reproducir los experimentos de Zewail y a predecir nuevos comportamientos dinámicos [13].



### Separación de pulsos $\Delta t = 2L/c$



**El tiempo es la magnitud conocida con mayor precisión  $\Delta t$**

FIGURA 6. (Arriba) Modos de cavidad de un láser y espaciado de frecuencias entre ellos. (Abajo) Consecución de pulsos mediante el método de acoplamiento entre modos del láser.

### EXTENSIONES Y FUTURO DE LA FEMTOQUÍMICA

Cuatro son las áreas próximas, donde por extensión se está propagando el gran impacto de la Femtoquímica: Control cuántico, Attoquímica, Dinámica Estructural y Sistemas mesoscópicos.

El objetivo de un proceso de **Control cuántico** es alterar la superposición de estados de modo que la interferencia constructiva máxima ocurre a lo largo del camino deseado, mientras que las interferencias destructivas lo hacen en el resto de caminos, consiguiéndose así el control selectivo. En principio, todos los experimentos en Femtoquímica son experimentos de control coherente y requieren al menos dos fotones, o mejor dos pulsos. El sueño de los químicos de romper y formar selectivamente enlaces en una molécula bobeando con un láser continuo a la frecuencia de un enlace no funcionó debido a la IVR, que termaliza la energía en la molécula y no rompe el enlace. Es preciso emplear esquemas de optimizar el rendimiento de transferencia de población entre niveles vibracionales, modulando la amplitud, frecuencia y fase del campo láser, lo que origina interferencias cuánticas. Estos esquemas de control incluyen: Métodos de bombeo y sonda, empleados en Femtoquímica de reacciones unimoleculares; métodos de control coherente de caminos empleando frecuencias mutuas múltiples; de control óptimo mediante mejora de rendimientos; de algoritmos evolutivos que aprenden sucesivamente ese proceso de mejora; etc. El empleo de estos métodos es muy amplio y está en consonancia con los avances en ciencias de diseño y control [14].

Otra cuestión muy interesante es la de la **Attoquímica**, o sea, si puede seguirse el movimiento de los electrones en las moléculas, que son mucho más rápidos que los núcleos, es decir, su velocidad es del orden de mil veces la de aquellos. Resulta que con pulsos láser de fs se ha llegado al límite técnico, dado que la anchura de la banda corresponde a la frecuencia central del pulso. En efecto, según el principio de incertidumbre  $\Delta\nu = 1/(2\pi c\Delta t)$ , es decir a 50 fs corresponde una anchura  $\Delta\nu$  de  $100\text{ cm}^{-1}$  y una  $\lambda$  de  $1.5\ \mu\text{m} = 1500\text{ nm}$  (IR próximo). Es preciso ir a la Electrónica de paquetes de onda que permiten llegar a tiempos menores que un ciclo de luz. Esto puede conseguirse con campos electromagnéticos de intensidad similar a la interacción protón-electrón en el átomo de Hidrógeno ( $\sim 10^9\text{ voltios cm}^{-1}$ ) dentro de la Física de colisión de electrones, generándose radiación pulsada en frecuencias de Rayos X (attopulsos). Por ejemplo, los procesos de migración de carga electrónica (movimiento de electrones y huecos) en moléculas biológicas (aminoácido fenilalanina) se pueden con-

trolar con pulsos de decenas de attosegundos ( $1\text{ as} = 10^{-18}\text{ s}$ ), con lo cual tenemos a nuestro alcance la explicación última de formación y rotura de enlaces, si controlamos la distribución de electrones en la molécula. Las dificultades aparecen en la alta potencia de los Rayos X que destruye muchas estructuras y en la incertidumbre de la posición de los electrones que da un gran desparramo e imágenes borrosas [15].

Como sabemos la mayoría de los procesos químicos ocurren en fases condensadas o sobre superficies sólidas, donde el elevado número de átomos impide conocer con precisión el campo de fuerzas interatómico total y predecir la **Dinámica Estructural**. Hacer cine con moléculas en fase condensada requiere captar los movimientos relativos de un sistema de muchos cuerpos en el espacio real cartesiano tridimensional. La técnica de Microscopía Electrónica ultrarrápida, que combina la metodología estroboscópica del láser de fs con la microscopía electrónica pulsada de transmisión, permite estudiar, debido a la fuerte interacción electrón-materia, reacciones de moléculas aisladas o sobre superficies, y hasta la dinámica estructural de transiciones de fase en capas sólidas delgadas. Por otra parte, la Difracción de Rayos X resuelta en el tiempo, con pulsos de rayos X de un sincrotrón o de un láser de electrones libres, permite estudiar cambios estructurales en fase sólida y disolución. Los dispositivos experimentales (interferometría óptica, fuentes de pulsos de electrones y rayos X, cámaras ultrarrápidas de detección) requieren una geometría única para lograr resolución espacial a escala atómica y resolución temporal por debajo del ps. Existen ejemplos ilustrativos de estos fascinantes avances donde se realiza el sueño de los científicos de “ver a nivel microscópico”, pero donde nada es lo que parece, pues estamos hablando de coherencias cuánticas. La diferencia entre electrones y fotones está basada en la relación de dispersión  $\omega = f(k)$ . En el caso de fotones,  $\omega = kc$ , mientras que para electrones,  $\omega = \pi\hbar k^2/m$ , es decir una longitud de onda ( $\lambda = h/p$ ) del orden de las dimensiones atómicas se consigue con electrones a energías mucho más bajas que para fotones que requiere varios keV, es decir, Rayos X duros. De esta forma son posibles las películas moleculares en 3D con resolución espacial por debajo del Å y resolución temporal por debajo del fs, es decir, es posible estudiar la “Química mojada” en tiempo real con entero detalle [16].

El desarrollo reciente de la Espectroscopía coherente multidimensional IR, en similitud con la RMN de pulsos, está permitiendo estudiar los procesos en fases condensadas (materia blanda y dura), que tienen lugar en la Naturaleza (Fotosíntesis, Visión, cambios de fase, reacciones y procesos catalíticos múltiples). El objetivo es estudiar el papel de la coherencia dinámica para una eficiente transferencia de energía y materia (electrones, protones, etc.) en **Sistemas mesoscópicos**. En estos sistemas, la longitud de coherencia cuántica es mayor que el tamaño de la muestra, y ésta mayor que el recorrido libre medio de las partículas, y además los tiempos de coherencia son menores que el tiempo térmico ( $\hbar/k_B T$ ) y el tiempo entre colisiones, que es de decenas de ps. Los efectos cuánticos son difíciles de observar en un sistema de muchas partículas y a temperatura ambiente, por la dificultad de seguir los entrelazamientos y las correlaciones cuánticas, debido a la rápida decoherencia por transporte difusivo, pero este inconveniente se puede compensar paradójicamente por el ruido ambiental, el cual puede ayudar a preservar la coherencia. La Espectroscopía n-dimensional permite la observabilidad de fenómenos cuánticos incluso en tamaños de muestra reducidos, a temperaturas bajas y en condiciones de aislamiento, cosa que ocurre en los sistemas condensados mesoscópicos, tema donde se están produciendo grandes avances [17].

Como queda dicho, la Femtoquímica (coherencia cuántica, estroboscopia de pulsos láser) ha revolucionado todo el campo de la Ciencia Atómico-molecular y Óptica, estableciendo una nueva metodología en la investigación de procesos moleculares. Debemos señalar, obviamente, que queda mucho margen para futuros desarrollos en Química, dado que, por ejemplo, la Espectroscopía óptica prueba estados de valencia electrónicos que afectan a muchas partes del sistema molecular y por tanto sólo indirectamente y de forma ambigua están relacionados con la dinámica del subsistema nuclear. Es decir, la mayoría de los procesos en Femtoquímica afectan a grupos de átomos, donde no es tan vistoso, ni tan fácil como en los primeros experimentos, identificar la dinámica nuclear con el cambio de un enlace químico simple.

A un nivel más general, toda la moderna Fotoquímica (procesos en estados excitados por la luz) se interpreta hoy día en base a la dinámica que ocurre en las intersecciones cónicas entre superficies de poten-

cial, indicando que ocurren procesos no adiabáticos, que reflejan los límites de validez de la aproximación Born-Oppenheimer sobre la separación de los movimientos electrónicos y nucleares. En estos frecuentes procesos de intersecciones cónicas se da una ralentización del movimiento electrónico, lo que pone en entredicho todo el pilar básico de la interpretación tradicional de los procesos químicos fundada en la separación nítida de los movimientos electrónicos y nucleares [18].

## REFERENCIAS

- [1] A. H. Zewail, Nobel Lecture "Femtochemistry: Atomic-scale Dynamics of the chemical bond using ultrafast laser" *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2586 (2000).
- [2] J. Manz y L. Wöste, *Femtosecond Chemistry*, Vol. 1 y 2 (Wiley-Verlag Chemie, Weinheim, 1995); M. Chergui, *Femtochemistry: Ultrafast chemical and physical processes in molecular systems* (World Sci., Singapore, 1996); A. Douhal y J. Santamaría, *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast dynamics in molecular science* (World Sci., Singapore, 2002); L. Bañares y J. Santamaría, *The Madrid Conference on Femtochemistry* (*J. Phys. Chem. A* **116**, 22 de marzo de 2012).
- [3] A. H. Zewail, *Femtochemistry: Ultrafast dynamics of the chemical bond*, Vol. 1 y 2 (World Sci., Singapore, 1994); A. H. Zewail, *The birth of molecules*, *Scientific American*, **263**, 76 (1990).
- [4] A. H. Zewail, *J. Chem. Education* **78**, 737 (2001).
- [5] M. Dantus, M. J. Rosker y A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **87**, 2395 (1987).
- [6] T. S. Rose, M. J. Rosker y A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **88**, 6672 (1988).
- [7] M. Guebele, G. Roberts y A. H. Zewail, *Phil. Trans. R. Soc. London* **332**, 223 (1990); S. Petersen, L. Bañares y A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **97**, 8801 (1992).
- [8] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics* (CUP, Cambridge UK, 1995).
- [9] Q. Liu y A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **97**, 2209 (1993); R. B. Bernstein y A. H. Zewail, *J. Chem.*

- Phys. **90**, 829 (1989).
- [10] A. H. Zewail, *J. Phys. Chem A* **104**, 5660 (2000).
- [11] D. J. Tannor, *Quantum Mechanics: A time dependent picture* (US Books, Sausalito, 2007); K. C. Kulander, *Time dependent methods for Quantum Dynamics* (Elsevier, Amsterdam, 1991).
- [12] M. D. Feit y J. A. Fleck, *J. Chem. Phys.* **80**, 2578 (1984); R. Kosloff, *J. Phys. Chem.* **92**, 2087 (1988).
- [13] V. Engel, *Comp. Phys. Comm.* **63**, 228 (1991); M. Rosker, J. González-Vázquez, I. R. Solá y L. González, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 1253 (2011).
- [14] P. Brumer y M. Shapiro, *Principles of quantum control of molecular processes* (Wiley-VCH, NJ 2003); S. A. Rice y M. Zhao, *Optical control of molecular dynamics* (Wiley, NJ 2000).
- [15] F. Krausz y M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 163 (2009); M. Nisoli, F. Martín y otros, *Chem. Rev.* **117**, 10760 (2016), S. R. Leone y col., *Science* **356**, 54 (2017).
- [16] M. Chergui y A. H. Zewail, *Chem. Phys. Chem.* **10**, 28 (2009); A. Zewail y J. M. Thomas, *4D Electron Microscopy imaging space and time* (Imperial College Press, London, 2010); D. Shorokhov y A. H. Zewail, *J. Chem Phys.* **114**, 08090 (2016).
- [17] S. Mukamel, *Principles of nonlinear Spectroscopy* (OUP, Oxford, 1995); T. A. Oliver, *R. Soc. Open Sci.* **5**, 171425 (2018); T. Mirkovic, G. D. Scholes y otros, *Chem. Rev.* **117**, 249 (2017).
- [18] A. A. Ischenko, P. M. Weber y R. J. Dwayne Miller, *Chem. Rev.* **117**, 11066 (2017); H. Guo y D. R. Yarkony, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **38**, 26335 (2016).

Jesús Santamaría Antonio  
Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.  
Departamento de Química Física.  
Universidad Complutense de Madrid