

Espectroscopia d'attosegons a nivell nuclear revela la dinamica molecular en temps real

Un equip d'investigadors europeus ha desenvolupat una tecnica d'espectroscopia d'attosegons a nivell nuclear que pot rastrejar les transicions de la dinamica molecular en la seva escala de temps natural ultrarapida. El seu treball es va aplicar amb el fura, mostrant el potencial de la seva eina al recuperar amb exit tot l'historial de la dinamica evolutiva i els processos de relaxacio d'un anell organic heterociclic.

May 06, 2024

Les reaccions quimiques son mecanismes complexos. Hi estan involucrats molts processos dinamics diferents, que afecten tant els electrons com el nucli dels atoms presents. Molt sovint, la dinamica fortament acoblada entre nuclis i electrons indueix processos de relaxacio sense radiacio coneguts com a interseccions coniques. Aquesta dinamica, que es a la base de moltes funcions biologiques i quimiques rellevants, es extremadament dificil de

detectar experimentalment.

El problema sorgeix quan s'intenta rastrejar simultaniament el moviment nuclear i electronic, ja que les seves dinàmiques són difícils de desentranyar i ocorren en escales de temps ultraràpides molt semblants. Per això, en els darrers anys, capturar l'evolució dinàmica molecular en temps real ha esdevingut un dels desafiaments més candents compartits tant per físics com per químics.

Tot i això, en una publicació recent de Nature Photonics, els investigadors de l'ICFO **Dr. Stefano Severino, Dr. Maurizio Reduzzi, Dr. Adam Summers, Hung-Wei Sun, Ying-Hao Chien**, dirigits pel professor **ICREA de l'ICFO Jens Biegert**, juntament amb el suport teòric del Dr. Karl Michael Ziemis i la Dra. Stefanie Grafe de la Friedrich-Schiller-Universität Jena, han presentat una eina potent basada en espectroscòpia d'[attosegons](#) a nivell nuclear per investigar la dinàmica molecular en temps real, capaç de superar els desafiaments esmentats.

El seu mètode s'ha posat en pràctica rastrejant l'evolució del fura en fase gasosa, una molècula orgànica feta de carboni, hidrogen i oxigen disposats en una geometria pentagonal. La seva estructura cíclica dona a aquest tipus d'espècies el nom d' $\frac{1}{2}$ anelli $\frac{1}{2}$ químic. L'elecció no va ser arbitrària, ja que el fura és el sistema prototípic per a l'estudi d'anells orgànics heterocíclics, els constituents essencials de diversos productes quotidians com ara combustibles, fàrmacs o agroquímics. Per això, conèixer-ne la dinàmica i els processos de relaxació és de gran importància.

La història vital del fura desbloquejada

L'equip va poder resoldre temporalment els detalls de tota la dinàmica d'obertura de l'anell del fura, és a dir, la fissió de l'enllaç entre un carboni i l'oxigen que trenca la seva estructura cíclica. Per fer-ho, van haver de rastrejar les anomenades interseccions còniques (IC), portes d'enllaç ultraràpides entre diferents estats energètics que empren el fura en la seva evolució cap a dita obertura.

En el seu experiment, un pols de llum inicialment va excitar la molècula de fura. A continuació, es va utilitzar un pols d'attosegon molt més feble (la sonda) per monitoritzar els canvis induïts pel primer a la mostra. Després de la fotoexcitació inicial, les tres interseccions còniques esperades es van localitzar en el temps analitzant els canvis en l'espectre d'absorció en funció del retard entre els dos lasers. L'aparició i la desaparició de les característiques d'absorció, així com el seu comportament oscil·latori, proporcionen senyal dels canvis en l'estat electrònic del fura.

A més, van poder veure que el pas per la primera IC genera una superposició quàntica entre els estats electrònics inicial i final, la qual cosa es manifesta en forma de batecs quàntics. Aquest fenomen ultraràpid, que només es pot explicar mitjançant la teoria quàntica, va ser extremadament difícil d'identificar en experiments anteriors. La segona IC en principi era encara més complicada de captar, ja que l'estat electrònic final no emet ni absorbeix foton

(es un estat òpticament fosc) i, per tant, la seva detecció mitjançant mètodes convencionals és extremadament exigent. Tot i això, en aquest cas la seva plataforma va realitzar la tasca tan bé com abans.

Després d'això, estava prevista l'obertura de l'anell i la maquinària de l'equip va tornar a sortir victoriosa en la seva detecció. El pas d'una geometria tancada a una d'oberta implica una ruptura de simetria que queda impresa a l'espectre d'absorció. L'eina espectroscòpica utilitzada pels investigadors va demostrar ser extremadament sensible a l'estructura nuclear i l'obertura de l'anell es va manifestar a través de l'aparició de nous pics d'absorció.

Finalment, la molècula es va relaxar fins a l'estat fonamental (l'orbital molecular més baix disponible) a través de la tercera intersecció cònica, una transició que novament es va resoldre temporalment amb precisió.

L'èxit de l'espectroscòpia d'attosegons a nivell nuclear

En definitiva, Biegert i el seu grup han proposat i descrit amb èxit una nova metodologia analítica per revelar el complex i intricat procés d'obertura d'anells moleculars en la seva escala de temps nativa ultraràpida. L'alta resolució temporal combinada amb l'espectre energètic coherent de la seva tècnica d'avantguarda els va permetre no tan sols rastrejar les transicions de fura a través d'interseccions còniques, sinó també identificar coherències electròniques i nuclears, batecs quàntics, estats òpticament foscos i canvis de simetria, proporcionant una imatge extremadament detallada de tot el procés de relaxació.

És important ressaltar que el poder de l'espectroscòpia d'attosegons a nivell nuclear no es limita a aquesta molècula en particular, sinó que consisteix en una eina general dissenyada per ser emprada també amb altres espècies. Per tant, aquest nou mecanisme pot treure a la llum la complexa dinàmica de funcions rellevants, com ara el mecanisme de fotoprotecció de la base de l'ADN. Així mateix, els investigadors identifiquen la manipulació de reaccions moleculars i processos dinàmics de relaxació energètica com algunes de les aplicacions més prometedores de la seva feina.

Referència bibliogràfica

Attosecond core-level absorption spectroscopy reveals the electronic and nuclear dynamics of molecular ring opening, S. Severino, K. M. Ziemers, M. Reduzzi, A. Summers, H.-W. Sun, Y.-H. Chien, S. Grafe & J. Biegert, 2024, Nature Photonics, <https://www.nature.com/articles/s41566-024-01436-9>

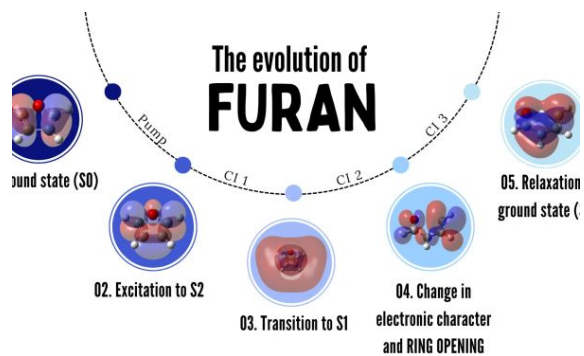


Ilustración esquemática representando los detalles de toda la dinámica de la apertura del anillo del furano. ©ICFO