

Espectroscopia de attosegundos a nivel nuclear revela la dinamica molecular en tiempo real

Un equipo de investigadores europeos ha desarrollado una tecnica de espectroscopia de attosegundos a nivel nuclear que puede rastrear las transiciones de la dinamica molecular en su escala de tiempo natural ultrarrapida. Su trabajo se aplico con el furano, mostrando el potencial de su herramienta al recuperar con exito todo el historial de la dinamica evolutiva y los procesos de relajacion de un anillo organico heterociclico.

May 06, 2024

Las reacciones quimicas son mecanismos complejos. En ellas estan involucrados muchos procesos dinamicos diferentes, que afectan tanto a los electrones como al nucleo de los atomos presentes. Muy a menudo, la dinamica fuertemente acoplada entre nucleos y electrones induce procesos de relajacion sin radiacion conocidos como intersecciones conicas. Esta dinamica, que esta en la base de muchas funciones biologicas y quimicas

relevantes, es extremadamente difícil de detectar experimentalmente.

El problema surge cuando se intenta rastrear simultáneamente el movimiento nuclear y electrónico, ya que sus dinámicas son difíciles de desentrañar y ocurren en escalas de tiempo ultrarrápidas muy parecidas. Por eso, en los últimos años, capturar la evolución dinámica molecular en tiempo real se ha convertido en uno de los desafíos más candentes compartidos tanto por físicos como por químicos.

Sin embargo, en una publicación reciente de *Nature Photonics*, los investigadores del ICFO **Dr. Stefano Severino, Dr. Maurizio Reduzzi, Dr. Adam Summers, Hung-Wei Sun, Ying-Hao Chien**, dirigidos por el profesor ICREA del ICFO **Jens Biegert**, junto con el apoyo teórico del Dr. Karl Michael Ziems y la Dra. Stefanie Grafe de la Friedrich-Schiller-Universität Jena, han presentado una potente herramienta basada en espectroscopia de [attosegundos](#) a nivel nuclear para investigar la dinámica molecular en tiempo real, capaz de superar los desafíos mencionados.

Su método se ha puesto en práctica rastreando la evolución del furano en fase gaseosa, una molécula orgánica hecha de carbono, hidrógeno y oxígeno dispuestos en una geometría pentagonal. Su estructura cíclica da a este tipo de especies el nombre de *anillo* químico. La elección no fue arbitraria, ya que el furano es el sistema prototípico para el estudio de anillos orgánicos heterocíclicos, los constituyentes esenciales de muchos productos cotidianos diferentes como combustibles, fármacos o agroquímicos. Por eso, conocer su dinámica y sus procesos de relajación es de gran importancia.

El historial vital del furano desbloqueado

El equipo pudo resolver temporalmente los detalles de toda la dinámica de apertura del anillo del furano, es decir, la fisión del enlace entre un carbono y el oxígeno que rompe su estructura cíclica. Para ello, tuvieron que rastrear las llamadas intersecciones cónicas (IC), puertas de enlace ultrarrápidas entre diferentes estados energéticos que emprende el furano en su evolución hacia dicha apertura.

En su experimento, un pulso de luz inicialmente excitó la molécula de furano. Luego, se utilizó un pulso de attosegundo mucho más débil (la sonda) para monitorear los cambios inducidos por el primero en la muestra. Después de la fotoexcitación inicial, las tres intersecciones cónicas esperadas se localizaron en el tiempo analizando los cambios en el espectro de absorción en función del retraso entre los dos láseres. La aparición y desaparición de las características de absorción, así como su comportamiento oscilatorio, proporcionan señales de los cambios en el estado electrónico del furano.

Además, pudieron ver que el paso por la primera IC genera una superposición cuántica entre los estados electrónicos inicial y final, la cual se manifiesta en forma de latidos cuánticos. Este fenómeno ultrarrápido, que solo puede explicarse mediante la teoría cuántica, fue extremadamente difícil de identificar en experimentos anteriores. La segunda IC en principio era incluso más complicada de captar, ya que el estado electrónico final no emite ni absorbe

fotones (es un estado ópticamente oscuro) y, por tanto, su detección mediante métodos convencionales es extremadamente exigente. Sin embargo, en este caso su plataforma realizó la tarea tan bien como antes.

Después de eso, estaba prevista la apertura del anillo y la maquinaria del equipo volvió a salir victoriosa en su detección. El paso de una geometría cerrada a una abierta implica una ruptura de simetría que queda impresa en el espectro de absorción. La herramienta espectroscópica utilizada por los investigadores demostró ser extremadamente sensible a la estructura nuclear, y la apertura del anillo se manifestó a través de la aparición de nuevos picos de absorción.

Finalmente, la molécula se relajó hasta el estado fundamental (el orbital molecular más bajo disponible) a través de la tercera intersección cónica, cuya transición nuevamente se resolvió temporalmente con precisión.

El éxito de la espectroscopia de attosegundos a nivel nuclear

En definitiva, Biegert y su grupo han propuesto y descrito con éxito una nueva metodología analítica para revelar el complejo e intrincado proceso de apertura de anillos moleculares en su escala de tiempo nativa ultrarrápida. La alta resolución temporal combinada con el espectro energético coherente de su técnica de vanguardia les permitió no solo rastrear las transiciones de furano a través de intersecciones cónicas, sino también identificar coherencias electrónicas y nucleares, latidos cuánticos, estados ópticamente oscuros y cambios de simetría, proporcionando una imagen extremadamente detallada de todo el proceso de relajación.

Es importante resaltar que el poder de la espectroscopia de attosegundos a nivel nuclear no se limita a esta molécula en particular, sino que consiste en una herramienta general diseñada para ser empleada también con otras especies. Por tanto, este nuevo mecanismo puede sacar a la luz la compleja dinámica de funciones relevantes, como el mecanismo de fotoprotección de la base del ADN. Asimismo, los investigadores identifican la manipulación de reacciones moleculares y procesos dinámicos de relajación energética como algunas de las aplicaciones más prometedoras de su trabajo.

Referencia bibliográfica

Attosecond core-level absorption spectroscopy reveals the electronic and nuclear dynamics of molecular ring opening, S. Severino, K. M. Ziemis, 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>

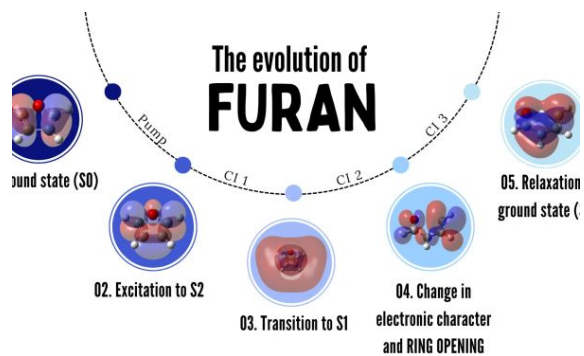


Ilustración esquemática representando los detalles de toda la dinámica de la apertura del anillo del furano. ©ICFO