

# DINÁMICA DE LOS ELECTRONES CON PULSOS LÁSER ULTRARRÁPIDOS: HACER CINE EN ATTOSEGUNDOS

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

La aparición en los años 80 del láser de Ti:Zafiro capaz de dar pulsos muy intensos de femtosegundo y la técnica de amplificación modulada en fase CPA, han convertido este campo en uno de los más atractivos de la Ciencia Atómico-Molecular y Óptica. Cuando un láser de alta potencia ( $>10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ ) se focaliza sobre un gas molecular, el campo electromagnético es de similar magnitud al coulombiano que une los electrones a los núcleos, lo cual provoca varios fenómenos altamente no lineales.

El mecanismo simplificado sería: Primero la ionización túnel de los electrones, seguido del movimiento hacia afuera de los mismos, hasta que el cambio de fase del láser los lanza de nuevo sobre el ión produciendo *recolisión* (elástica o inelástica), o *recombinación* con desprendimiento de radiación en XUV. Sin embargo, los fenómenos originados son muy complejos: **1.** Ionización de electrones individuales por encima del umbral energético (*above threshold ionization ATI*, 1979), que alcanzan una energía cinética en exceso del mínimo requerido, debido a la absorción de un gran número de fotones. **2.** Ionización múltiple (*multiple ionization MI*, 1983) no secuencial de varios electrones absorbiendo también muchos fotones. **3.** Fotoemisión, por recombinación electrón-ión, de radiación en forma de altos armónicos de la frecuencia láser (*high harmonic generation HHG*, 1987) en XUV, formando pulsos de attosegundos ( $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ).

El dispositivo experimental incluye un láser de Ti:Zafiro de pulsos de fs, que se cruza con un jet

pulsado del gas, siendo detectados y analizados *los iones y electrones* mediante técnicas de tiempo de vuelo e imagen, y *los fotones* (radiación XUV en attopulsos) mediante espectrómetros con red de difracción.

Como consecuencia de estos procesos *de recolisión y recombinación* pueden estudiarse:

- a) La *estructura atómica* de iones y moléculas mediante *difracción electrónica* de sus propios paquetes de onda electrónicos.
- b) La *dinámica molecular* de los fragmentos siguiendo la energía cinética de los mismos tras la explosión coulombiana y/o la evolución del paquete de ondas vibracional.
- c) La *estructura (orbitales) y dinámica (paquete de ondas) de los electrones* tras la detección de armónicos o la interferencia de electrones.
- d) La *metrología de los pulsos de attosegundos* mediante técnicas de estabilización de la fase envolvente del pulso (CEP), con vistas a estudiar en el futuro experimentos de bombeo y sonda con attopulsos de XUV, para seguir el movimiento de los electrones (efecto Auger, etc.) que es mucho más rápido que el de los núcleos.

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

El movimiento de los electrones a escala atómica no ha podido observarse experimentalmente hasta que

se han podido controlar campos electromagnéticos de una intensidad similar a la interacción protón-electrón en el átomo de hidrógeno ( $\sim 10^9$  V/cm). Para ello ha sido necesaria una revolución (1), tanto en conceptos como en tecnología, dentro de la *Óptica no lineal*, propiciada por el advenimiento de los láseres, en particular de los *láseres pulsados*. Al mismo tiempo se han producido avances en la tecnología de la *Física de colisión de electrones*. Pretendemos dar una visión rápida de esta revolución que ha abierto las puertas a una observación en tiempo real y a un control temporal de la dinámica electrónica a escala atómica, con grandes implicaciones para la *Química en tiempo real*. Finalmente, indicaremos las implicaciones y aplicaciones derivadas de tener las herramientas para manejar los electrones a escala subatómica con gran resolución espacial (sub-Ångstroms) y temporal (attosegundos).

Estamos en la tercera de las revoluciones en Cronoscopia microscópica o metrología resuelta en el tiempo. En primer lugar se dio la Electrónica de microondas, donde las señales eléctricas de los osciloscopios se extienden en varias octavas desde las ondas de radio a las microondas, moduladas por las frecuencias de la red cristalina del material, llegándose a longitudes de propagación libres de distorsión de unos pocos milímetros para señales eléctricas de pocos picosegundos. A continuación la revolución en la coherencia óptica permitió llegar a los femtosegundos (Femtoquímica 1987). Finalmente estamos en la Electrónica de paquetes de onda de luz, estudiando procesos que se desencadenan en tiempos menores que un ciclo de luz visible, es decir procesos originados por y dentro de un ciclo de la fase de la luz visible (1).

### a. Óptica no lineal y láseres pulsados

Los láseres han significado un punto de ruptura en Ciencia. Una de sus mayores implicaciones fue la de convertir en lugar común las interacciones no lineales de la luz con la materia. Esto implica que el principio de superposición no es válido, con la consecuencia de que el índice de refracción y el coeficiente de absorción de las sustancias depende de la intensidad (ej. efecto óptico Kerr de 1875, cuadrático en la intensidad), lo que conduce a la aparición de nuevas frecuencias (aparición de frecuencias de combinación, armónicos, etc.), debido a que los fotones interac-

ciones entre sí a través de la interacción con la materia (ej. efecto Raman de 1928).

Los láseres ultrarrápidos fueron un producto temprano de la relación entre luz láser y óptica no lineal. Así, mediante el método de conmutación rápida del factor de calidad Q (Q-switching), factor que da la relación entre la energía almacenada en el medio y la energía perdida en un ciclo óptico, se consiguen pulsos de nanosegundos (Hellwarth, 1961). Posteriormente, mediante la técnica de acoplamiento de pulsos (mode locking), es decir sintonizando las fases de los modos de la cavidad láser, se consiguen pulsos del orden de picosegundos (de Maria, 1964), e incluso menores que picosegundos con láseres de colorante (Shank, 1974), y finalmente de femtosegundos (Shank, 1987). Actualmente la técnica más usada consiste en el empleo de láseres de estado sólido de Ti:Zafiro que da pulsos de unos pocos femtosegundos de forma muy estable (Sibbet, 1991). Esto significó, por otra parte, que se había alcanzado un límite fundamental, dado que la anchura de banda de los pulsos más cortos  $\Delta\nu$  correspondía 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). El único camino de producir pulsos más cortos era crear fuentes de longitud de onda más corta, lo que exige desarrollar nuevos tratamientos en el límite de procesos extremadamente no lineales. La respuesta vino de la generación de altos armónicos (high harmonic generation, HHG) cuando un pulso intenso de un láser de picosegundos se focaliza en una muestra de gas, lo que produce armónicos impares debido al mecanismo de tres pasos (ionización, aceleración, recolisión) identificado por P. Corkum (2) en 1993, que se describe más adelante. Esto ha dado lugar a la Tecnología láser de attosegundos, que implica nuevas direcciones en la ciencia.

Conviene recordar que con pulsos láser ultracortos, donde la coherencia juega un papel fundamental, la interacción con la molécula es más eficiente, dado que en la anchura espectral del pulso láser existe una distribución continua y coherente de componentes Fourier de diferente longitud de onda. Por tanto, cuando un átomo o molécula es excitado por un pulso láser, se crea un paquete de ondas que da cuenta del movimiento de la partícula en un nuevo estado superpo-

sición coherente. Si ese paquete de ondas en un estado excitado ha sido preparado por un pulso láser de débil intensidad, su evolución puede seguirse por teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, mientras que si la intensidad es grande ( $>10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ ) no se puede emplear la teoría de perturbaciones.

Un pulso de luz de una fuente láser viene dado por  $E(t) = \epsilon E_0 \cdot \exp[-i(\omega_L t + \phi_{\text{CEP}})]$ , es decir, depende de la polarización  $\epsilon$  del campo, de la frecuencia del láser  $\omega_L$  (carrier frequency) y de la fase  $\phi_{\text{CEP}}$  de grupo envolvente (carrier envelope phase, CEP). La importancia de la fase del ciclo  $\omega_L t$  es crucial dado que la dinámica electrónica, como veremos, tiene lugar en un ciclo de oscilación y ocurre dos veces en un ciclo completo. Así en un láser Ti:Za con  $\lambda = 800\text{nm}$  y pulsos en femtosegundos, para  $T = 2.66 \text{ fs}$ , ocurre que una separación de  $T/2$  conduce, por transformada de Fourier, a una separación de frecuencias en  $2\omega_L$ . La fase de la envolvente del pulso  $\phi_{\text{CEP}}$  es el desfase entre el pico de la envolvente del pulso y el máximo más cercano de la oscilación del campo  $\omega_L$ . Esta fase cambia continuamente al propagarse el pulso por un medio, debido a la diferencia entre velocidad de fase y de grupo, lo cual tiene importancia en procesos altamente no lineales y en pulsos de pocos ciclos como veremos enseguida. En general, se emplean pulsos con diversas formas (pulse shaping) siendo uno de los métodos más simples el variar la frecuencia linealmente con el tiempo,  $\omega_L = \omega_0 + 1/2 \chi t$ , donde  $\chi$  es la velocidad de barrido de frecuencias, también llamada chirp (gorjeo, trino). De esta forma se consigue sintonizar con la frecuencia deseada del sistema en estudio, previa amplificación del pulso chirp (chirp pulse amplification, CPA).

En Óptica ultrarrápida, con aplicación a la Espectroscopía resuelta en el tiempo, hay dos cuestiones fundamentales, cuya importancia veremos más adelante, en Metrología y Control de attopulsos: 1. Cómo medir y caracterizar pulsos ópticos cortos cuando no hay detectores electrónicos con tiempos de respuesta suficientemente rápidos. 2. Cómo usar pulsos ultracortos para estudiar procesos ultrarrápidos.

**b. Tecnología láser de attosegundos**

Los avances en tecnología láser han venido a base de refinar los conceptos de control de la relación de



Figura 1

dispersión  $\omega(k)$  y no linealidad tipo Kerr, así como de la mejora de los materiales del láser. En Attofísica se produce una combinación de las características del láser pulsado de Ti:Za con la Física de colisión de electrones. En efecto, aparece lo que se ha dado en llamar “Electrónica por paquetes de luz” (Lightwave Electronics), que es la respuesta microscópica de los electrones a las oscilaciones de la luz en la escala de tiempos por debajo del ciclo laser (1).

Las tres características más importantes de la presente tecnología (ver **Figura 1**) son:

1. En el medio no lineal en que se trabaja, los pulsos ópticos de attosegundos (as) están siempre acompañados por pulsos de electrones también en as. El electrón suministra en Attofísica acceso a una resolución espacial determinada por la  $\lambda$  del electrón ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ), mientras que la Óptica provee a la Física de colisiones electrónicas de un método sistemático para seguir la dinámica

atómica. Esta 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 la Química en tiempo real).

2. Los pulsos fotónicos y electrónicos en as pueden ser generados por pulsos visibles sincronizados que tengan una forma de onda de luz completamente caracterizada por una fase envolvente  $\varphi_{CEP}$  estable, de manera que se controle el movimiento microscópico con una precisión extrema, limitada solamente por la incertidumbre mecanocuántica. En una secuencia de

pulsos, la fase relativa entre la onda de arrastre y la envolvente del pulso cambia de un pulso al siguiente en una cantidad conocida, dada en los estudios de los peines de frecuencias ópticas (3), lo que conduce a la estabilización de  $\varphi_{CEP}$  y a poder determinar las frecuencias absolutas y por tanto el tiempo con gran precisión. (T. Hänsch, Nobel 2005). La fase estable puede ser desconocida, pero puede conocerse mediante una “streak camera”. Así, la Tecnología de attosegundos extiende la Espectroscopía ultrarrápida convencional y el control coherente de campo fuerte desde el dominio de ciclo promediado hasta el dominio de subciclo de la luz visible, llevando las técnicas de control y resolución temporal desde la escala molecular de la Femtoquímica a la electrónica de la Attofísica. Fenómenos como el efecto fotoeléctrico pueden estudiarse a la vista no solo de la intensidad (Einstein 1905) sino de la fase de la luz en el caso de pulsos láser de pocos ciclos ópticos (4). (ver **Figura 2**).

3. Los pulsos de attosegundo de fotones y electrones tienen energías entre 10 eV y 1 KeV o mayores. De esta forma puede estudiarse la dinámica de le los electrones del core y otros procesos multielectrónicos, como se señala a continuación.

**c. Difracción, Espectroscopía y Química, todas en tiempo real**

Como hemos indicado los pulsos láser que producen pulsos de attosegundos (electrones y fotones) son tan intensos que sus campos eléctricos dependientes del tiempo se encuentran en la escala de los campos que experimentan los electrones de valencia en moléculas y sólidos. La Tecnología de attosegundos une tiempos rápidos de electrones y fotones con campos ópticos fuertes que son controlables en la misma escala de tiempo. Pero la tecnología es incluso más potente. La separación interatómica en la materia ordinaria es  $\sim 1 \text{ \AA}$  y el tamaño de la estructura típica de los orbitales electrónicos de valencia es también  $\sim 1 \text{ \AA}$ . Por lo tanto, la tecnología de attosegundos es la naturalmente adecuada para medir la estructura molecular. La habilidad de la ciencia de attosegundos y campos fuertes para medir y controlar simultáneamente la estructura y la dinámica de la materia ordi-

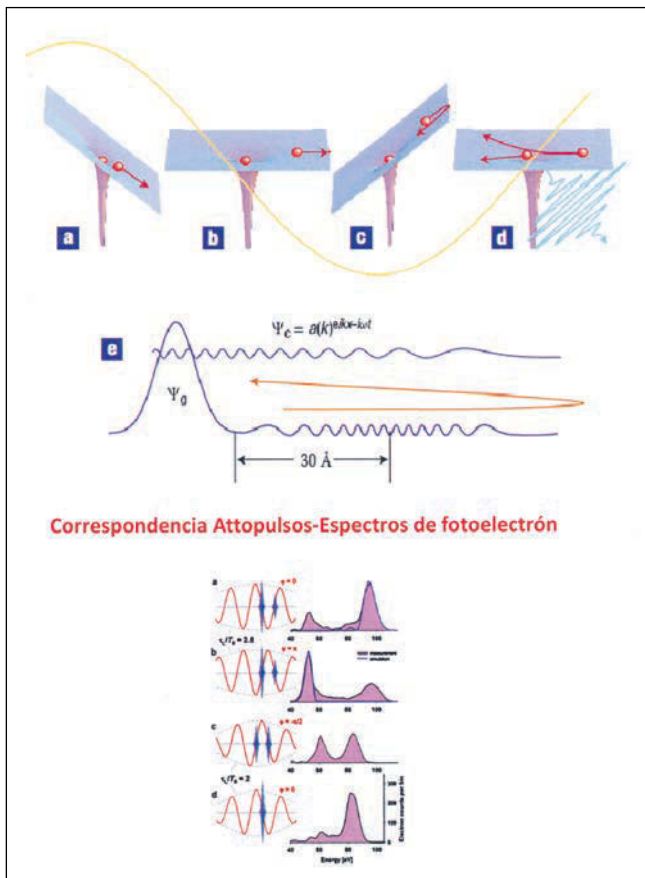


Figura 2

maria es un caso único en las ciencias experimentales. Un antecedente lejano en el aspecto estructural lo tenemos en la difracción de rayos X y electrones en sólidos que prueba a la vez la longitud de onda de los mismos y la distancia interatómica en cristales. El antecedente próximo en el aspecto dinámico lo tenemos en la Femtoquímica (Espectroscopía en el tiempo del cambiante estado de transición de una reacción química) que nos da instantáneas temporales (snapshots) del estado y por repetición acumulada da de forma indirecta su evolución temporal.

Conviene recordar que la consagración de la Attofísica con los primeros pulsos en attosegundos (5) en el nuevo milenio (2001, trabajos de los grupos de P. Agostini y Corkum y Krausz) ha significado una cascada de novedades que nos abocan a un nuevo escenario en Ciencia Atómico-Molecular y Óptica. El panorama anterior en Química Física (Physical Chemistry y Chemical Physics) en lo referente a la Dinámica electrónica lo constituían entre otros los siguientes apartados: Potenciales de ionización y Afinidades electrónicas generalmente en átomos; Aproximación Born-Oppenheimer en moléculas (asumiendo el movimiento instantáneo de los electrones frente a los núcleos); Clasificación de orbitales internos (por Rayos X) y externos en átomos, y orbitales de valencia internos y externos en moléculas (HOMO, LUMO); Espectroscopía de fotoelectrón ( $h\nu = \Delta E_{\text{ion-mol}} + 1/2 m_e v^2$ ); Teorema de Koopmans (estimación del potencial de ionización y de la afinidad electrónica como diferencia entre la energía electrónica entre un átomo o molécula y la especie con un electrón de más o de menos respectivamente, despreciando la reordenación de orbitales y los cambios de correlación electrónica); Visión dinámica primaria del electrón como paquete de ondas en teorema de Ehrenfest (el centro del paquete de ondas cuántico, tanto en posición como en impulso, se comporta clásicamente, mientras que su anchura espectral es una manifestación del principio de incertidumbre); etc.

Las novedades que ahora aparecen son una consecuencia de la Intensidad del campo electromagnético aplicado ( $\sim 10^9$  V/cm) y de la densidad de radiación ( $\sim 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>), así como del uso de pulsos láser (de fs) mediante ML y CPA que produce una excitación coherente y localizada. Ello provoca la aparición de pulsos electrónicos y la generación de nuevos procesos

no lineales, como Ionización sobre umbral (ATI, 1979) Ionización multifotónica (MI, 1983) y generación de armónicos (HHG, 1987). En estos casos es determinante la fase del campo láser (y no sólo su intensidad) así como la fase envolvente del pulso  $\varphi_{\text{CEP}}$ . La generación de attopulsos de fotones en la zona de XUV y rayos X permite explorar fenómenos en una escala espaciotemporal insospechada (attosegundo-subnanómetro) que permite superar la visión y los objetivos científicos de hace sólo dos décadas. La manipulación de electrones, es decir seguir el movimiento de la densidad de probabilidad electrónica en el curso de un cambio químico, es importante por varias razones: a) La base del **enlace químico** es precisamente compartir electrones, b) La **reacción química** como reordenación de núcleos se consigue reordenando electrones en la molécula y c) el desarrollo de **láseres de rayos X**, que operan a energías correspondientes a los saltos entre niveles de energía electrónicos profundos, es necesario para explorar esos niveles electrónicos atómicos.

## II. DINÁMICA ELECTRÓNICA RESUELTA EN EL TIEMPO

El objetivo fundamental de los pulsos láser de attosegundos es precisamente la dinámica electrónica resuelta en el tiempo. Procediendo al revés, aquí tratamos en primer lugar de ver cómo se consiguen esos pulsos láser en attosegundos, precisamente a base combinar los pulsos láser de femtosegundos con las colisiones electrónicas. La situación es más complicada y dramática que en Femtoquímica donde los láseres de estado sólido, como el de Ti:Za, poseen una estabilidad y coherencia notable y suministran, con disponibilidad comercial, pulsos laser de femtosegundos.

### a. Mecanismo de tres pasos

Para conseguir pulsos en attosegundos se precisa lanzar pulsos de fs sobre una muestra de gas, lo que origina altos armónicos impares de la frecuencia láser en la región XUV. El mecanismo, identificado por Corkum (2) en 1993, incluye como se ha dicho, tres pasos consecutivos en el comportamiento de los electrones: Ionización túnel, aceleración del paquete electrónico y recolisión electrón-ion (ver **Figura 3**).

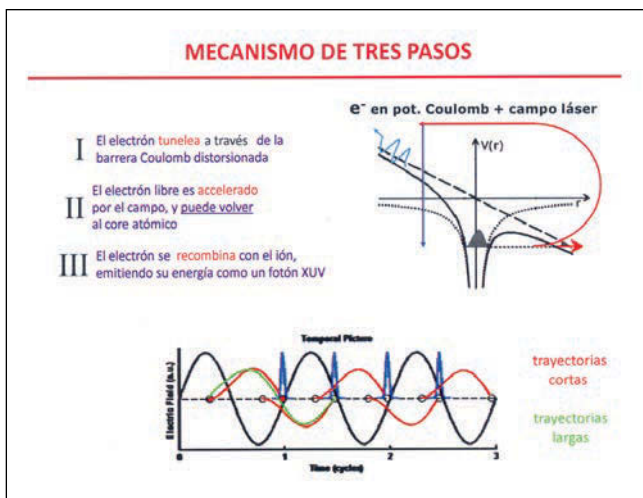


Figura 3

**Paso 1:** Ionización túnel. Inducida por un fuerte campo laser en IR, la ionización se puede aproximar por un efecto túnel: el electrón tunelea bajo la barrera de potencial creada por la carga del ión y el campo eléctrico del láser:  $V(x) = -e^2/x - eEx$ . El efecto túnel determina la probabilidad de ionización en función del tiempo dentro del ciclo de oscilación. Para  $\lambda$  de 800 nm ( $T = 2.7$  fs) el efecto es más probable en torno a los 300 attosegundos de los picos del pulso: por tanto, la escala de tiempo de as aparece por primera vez debido al efecto túnel, y después, en el siguiente paso, se subdivide esta escala de 300 as proyectando el tiempo de aparición sobre la energía.

**Paso 2:** Aceleración. El electrón (paquete microscópico de electrones) ganará energía cinética (entre 50 y 1000 eV) del campo durante su primer fs de libertad, lo que corresponde a 10-100 fotones, y puede explicarse clásicamente como si se moviera en una trayectoria clásica. Cada instante de ionización está ligado al momento de recoliación en cada trayectoria. La trayectoria más importante está poblada por electrones nacidos a  $T/20$  tras los picos de oscilación del campo y recolicionan con máxima energía cinética a un tiempo  $2/3T$  posterior. Este máximo de energía cinética dará el máximo de energía fotónica en el pulso emitido de fotones de attosegundos, que es proporcional al cuadrado tanto del pico

del campo  $E_0$  como de la  $\lambda$  del láser de fs. Los experimentos indican que el movimiento de los electrones posee un componente lateral de  $\sim 5 \text{ \AA}$  /fs de modo que el paquete de ondas en la recoliación posee una anchura FWHM de  $\sim 5\text{-}10 \text{ \AA}$  dificultando la recoliación, aunque la densidad de corriente es impresionante ( $\sim 10^{11} \text{ A/cm}^2$ ) excediendo en varios órdenes de magnitud a las fuentes convencionales de electrones.

**Paso 3:** Recoliación o recombinación. La recoliación puede producir scattering inelástico, lo que valida la aproximación semiclásica empleada, incluso midiendo la densidad de corriente equivalente, en casos como la doble ionización del He e  $\text{H}_2$ . Además se puede producir la recombinación electrón-ion dando emisión radiativa en fotones de attosegundo. Es decir las componentes libre  $\Psi_c$  y ligada  $\Psi_g$  de la función total coherente interfieren produciendo un dipolo oscilante que emite luz. Durante este proceso, la energía cinética, la amplitud y la fase del paquete electrónico recolicionante se transfieren al pulso del fotón a través del momento de transición. Controlando la fase y la forma del pulso óptico de fs se puede controlar la energía cinética, la amplitud y la fase del paquete electrónico y del pulso en as que produce.

La ionización túnel  $\Gamma$  depende del campo eléctrico  $E(t)$  de forma fuertemente no lineal. Así para el átomo de hidrogeno  $\Gamma(E) = (4/E) \exp(-2/(3E))$ , donde la exponencial es el factor Gamov, que admite extensión a otros átomos (en fórmula de Ammosov-Delone-Krainov, ADK). La dependencia exponencial con el inverso del campo asegura que la mayoría de los electrones salen cuando el campo alcanza su pico y la velocidad inicial al salir del túnel es cero. La condición de recoliación implica resolver la ecuación

$$x(t_1) - x(t_0) = \int_{t_0}^{t_1} \int_{t_0}^{t'} E(t') dt' dt,$$

que no posee solución analítica y se resuelve gráficamente, trazando a tiempo  $t_0$  la tangente a la curva de la integral segunda del campo  $\int_{t_0}^{t'} E(t') dt'$ , hasta que la corte en  $t_1$ . Los electrones que se sueltan ligeramente antes o después de  $t_0$ , recolicionan respectivamente después o antes, dando trayectorias largas o cortas.

Las trayectorias clásicas del electrón en un campo  $E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$  pueden obtenerse fácilmente en una dimensión y para el caso en que  $v(t_0) = 0$ :

$$d^2x/dt^2 = -eE(t)/m = -\omega^2 x; x(t) = eE(t)/m\omega^2$$

con  $v(t) = -iE(t)^2/m\omega$  y energía media ponderomotriz  $U_p = 1/2m \langle v^2 \rangle = e^2 E^2/m\omega^2 = I/4\omega^2$  donde  $I$  es la intensidad en  $W/cm^2$ . Trabajando en forma armónica para  $E(t) = E_0 \cos\omega t$  con las condiciones  $v(t_0) = 0$  y  $x(t_0) = 0$  se obtiene

$$v(t) = -E_0/\omega (\sin\omega t - \sin\omega t_0)$$

$$x(t) = E_0/\omega^2 (\cos\omega t - \cos\omega t_0) + E_0/\omega (\sin\omega t_0 (t - t_0))$$

Las trayectorias se clasifican en cortas y largas, de acuerdo con el tiempo de recolisión, si es que ésta última tiene lugar. Si el átomo ioniza justo cuando el campo eléctrico alcanza su pico, el electrón sale y vuelve al mismo punto cuando cambia el ciclo (trayectoria larga). Si el electrón sale un poco antes del máximo, el período de aceleración es ligeramente mayor y no vuelve al punto inicial (no recolisiona). El caso más interesante es cuando los electrones salen un poco después del máximo (trayectoria corta), porque no se van lejos y al recombinarse poseen energía ponderomotiva que puede transformarse en fotones de alta energía (generación de altos armónicos, HHG). (Ver **Figura 4**)

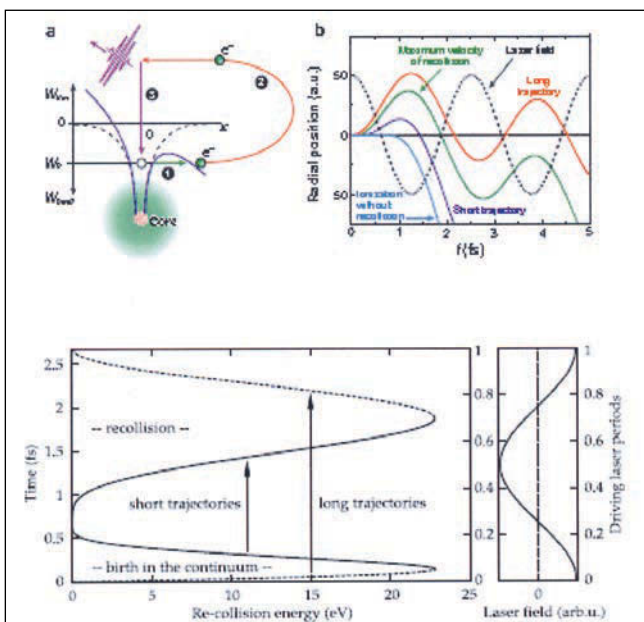


Figura 4

La ionización túnel viene caracterizada por el parámetro  $\gamma$  de Keldysh que se define  $\gamma = \omega_L/\omega_{tunnel} = T_{tunnel}/T_L$ , donde  $\omega_{tunnel}$  es la frecuencia de la barrera del túnel y  $T_{tunnel}$  el tiempo que invierte en pasarlo.

La expresión que se obtiene es  $\gamma = \sqrt{(I_p/2U_p)}$ , donde  $I_p$  es el potencial de ionización. Cuando  $\gamma < 1$  estamos en el régimen de ionización túnel, con una energía ponderomotriz entre 10-100 eV, mientras que para  $\gamma > 1$  se da la ionización multifotónica, con energía ponderomotriz del orden de 10 meV.

**b. Procesos no lineales en attosegundos**

Los fenómenos ópticos no lineales que se originan en la dinámica electrónica con pulsos láser son muy complejos: **1.** Ionización de electrones individuales por encima del umbral energético (*above threshold ionization ATI*, 1979), que alcanzan una energía cinética en exceso del mínimo requerido, debido a la absorción de un gran número de fotones. **2.** Ionización múltiple (*multiple ionization MI*, 1983) no secuencial de varios electrones absorbiendo también muchos fotones. **3.** Fotoemisión, por recombinación electrón-fotón, de radiación en forma de altos armónicos de la frecuencia láser (*high harmonic generation HHG*, 1987) en XUV, formando pulsos de attosegundos (1as =  $10^{-18}$  s). (Ver **Figura 5**)

El proceso ATI, descubierto primero, es más simple y menos significativo que el HHG. Está relacionado con el pulso láser y viene a ser una combinación del

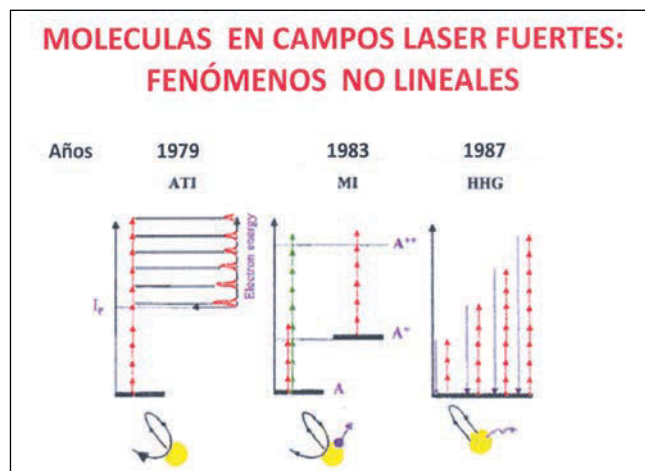


Figura 5

proceso túnel directo y un proceso indirecto de recolección consecutivo sobre el núcleo. No es una absorción aunque incluye una absorción, es decir el electrón consume un número de fotones del campo láser. Es una interferencia de paquetes de electrones (en números  $n$  y  $s$ ) originados en el mismo estado electrónico de valencia y que se mueven en la misma dirección, originando la aparición de electrones a energías discretas espaciadas por la energía de los fotones del láser. Se cumple por tanto que la energía de cada pico del ATI es  $E = (n + s)\hbar\omega - (I_p + U_p)$ . El fenómeno no depende de la coincidencia en fase (phase matching) como en el caso HHG, y la comparación con la teoría es también más precisa. Las características de la serie ATI son: La intensidad de los picos ATI disminuye rápidamente con el orden del pico; el efecto Stark de los estados atómicos comienza a jugar un papel significativo en la estructura del espectro y finalmente después del pico aparece un plateau, seguido de un cut-off (corte final) a aproximadamente 10 veces la  $U_p$ .

La ionización múltiple MI no secuencial (por ejemplo, la doble ionización) depende en su comportamiento temporal de la fase de la envolvente del pulso  $\varphi_{CEP}$ . La emisión de electrones ocurre principalmente en el pico de la fase. Además la probabilidad de la ionización túnel decrece exponencialmente cuando decrece la intensidad del campo.

La fotoemisión HHG es la respuesta de un electrón al campo láser con aparición de interferencia de paquetes de onda fotónicos originándose altos armónicos. La coincidencia en fase (phase matching) es muy exigente y los armónicos impares (los armónicos pares están prohibidos por simetría de inversión) se crean sólo durante el borde creciente del pulso fundamental. La emisión de recombinación (recombinación de electrones acelerados con el ion original) ocurre en el tiempo después de la generación de armónicos. La energía del fotón emitido se relaciona con la energía cinética  $K$  del electrón recolonante como  $\hbar\omega_{XUV} = K + I_p$ . La estructura HHG incluye un máximo, seguido de un plateau y un cut-off (el valor máximo experimental es  $E_{\max} = 3.17 U_p + I_p$ ), pero se extiende a un número muy elevado de armónicos. El Neón presenta un plateau hasta el armónico 87 y se extiende hasta el armónico 111 (incluso se han conseguido valores más altos hasta una energía de  $\sim 500$  eV). Sin

embargo, de acuerdo con la mecánica clásica, la energía cinética máxima que puede ganar un electrón es  $3.17 U_p$ . La polarización juega también un papel importante. Un tratamiento cuántico basado en la aproximación de campos fuertes, pero sin incluir la cuantización de este último (tratamiento semiclásico en pureza), a la vez que recupera el esquema de tres pasos de Corkum fue formulado por Lewenstein (2) en 1994.

### c. Métodos teóricos. Aproximación de campos fuertes (SFA)

La interacción de electrones con pulsos laser se estudia generalmente en la aproximación SFA (strong field approximation) que implica: a) Ignorar la interacción Coulomb de los estados electrónicos del continuo tras la disociación; b) Ignorar la interacción láser con los estados ligados y c) Considerar únicamente la interacción del láser con un único electrón (single active electron, SAE) lo cual conduce a ignorar la indistinguibilidad de los electrones, el principio de exclusión de Pauli y la antisimetría de la función de onda total electrónica, obteniéndose el orbital Dyson asociado al canal de ionización. Existen otros tratamientos: Métodos numéricos (análisis Floquet, elementos finitos, Split-operator); espacio fásico; pseudo-potenciales, etc. que no son tan populares.

El Hamiltoniano de interacción electrón-campo láser viene descrito usualmente como  $H = 1/2m(p + eA)^2 - eV$ , donde  $A$  es el potencial vector ( $A = E/\omega$ ) y  $p$  es el momento canónico  $p = mv - eA$ . En forma mecanocuántica:

$$H = -\hbar^2/2m \partial^2/\partial x^2 - eV - ie\hbar/m (A\partial/\partial x) + e^2 A^2/2m,$$

donde los términos en  $A$  y  $A^2$  indican las perturbaciones de primer y segundo orden. En el caso semiclásico podemos proceder de forma más sencilla en el **gauge de la longitud** (length gauge) del dipolo eléctrico, dando la ecuación de Schrödinger en la forma

$$i\hbar\partial\Psi(x,t)/\partial t = (-\hbar^2\Delta/2m - eV - exE(t))\Psi(x,t),$$

donde  $W_1 = -exE(t)$  es la perturbación. La función de onda dependiente del tiempo será una combinación lineal del estado inicial  $|g\rangle$  y de los estados del continuo  $|k\rangle$  (designados por los momentos asintóticos  $k$ ):



donde a tiempo  $t=0$ ,  $c(0)=1$  y  $b(k,0)=0$ . La solución en el tiempo puede obtenerse de las condiciones que resultan para los coeficientes  $c(t)$  y  $b(k,t)$ :

$$i\hbar dc(t)/dt = \int dk \exp(-i \int \omega_{gk} dt / \hbar) \langle g | W_1 | k \rangle b(k,t)$$

donde  $\int \omega_{gk} dt$  es la integral de la diferencia de energías entre el estado inicial  $|g\rangle$ ,  $E_g = (p + eA(t))^2 / 2m + I_p$ , y el estado cambiante del continuo,

$$E_k = (p + eA(t')) / 2m,$$

es decir

$$\int \omega_{gk} dt = \int dt \left[ p + e(A(t) - A(t'))^2 / 2m + I_p \right]$$

El coeficiente  $b(k,t)$  puede evaluarse para el caso de SFA de orden cero, es decir correspondiente a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger generada para el Hamiltoniano de orden cero ( $c(t)=1$ ) dando

$$b(k,t) = -i\hbar \int dt' \langle k | W_1 | g \rangle \exp(-i \int dt' [p + e(A(t) - A(t'))^2 / 2m + I_p]) / \hbar$$

El momento dipolar  $ex(t)$  dentro de  $W_1$  se puede evaluar como

$$ex(t) = d(x) = e \langle \Psi(t) | x | \Psi(t) \rangle = e \int dk \langle k | x | g \rangle b(k,t) + c.c.$$

e introduciendo el momento canónico  $p = mv - eA$  se obtiene

$$ex(t) = ie \int dt' \int d^3p . E \cos(t') d(p + eA) . \exp(-iS(p, t, t')) d^*(p + eA)$$

que incluye cuatro integrales (sobre el tiempo y tres coordenadas) y tiene una interpretación interesante como suma de amplitudes de probabilidad correspondientes a los siguientes procesos. El primer término de la integral  $E \cos(t') d(p + eA)$  es la amplitud de probabilidad de la transición al continuo por efecto túnel en el tiempo  $t'$  con momento canónico  $p$ . La función de onda electrónica se propaga hasta el tiempo  $t'$  y adquiere un factor igual a de fase  $\exp(-iS(p, t, t'))$  donde  $S(p, t, t')$  es la acción cuasi-clásica, que describe el movimiento de un electrón libre moviéndose en el campo láser con momento canónico constante  $p$  y viene dada por

$$S(p, t, t') = \int dt'' \left[ (p + eA)^2 / 2m + I_p \right]$$

Finalmente, el electrón se recombina con el ión al tiempo  $t$  con una amplitud igual a  $d^*(p + eA)$ . De esta forma se identifican los tres pasos del mecanismo semiclásico descrito al principio.

La electrodinámica clásica nos dice que el espectro  $\xi(\omega)$  de radiación XUV viene dado por la transformada de Fourier FT tiempo-frecuencia de la aceleración del dipolo. Como no hay en principio operador de aceleración en Mecánica Cuántica, se puede tomar dos veces la derivada de la posición del electrón, es decir

$$\xi(\omega) = FT \left[ -d^2 / dt^2 \langle \Psi | x | \Psi \rangle \right] = \omega^2 FT \left[ \langle \Psi | x | \Psi \rangle \right]$$

donde hemos usado el teorema de diferenciación de la transformada de Fourier para las derivadas temporales. En este caso el espectro se consigue del gauge de la longitud (length gauge). Pero mediante el teorema de Ehrenfest se puede transformar de la siguiente manera:

$$\xi(\omega) = FT \left[ -d/dt \langle \Psi | p | \Psi \rangle \right] = -i\omega \left[ \langle \Psi | p | \Psi \rangle \right] = FT \left[ -\langle \Psi | -\partial/\partial x \Psi \rangle \right] = -FT \left[ \langle \Psi | a | \Psi \rangle \right]$$

en cuyo caso estamos en el **gauge de la velocidad**(o momento) del dipolo, que puede transformarse a **gauge de aceleración  $a$**  del dipolo, donde se puede reconocer a posteriori un operador de la aceleración  $a = -\partial V / \partial x$ , donde  $V = V_0(x) + x.E(t)$ , es decir

$$a(t) = 1/m (-\partial V_0 / \partial x - eE_0 \cos \omega t)$$

La FT de la aceleración del dipolo será

$$a(\omega) = \int dt a(t) \exp(i\omega t)$$

y por tanto el espectro  $\xi(\omega) \sim [\epsilon . a(\omega)]^2$ , donde  $\epsilon$  es la polarización del campo.

Dado que la propagación temporal dentro de SFA (en particular la aproximación de ondas planas) no es rigurosamente consistente con el Hamiltoniano del sistema, las formas de longitud, velocidad y aceleración de la expresión del dipolo no son equivalentes y no se puede decir a priori cuál es la mejor elección.

El espectro  $\xi(\omega)$  incluye cinco integrales (las cuatro anteriores más el tiempo de la FT) y conviene simplificarlas drásticamente, lo que se hace aplicando la condición de fase  $S(p, t, t')$  estacionaria que

elimina, por interferencia, las contribuciones de las fases rápidamente cambiantes. Las condiciones que se aplican significan hacer nulas las derivadas de  $S$  con respecto a las variables  $p, t$  y  $t'$ , es decir, se obtienen las tres ecuaciones acopladas siguientes (6)

$$\int dt [p - eA(t)] = 0$$

$$[p - eA(t)]^2 / 2 + I_p = 0, \text{ donde } t \text{ corresponde a la ionización}$$

$$[p - eA(t')]^2 / 2 + I_p = 0, \text{ donde } t' \text{ corresponde a la recombinación,}$$

las cuales definen trayectorias en el punto de puerto que pueden ser largas o cortas. Los cálculos revelan que el perfil temporal de la superposición de 10 armónicos de la zona del plateau, conduce a la aparición de sólo dos llamaradas de 120 as por ciclo óptico. Estos efectos de control de fase (phase matching) se deben a la combinación del desplazamiento de fase (phase shift) geométrica de Gouy con la variación de la fase del dipolo que sigue a la distribución de la intensidad. Cuando el control de fase es difícil de lograr, se consigue un solo tipo de trayectorias (las trayectorias cortas) lo que facilita la obtención de información microscópica de un espectro macroscópico de HHG.

Otro objetivo distinto, pero muy interesante, es conseguir un único pulso de attosegundos a partir de un único pulso de laser de fs, que se trata más adelante en metrología.

Cuando se cuantiza el campo de radiación aparecen los estados cuánticos Volkov, que son soluciones estacionarias de la ecuación de Schrödinger de un campo cuantizado que interactúa con un electrón. La HHG se produce por radiación entre estados Volkov del campo de radiación. Una vez inyectados en el campo óptico mediante ATI, los fotoelectrones interactúan con los fotones para formar estados Volkov, y el espectro de HHG se expresa en términos de la probabilidad de transición entre esos estados (7). La forma de escribir el Hamiltoniano de perturbación  $W$  cambia dado que en HHG se debe tener en cuenta el desplazamiento de fase (phase shift), es decir

$$W = -i\hbar eA(k', x') \partial / \partial x + e^2 / 2m A(k, x) \cdot A(k', x')$$

Los elementos de matriz de transición vienen dados por la proyección del estado final sobre el inicial Volkov.

### III. DINÁMICA MOLECULAR EN IMAGEN: ESPECTROSCOPIA (attopulsos), DIFRACCIÓN (paquetes electrónicos), y MICROSCOPIA (iones)

La Attociencia es el estudio de procesos físicos que ocurren en menos de una fracción de un ciclo de la luz visible, es decir en tiempos menores que  $10^{-18}$  segundos. El movimiento de los electrones dentro de átomos o moléculas que están experimentando fotoionización o cambio químico, caen dentro de esta escala de tiempos, así como el movimiento del plasma que causa la reflectividad de los metales y también en procesos de conductividad eléctrica. Las técnicas para estudiar el movimiento a estas escalas de tiempo están basadas en el control de la interacción de los átomos con los láseres de campo fuerte.

En los procesos de dinámica de electrones que hemos descrito en el apartado anterior, vemos que se produce una forma correlacionada la eyección (fotoionización) de electrones con aparición de iones atómicos o moleculares, la dinámica y el scattering de los electrones y finalmente la generación de altos armónicos en XUV. Las partículas (iones y electrones) pueden seguirse por técnicas de imagen de cartografía molecular (velocity map imaging) como COLTRIM (cold target recoil ion momentum spectroscopy) mientras que la emisión en XUV (procesos HHG), debe estudiarse con técnicas muy precisas que se describen en el próximo apartado. El control del movimiento de los electrones constituye el camino fundamental para controlar las reacciones químicas y bioquímicas, es decir los procesos microscópicos de más interés en la materia ordinaria.

Los campos laser intensos pueden provocar la partición del sistema molecular en dos partes y controlarlas ambas, ya que producen paquetes de ondas correlacionados de electrones (paquetes electrónicos en attosegundos) y de iones (paquetes vibracionales). Por otra parte, la fase del láser produce pulsos de radiación en attosegundos que suministran el reloj adecuado a esos procesos. Sirven por tanto para caracterizar los pulsos ópticos (en as), el tiempo de recolisión electrónico (y las características del paquete de ondas electrónico) y el movimiento del paquete de ondas del estado ligado (orbital molecular).

**a. Auto-Difracción electrónica (8)**

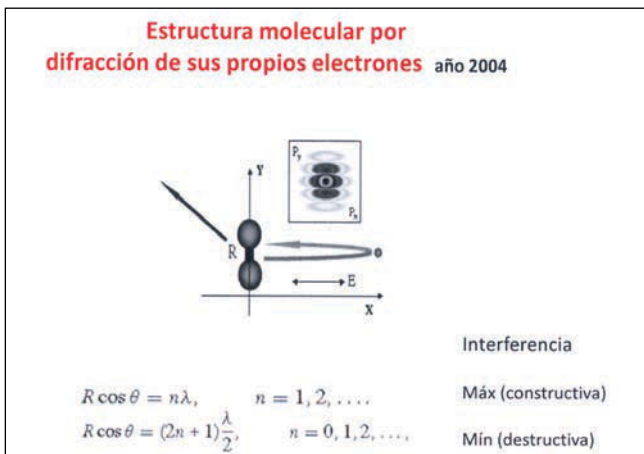
Los métodos de imagen en recoliación electrónica, no requieren pulsos ópticos de attosegundos para realizar mediadas en attosegundos. La recoliación puede ser elástica, donde el proceso es análogo a la difracción electrónica convencional, pero ahora el flujo de electrones ( $\sim 10^{11}$  electrones /cm<sup>2</sup>) es mucho mayor que el convencional y se usa aquí a escala intraatómica para una auto-prueba de la estructura de molécula original. La recoliación inelástica está ligada a la doble ionización y a la fragmentación. Sin embargo, la eficiencia de los procesos de scattering elástico es muy pequeña debido a la presencia de electrones ionizados por encima del umbral (proceso ATI antes descrito) que puede alcanzar energías en los electrones hasta de  $10 U_p$ .

Supongamos una molécula diatómica homonuclear en la que es válida el teorema de Koopmans, cumpliéndose que el dipolo de recombinación es el correspondiente al electrón del continuo y al orbital HOMO. Si además el orbital HOMO puede escribirse como combinación antisimétrica de dos orbitales atómicos  $\Psi_0 = \varphi(r - R/2) - \varphi(r + R/2)$ , donde  $R$  es la distancia intermolecular y está en ángulo  $\theta$  con la dirección de polarización del láser, los mínimos (interferencia destructiva) se darán cuando (ver **Figura 6**)

$$R \cos \theta = (2n + 1) \lambda / 2, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

mientras que los máximos lo harán para

$$R \cos \theta = n \lambda, \quad n = 1, 2, \dots,$$



**Figura 6**

Es decir la distribución del momento cinético del electrón extraído da información del orbital HOMO, mientras que se obtiene a la vez información de la estructura (distancia  $R$ , fase vibracional) de la molécula. Así recientemente (2008) se ha obtenido la distribución de momentos del electrón extraído con alineamiento molecular en los casos de las moléculas de  $O_2$  y  $N_2$ , que presentan diferentes orbitales HOMO.

**b. Dinámica de procesos moleculares. Método del reloj molecular (9)**

Puede obtenerse más información dinámica del proceso siguiendo conjuntamente la evolución de los paquetes de onda vibracionales (de iones) y electrónicos, dado que están correlacionados (estrictamente hablando están estrechados) en el tiempo. La dinámica molecular aparece codificada en el propio espectro armónico por lo que el método se conoce como del “reloj molecular”. Se llama también PACER (probing attosecond dynamics by chirp encoded recollision) y es una alternativa distinta a los métodos tradicionales de bombeo y sonda provenientes de la Femtoquímica.

En los experimentos con  $H_2$  (y  $D_2$ ), pueden representarse, sobre las superficies de potencial Born-Oppenheimer del  $H_2$  y del  $H_2^+$ , los caminos de la fragmentación inducida por laser. La ionización túnel produce simultáneamente un paquete de ondas vibracional del  $H_2^+(X^2\Sigma_g)$  y un paquete electrónico. El paquete de ondas vibracional se propaga sobre el estado del  $H_2^+$  con un período de  $\sim 25$  fs hasta que el electrón retorna al ión original. Después la recoliación promociona el paquete vibracional del estado del  $H_2^+(X^2\Sigma_g)$  al estado  $H_2^+(A^2\Sigma_u)$  o a otro estado conduciendo a la disociación. La energía cinética del fragmento  $H^+$  (explosión coulombiana) indica el tiempo de la recoliación o, lo que es equivalente, el movimiento vibracional es el reloj que puede temporizar la recoliación de los electrones. En la figura el tramo horizontal de recorrido vibracional sobre el estado del  $H_2^+$  nos da el tiempo de recoliación. (Ver **Figura 7**)

Cuando se quiere ver la estructura temporal de la recoliación electrónica para una duración de pulso de 40 fs (800 nm) e intensidad de  $1.5 \cdot 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>, se puede hacer un cálculo con el modelo semiclásico de tres

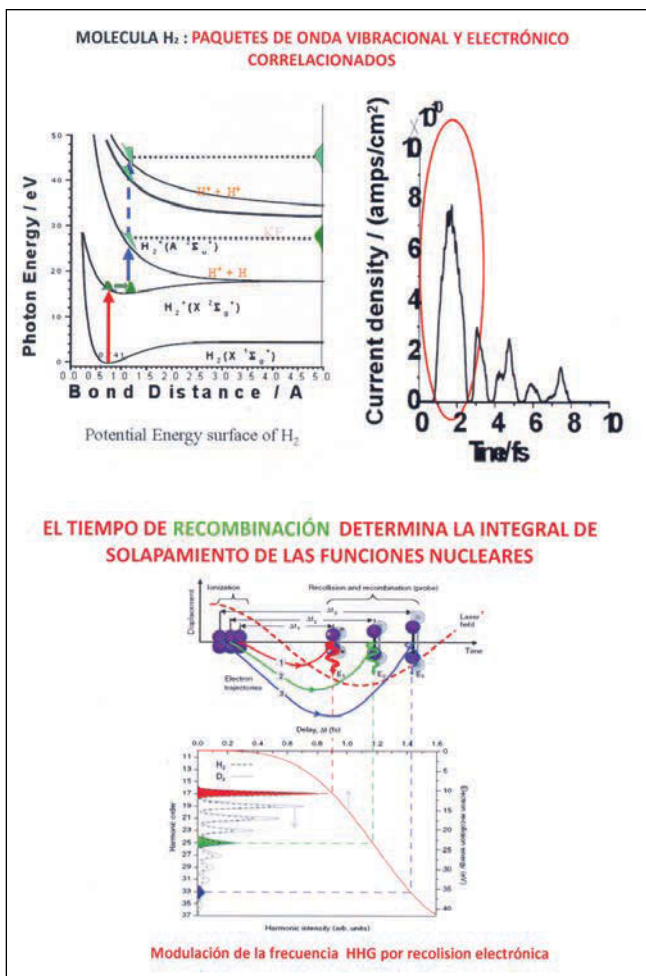


Figura 7

pasos. El electrón retorna con un máximo al cabo de  $\sim 2/3$  del periodo del laser y a otros instantes posteriores con tiempos de  $\sim 5/2T$ ,  $\sim 7/2T$  y así sucesivamente, perdiendo intensidad.

En el método PACER el dipolo inducido responsable de la emisión armónica incluye el solapamiento de las funciones de onda vibracionales de la molécula neutra y de su ión, de forma que

$$c(t) = \int dt \chi(R,0) \chi(r,t).$$

Este solapamiento decrece al crecer la distancia internuclear en el ión, reduciendo la intensidad del armónico, es decir, el tiempo de recombinación determina la integral de solapamiento de las funciones nucleares. La energía cinética que gana el electrón depende de los instantes precisos de emisión y recolisión, aunque desde el punto de vista clásico hay dos

trayectorias (corta y larga) que conducen a que el electrón gane la misma energía. Las trayectorias largas pueden eliminarse eligiendo una posición adecuada del foco del láser respecto al chorro del gas, obteniéndole así una correspondencia uno a uno entre el retardo de la recolisión y la frecuencia del fotón, puesto que cada una de las trayectorias cortas está asociada a un electrón, que retorna a su ión, tras un retardo asociado a su propia energía cinética. (Figura 7). También existe una correspondencia uno a uno entre la energía del armónico ( $\hbar\omega = W(t + I_p)$ ) y el tiempo de recolisión.

El distinto comportamiento armónico de los compuestos isótopos ( $H_2$  frente a  $D_2$  y  $CH_4$  frente a  $CD_4$ ) radica en la parte nuclear, dado que la parte electrónica es similar en ambos, es decir viene dado por la diferente dinámica nuclear, que da diferentes intensidades de picos armónicos, con una resolución del orden de 100 as sobre un rango de  $\sim 1$  fs en un láser de 800 nm.

#### IV. APLICACIONES EN FÍSICA Y QUÍMICA

La Attofísica se ocupa de aquellos fenómenos que ocurren en una escala de tiempos menor que un ciclo de la luz visible, es decir del orden del attosegundo. Por consideraciones simples del principio de incertidumbre  $\Delta E \Delta t = \hbar$ , se sigue que para  $\Delta t = 10^{-18}$  s, le corresponde una  $\Delta E$  del orden de 6 KeV, mientras que para  $\Delta t = 10^{-16}$  s,  $\Delta E = 6$  eV, la energía de un enlace fuerte en Química. Aparentemente se exigen energías que destruyen los enlaces químicos, con lo cual la atociencia sería irrelevante para la Química. Sin embargo, por una parte, la Química usa técnicas que exigen energías altas (rayos X, etc.) y por otra la posibilidad de usar campos electromagnéticos que trabajen en dimensiones de Angstroms, es decir en dimensiones moleculares, abre las puertas a la manipulación de paquetes de onda electrónicos en moléculas y superficies. Otra posibilidad muy interesante es la de obtener imágenes de los orbitales moleculares con resolución en attosegundos y en angstroms, lo que abre definitivamente las puertas a la Attoquímica, como mostraremos en una próxima comunicación.

Los fenómenos más característicos que vamos a ver son: a) Ionización de los electrones del core atómico,

incluyendo los procesos Auger; b) La interferometría electrónica; c) Efecto túnel electrónico en átomos y moléculas; d) La localización de electrones; e) Tomografía de orbitales moleculares.

**a. Ionización de electrones del core y procesos Auger (10)**

Los electrones del core atómico corresponden a energías de la región de los rayos X. Como ejemplo de espectroscopía resuelta en el tiempo (en la escala sub-femto) de las capas internas atómicas tenemos los procesos de emisión de electrones secundarios (electrones Auger). La excitación por fotones con energía  $W_1$  de electrones de las capas atómicas (distintas de la capa de valencia) crea un estado hueco transitorio inestable con energía  $W_h$ , de forma que el sistema minimiza a continuación su energía llenando la vacante con un electrón de capas exteriores. Esto crea un exceso de energía ( $W_h - W_1$ ) que se elimina bien mediante emisión de un fotón de fluorescencia de UV (o de rayos X), o bien se transfiere mediante fuerzas electrostáticas a otro electrón (electrón secundario Auger) que se escapa del átomo. (Ver **Figura 8**). Debido a los diferentes canales de relajación Auger, el espectro de energía de de los electrones eyectados contiene un número de líneas Auger. Además el espectro fotónico del proceso contiene diversas líneas que se originan en

capas de menor energía que la del fotón de excitación. (En la figura se representa una sola línea Auger y dos fotolíneas correspondientes a los niveles  $W_1$  y  $W_2$ ). La posibilidad de realizar espectroscopía resuelta en el tiempo se basa en que los pulsos de rayos X tienen una duración  $t_x$  mucho menor que el tiempo de vida del hueco  $t_h$ : En estas circunstancias, la evolución temporal de la producción de electrones  $dN/dt$  (o la evolución temporal de  $\Psi(t)^2$  del paquete de ondas emitido) es muy diferente para los fotones y los electrones Auger. La probabilidad  $\Psi_{Auger}^2$  crece con  $t_x$ , mientras que presenta un larga cola de decaimiento de los electrones del core emitidos en tiempo real.

En el experimento se usa la técnica de dos colores en attosegundos para detectar la emisión de electrones desde los átomos. Un pulso de rayos X o UV excita el átomo e induce una emisión electrónica. Otro pulso retardado transfiere un momento

$$\Delta p = p_f - p_i = (eE/\omega) \text{sen}(\omega t + \phi)$$

al electrón ya emitido. El momento trasferido depende de la amplitud y fase del campo en el instante de su emisión, resultando una representación energía-tiempo en la escala de attosegundos. En procesos que duran menos que un ciclo de luz, el campo de luz oscilante constituye una prueba de sub-femtosegundos, mientras que procesos que duran más que un ciclo son seleccionados simplemente por la envolvente del pulso. En

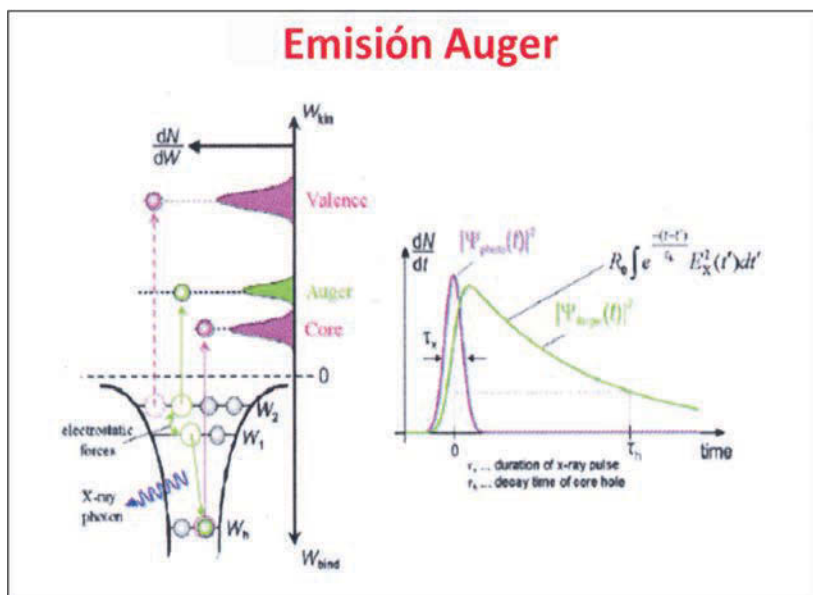
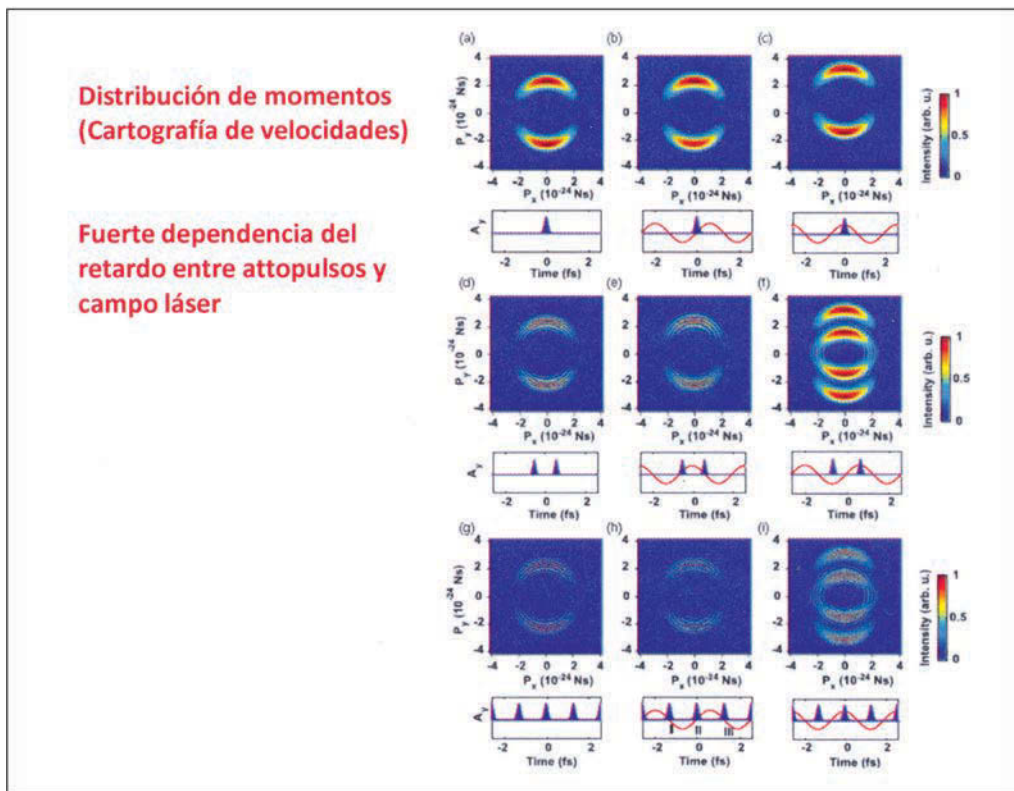


Figura 8



Distribución de momentos  
(Cartografía de velocidades)

Fuerte dependencia del  
retardo entre attopulsos y  
campo láser

Figura 9

ambos casos los espectros de energía del electrón se recogen a diferentes  $\Delta t$  y de ellos se saca la evolución temporal de la emisión de electrones.

**b. Interferometría electrónica (11)**

Se trata de estroboscopia cuántica en attosegundos, capaz de dar imágenes de la distribución de momentos del electrón, lo cual resulta de un evento único de ionización. No es un experimento de attosegundos de bombeo y prueba, y por tanto, al no ser un experimento de dos fotones, no puede estar sometido al control coherente, dado que en óptica lineal no se conoce el tiempo de la fase. Se usa la técnica de cartografía de velocidades (velocity map imaging, de Eppink Parker 1997) para la emisión del electrón y se mide la temporización del paquete de ondas electrónico relativo a la fase del campo IR, observándose claras interferencias entre el paquete de ondas creado a tiempo  $t$  y el creado a fracciones de ciclo posteriores. Experimentalmente la caracterización de los attopulsos se hace por la técnica RABBITT (ver próximo apartado) que usa la ionización como señal y por tanto es realmente el

paquete de ondas electrónico, creado por la ionización, el que se caracteriza y del que se determinan las propiedades temporal y espacial de los pulsos de luz.

En el experimento de ionización de átomos de argón por un tren de pulsos en presencia de un campo IR fuerte, en función del retardo entre los pulsos de attosegundo y el campo IR, la cartografía de velocidades exhibe patrones de interferencia que varían fuertemente con ese retardo. Existe un retardo muy interesante que coincide con los pulsos localizados en los extremos del campo IR, en cuyo caso la distribución de momentos se desplaza consecutivamente hacia arriba y hacia abajo para dos pulsos consecutivos, es decir el patrón de interferencia da información sobre la variación de la fase de la distribución del momento inicial. (Ver **Figura 9**)

**c. Efecto túnel electrónico en átomos y moléculas (12)**

Un pulso fuerte de luz IR al iluminar un átomo o molécula crea un paquete de ondas electrónico por

ionización multifotónica, mediante túnel. El efecto túnel ocurre dentro de un rango de fases del pulso fundamental en la proximidad de la cresta del campo del láser, ventana de tiempo de aproximadamente 300 as. En la práctica, en IR, se necesitan intensidades de  $10^{14}$  o  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>, correspondientes a un pico de fuerza eléctrica de 3-10 V/Å ( $10^4$  veces más fuerte que la fuerza de disrupción del vacío). Cuando la dirección del campo cambia, el paquete cambia de dirección, y aproximadamente la mitad del paquete se dirige al ion y recolisiona. Pueden ocurrir, como se ha dicho, tres cosas: scattering elástico, scattering inelástico (temporizado con precisión óptica, el poder de la óptica-bombeo y sonda- hace accesible las colisiones) y recombinación produciendo fotones en pulsos XUV de as. La amplitud electrónica de recoliación, la fase y la energía se transfieren al fotón a través del dipolo oscilante por interferencia de las dos partes de función de ondas (la función del electrón ligado y el paquete de ondas del electrón de recoliación). En otras palabras, el pulso XUV es una réplica del pulso electrónico de recoliación visto a través del momento de transición. La analogía con un interferómetro es obvia. El efecto túnel actúa como splitter del haz: El movimiento del electrón en respuesta al campo láser retarda un brazo del interferómetro. La interferencia (momento dipolar dependiente del tiempo) se lee en el pulso de as emitido. La amplitud, energía y fase del electrón de recoliación se transfiere a la luz a través del momento dipolar de la transición cuya fórmula se ha dado en el párrafo anterior. Se trata de un proceso muy semejante a la Espectroscopía de fotoelectrón pero a la inversa, aunque ahora en este caso con control de la fase.

La medida expresa del tiempo de túnel se ha realizado sobre átomos de Neon, donde los fotones de 90 eV producidos en la recoliación poseen energía suficiente para liberar un electrón y excitar un segundo electrón a un nivel alto, pero todavía ligado, creando un estado iónico Ne<sup>+\*</sup>. Cuando el campo eléctrico del láser IR está cerca del máximo, se distorsiona el potencial que liga al electrón, el cual encuentra una barrera finita a través de la cual puede tunelear, acumulándose en el tiempo la señal de los nuevos iones Ne<sup>2+</sup>. El rendimiento de estos iones depende del retardo entre la emisión de rayos X y el pulso del láser. El número de máximos que contribuyen a la señal Ne<sup>2+</sup> cambia al cambiar el retardo, de forma que la pendiente indica la duración de la ionización túnel, que

resulta del orden de los 300 as. Esta ha sido la primera medida directa de este proceso, que pronto se extenderá a otros sistemas.

#### d. Localización de electrones (13)

Nos referimos a la localización de electrones en el proceso de ionización de moléculas. Aunque los electrones de valencia están claramente deslocalizados en los marcos de enlaces moleculares, los físicos y químicos han debatido largamente la cuestión de si los huecos del core, creados en moléculas diatómicas homonucleares por absorción de un único fotón de rayos X, están localizados en un átomo o deslocalizados sobre ambos.

En la disociación de moléculas como H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> y HD, la formación de iones H<sup>+</sup>, D<sup>+</sup> ocurre en un mecanismo de dos pasos. Para el D<sub>2</sub> por ejemplo, primeramente la molécula se ioniza a D<sub>2</sub><sup>+</sup>, apareciendo en un nivel vibracional del estado  $1s\sigma_g^+$  y a continuación es excitado, por recoliación o por el campo láser, a un estado repulsivo  $2p\sigma_u^+$  que origina D + D<sup>+</sup>. También pueden aparecer iones D<sup>+</sup> en procesos de doble ionización. Durante la disociación, la superposición coherente de los dos estados produce una localización de densidad electrónica en el núcleo de arriba o de abajo (según el eje de polarización del laser) debido a la naturaleza gerade o ungerade de los estados. Cuando la molécula alcanza la distancia de disociación ( $\sim 15 a_0$ ) la densidad electrónica se localiza predominantemente en el átomo de abajo. Al decrecer la diferencia de energía entre los dos niveles por aumento de la distancia, el láser comienza a poblar el nivel de abajo, incrementando notablemente la localización. (Ver **Figura 10**). Juega un papel muy importante en estos procesos la fase del pulso envolvente  $\varphi_{CEP}$  en la fotoionización simple, lo que ha sido la primera demostración del control del movimiento electrónico en moléculas en la escala del sub-femtosegundo.

También se ha podido clarificar esta cuestión mediante experimentos que usan patrones de emisión angular de electrones Auger de nitrógeno molecular N<sub>2</sub>, midiendo la ionización de capas internas como prueba rápida de la localización del hueco electrónico. El experimento muestra que la rotura de simetría observada (localización) o su preservación (deslocali-

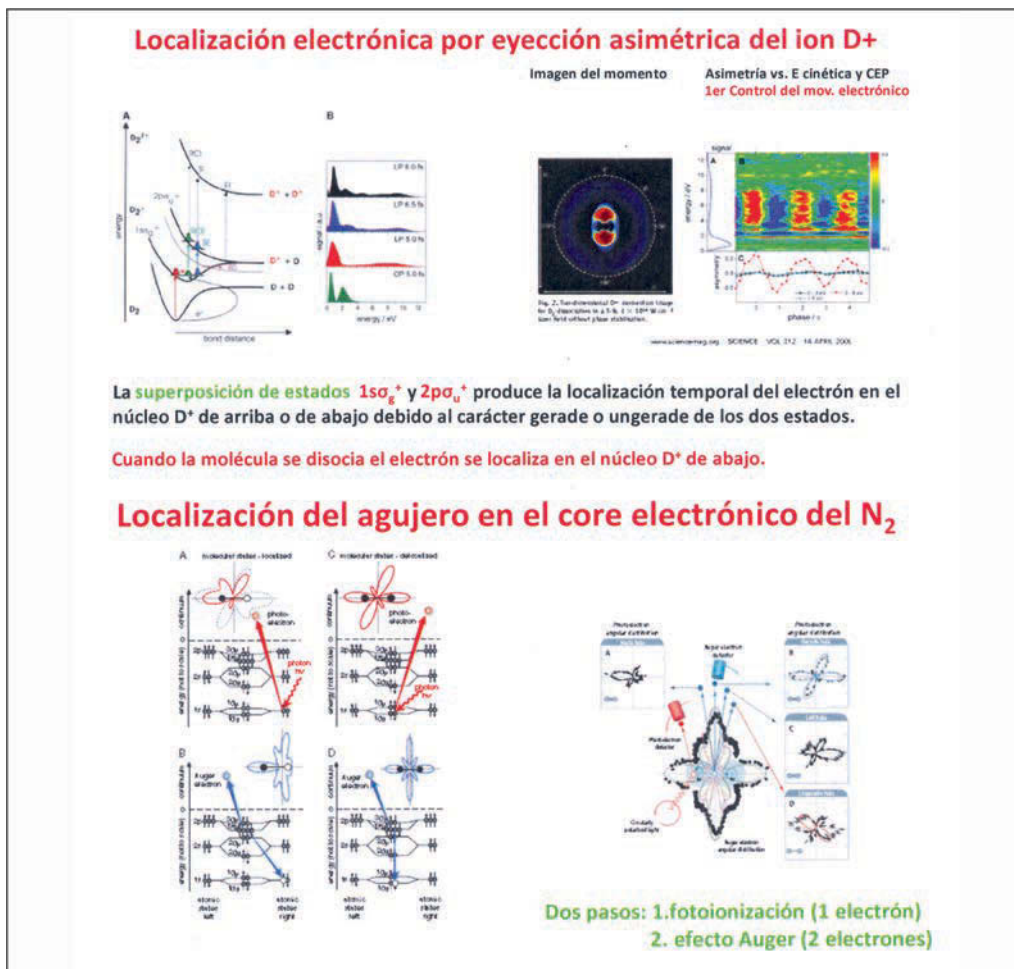


Figura 10

zación) depende de cómo se detecte el estado cuántico Bell entrelazado, creado por el decaimiento Auger. Los cálculos ab initio predicen que los dos estados deslocalizados del hueco del core del N<sub>2</sub><sup>+</sup> tienen diferente simetría y difieren ~0.1 eV en energía debido al splitting gerade-ungerade. La localización o deslocalización del hueco del core puede probarse mediante la dirección, en la que los fotoelectrones son emitidos, relativa al marco molecular. Los fotoelectrones y los electrones Auger forman un estado entrelazado y el único término en que la simetría puede romperse es la interferencia entre las dos amplitudes relativas a los estados gerade y ungerade del hueco del core. La interferencia desaparece cuando se detecta sólo los fotoelectrones o sólo los electrones Auger, y la cantidad observable es la suma incoherente de las contribuciones gerade y ungerade. La detección de hueco localizado o deslocalizado depende, según la Mecánica Cuántica, de la proyección del estado entrelazado

relativo a fotoelectrones y electrones Auger sobre el detector (ver **Figura 10**)

Otro proceso relacionado en la molécula de H<sub>2</sub> es que la emisión de fotoelectrones, con la subsiguiente disociación del fragmento remanente H<sub>2</sub><sup>+</sup>, no es simétrica con respecto al ión H<sup>+</sup> y al fragmento neutro H. Esta ausencia de simetría es debida al entrelazamiento entre los estados simétrico y antisimétrico del H<sub>2</sub><sup>+</sup>, lo cual es un efecto general en todas las moléculas (ver trabajos de F. Martin en ref. 13).

**e. Tomografía orbital (14)**

La generación de armónicos es altamente dependiente de la polarización del campo láser, pudiendo usarse esta dependencia orientacional para reconstruir la forma de los orbitales moleculares ocupados más



altos (HOMO) a partir de los espectros HHG mediante un algoritmo tomográfico. Inicialmente se usó la aproximación de un único electrón activo (aproximación SAE, vista más arriba) en el orbital  $3\sigma_g$ . Recientemente se ha añadido otro orbital, el  $2\sigma_u$ . En el experimento moléculas de  $N_2$  alineadas por un campo son ionizadas por un pulso intenso creando HHG. Rotando la polarización del pulso IR alineante, se obtienen armónicos para un conjunto de ángulos del marco molecular relativos al eje de polarización del láser ionizante. Las amplitudes  $\mathbf{a}(\omega)$  se determinan recogiendo el espectro de un átomo de referencia (Ar) con el mismo potencial de ionización que la molécula, y dividiendo por los elementos calculados de matriz del dipolo de transición para el orbital HOMO. Tras factorizar  $\mathbf{a}(\omega)$  del espectro HHG, se obtienen los elementos de la matriz de transición  $\mathbf{d}_k$  ( $\mathbf{d}_k = \langle \varphi | \mathbf{r} | \exp(ikr) \rangle$ ). El vector se puede invertir en el marco molecular mediante transformada de Fourier inversa, a partir del cual se puede obtener la función de onda del estado ligado.

Estos estudios se han extendido al proceso completo de una reacción química. Así sea estudiado por

espectroscopía HHG resuelta en el tiempo (amplitud y fase) la fotodisociación del  $Br_2$  y la fotodisociación no adiabática del  $NO_2$ .

Un método más directo de obtener, por reconstrucción tomográfica y cartografía de velocidades en as (attosecond imaging) los paquetes de onda electrónicos moleculares, puede obtenerse mediante el método RABBITT (ver próximo apartado). Un campo fuerte ioniza por túnel una molécula a partir de varios orbitales simultáneamente formando un paquete de ondas del hueco del electrón. La información espacial y temporal se obtiene a través de emisión coherente de rayos X (HHG) que resulta de la recollisión del electrón liberado con el core. Estudiando esta emisión del  $N_2$  alineado se obtienen las contribuciones de los dos orbitales ocupados más altos. Se determinan las condiciones donde ambos son independientes, lo que ocurre en las partes real e imaginaria del momento de transición. De la parte imaginaria del dipolo de transición se obtiene el orbital  $\sigma_g$ , y de la parte real el orbital  $\pi_u$ , ambas por reconstrucción tomográfica con resolución espacial en angstroms. La superposición coherente de

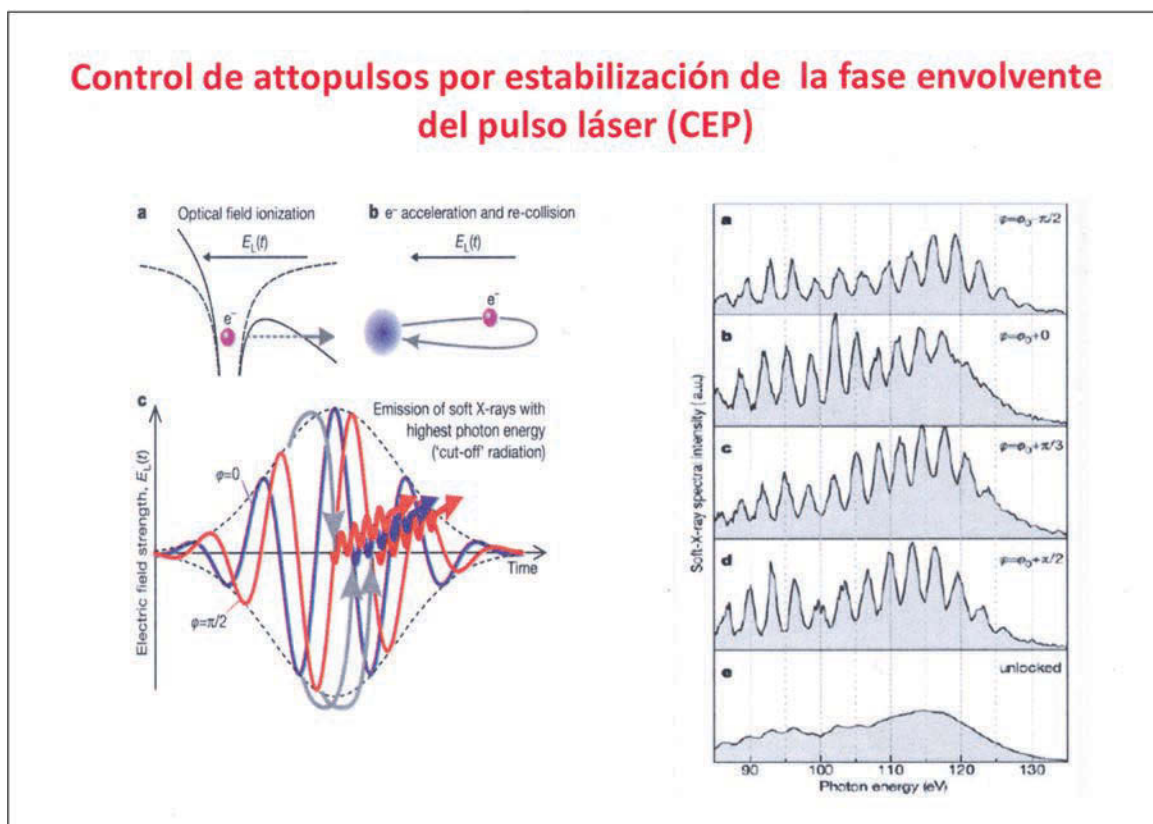


Figura 11

ambos orbitales suministra imágenes experimentales de los paquetes en as creados en el proceso de ionización.

## V. METROLOGÍA Y CONTROL DE PULSOS DE ATTOSEGUNDOS

Estamos estudiando los procesos que exigen la mayor resolución temporal, es decir la respuesta de los electrones a las oscilaciones de la luz visible (electrónica de paquetes de luz) donde obviamente la fase de la oscilación de la luz es determinante. De lo que se trata es de obtener sistemas estables y reproducibles que permitan obtener pulsos en XUV totalmente caracterizados (amplitud, anchura, fase del pulso y fase controlable de la luz) para en el futuro poder realizar experimentos de bombeo y sonda como los que se hacen rutinariamente en Femtoquímica. Actualmente las energías por pulso y la cadencia de los pulsos es muy baja. Un paso previo, pero muy significativo ha sido la medida precisa del tiempo mediante peines de frecuencia ópticos (T. Hänsch), que actúan como embragues ópticos ligando los relojes ópticos a los componentes electrónicos que no pueden seguir las frecuencias ópticas.

En Espectroscopía se plantean dos tipos de problemas, uno es de producir pulsos ópticos aislados y otro el de medirlos y caracterizarlos. En la producción de pulsos, conviene controlar primariamente los pulsos de attosegundo de los paquetes de electrones, es decir seleccionar una única trayectoria y a continuación obtener la distribución espacial del paquete y la estructura temporal de la recoliación electrónica. Esto se consigue, por una parte, controlando la polarización (elipticidad) del pulso IR, que conviene que sea circular en la subida y bajada del pulso, y además lineal en la zona intermedia del pulso. Por otra parte, se puede controlar  $\varphi_{CEP}$ , para garantizar que sólo la parte central del pulso tenga suficiente intensidad para ionizar. La caracterización y medida del pulso óptico se explica a continuación. (Ver **Figura 11**)

En principio, por recoliación de los electrones extraídos con el ión se obtiene un tren de pulsos XUV espaciados en  $T/2$ . Para muchas aplicaciones se prefiere un único pulso de luz XUV para pocos pulsos IR, lo que exige que  $\varphi_{CEP}$  sea cero (forma coseno). Si se

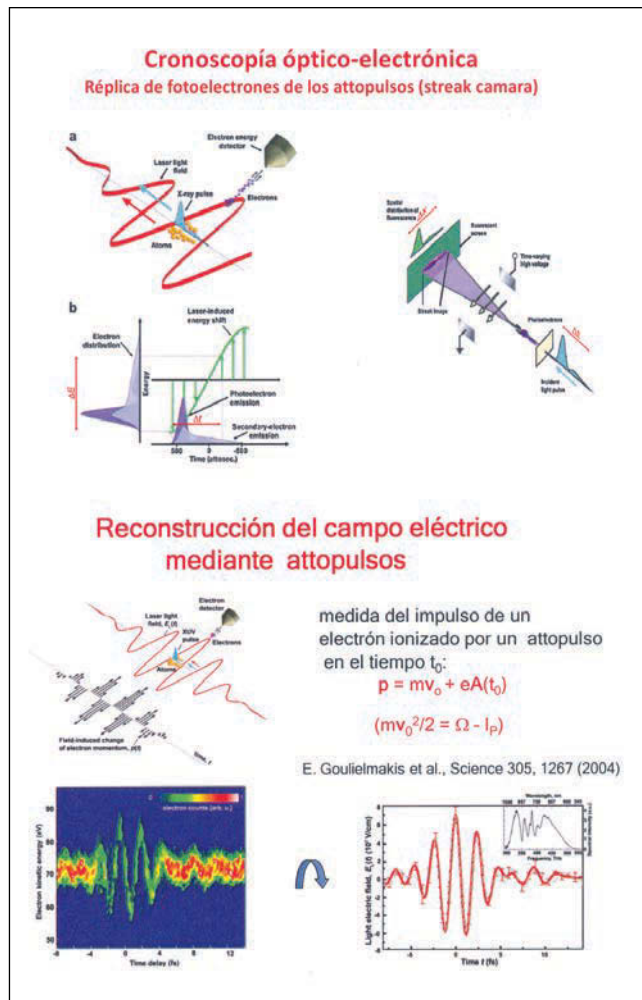


Figura 12

cambia a  $\varphi_{CEP} = \pi/2$  (forma sinusoidal del pulso IR), se obtienen dos pulsos XUV idénticos. Se ha demostrado que el control de  $\varphi_{CEP}$  es crítico para controlar tanto el movimiento de los electrones como la emisión de fotones a escala de as, así como para generar de forma reproducible pulsos únicos en attosegundos.

Cualquier método de medida de pulsos debe comparar directa o indirectamente la fase de diferentes componentes de Fourier. Los métodos más usados para caracterizar pulsos ópticos son: Método FROG (frequency resolved optical gating), Método SPIDER (spectral phase interferometry for direct electric field reconstruction), y Método RABBITT (reconstruction of attosecond beating by interference of two photon transition). Todos usan la Óptica no lineal para desplazar diferencialmente la frecuencia de los componentes Fourier de modo que se puedan comparar los

componentes Fourier próximos. El método de Autocorrelación con cámara streak usa una estrategia distinta.

Con la cámara streak electro-óptica (15), se obtiene en primer lugar una réplica de fotoelectrones del pulso óptico y a continuación se caracteriza esa réplica. La réplica se obtiene de dos maneras. En una de ellas, la réplica son los electrones previos de recolisión, y en la segunda es la nueva réplica que se produce a partir del pulso de attosegundos mediante la fotoionización de un medio atómico. El método es potente dado que es fácil añadir energía a los electrones ionizados y además la réplica posee un campo eléctrico sincronizado en fase con el pulso de attosegundos. La cronoscopia óptico-electrónica funciona de la siguiente manera: 1. Superposición del pulso femto del láser con el pulso att XUV con un retardo variable; 2. El pulso atto XUV ioniza los átomos e imprime estructura temporal al conjunto de fotoelectrones; 3. Los fotoelectrones son deflectados asimétricamente por el pulso femto; 4. El detector resuelve espacialmente la asimetría asociada a la duración del attopulso de electrones. (Ver **Figura 12**)

En el método FROG (16), la evolución del espectro de fotoionización en función del retardo entre los pulsos de atto y femto, permite extraer el perfil de la intensidad temporal y la fase, entre pulso XUV y el campo eléctrico del pulso IR. Esta técnica ha sido llamada con propiedad FORG CRAB (frequency resolved optical gating for complete reconstruction of attosecond burst) al ser conceptual y numéricamente análoga a la que caracteriza un pulso con la técnica FROG en la escala de femtosegundos.

La técnica SPIDER (17) es autorreferencial y usa medidas de autocorrelación por interferometría.

El método RABBITT (18) se usa para caracterizar trenes de atto-pulsos mediante la reconstrucción de la envolvente del pulso midiendo la intensidad del espectro armónico y la fase relativa de un peine de armónicos adyacentes. El espectro del fotoelectrón contiene bandas laterales a energías correspondientes a la absorción de un número par de fotones IR. Es decir, cada banda lateral  $q$  contiene contribuciones de interferencia de dos armónicos impares  $(q-1)\omega$  y  $(q+1)\omega$ . La observación del rendimiento de las

bandas laterales y/o las distribuciones angulares permite extraer la fase relativa de estos dos armónicos. Es decir, la diferencia de frecuencias entre los armónicos es  $2\omega_{\text{IR}}$  y determinando la fase relativa de todos los pares de frecuencias espaciadas  $2\omega_{\text{IR}}$ , se puede obtener la determinación de las fases de los pulsos en XUV. La concatenación de estas fases para todos los armónicos permite reconstruir la envolvente del pulso XUV. (Ver **Figura 12**)

## VI. CONSIDERACIONES FINALES

En esta comunicación, se ha descrito someramente (la literatura de que se dispone es inmensa, ver ref. 1) la consecución, significado y desarrollos de la tercera revolución en Metrología resuelta en el tiempo (Cronoscopia), consistente en el estudio de la Electrónica causada por ondas (fase) de luz visible y XUV. Esto permite estudiar el movimiento de los electrones en moléculas y el comportamiento del plasma en sólidos. La posibilidad de estudios en la escala de los attosegundos (Attofísica) está basada en los cambios del campo eléctrico que ocurren en fracciones de un ciclo completo de la luz.

La tecnología que se abre (pulsos luz en Óptica altamente no lineal y Física de las colisiones fotón-electrón) es de naturaleza muy distinta que la obtenida por amplificación de la luz coherente y las técnicas no lineales en procesos con pulsos láser de femtosegundo (Femtoquímica), cuya anchura de pulso es del orden de la frecuencia fundamental en IR. Se necesita una nueva tecnología para crear fuentes de luz de frecuencias más cortas si se quieren estudiar procesos en la escala de los attosegundos.

La nueva tecnología incluye la emisión de radiación XUV y las colisiones electrónicas de electrones en coherencia mutua. Como se ha dicho, la amplitud electrónica de recolisión, la fase y la energía se transfieren al fotón a través del dipolo oscilante. En otras palabras, el pulso XUV es una réplica del pulso electrónico de recolisión visto a través del momento de transición. Debido en parte a estas peculiaridades, no es fácil conseguir una fuente estable de attopulsos. En este sentido todavía no se han realizado experimentos tipo sondeo y prueba, que son rutinarios en Femtoquímica.

Si bien se ha resaltado aquí la relevancia de los movimientos electrónicos en Química, dada su importancia en el enlace químico y la reactividad (recolocación de átomos en forma de nuevas moléculas), hemos dejado para una nueva comunicación el estudio de la evolución de los paquetes de onda electrónicas y las consecuencias de los cambios conceptuales (ideas de superficie de energía potencial, instantaneidad de procesos, aproximación Born-Oppenheimer, teorema de Koopmans, Espectroscopía de fotoelectrón) a que conduce este nuevo paradigma.

---

## 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. 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).
3. T. W. Hänsch y col., *Phys. Rev. Lett.* **40**, 847 (1978); T. W. Hänsch y col., *IEEE J.Quant. Electr.* **37**,1493 (2001); A. Baltuska, T. Udem, M. Uiberacker, E. Goulielmakis, C. Gohle, R. Holzwarth, V. Yakolev, A. Scrinzi, T. Hänsch y F. Krausz, *Nature* **421**,611 (2003); J. Santamaría *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat.* **104**, 313 (2010).
4. S.T. Cundiff, *J. Phys. D: Appl.Phys.* **35**, R43 (2002); P. Dombi, A. Apolonski y F. Krausz, *Europhys. News* **35**, 129 (2004).
5. P.M. Paul, E.S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, P. Balcou, H. Muller y P. Agostini, *Science* **292**, 1689 (2001); M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, G. Tempea, C. Spielmann, G. Reidel, P. Corkum, F. Krausz, *Science* **291**, 1923 (2001); M. Henschel, P. Corkum, F. Krausz y otros, *Nature* **414**, 509 (2001).
6. S. Haessler, J. Cillat y P. Salieres, *J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys.* **44**, 203001 (2011).
7. J. G. Eden, *Prog. Quantum Electronics* **28**,197 (2004); J. Gao, F. Shen y J. G. Eden, *Phys. Rev. A* **61**, 043812 (2000); J. Gao, F. Shen y J. G. Eden, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1833 (1998).
8. M. Lein, *J. Phys. B.: At. Mol.Opt.Phys.***40**, R135 (2007)
9. H. Niikura, F. Legaré, R. Hasbani, A. Bandrauk, M. Ivanov, D. Villeneuve y P. Corkum, *Nature* **417**, 917 (2002); S. Baker, J. Robinson, C. Haworth, H. Teng, R. Smith, C. Chirila, M. Lein, J. Tisch y J. Marangos, *Science* **312**, 424 (2006); C. Altucci, R. Velotta y J. Marangos, *J. Modern Optics* **57**, 916 (2010).
10. D. Drescher, F. Krausz y otros, *Nature* **419**,803 (2002).
11. T. Remetter, M. Kling, J. Mauritsson, R. Lopez-Mertens, A. L'Huillier y otros, *Nature Physics*, **2**, 323 (2006); J. Mauritsson, A. L'Huillier y otros, *Phys. Rev. Lett.* **100**,073003 (2008).
12. M. Uiberacker, F. Krausz y otros, *Nature* **446**, 627 (2007).
13. M. Schöffler, R. Dörner y otros, *Science* **320**, 920 (2008); M. Kling, M. Vrakking y otros *Science* **312**, 246 (2006); M. Kling, M. Vrakking y otros, *Mol. Phys.* **106**, 455 (2008); D. Akouri, R. Dörner y otros, *Science* **318**, 949 (2007); M. Kremer, R. Moshhammer, J. Ulrich y otros, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 213003 (2009); F. Martin, R. Dörner y otros, *Science* **315**, 629 (2007).
14. 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).
15. E. Goulielmakis, F. Krausz y otros, *Science* **317**, 769 (2007); R. Kienberger, E. Goulielmakis, F. Krausz y otros, *Nature* **427**, 817 (2004); E. Goulielmakis, F. Krausz y otros, *Science* **302**, 1267 (2004).
16. S. Aseyev, M. Vrakking y otros, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 223902 (2003); D. Kane y R. Trebino *Opt. Lett.***18**, 823 (1993); *IEEE J. Quantum Electron.* **35**, 421 (1999).
17. F. Quéré, J. Itatami, G. Yudin y P. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 073902 (2003); C. Iaconis y I. Valmsley, *Opt. Lett.* **23**,792 (1998); *IEEE J.*

Quantum Electron. **35**, 501 (1999); E. Cormier, L. Corner I. Valmsley y otros, Laser Phys. **15**,909 (2005); I. Mairese, P. Agostini, P. Salieres y otros, Phys. Rev. Lett.**93**,163901 (2004); N: Dudovich, O. Smirnova, J. Levesque, M. Ivanov, Y Mairese, D.

Villeneuve y P. Corkum, Nat. Phys. **2**, 781 (2006).  
**18.** I. Mairese, P. Agostini, P. Salieres y otros, Science **302**, 1540 (2003). R. Lopez-Martens, P. Salieres, A. L'Huillier y otros, Phys. Rev. Lett. **94**, 033001 (2005).