

Física na escala de attossegundos: uma janela aberta para estudar correlações entre elétrons na matéria.

Michael Belsley

Departamento de Física da Universidade do Minho
belsley@fisica.uminho.pt

Pierre Agostini, Ferenc Krausz, e Anne L'Huillier foram homenageados com o Prémio Nobel da Física deste ano, pela sua investigação pioneira nos métodos experimentais que "geram pulsos de luz com duração de attossegundos para o estudo da dinâmica de elétrons na matéria". Esse trabalho, que remonta aos anos 1980-90, representa uma verdadeira *tour de force* no desenvolvimento de técnicas experimentais inovadoras e controlo avançado de sistemas laser.

Um attossegundo (1 as = 10^{-18} segundos) é tão breve que o número de attossegundos num segundo é aproximadamente o dobro do número total de segundos da idade estimada do Universo, de acordo com o modelo cosmológico padrão. A capacidade de gerar e detetar pulsos de luz nessa escala temporal abre uma nova janela para explorar e compreender fenómenos ultrarrápidos em sistemas quânticos. Em particular, a capacidade de manipular e estudar eventos em escalas de tempo tão curtas é crucial para explorar e compreender a dinâmica de elétrons em átomos, moléculas e em matéria condensada. Essa conquista representa um avanço significativo na capacidade de sondar os processos fundamentais que ocorrem em sistemas com múltiplos elétrons correlacionados, e promete fornecer informações valiosas para a compreensão mais profunda da natureza da matéria.

A escala temporal que caracteriza a dinâmica dos elétrons nos átomos, moléculas e em matéria condensada pode ser estimada pelo tempo (τ) de "órbita" dos elétrons do estado fundamental, no modelo de Bohr do átomo de hidrogénio: $\tau = 2\pi a_B / (\alpha c) \sim 150$ as onde $a_B \sim 53$ pm é a distância característica entre o protão e elétron no estado fundamental do hidrogénio, α é a constante da estrutura fina, e c é a velocidade da luz. Sabendo que a luz é uma onda eletromagnética e que o limite da duração de um pulso ótico é da ordem do período da oscilação de sua frequência central, obter um pulso coerente da ordem de 100 attossegundos implica uma frequência central na zona do ultravioleta extremo (XUV), ou seja, um comprimento de

de onda de cerca de 30 nm.

Uma técnica para gerar pulsos laser ultra curtos é a sincronização de fase entre múltiplos modos longitudinais. Quando a fase desses modos é correlacionada, ocorre uma interferência construtiva em momentos específicos, efetivamente criando um pacote de fótons localizados. Conforme ilustrado na Figura 1, quanto mais modos estiverem envolvidos, menor será a duração do pulso. Essa abordagem é frequentemente utilizada em lasers de Ti:Safira, que possuem ganho ótico numa ampla gama espectral.

Através de um controlo sofisticado da dispersão na cavidade, é possível obter pulsos com duração inferior a 10 femtossegundos. Isso equivale a poucos ciclos óticos. Para luz com um comprimento de onda de 800 nm, o período da oscilação do campo eletromagnético é aproximadamente de 2,7 fs. Para alcançar pulsos com duração da ordem de attossegundos, é necessário migrar para a região do XUV. Nessa região, o campo eletromagnético da luz com $\lambda = 15$ nm, por exemplo, possui um período de 50 attossegundos.

Então, para obter pulsos com duração de attossegundos, porque não criar um laser que emita luz com comprimentos de onda na região do ultravioleta extremo (XUV), com uma largura de banda considerável? Existem alguns obstáculos técnicos para isso, como a escassez de espelhos eficientes e o fato de que praticamente todos os materiais absorvem fortemente nessa região do espectro. No entanto, há também desafios mais fundamentais.

Em primeiro lugar, as taxas de emissão espontânea aumentam com a densidade eletromagnética dos estados, seguindo uma dependência com o comprimento de onda (λ) de $1/\lambda^2$. Portanto, quanto menor o comprimento de onda, mais difícil é competir contra a emissão espontânea. Além disso, a secção eficaz para a emissão estimulada em ressonância é proporcional a λ^2 , tornando

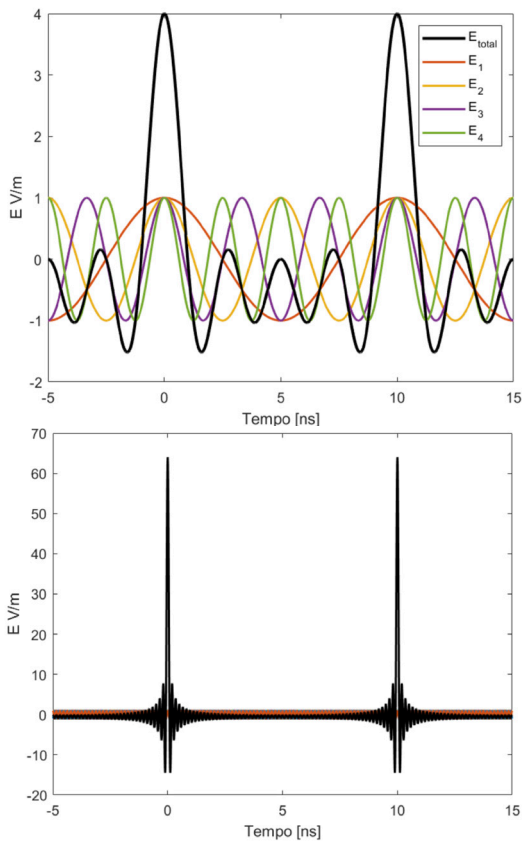


Figura 1: Efeito da sobreposição de múltiplos modos longitudinais, todos com uma amplitude de 1 V/m e com fases sincronizadas. (a) com 4 modos; (b) com 16 modos. Quanto mais modos estiverem envolvidos, mais alto e mais curto é o pico de interferência construtiva. A taxa de repetição corresponde ao tempo de uma volta na cavidade, indicando que a interferência construtiva pode ser vista como uma localização dos fótons na cavidade. Cada vez que esse conjunto de fótons localizados incide no espelho de saída, um pulso laser é emitido. Para clareza, as frequências dos modos individuais são 5 ordens de grandeza menores do que as frequências óticas num atual laser de Ti:Safira. Num laser femtossegundos o número de modos envolvidos tipicamente atinge valores de ordem de 100 000.

cada vez mais difícil obter emissão estimulada à medida que o comprimento de onda diminui. Por fim, cada átomo colocado no estado excitado do laser custa uma energia que é inversamente proporcional a λ . Considerando todos esses fatores, a energia necessária para produzir emissão laser escala aproximadamente como $1/\lambda^4 - 1/\lambda^5$, tornando-se proibitivamente grande na região do ultravioleta extremo.

Estes desafios põem em evidência as barreiras significativas que têm que ser enfrentadas ao tentar desenvolver fontes da luz coerente na faixa de comprimentos de onda XUV, para obter pulsos na escala de attossegundos, evidenciando as complexidades envolvidas na manipulação de sistemas óticos em escalas tão extremas.

Uma alternativa possível a este cenário é empregar a ótica não linear. Quando os feixes óticos são intensos, a susceptibilidade torna-se uma função não linear do campo elétrico incidente:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \approx \epsilon_0 \{ \chi^{(1)} : \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \} \quad (1)$$

onde o termo linear, proporcional a $\chi^{(1)}$ é responsável para os efeitos de ótica "normais" como a refração e a reflexão.

Quando um campo elétrico, $\mathbf{E} = \frac{1}{2} [\boldsymbol{\epsilon}_0 e^{-i\omega t} + \boldsymbol{\epsilon}_0^* e^{i\omega t}]$, \mathbf{q} u e oscila com uma frequência ω , incide num meio com uma susceptibilidade de segunda ordem, $\chi^{(2)}$, é possível obter uma polarização que oscila com o dobro da frequência, 2ω (segunda harmônica), através dos termos E^2 . Por sua vez, esta polarização não-linear serve como uma fonte que emite uma onda eletromagnética com frequência 2ω . Esse efeito é explorado nos estudos com microscopia não linear ou para gerar fontes laser com novas frequências. Em princípio, é possível generalizar o processo para obter a enésima harmônica, mas, na ausência de estados intermediários quase ressonantes, o processo tem uma eficiência proporcional a $1/\omega^{2n}$, ainda pior que antes como a proposta de construir uma fonte laser no ultravioleta extremo.

Conseqüentemente, as observações nas décadas de 1980 sobre a criação de ondas eletromagnéticas harmônicas com elevado n ("High Harmonic Generation" ou HHG; figura 2a), por Anne L'Huillier e colegas em Paris-Saclay, geraram bastante excitação na comunidade científica e forte curiosidade por esta área da Física [1]. Ainda mais surpreendente foi a observação de que a intensidade se manteve aproximadamente constante entre a 5.^a e a 29.^a harmônica, para depois diminuir abruptamente (figura 2b). Logo foi reconhecido que esse "plateau" poderia fornecer a largura espectral necessária para criar pulsos sub-femtossegundos [2], embora ainda faltasse uma compreensão dos processos físicos subjacentes para se poder concretizar essa ideia.

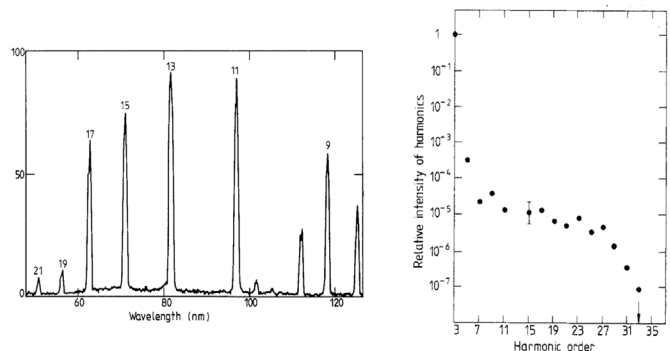


Figura 2: (a) Um espectro de ondas eletromagnéticas harmônicas com n elevado, criadas por um feixe de radiação de femtossegundos focado num gás de Xe. (b) Intensidade relativa das ondas harmônicas observadas com argônio, que se estende até a 33.^a harmônica. Adaptado de [1], reproduzido com a permissão de IOP Publishing.

A discussão e compreensão desses processos foi alcançada numa série de artigos publicados no início dos anos 1990. Neles, Anne L'Huillier, em colaboração com o teórico Kenneth Kulander, do Laboratório Lawrence Livermore, desenvolveu uma simulação numérica dos processos, baseada numa versão semiclassical da equação de Schrödinger para um único elétron ativo [3]. De forma independente, Paul Corkum [4] propôs um modelo intuitivo bem sucedido, agora conhecido como o "modelo de três etapas" (ilustrado na Figura 3).

A ideia chave é que o campo forte do laser infravermelho incidente distorce o potencial de Coulomb entre os elétrons e o núcleo, permitindo que um elétron escape da barreira de Coulomb pelo efeito de "túnel" quântico. Uma vez libertado, o elétron ganha uma energia cinética considerável devido à força exercida pelo campo elétrico do laser. A escala da energia que o elétron pode ganhar nesse processo é determinada pela energia cinética média que o elétron obtém durante um ciclo ótico, conhecida como potencial ponderomotriz (U_p).

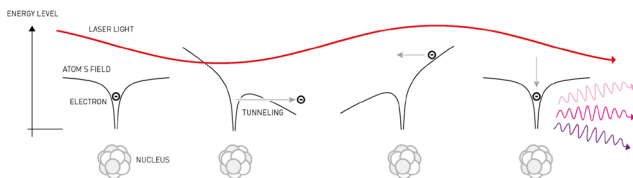


Figura 3: O modelo semiclássico de três etapas para geração de frequências harmônicas com n elevado (HHG). Na primeira etapa, o campo laser provoca a ionização do átomo e saída do elétron por "efeito de túnel". Na segunda etapa, o campo laser acelera o elétron. Quando o campo se inverte no próximo meio ciclo ótico, o elétron livre pode retornar ao íon e recombinar. Na terceira etapa, o processo de recombinação converte a energia cinética do elétron num fóton emitido na região do ultravioleta extremo (XUV). Como o processo ocorre repetidamente durante os vários ciclos óticos do feixe laser infravermelho incidente, a modulação produz ondas harmônicas com frequência múltipla da frequência ótica de base do laser infravermelho (com n elevados). © Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Science

Uma conta simples resulta na expressão:

$$U_p = e^2 \frac{\mathcal{E}^2}{4m\omega^2} \quad (2)$$

Observe-se que essa energia é tanto maior quanto menor a frequência do feixe incidente, ω . Então, campos eletromagnéticos de frequência mais baixa resultam num maior deslocamento dos elétrons, durante a qual são acelerados pela força de Lorentz. Isso facilitou a observação do "plateau" de harmônicos visto por Anne L'Huillier e colegas, uma vez que utilizaram um laser com um comprimento de onda de $\lambda=1064$ nm nos seus estudos iniciais. A dependência na frequência é muito mais favorável do que a de um laser XUV ou do que o processo direto da geração de harmônicas por ótica não linear.

Quando o campo elétrico do laser se inverte, o elétron é fortemente acelerado na direção do íon do átomo de onde ele veio. Ao recombinar com o íon, é libertada uma energia que é a soma do potencial de ionização e da energia cinética adquirida pelo elétron na sua trajetória. Esta última energia varia com o tempo durante o elétron se encontra livre, em relação à variação temporal da magnitude do campo elétrico do laser. O valor máximo atingido é aproximadamente 3,2 vezes o potencial ponderomotriz [5]. Numa série de estudos [6,7], o grupo de Anne L'Huillier confirmou as previsões do modelo e estabeleceu as condições segundo as quais um pulso de attossegundos pode ser criado.

Uma dificuldade evidente é como medir a duração de um pulso de attossegundos. Pierre Agostini e a sua equipa, também em Paris-Saclay, deram um passo importante em 1994. Já em 1979, Pierre Agostini [8] observou o fenómeno de ionização acima do limiar ("*above threshold ionization*" ou ATI) induzida por um feixe intenso. Ele notou picos no espectro dos elétrons foto-ionizados que correspondiam a múltiplos da energia de um fóton do laser incidente, ou seja, $E_s = \hbar\omega(n + s) + I_p$, onde I_p é o potencial de ionização do átomo, n corresponde ao valor mínimo para o qual $n\hbar\omega > I_p$ e s é o número de fótons adicionais que foram absorvidos acima do valor mínimo para ionizar o átomo.

O que Pierre Agostini percebeu [9] é que ao incidir em simultâneo num gás nobre, um pulso de attossegundos na região do XUV e uma fração do laser infravermelho usado para gerar esse pulso, ele poderia observar interferências no espectro dos elétrons ionizados. Os dois caminhos quânticos que interferem são a harmónica de ordem alta $q-1$ junto com a absorção de um fóton do laser infravermelho e a harmónica $q+1$ junto com a emissão estimulada de um fóton do laser infravermelho. A interferência entre essas duas possibilidades varia com o atraso temporal entre o pulso XUV de attossegundos e o pico do campo elétrico do laser de infravermelho. Pierre Agostini chamou "RABBITT" a esta técnica ("*reconstruction of attosecond beating by interference of two-photon transitions*").

Em 2001, Pierre Agostini e o seu grupo criaram um trem de pulsos de attossegundos usando o processo de geração de harmónicas altas em argon e, com o RABBITT, mediram a duração dos pulsos como sendo 250 attossegundos. No entanto, para realizar estudos de excitação e sonda, é essencial isolar um único pulso de attossegundos. Nesse âmbito, Ferenc Krausz, entre outros, perceberam que isso seria possível se a duração do laser infravermelho incidente fosse suficientemente curta, de modo que apenas meio ciclo ótico tivesse a capacidade de ionizar os átomos. Ou seja, se fosse possível obter um pulso infravermelho intenso com a duração mínima possível.

Num trabalho notável de engenharia ótica, Ferenc Krausz, em colaboração com o grupo de Mauro Nisoli em Milão, conseguiu produzir um pulso no infravermelho de alta energia com uma duração de apenas 4,5 femtossegundos, ou seja, inferior a 2 ciclos óticos. Isso permitiu-lhes criar um pulso isolado na região XUV, com uma duração de 650 attossegundos [10]. Na Figura 4, é mostrado um espectro de energia cinética dos elétrons ionizados na presença da irradiação com fótons XUV, e com o laser "piloto" no infravermelho ($\lambda=750$ nm), com uma duração (largura a meia altura) de menos de 1,5 ciclos óticos [11]. A radiação XUV ioniza os átomos, e o campo infravermelho (IV), dependendo da sua fase no momento da ionização, acelera ou desacelera os elétrons libertados. Ao variar o atraso relativo entre os dois feixes, é possível obter uma medida da duração dos pulsos de attossegundos.

A capacidade de gerar e caracterizar pulsos de luz tão curtos permite responder a perguntas que anteriormente eram impossíveis de abordar. Um exemplo, citado na descrição do trabalho premiado pelo comitê Nobel, é o tempo associado ao processo do efeito fotoelétrico. Num trabalho extraordinário do grupo de Ferenc Krausz, publicado na revista *Science* em 2010 [12], foi investigado o tempo entre a absorção de um fóton XUV e a libertação de um elétron do néon.

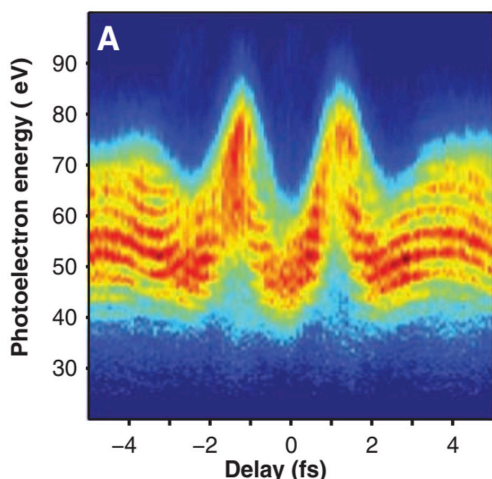


Figura 4: Espectro de energia cinética dos elétrons ionizados do néon na presença da irradiação XUV, com uma onda piloto com menos de 1,5 ciclos óticos (cerca de 3,5 fs) e comprimento de onda de $\lambda = 750$ nm. Um ajuste ao espectro resulta numa estimativa de 80 ± 5 as para a duração do pulso XUV. De E. Goulielmakis, E. M. Schultze, M. Hofstetter, V. S. Yakovlev, J. Gagnon, M. Uiberacker, A. L. Aquila, E. M. Gullikson, D. T. Attwood, R. Kienberger, F. Krausz, and U. Kleineberg, *Science* 320, 1614 (2008); DOI:10.1126/science.1157846. Reimpresso com permissão da AAAS.

Para realizar essa medida, Ferenc Krausz e colegas utilizaram o espectrograma dos elétrons ionizados na presença de uma onda piloto no infravermelho, semelhante às curvas da Figura 4. No entanto, esse método só consegue medir atrasos relativos e não absolutos. Entretanto, espectrogramas simultâneos de dois processos de ionização podem capturar a diferença temporal entre eles. Assim, foi utilizado um pulso XUV com fótons de 106 eV, com energia suficiente para ionizar tanto um elétron 2p quanto um elétron 2s do néon. A energia de ionização de um elétron 2s excede a de um elétron 2p em cerca de 26,8 eV, no néon, um valor que é muito maior do que a largura de banda dos pulsos XUV utilizados (14 eV). As medidas indicaram que os elétrons 2p demoram 21 ± 5 attossegundos a mais do que os elétrons 2s para serem ionizados, uma indicação de que as interações entre os elétrons influenciam o processo.

Cálculos teóricos de muitos corpos subsequentes indicaram que o atraso deveria ser no máximo de 9 attossegundos. No entanto, esses cálculos são extremamente desafiadores. Os átomos de néon possuem 10 elétrons e os cálculos de química quântica geralmente precisam levar em consideração as correlações entre eles, só para fornecer uma estimativa qualitativamente correta. No caso

do néon, há a possibilidade de um único fóton XUV poder ionizar um elétron da camada 2p e, ao mesmo tempo, excitar outro elétron 2p para o nível 3p. Esse segundo processo, conhecido como *shake-up*, requer apenas 7,4 eV e não seria resolvido nas medidas do grupo de Ferenc Krausz.

Em 2017, o grupo de Anne L'Huillier realizou medidas que resolveram esta aparente discordância [13], e puderam estimar a contribuição das correlações eletrônicas presentes no processo de ionização acompanhado por uma excitação interna do átomo. Para alcançar esse feito, foi necessário obter uma resolução energética melhor do que 1 eV. Se considerarmos um pulso de attossegundos isolado, pelo princípio de incerteza espera-se que a largura de banda espectral do pulso e a sua duração estejam inversamente relacionadas:

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar/2 \quad (3)$$

Ao usar esta relação, observa-se que um pulso com uma duração de 100 attossegundos terá um espectro que abrange pelo menos 6,5 eV de intervalo. Para obter uma melhor resolução espectral sem comprometer a resolução temporal, o grupo de Anne L'Huillier utilizou um trem de pulsos semelhante a um pente de frequências ótico, em vez de pulsos de attossegundos isolados. Esse trem foi criado a partir de uma sobreposição de ondas harmônicas com n elevado, com fases sincronizadas, utilizando como frequência fundamental ondas eletromagnéticas no infravermelho. Assim, alcançaram uma resolução temporal de 20 attossegundos e uma resolução espectral de 200 meV, com recurso à técnica RABBIT desenvolvida por Pierre Agostini. Esta elevada resolução temporal e espectral é o que permitiu observar os efeitos envolvidos no processo de ionização acompanhado por uma excitação interna do átomo.

Este último exemplo é apenas um entre muitos trabalhos recentes que demonstram a criatividade e o talento dos investigadores nesta área. Em geral, procura-se uma diferença nos tempos de fotoemissão entre classes diferentes de elétrons. Por exemplo, entre elétrons provenientes de uma amostra de água na fase líquida ou no estado gasoso [14], que permite quantificar efeitos da interação entre as moléculas da água na fase condensada.

Este breve artigo é uma homenagem à criatividade, persistência e enorme capacidade técnica dos investigadores que trabalham na área de pulsos de attossegundos. Estamos ainda no início da era da Física na escala dos attossegundos, mas, graças ao trabalho pioneiro de Pierre Agostini, Ferenc Krausz e Anne L'Huillier, podemos esperar muitos resultados surpreendentes e inspiradores no futuro próximo.

Referências

- [1] M. Ferray, A. L'Huillier, X.F. Li, L.A. Lompre, G. Mainfray and C. Manus, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 21, L31 (1988).
- [2] T.W. Hänsch, Opt. Commun. 80, 71 (1990).
- [3] A. L'Huillier, K.J. Schafer and K.C. Kulander, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 24, 3315 (1991)
- [4] P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. 71, 1994 (1993).
- [5] J.L. Krause, K.J. Schafer and K.C. Kulander, Phys. Rev. Lett. 68, 3535 (1992)
- [6] P. Antoine, A. L'Huillier and M. Lewenstein, Phys. Rev. Lett. 77, 1234 (1996).
- [7] M. Bellini, C. Lyngå, A. Tozzi, M.B. Gaarde, T.W. Hänsch, A. L'Huillier, and C.-G. Wahlström, Phys. Rev. Lett. 81, 297 (1998).
- [8] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite and N.K. Rahman, Phys. Rev. Lett. 42, 1127 (1979).
- [9] J.M. Schins, P. Breger, P. Agostini, R.C. Constantinescu, H.G. Muller, G. Grillon, A. Antonetti and A. Mysyrowicz, Phys. Rev. Lett. 73, 2180 (1994).
- [10] M. Hentschel, R. Kienberger, Ch. Spielmann, G.A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher and F. Krausz, 414, 509 (2001).
- [11] Goulielmakis, E., E. M. Schultze, M. Hofstetter, V. S. Yakovlev, J. Gagnon, M. Uiberacker, A. L. Aquila, E. M. Gullikson, D. T. Attwood, R. Kienberger, F. Krausz, and U. Kleineberg, Science 320, 1614 (2008).
- [12] M. Schultze, M. Fiess, N. Karpowics, J. Gagnon, M. Korbman, M. Hofstetter, S. Neppl, A.L. Cavalieri, Y. Komninos, Th. Mercouris, C.A. Nicolaides, R. Pazourek, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdörfer, A.M. Azzeer, R. Ernstorfer, R. Kienberger, U. Kleineberg, E. Goulielmakis, F. Krausz and V.S. Yakovlev, Science 328, 1658 (2010).
- [13] M. Isinger, R. J. Squibb, D. Busto, S. Zhong, A. Harth, D. Kroon, S. Nandi, C. L. Arnold, M. Miranda, J. M. Dahlström, E. Lindroth, R. Feifel, M. Gisselbrecht, A. L'Huillier, Science 358, 893 (2017).
- [14] I. Jordan, M. Huppert, D. Rattenbacher, M. Peper, D. Jelovina, C. Perry, A. von Conta, A. Schild and H.J. Wörner, Science 369, 974 (2020)



Michael Belsley, doutorou-se na Universidade do Colorado, especializando-se em espectroscopia de colisões atómicas na fase gasosa. Em 1992, estabeleceu o seu grupo de investigação na Universidade do Minho, destacando-se como experimentalista

em áreas como dispersão de luz, materiais óticos não lineares e técnicas espectroscópicas ultrarrápidas para estudar a transferência de energia em ambientes complexos.