

Miércoles 23 de mayo 11.00 hs

Aula Fernández Prini INQUIMAE-DQIAQF

Ciudad Universitaria Pab. II, 3° Piso

**Efecto del contraión en la dinámica ultrarrápida de solvatación
de electrones**

Tesis doctoral
Luis Domenianni

Director/es: Dr. Ernesto Marceca

Consejero de estudios: Dr. Pedro Aramendía

Jurados: Dres. María Eugenia Tucceri (Prof. Adjunto, UNLP e Investigadora Independiente, CONICET), María Dolores Elola (Investigadora Independiente, CONICET) y Ricardo Martín Negri (Prof. Asociado, Dto. QIAyQF e Investigador Independiente, CONICET)

Resumen:

Esta tesis presenta un estudio experimental sobre la cinética de generación, solvatación y recombinación de electrones en amoníaco (líquido y supercrítico), metanol y acetonitrilo. Los electrones se generan en el fluido por fotoexcitación ultravioleta de aniones ioduro (especie donante), en su forma libre y conformando pares iónicos con diversos contraiones. La energía absorbida desencadena un proceso de transferencia de carga, mediante el cual uno de los electrones $\$5p\$$ del ión ioduro es promovido verticalmente al entorno del solvente (proceso CTTS). En una centena de femtosegundos, los electrones se termalizan en el fluido y toman diferentes canales de desactivación, algunos de los cuales perduran por varios cientos de picosegundos. Este trabajo se focaliza en estudiar el comportamiento dinámico de electrones de baja energía. El electrón podrá: (\textit{i}) recombinarse con el átomo de iodo

progenitor, o (\textit{ii}) escapar de dicho entorno transformándose en una especie solvatada.

Se caracterizó la evolución temporal de la absorbancia NIR del electrón mediante experimentos de espectroscopía láser de bombeo-muestreo, con una resolución temporal de 200 fs. Los sistemas (\ce{NR4+I-})-metanol, (\ce{NR4+I-})-acetonitrilo y (\ce{NR4+I-})\ce{-NH3} se estudiaron en celdas ópticas convencionales y en celdas de alta presión. La excitación se lleva a cabo por medio de un pulso en el ultravioleta (bombeo, o \textit{pump} en inglés) y la absorción transitoria de las especies generadas se monitorea tras un pulso en el infrarrojo cercano (muestra, o \textit{probe} en inglés), controlando el retardo entre ambos. Los cambios registrados en el perfil temporal de absorbancia permitieron caracterizar el comportamiento cinético del sistema en las distintas condiciones de trabajo.

Palabras clave: espectroscopía ultrarrápida, espectroscopía a alta presión, absorción transitoria, electrón solvatado, transferencia electrónica, transferencia de carga al solvente, cinética de recombinación, fluidos supercríticos.