

Tesis Doctoral

Dinámica ultrarrápida de fotoelectrones generados en NH₃ líquido y supercrítico

Rivas, Nicolás

2016-06-01

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Rivas, Nicolás. (2016-06-01). Dinámica ultrarrápida de fotoelectrones generados en NH₃ líquido y supercrítico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Rivas, Nicolás. "Dinámica ultrarrápida de fotoelectrones generados en NH₃ líquido y supercrítico". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2016-06-01.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, ANALÍTICA Y QUÍMICA FÍSICA

Dinámica ultrarrápida de fotoelectrones generados en NH_3 líquido y supercrítico

Tesis presentada para optar por el título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área de Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física.

Nicolás Rivas

Director de tesis

Dr. Ernesto José Marceca

Consejero de Estudios

Dr. Fernando Victor Molina

Lugar de Trabajo

Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía
Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física (FCEN - UBA)

Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2016.

Fecha de defensa: 1 de Junio

Dinámica ultrarrápida de fotoelectrones generados en NH_3 líquido y supercrítico

RESUMEN

Esta tesis presenta un estudio experimental sobre la dinámica de solvatación de electrones en amoníaco. El sistema se genera irradiando con luz ultravioleta una solución de iones yoduro en amoníaco. Inicialmente, el electrón 5p del ión yoduro se promueve verticalmente al entorno del solvente a través de una transferencia de carga del tipo CTTS (del inglés *Charge Transfer To Solvent*). Dicho electrón puede recombinarse o eventualmente separarse del átomo progenitor, transformándose finalmente en una especie solvatada, $e_{(sv.)}^-$. Con el objeto de caracterizar el comportamiento dinámico del proceso se estudió la evolución de la absorbancia del electrón en función del tiempo, en distintas condiciones de densidad y temperatura.

Se realizaron experimentos de espectroscopía láser *pump-probe* con resolución temporal por debajo del picosegundo en soluciones de yoduro de potasio en amoníaco líquido y supercrítico, empleando una celda óptica de alta presión. Los fotoelectrones se producen utilizando un pulso láser ultravioleta y la absorción transitoria de las especies generadas se sigue en el infrarrojo cercano, controlando el retardo entre ambos pulsos.

Los cambios registrados en el perfil temporal de absorbancia permiten caracterizar el comportamiento del sistema en las distintas condiciones. En amoníaco líquido, los electrones que escapan más allá de la primera esfera de solvatación: i) difunden y se recombinan con el átomo de yodo en las centenas de picosegundos, o ii) son capturados en trampas de solvente formadas en el líquido para convertirse finalmente en $e_{(sv.)}^-$. A diferencia de lo que ocurre en el líquido, en amoníaco supercrítico la especie mayoritaria es el par iónico de contacto, $[\text{K}^+\text{I}^-]_{(sv.)}$, por lo cual los procesos de recombinación del fotoelectrón se ven afectados por la proximidad del ion K^+ . A baja densidad, la producción de $e_{(sv.)}^-$ es moderada, y la casi totalidad de fotoelectrones se recombinan con tiempos de vida de ~ 300 ps. En cambio, a mayor densidad, un alto porcentaje de electrones quedan atrapados en pares iónicos del tipo $[\text{K}^+\text{e}^-]_{(sv.)}$, que sobreviven en solución por tiempos mayores.

Palabras claves: electrón solvatado, espectroscopía ultrarrápida, absorción transitoria, transferencia de carga al solvente, amoníaco supercrítico, cinética de recombinación.

Ultrafast dynamics of photoelectrons generated in liquid and supercritical NH_3

ABSTRACT

This thesis presents an experimental study on the solvation dynamics of electrons in ammonia. The system is generated by irradiating a solution of iodide ions using ultraviolet light. Iodide 5p electrons are injected vertically into the solvent environment through a CTTS (charge transfer to solvent) transition. The excited electron can recombine with or eventually separate from the parent iodine atom and become a solvated electron, $e_{(\text{sv.})}^-$. With the aim to characterize the dynamics of the process, the time evolution of the electron absorption was studied in different density and temperature conditions.

Ultrafast time-resolved pump-probe spectroscopic measurements were performed in a high pressure optical cell containing potassium iodide solutions in liquid and supercritical ammonia. Photoelectrons were generated by an ultraviolet laser pulse and the transient absorption of the resulting species was followed in the near-infrared region, controlling the delay between the two laser pulses.

Changes observed in the transient absorption profile allowed us to characterize the dynamics of the system in different conditions. In liquid ammonia, electrons escaping from the first solvation shell: i) diffuse and recombine with parent iodine atoms, or ii) are trapped in solvent cavities and become finally $e_{(\text{sv.})}^-$. On the other hand, in supercritical ammonia the main species is the contact ion pair, $[\text{K}^+\text{I}^-]_{(\text{sv.})}$, where the proximity of the potassium ion strongly affects the recombination processes of photoelectrons. At lower densities, most photoelectrons were found to recombine with a lifetime of ~ 300 ps, and only a very small amount of them became solvated. However, when the density is high enough, electrons are more likely trapped in longer-living $[\text{K}^+\text{e}^-]_{(\text{sv.})}$ ion pairs.

Keywords: solvated electron, ultrafast spectroscopy, transient absorption, charge transfer to solvent, supercritical ammonia, recombination kinetic.

Agradecimientos

Mediante esta página quisiera agradecer a todos aquellos que —de una u otra manera— participaron de este trabajo. Es indudable que no podría haber realizado esta tesis solo, y si bien no tengo intenciones de nombrar específicamente a cada persona que me brindó su ayuda —porque no me gustan los agradecimientos extensos— en los siguientes párrafos resumo dicha intención.

En primer lugar, quisiera agradecerle a Ernesto —en particular— por las acciones que realizó por fuera de su tarea de director de tesis. Por darme la libertad para tomar decisiones relevantes y gracias a ella, poder aprender de mis errores. Depositó confianza en mi, incluso cuando yo ya había perdido la propia.

A mi familia, que me brindó el apoyo necesario para caminar trastabillando hasta acá. Este trabajo no hubiera sido posible sin la ayuda y comprensión que me dieron, aún sin entender del todo de que iba todo esto. En especial, quiero agradecerle su incondicional apoyo a Maru, que me soportó y festejó los logros a la par mía.

No quiero dejar pasar la oportunidad para agradecer a todos aquellos que me brindaron su ayuda sincera, deteniéndose para aconsejarme o simplemente para hablar del tema en un partido de fútbol o un pasillo. Me gustaría agradecer especialmente a Gustavo Moriena que trabajó duramente conmigo en Toronto, sabiendo que no iba a obtener nada a cambio. De igual manera quiero agradecerle a Germán Sciaini, por haber trabajado conmigo en vacaciones y hasta de madrugada.

Agradezco al CONICET por el apoyo financiero, al otorgarme la beca para realizar el doctorado. Y por último —pero no menos importante— quisiera agradecerle a la Universidad de Buenos Aires, por haberme brindado una educación pública, gratuita y de alta calidad. Al comenzar la carrera no era consciente que contraía una deuda eterna e impagable. El agradecimiento no es sólo a la institución en sí, sino a la gente que la formó, que la compone actualmente y que posibilita su funcionamiento.

Índice general

Resumen	III
Abreviaturas	XI
Índice de figuras	XIV
Índice de tablas	XV
1. Introducción	1
1.1. Transferencia de carga al solvente	1
1.2. Electrones solvatados	4
1.2.1. Métodos de producción de electrones	4
1.2.2. Especiación del electrón	6
1.2.3. Espectro de absorción	7
1.3. Aspectos dinámicos	8
1.3.1. Solvatación del electrón	8
1.3.2. Termalización del electrón	9
1.3.3. Recombinación del electrón	10
1.4. Electrones en sistemas confinados	12
1.5. Objetivos y preguntas	14
2. Desarrollo de la metodología experimental	15
2.1. Sistema láser de femtosegundos	15
2.2. Desarrollo del sistema óptico de medición	21
2.2.1. Generación del haz ultravioleta	21
2.2.2. Arreglo óptico	24
2.2.3. Caracterización de los haces UV y NIR	27
2.2.4. Detección	31
2.2.5. Tratamiento de los perfiles de absorción transitoria	35
2.3. Región de interacción con la muestra	37

2.3.1.	Celda de alta temperatura y presión	37
2.3.2.	Procedimiento de alineación de la celda	38
2.3.3.	Medida y control de las condiciones termodinámicas	39
2.3.4.	Manipulación del fluido	42
2.4.	Puesta a punto del sistema de medida	43
2.5.	Solvente y solutos empleados en las medidas	47
2.5.1.	Amoníaco	47
2.5.2.	Yoduro de potasio, donante de electrones	50
2.5.3.	Nitrometano, secuestrador de electrones	51
3.	Resultados	55
3.1.	Electrones en amoníaco líquido	56
3.1.1.	Perfiles temporales medidos	56
3.1.2.	Ajuste de los perfiles temporales	59
3.1.3.	Efecto de la temperatura	62
3.1.4.	Muestreo a distintas longitudes de onda	65
3.1.5.	Evolución del estado CTTS	68
3.1.6.	Experimentos de captura de electrones	69
3.2.	Electrones en amoníaco supercrítico	74
3.2.1.	Perfiles temporales medidos	74
3.2.2.	Absorción transitoria a distintas densidades	76
4.	Discusión y conclusiones	79
4.1.	Eyección de electrones a través un estado CTTS	80
4.2.	Comparación con otros solventes próticos	83
4.3.	Evolución del estado CTTS	84
4.4.	Procesos de recombinación	85
4.4.1.	Recombinación de tipo 1: presencia de pares $[K^+ \cdot e^-]$	85
4.4.2.	Recombinación de tipo 2: procesos difusivos	87
4.5.	Efecto de la temperatura y la densidad del NH_3	88
4.6.	Mecanismo propuesto	90
4.7.	Conclusiones generales	92
	Bibliografía	95
	A. Evolución espectral del electrón	103
	B. Ensayos y pruebas preliminares	109
	C. Código utilizado	113

Abreviaturas

ASC Amoníaco Supercrítico.

CIP Pares iónicos de contacto, del inglés *Contact Ion Pair*.

CTTS Estado excitado presente en aniones en solución producido por una combinación de orbitales atómicos y del solvente, denominado estado de transferencia de carga al solvente, del inglés *Charge Transfer To Solvent*.

DFT Teoría del funcional de la densidad, del inglés *Density Functional Theory*.

DL Plataforma motorizada responsable del retardo temporal, del inglés *Delay Line*.

GVD Dispersión de la velocidad de grupo, del inglés *Group Velocity Dispersion*.

GVM Desajuste de la velocidad de grupo, del inglés *Group Velocity Mismatch*.

MPI Ionización multifotónica, del inglés *Multi Photon Ionization*.

MPM porcentaje de moles de metal alcalino con respecto a los moles totales, del inglés *Mole Percent Metal*.

NIR Infrarrojo cercano, del inglés *Near-Infra-Red*.

OPA Amplificador óptico paramétrico, del inglés *Optic Parametric Amplifier*.

SSIP Pares iónicos separados por solvente, del inglés *Solvent Separated Ion Pair*.

THF Tetrahidrofurano, solvente orgánico aprótico polar.

UV Ultravioleta.

Índice de figuras

1.1. Esquema de la generación del $e_{(sv.)}^-$	2
1.2. Mecanismo de solvatación del $e_{(sv.)}^-$	9
2.1. Esquema del sistema láser utilizado.	16
2.2. Caracterización del haz de $\lambda_0 = 800$ nm.	21
2.3. Esquema del triplicador de frecuencia.	22
2.4. Foto del interior del OPA.	24
2.5. Espectro del haz ultravioleta	24
2.6. Esquema del arreglo experimental de bombeo-muestreo.	25
2.7. Medida del diámetro ϕ de los haces UV y NIR.	28
2.8. Medida del diámetro de los haces para distintos z	28
2.9. Caracterización temporal de los haces UV y NIR.	30
2.10. Fotografía de la correlación cruzada a tiempo cero.	30
2.11. Esquema de adquisición utilizado.	32
2.12. Esquema de sincronización utilizado.	34
2.13. Esquema de la celda utilizada.	37
2.14. Base y soporte de la celda.	39
2.15. Comparación entre p_v y datos calculados de la bibliografía.	40
2.16. Diferencia térmica entre el seno del líquido y el cuerpo de la celda.	41
2.17. Determinación del número de fotones absorbidos del haz de bombeo.	44
2.18. Correlación cruzada en presencia y ausencia de 5 mm de zafiro.	44
2.19. Transitorios realizados a diferentes frecuencias de excitación.	45
2.20. Absorbancia transitoria a diferentes concentraciones de KI en NH_3 líquido.	46
2.21. Constante dieléctrica del NH_3 líquido en función de la temperatura	47
2.22. Propiedades mecánicas del NH_3 a 415 K.	49
2.23. Espectro NIR estacionario de amoníaco líquido.	50
2.24. Concentración de pares iónicos CIP en soluciones de KI en NH_3	52
2.25. Procedimiento empleado para preparar soluciones de nitrometano.	53
3.1. Diagrama de fases (p, ρ).	56

3.2. Perfil transitorio de electrones en amoníaco líquido.	57
3.3. Ajuste de un perfil temporal de absorbancia transitoria.	60
3.4. Presencia de artefactos a retardos negativos.	61
3.5. Efecto de la temperatura sobre el transitorio.	62
3.6. Tiempos característicos en función de la temperatura.	64
3.7. Gráfico de Arrhenius de los procesos de recombinación.	65
3.8. Absorbancia residual, y_0 , en función de la temperatura.	65
3.9. Transitorios a distintas longitudes de onda.	66
3.10. τ y y_0 en función de la longitud de onda.	67
3.11. Ajuste del flanco de crecimiento del transitorio.	69
3.12. Transitorios de absorbancia en presencia de nitrometano.	70
3.13. Ajuste global con el modelo de Smoluchowski.	72
3.14. Uso del modelo de P. Bárbara.	73
3.15. Transitorio obtenido en ASC.	75
3.16. Ajuste de un perfil de absorbancia en amoníaco supercrítico.	77
3.17. Perfiles temporales en ASC a diferentes densidades.	77
4.1. Diagrama de energía de los diferentes niveles electrónicos presentes.	82
4.2. Valores de constante dieléctrica en las condiciones de medida.	89
4.3. Representación esquemática del mecanismo cinético propuesto.	91
A.1. Perfiles transitorios creados a partir de una función gaussiana.	104
A.2. Valores de absorbancia residual de los transitorios normalizados.	104
A.3. Perfiles transitorios creados con corrimiento espectral.	105
A.4. Perfiles transitorios creados con angostamiento en la dispersión espectral.	106
A.5. τ obtenidos de los transitorios creados.	106
B.1. Comparación del ruido registrado usando dos estrategias distintas.	111
B.2. Efecto del ciclo de prendido/apagado del aire acondicionado.	111
B.3. Fluctuación de la absorbancia para dos caminos ópticos distintos.	112
B.4. Efecto del ruido eléctrico del DL.	112

Índice de tablas

2.1. Valores de <i>Group Velocity Mismatch</i>	19
2.2. Valores de <i>Group Velocity Dispersion</i>	19
2.3. Cálculo del ensanchamiento temporal del pulso.	20
2.4. Propiedades físicas del amoníaco.	47
2.5. Coeficientes a_{ij} usados en la ecuación de estado del amoníaco.	48
3.1. Parámetros de ajuste de transitorios a distintas temperaturas.	63
3.2. Parámetros de ajuste de transitorios a distintas λ_2	66
3.3. Parámetro τ_r a diferentes temperaturas y λ_2	69
3.4. Parámetros de los transitorios en función de la densidad del ASC.	78
4.1. Constantes de recombinación (k_n) y escape (k_d) obtenidas del experimento.	92

1

Introducción

El electrón solvatado, $e_{(sv.)}^-$, fue descubierto hace más de 200 años como un producto metaestable resultante de la disolución de metales alcalinos en amoníaco. En los últimos años, el estudio de los procesos dinámicos asociados a esta especie ubicua transitoria ha capturado nuevamente interés debido al desarrollo de las técnicas actuales láser que han permitido investigarlos. Las preguntas que surgen relacionadas con esta especie encierran el entendimiento de procesos elementales en solución, relacionados con diversos tópicos de la biología, la fisicoquímica y el medio ambiente, siendo el daño en el DNA inducido por radiación o el tratamiento de desechos acuosos algunos de estos ejemplos.

El electrón puede verse como un soluto cuántico altamente sensible al entorno local del solvente. El acoplamiento del electrón con las fluctuaciones del medio se encuentra manifestado directamente en lo que se denomina la dinámica del electrón.

El objetivo de esta tesis es proveer una percepción experimental del rol estructural y dinámico del medio en una transferencia electrónica. En particular, se estudiará la influencia de una contracción en la dinámica del electrón disuelto en amoníaco en la escala sub-nanosegundo.

1.1. Transferencia de carga al solvente

En fase gaseosa los aniones no presentan estados excitados ligados por debajo de la energía de ionización. Mas si ese mismo anión se encuentra solvatado en un líquido, es posible observar una serie de bandas sin estructura vibracional en la región del ultravioleta (UV) cercano que evidencia la presencia de estados electrónicos ligados por debajo del umbral de desprendimiento electrónico. Dichos estados —que indudablemente deben su existencia a la presencia de las moléculas del solvente— recibieron el nombre de estados de transferencia de carga al solvente (estados excitados CTTS).

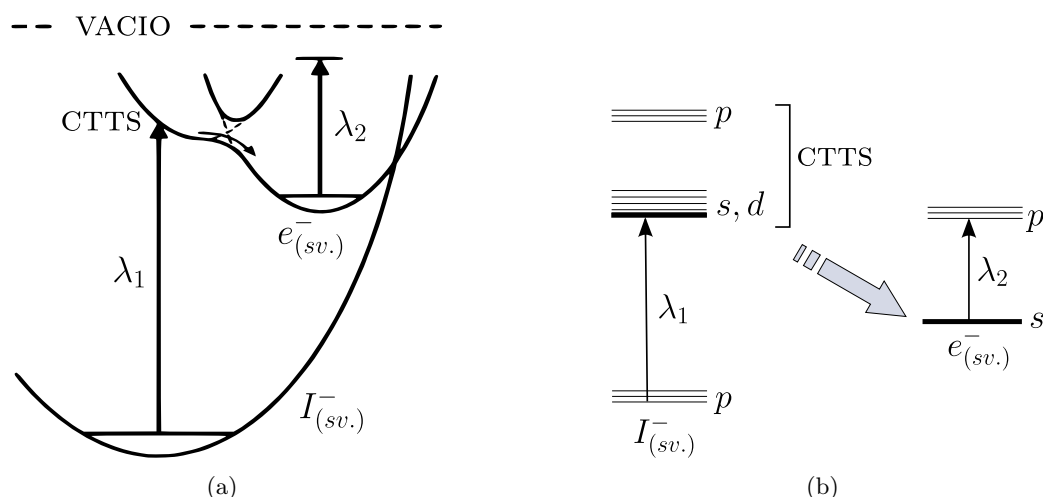


Figura 1.1 - Esquema simplificado[3, 4] de la generación del electrón solvatado a partir de un estado de transferencia de carga al solvente (CTTS). La fotoexcitación (λ_1) promueve un electrón al estado CTTS, que se encuentra por debajo del nivel de ionización y luego se produce un reordenamiento del solvente que conduce al electrón solvatado. (a) Superficies de energía potencial en función de la coordenada de solvente, esquematizando el estado CTTS y la posterior estabilización del electrón. (b) Niveles de energía de estados CTTS y las transiciones asociadas que dan comienzo a la dinámica.

Se han realizado estudios centrados en este fenómeno durante décadas partiendo de soluciones de sales en diferentes solventes. Por ejemplo, en una solución acuosa del anión Γ^- se distinguen dos bandas CTTS en el ultravioleta ($\lambda \sim 207$ nm) separadas por la energía del acoplamiento espín-órbita del estado fundamental, siendo usualmente la transición vertical de menor energía ($^1S_0 \rightarrow ^2P_{3/2}$) la involucrada en todos los trabajos realizados. El estado CTTS está formado por una combinación de orbitales moleculares del solvente y atómicos del anión, provocando la transición una deslocalización de la carga, si bien el medio no actúa como un aceptor de carga convencional en un esquema de tipo RedOx.[1] Luego de la excitación electrónica a estos estados CTTS, y la posterior reorganización de las moléculas de solvente, se generan electrones solvatados,[2] tal como se muestra de manera esquemática en la Fig. 1.1(a) mediante un esquema de superficies de energía potencial. Luego de la transición vertical (λ_1) se produce un reordenamiento en el solvente (representado mediante una flecha curva en la figura) que logra estabilizar al electrón (ver sección 1.2) conduciéndolo hacia su estado fundamental, $e_{(sv.)}^-$. Posteriormente, luego de un breve lapso, el electrón se recombinará con el átomo de yodo progenitor por medio de una transición no-adiabática¹ en la cual se alcanza la superficie potencial del estado fundamental del Γ^- .

P. J. Rossky[5] y su grupo estudiaron la dinámica de formación del estado CTTS en agua y su evolución, utilizando dinámicas moleculares cuánticas no-adiabáticas. Ellos demostraron que el electrón en una solución acuosa puede generarse por dos caminos diferentes: i) una vía menor en la cual se produce una eyección directa no-adiabática desde el estado CTTS (~ 50 fs) —favorecida cuando se usa alta energía— y ii) un canal dominante donde la eyección se da

¹Transición producida al cruzarse dos superficies de energía potencial, estando los estados nucleares y electrónicos de las especies fuertemente acoplados.

de manera adiabática en ~ 400 fs —favorecido al utilizar bajas energías de excitación. En la Fig. 1.1(b) se muestra un diagrama de niveles de energía que permite explicar la formación del electrón solvatado. Como fue mencionado, el electrón 5p del anión Γ^- es transferido (λ_1) al entorno del solvente dando lugar al estado CTTS de menor energía, que está formado por un conjunto de estados muy próximos entre sí, con momentos angulares s y d . Por conversión interna desde los estados superiores se accede luego al estado s de menor energía que es el responsable de la transición adiabática². Se propuso que la función de onda del estado CTTS tiene la apariencia de un orbital s con un nodo radial similar a un orbital hidrogenoide $2s$.^[5]

En una transición CTTS la carga se proyecta hacia la esfera de solvatación del anión, siempre centrada en él, y a partir de ello la dinámica queda determinada por la anisotropía de la configuración de las moléculas circundantes. En experimentos realizados en soluciones acuosas de Γ^- —detectando la fluorescencia transitoria mediante la técnica *up-conversion*³—^[6] se observó una relajación temprana a ~ 60 fs, y un segundo decaimiento de la fluorescencia dependiente de la longitud de onda a ~ 200 fs. Los autores proponen que la primera relajación está vinculada a la transferencia electrónica mientras que la segunda constante se relaciona a la redistribución de carga en las moléculas de solvente.

Las transiciones CTTS poseen una extraordinaria sensibilidad al entorno local del anión. La posición de las bandas es afectada entre otras cosas por la identidad del solvente, su polaridad, y la fuerza iónica de la solución. Esto responde al hecho que el solvente está involucrado en la producción de dicho estado excitado. M. F. Fox y colaboradores realizaron un estudio en más de 30 solventes diferentes,^[7] a partir del cual hallaron una relación lineal entre la posición del máximo de la transición CTTS y el máximo de la banda de absorción del electrón solvatado —indicados mediante λ_1 y λ_2 en la Fig. 1.1, respectivamente. De esta manera, es posible inferir el centro del espectro de absorción del electrón solvatado a partir de la ubicación espectral de la banda CTTS, o viceversa. A su vez, la energía asociada a la transición CTTS también puede ser estimada usando algunos de los modelos vigentes, entre los que se encuentra el modelo Franck-Platzman.^[1] En él se desarrolla un ciclo termodinámico incluyendo —entre otras cosas— al potencial de ionización y la entalpía de solvatación del anión.

En esta tesis emplearemos transiciones CTTS de iones yoduro para promover electrones al amoníaco anhidro.

²El término hace referencia a la ausencia de cambio en la energía potencial ante el movimiento nuclear. Se dice que los electrones siguen adiabáticamente el movimiento vibracional del núcleo, desacoplando dos superficies de energía potencial al producirse un entrecruzamiento.

³En dicha técnica la fluorescencia se usa como siembra de una suma de frecuencias junto a un pulso de un láser ultracorto. El retardo entre ambos caracteriza temporalmente a la emisión.

1.2. Electrones solvatados

Las primeras observaciones de esta especie fueron registradas en el cuaderno de laboratorio de Sir H. Davy alrededor de 1808. Al lograr aislar potasio metálico, lo mezcló con diferentes sustancias, y al hacerlo en amoníaco gaseoso observó como la mezcla se tornaba azul por varios segundos, asumiendo que se trataba de una reacción química. Después de 50 años W. Weyl realizó —valiéndose ya de la posibilidad de licuar al amoníaco— estudios de solubilidad de metales alcalinos en amoníaco líquido, pero fue recién en 1871 cuando pudo poner en duda la acción reactiva del solvente,[8] proponiendo que el amoníaco sólo proporcionaba el entorno de solvatación.

Probablemente fue C. A. Kraus quien realizó los aportes más importantes relacionados con la comprensión de la química de las soluciones amoniacaes de metales. En 1914, publicó un artículo de movilidades iónicas concluyendo que si bien no hay electrones libres individuales estables, durante un dado tiempo: el solvente, electrones solvatados y libres se mantienen en equilibrio, convirtiéndose en el primer investigador en acuñar el término **electrón solvatado**. [9] Paralelamente, en 1916 G. E. Gibson y W. L. Argo propusieron la existencia de electrones metálicos libres o electrones solvatados en las soluciones amoniacaes. En 1921, Kraus realizó experimentos de conductividad eléctrica de metales alcalinos en amoníaco líquido, observando que cambiaba el color de la solución dependiendo de la concentración, empezando en un color azul suave hasta adoptar un tono bronce metálico a concentraciones elevadas.

Si bien los avances tecnológicos cambiaron la manera de abordar el tema, históricamente el electrón solvatado ha sido objeto de estudio tanto desde un punto de vista teórico como experimental. En la sección siguiente, mencionaremos los métodos que se han empleado en los últimos años para producir la especie $e_{(sv.)}^-$, entre los cuales se halla la fotoexcitación de halogenuros y otros aniones a estados CTTS, que ya hemos mencionado. Además, profundizaremos algunos aspectos relevantes que resultan necesarios para comprender el comportamiento del electrón en solución, que incluyen el fenómeno de solvatación, su relación con el espectro de absorción, y la entidad de las especies intermediarias que se generan.

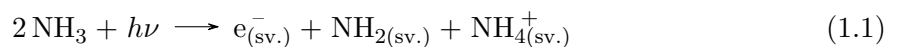
1.2.1. Métodos de producción de electrones

Ya hemos visto que el método original es el sintético, mediante el cual los electrones son generados al disolver metales alcalinos en amoníaco líquido. Actualmente, es utilizado cuando se desea estudiar el comportamiento de electrones que ya se encuentran completamente estabilizados en el fluido.[10] En esta situación los electrones ya han arribado a su estado fundamental, indicado como $e_{(sv.)}^-(s)$ en la Fig. 1.1(b), perdiendo memoria del método que fue usado para generarlos.

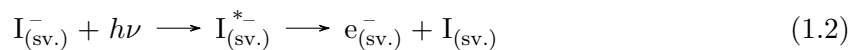
En amoníaco líquido la especie $e_{(sv.)}^-$ posee un tiempo de vida de varias semanas ya que, aunque la reacción $e^- + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_2^- + \frac{1}{2} \text{H}_2$ es espontánea, su cinética es lenta —aunque

puede ser catalizada por impurezas que pudieran estar presentes. Esta fue la única manera de generar electrones hasta que en 1962, E. J. Hart y J. W. Boag[11] observaron por primera vez que al irradiar con pulsos de 4 μ s y de 1.8 MeV una celda conteniendo agua pura se obtenía el mismo espectro del electrón hidratado de aquel generado a partir de metales alcalinos. Dicho trabajo despertó interés en el área motivando un gran número de experimentos en diferentes sistemas, en los cuales los electrones eran producidos usando radiólisis por pulsos. Al comienzo se analizaron los aspectos estacionarios del espectro de absorción del electrón solvatado,[12] pero con el correr de los años los arreglos experimentales de radiólisis fueron mejorando, obteniéndose pulsos de radiación en la escala de los picosegundos,[13] lo cual permitió estudiar también aspectos dinámicos ligados a la formación y recombinación de electrones.

Unos años después —casi a comienzos de los años setenta— se llevaron a cabo experimentos de fotólisis flash,[14] en los cuales el desprendimiento de electrones a partir de agua pura y de aniones en solución se realizaba usando como fuente de excitación pulsos de 3 μ s de luz UV. Esta técnica permitió observar la absorción transitoria de numerosas especies, y estudiar el mecanismo de inyección de electrones a la solución a partir de: i) la fotólisis del solvente puro, o ii) a través de una transferencia de carga al solvente (ver sección 1.1) partiendo de iones disueltos como yoduro o ferrocianuro. Cuando el solvente es amoníaco, la reacción asociada al primer mecanismo (en su versión más simplificada) viene dada por:



Si en cambio, la inyección de electrones se lleva a cabo a partir de un donante CTTS como el ion yoduro, el proceso puede esquematizarse de la siguiente manera:



Con el paso del tiempo y las mejoras tecnológicas, la duración del pulso de excitación del método de fotólisis flash también disminuyó, mejorando la resolución temporal de los experimentos.[15] En las últimas décadas, el desarrollo de láseres de pulsos ultracortos y técnicas espectroscópicas asociadas, proporcionó la posibilidad de investigar la dinámica del electrón solvatado en la escala de las centenas de femtosegundos.

Además, dichos avances proporcionaron pulsos de gran potencia instantánea posibilitando, como dijimos, llevar a cabo experimentos de ionización multifotónica (MPI) en el solvente puro (ver ec. 1.1). La generación de electrones por MPI transcurre de una manera similar al efecto fotoeléctrico en un semiconductor sólido. Algo interesante para destacar es que, a diferencia de este, la producción de electrones en líquido no requiere utilizar una energía superior o igual al potencial de ionización. Por ejemplo, en agua se necesitan solo 5.8 eV —siendo la energía de ionización vertical de 11.1 eV— para eyectar al electrón, coincidiendo con la energía libre de la siguiente reacción: $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow e_{(\text{ac.})}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$. Esto evidencia que hay muchos caminos de producción de electrones asociados a la ionización de solventes polares próticos y éstos son seleccionados a partir de la energía de excitación disponible.[16]

Por último, la especie $e_{(sv.)}^-$ también puede ser generada electroquímicamente, por reducción catódica de electrolitos en solución. Por ejemplo, la reducción de sales de metales alcalinos en amoníaco anhidro genera electrones solvatados debido a que la formación de hidrógeno posee un alto sobrepotencial.[17] U. Schindewolf y colaboradores, por ejemplo, han realizado medidas electroquímicas de reacciones en el equilibrio que contribuyeron a comprender las propiedades termodinámicas relevantes de estos sistemas.[18]

1.2.2. Especiación del electrón

Al incrementarse la concentración del metal alcalino disuelto en amoníaco líquido, se observa que la conductancia de la solución disminuye, al igual que sucede con electrolitos fuertes, producto de la formación de pares iónicos del tipo $[M^+ \cdot e^-]$. [19] Si se continúa aumentando la concentración es posible que un par de electrones aparezcan sus espines formando agregados diamagnéticos, o inclusive espines superiores. Esto ha sido observado primeramente mediante el uso de técnicas electroquímicas,[18] y luego midiendo la susceptibilidad magnética de la solución,[20] donde la presencia de las especies diamagnéticas es mayoritaria para concentraciones superiores a 0.5% en moles de metal (MPM, siendo 1 MPM \sim 0.3 M en electrones).

El entorno de solvatación, es decir, el espacio del solvente que actúa como huésped del electrón en exceso, es el que determinará la geometría, estructura electrónica y la proporción de los agregados que se forman, permaneciendo todas las especies en un equilibrio dinámico. Han sido propuestas especies paramagnéticas con carga total nula, tales como: i) $[M(NH_3)_n^+ \cdot e^-@(NH_3)_m]$ —donde M representa al metal alcalino solvatado en n moléculas de solvente, el signo @ indica que la función de onda del electrón se encuentra deslocalizada en un grupo de m moléculas de amoníaco, y el punto señala la formación del aducto—, ii) radicales acoplados tales como $[M(NH_3)_n^+ \cdot e^-@(NH_3)_m]_r$, o incluso iii) dos electrones estabilizados en un agregado de solvente formando estructuras del tipo $[2e^-@(NH_3)_m]$. En todos los casos, n y m son mayores que 4.[8] La última especie mencionada —se conoce como dielectrón, o también bipolarón— fue propuesta por K. Fueki en 1969.[21] Si bien no existe evidencia experimental directa sobre su existencia, se han realizado numerosos estudios teóricos alrededor de ella. Cálculos en *clusters* de agua muestran que esta especie solo es estable para un número superior a 250 moléculas de agua, ya que son necesarias fuerzas de largo alcance para vencer la repulsión entre el par de electrones.[22] En las condiciones experimentales de esta tesis, su presencia es muy poco probable ya que la concentración de electrones aproximada de trabajo es extremadamente baja (siendo inferior a 1×10^{-4} M).

Por último, si se aumenta la concentración de metal alcalino lo suficiente, \sim 8 MPM, se logra una transición a un estado metálico similar a la propuesta por Sir N. Mott para sólidos cristalinos.[23] En esas condiciones la solución se torna de color bronce y la conductividad se hace similar a la de un metal; llevándola a saturación incluso puede superar a la del mercurio líquido.[8]

1.2.3. Espectro de absorción

Los electrones solvatados son conocidos por absorber en regiones anchas, con un espectro sin estructura localizado en el infrarrojo. La posición de la banda depende de la naturaleza del solvente y de las condiciones termodinámicas. A temperatura ambiente el máximo de absorción en agua se encuentra a $\lambda = 720$ nm, mientras que en amoníaco se encuentra a $\lambda = 1650$ nm. El espectro de absorción es altamente asimétrico —posee una cola que se extiende hacia energías mayores— y el ancho a media altura es de ~ 800 nm, producto de la gran deslocalización de la especie. El coeficiente de extinción en el máximo es de $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en amoníaco a temperatura ambiente. Un calentamiento siguiendo la curva binodal del amoníaco líquido produce el corrimiento del espectro hacia energías menores $-(\partial E_{max}/\partial T)_{sat} = -2.13 \text{ meV K}^{-1}$ — preservándose la forma del espectro.[10] Por ejemplo, al alcanzarse una temperatura de 373 K el máximo de absorbancia se corre a $\lambda = 1960$ nm. La absorción del $e_{(sv.)}^-$ también experimenta un corrimiento con la densidad $-(\partial E_{max}/\partial \rho)_T = 19.7 \text{ meV M}^{-1}$ —, pudiéndose racionalizar esto último usando el modelo del polarón (ver pag. 8); es decir, al aumentar la densidad, aumenta la profundidad del pozo de energía potencial, y por ello se incrementa el espaciamiento entre los niveles,[9] de igual forma que ocurre en el modelo de la “partícula en una caja”. Trabajos realizados usando radiólisis por pulsos en amoníaco supercrítico (ASC) a 423 K permiten extraer valores aproximados para los máximos de absorción,[24] siendo $\lambda = 1800$ nm a $\rho = 6$ M, y $\lambda = 1700$ nm a $\rho = 20$ M, donde ρ representa la densidad molar del fluido.

Existen tres transiciones que dominan el espectro, partiendo todas ellas desde el estado fundamental del electrón solvatado —similar a un orbital atómico de tipo s — que alcanzan tres estados excitados no degenerados que son similares a orbitales atómicos de tipo p (ver Fig. 1.1(b)). Usando simulaciones se observó que las fluctuaciones en el radio de la cavidad creada por el solvente influyen los niveles de energía del electrón provocando corrimientos en la banda, mientras que las distorsiones en la simetría de la cavidad modulan el desdoblamiento de los estados excitados. Ambos efectos por igual, contribuyen al ensanchamiento inhomogéneo del espectro de absorción.[22] A su vez, la naturaleza de la cola de la banda de absorción que se extiende a altas frecuencias —responsable del color azul que se observa en las soluciones amoniacaes[10]— no ha sido explicada aún y comprender su origen continúa siendo un desafío.

Las especies formadas al fotolizar amoníaco —como NH_4^+ y NH_2^- , por ejemplo— no absorben en el infrarrojo cercano, por lo que no constituyen interferencias espectrales. En cambio, las distintas especies asociadas al electrón (entre las que se encuentran las discutidas en la sección 1.2.2) absorben en la misma región espectral que el electrón solvatado. Por ejemplo, se advirtió que al agregar cationes sodio a la solución se advierte un cambio en el espectro de absorción y en su dependencia con la temperatura, lo cual es adjudicado a la presencia de pares de contacto del tipo $[\text{Na}^+ \cdot e^-]$, [25] y será discutido con mayor detalle en la sección 1.3.2. La presencia del catión amonio no parece producir estos pares, producto de la menor densidad de carga del mismo.[26]

1.3. Aspectos dinámicos

1.3.1. Solvatación del electrón

Para estabilizar al electrón en el solvente es necesario que un gran número de moléculas de amoníaco cambien de configuración en detrimento del número de uniones hidrógeno entre moléculas del solvente, además de producirse una redistribución de la densidad electrónica.

En el año 1946 R. H. Ogg realizó experimentos fotoconductimétricos en soluciones amoniacales con electrones en exceso, e interpretó los resultados ayudándose de cálculos mecánico-cuánticos.[27] Observó el aumento del volumen de la solución al elevar el número de electrones disueltos, y que la conductividad de la solución se incrementaba al ser irradiada. Propuso que el electrón en su estado fundamental se encontraba en una cavidad formada por el solvente, pudiendo ser promovido —ya sea utilizando radiación o térmicamente— a un estado excitado, llevándolo a una **banda de conducción**⁴ en el solvente. En una línea similar, J. Jortner[28] introdujo un análisis que posteriormente fue denominado **modelo del polarón**, en el cual el medio estaba representado por un potencial continuo y homogéneo determinado por su constante dieléctrica, y el electrón se localizaba en un pozo de energía potencial de radio 3.2–3.5 Å, que puede asociarse a un defecto transitorio en la estructura del solvente. La interacción electrón-solvente está gobernada por la deformación local que produce el electrón en la polarización del medio. Utilizando el método variacional, Jortner calculó —en concordancia con datos experimentales espectroscópicos del $e_{(sv.)}^-$ — la transición de mínima energía ($1s \rightarrow 2p$) del polarón, siendo de 0.8 eV (1550 nm). En la bibliografía se traza cierta analogía con el modelo de la partícula en una caja, siendo el electrón la partícula deslocalizada en una caja de moléculas de solvente que lo confinan.[28] Posteriormente, y desde un punto de vista microscópico, fue propuesto un mecanismo compuesto de una secuencia de pasos que dan cuenta de la solvatación del electrón y la producción de una cavidad para alojarlo, que puede observarse en la Fig. 1.2. Al comienzo, el solvente posee una estructura dominada por uniones hidrógeno (a). En un determinado momento, espontáneamente se crea un defecto en el líquido (b), también llamado defecto de Bjerrum, que es aprovechado por el electrón para alojarse. En presencia de la carga, las moléculas de amoníaco reorientan sus dipolos destruyendo en parte la red de uniones de hidrógeno de la que formaban parte (c), y posteriormente, la agitación térmica, las repulsiones hidrógeno-hidrógeno y las dipolo-dipolo causan una expansión de la cavidad (d), minimizando la energía total del sistema.[29] Se ha observado en simulaciones que cuando esto ocurre los átomos de hidrógeno se orientan hacia el centro de la cavidad y se produce un **enlace intermolecular entre hidrógenos** vecinos, del tipo $H^{\delta+} \cdots H^{\delta-}$. [8] Al aumentar la concentración de electrones solvatados la conectividad entre las moléculas de amoníaco se ve disminuida y las uniones de hidrógeno son reemplazadas por estos enlaces H–H. En concordancia con este estudio se cree que la probabilidad de encontrar al electrón en las inmediaciones del centro de la cavidad es

⁴Orbitales colectivos deslocalizados, prácticamente formando un continuo de estados, ubicados en los espacios intersticiales que dejan las moléculas de la red del solvente.

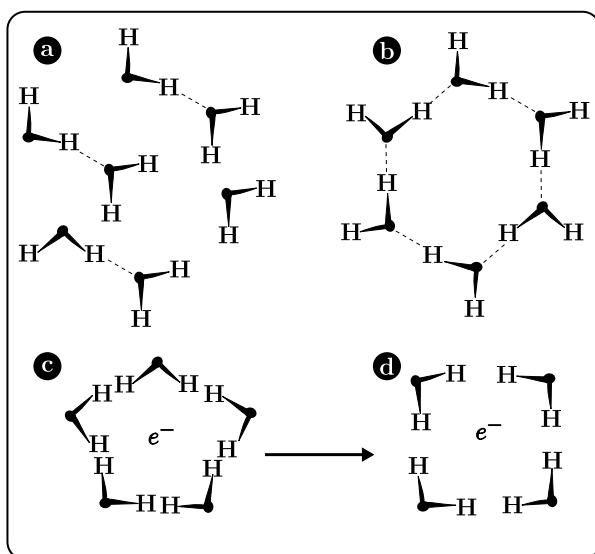


Figura 1.2 - Mecanismo de solvatación del electrón en amoníaco propuesto por R. Catterall y N. F. Mott.[29] (a) Estructura del solvente estabilizado por uniones de hidrógeno; (b) estructura afectada por un defecto espontáneo en el líquido; (c) electrón alojado en la cavidad interactuando con el momento dipolar de las moléculas de amoníaco, a expensas de destruir uniones de hidrógeno NH_3-NH_3 ; (d) expansión de la cavidad para estabilizar a la especie $e^-_{(sv)}$.

nula, y se vuelve máxima en las cercanías de las paredes de la cavidad, donde se hallan los nuevos orbitales.[8]

La hipótesis que el electrón solvatado se estabiliza en una cavidad ha sido confrontada a lo largo de los años. Los resultados varían notablemente dependiendo del método de cálculo que se utilice y los pseudopotenciales empleados, entre otras cosas.[30] B. Schwartz y colaboradores han realizado cálculos en agua proponiendo que la función de onda del electrón se dispersa alrededor de un **máximo local de densidad**, en una región del solvente de $\sim 6 \text{ \AA}$ (~ 40 moléculas de agua), reproduciendo el espectro Raman experimental.[31] Rossky y colaboradores han puesto a prueba sus pseudopotenciales y los han comparado con los utilizados por el grupo de Schwartz, desestimando los resultados de estos últimos.[32] A su vez, se han realizado simulaciones de dinámica molecular *Carr-Parrinello*-DFT, a raíz de las cuales se interpretó que el electrón en exceso se localizaba en cavidades elípticas[33] y más allá del modelo empleado, la mayoría de los autores concuerdan con que el radio estimado del electrón estabilizado en amoníaco es de $2.5-3.0 \text{ \AA}$. [8] Una evidencia experimental a favor del modelo de cavidad es una medida de resonancia de espín electrónico de un electrón en exceso disuelto en agua vítrea (y en otros solventes) a 77 K , siendo el resultado bien descrito por una función de onda electrónica coordinada a un octaedro de seis moléculas de solvente.[34]

1.3.2. Termalización del electrón

Luego de la excitación, el espectro de absorción sufre un corrimiento que puede ser explicado a partir de la evolución de una configuración de no-equilibrio generada inmediatamente después de la aparición del electrón. Este reordenamiento temprano de la esfera de solvente produce un corrimiento espectral hacia el azul, ya que la energía del estado fundamental del electrón disminuye conforme se muestra producto de la interacción con el entorno. Este proceso se completa en 2, 7 y 20 ps para agua, metanol y etilenglicol, respectivamente.[4, 35] En otras

palabras, la banda de absorción del electrón en los primeros picosegundos de ocurrida la fotoexcitación no coincidirá exactamente con el espectro estacionario de electrones solvatados (completamente estabilizados en NH_3), tales como los generados a partir de metales alcalinos.[10] A este proceso se lo conoce en la bibliografía como **termalización del electrón**.

B. Schwartz y su grupo[36] han realizado experimentos a partir de los cuales observaron que los electrones generados vía CTTS en THF carecen de un proceso de termalización en ausencia de contraiones. Lograron minimizar la interacción electrostática entre el electrón y su contraión mediante el uso de moléculas atrapantes de cationes, como éteres corona. Esto da indicios del rol protagonista que adquiere el contraión en la estabilización de la especie recién generada. En amoníaco líquido, se advirtió un corrimiento de ~ 100 nm al aumentar la fuerza iónica de una solución de sodio metálico en amoníaco hasta 0.1 M,[37] siendo el ancho espectral de la banda de absorción del electrón mayor a 800 nm. Es por ello que en este trabajo se espera un corrimiento menor o igual a éste, producto de la termalización del electrón.

Es importante diferenciar el cambio de absorbancia transitoria producido por los cambios de población de los estados electrónicos de aquel causado por un corrimiento espectral en la banda de absorción de una dada especie y su interacción con el entorno, que muchas veces comparten una escala de tiempo similar. Autores como P. Vöhringer destacan que en sus experimentos el muestreo se lleva a cabo en el lado menos energético de la banda de absorción estacionaria del electrón solvatado, asegurándose de esta forma que el corrimiento espectral a lo sumo provoque un error por exceso en la determinación de las constantes de velocidad de los procesos dinámicos.[10]

1.3.3. Recombinación del electrón

Las especies resultantes de la fotoeycción —el electrón y la especie donante— quedan separadas a una cierta distancia entre sí, que depende fuertemente de la energía absorbida durante la excitación. A dicha distancia se la denomina distancia de termalización o de eyección, y alcanza unos pocos nanómetros para todos los sistemas estudiados en la bibliografía.[38, 4] Al cabo de un picosegundo las especies buscan aniquilarse mutuamente por medio de un proceso de neutralización de cargas, o a través de una recombinación radicalaria. Dependiendo de la distancia alcanzada en la eyección, el electrón podrá recombinarse con el grupo donante (recombinación geminal⁵), o escapar hacia el seno del líquido y eventualmente recombinarse en la escala de los nanosegundos. Es interesante remarcar que aunque el electrón solvatado sea una partícula indudablemente cuántica, su migración en líquidos polares y próticos puede ser tratada en términos de movimiento browniano —análogamente a lo que ocurre con iones atómicos o moleculares— siendo éste modulado por las propiedades de transporte del solvente. Simulaciones realizadas con Monte-Carlo, y haciendo uso de modelos difusivos que incluyen los

⁵Término adoptado de la química de polímeros, haciendo referencia a la recombinación de dos fragmentos radicalarios para generar la especie original.

diferentes caminos de recombinación e interacción entre partículas, recrean en buena manera los resultados que se observan experimentalmente.[39]

La movilidad y la difusión del electrón en exceso fue medida con técnicas conductimétricas y contrastada con los resultados de dinámica molecular clásica-cuántica por el grupo de Rossky.[40] La movilidad del electrón puede pensarse como un desplazamiento del polarón en el fluido, y por lo tanto, está vinculada con la dinámica de reorganización del solvente. El modelo no necesita incluir transiciones mecano-cuánticas del tipo *tunneling* o *hopping* no-adiabático para explicar los resultados experimentales. La dinámica del electrón queda así prácticamente determinada a partir del movimiento browniano colectivo del solvente, obteniendo por ejemplo un coeficiente de difusión del electrón hidratado ($0.33 \text{ \AA}^2/\text{ps}$) cercano al valor experimental ($0.49 \text{ \AA}^2/\text{ps}$).[22] Cabe mencionar que el valor experimental del coeficiente de difusión del electrón es semejante al coeficiente de auto-difusión del solvente, implicando —nuevamente en base al modelo del polarón— que es la estructura del entorno local del electrón la que se moviliza a través de la solución. Es de esperar que en amoníaco suceda lo mismo, siendo la constante de difusión del electrón ($0.45 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ para una solución amoniaca 0.1 M de KI, a 218 K),[41] y la de auto-difusión muy similares ($0.38 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ [79] a 218 K).

Por otra parte, la movilidad del electrón fue medida en amoníaco supercrítico y se halló una alta dependencia con la densidad del medio.[43] A bajas densidades, la movilidad es inversamente proporcional a la densidad, correlacionando prácticamente de manera lineal. Al llegar a $\rho_{(ASC)} \sim 15 \text{ M}$ cambia su comportamiento, aumentando ahora con la densidad del medio. Los autores adjudican lo observado a un cambio en la modalidad de transporte a través del líquido, pasando de un *hopping*⁶ a través de estados localizados (cavidades de solvente) al acceso a estados extendidos del fluido.

Con un enfoque similar, D. Chandler sostiene que la movilidad del electrón se encuentra dominada por el acceso a dos estados diferentes del solvente: estados localizados y extendidos.[44] Cuando el electrón se encuentra en estados localizados —asociados a una región confinada del sistema (cavidad)— la movilidad se encuentra reducida. A baja densidad, la irregularidad (o inhomogeneidad) del sistema provoca la interrupción de la coherencia espacial —envenenando la difusión de la especie— siendo este fenómeno una característica cuántica del transporte del electrón. Al aumentar la densidad del medio —aumentando la conectividad y la coherencia espacial— disminuye la energía de los estados extendidos, haciéndolos más accesibles. A su vez, el autor sostiene que la movilidad del electrón posee una componente clásica gobernada por el movimiento de la esfera de solvatación (modelo del polarón).

Además del efecto de la estructura local del solvente, la dinámica del electrón se ve influenciada por la atmósfera iónica circundante al grupo donante. Cuando los electrones son inyectados vía la fotólisis del solvente (MPI) el proceso de eyección deja inevitablemente, para el caso del amoníaco, iones del tipo NH_4^+ en la región donde se produjo la absorción de la

⁶Anglicismo que proviene de la mecánica estadística, que hace referencia a la posibilidad del electrón de evadir una barrera energética motivada por fluctuaciones térmicas.

radiación. Asimismo, si los electrones son producidos por intermedio de un donante CTTS como el K^+I^- ; los contraiones K^+ nunca dejan de estar presentes. Como ya se mencionó, Schwartz y su grupo[36] han realizado experimentos con electrones generados vía CTTS en THF en ausencia de contraiones, observando que logran sobrevivir más de 1 ns en la solución. Estos autores observaron largos tiempos de vida y la ausencia de procesos dinámicos de recombinación en ese lapso. Más aún, repitiendo el ensayo en presencia de iones Na^+ pudieron recuperar la recombinación casi total de los electrones antes de los 500 ps y observar la evolución espectral de las especies paramagnéticas formadas. Además, utilizando un catión de gran volumen —como el tetrabutilamonio— estos efectos se ven minimizados.[38] Estas experiencias dan cuenta del efecto primario que tiene la cercanía de un catión para inducir la dinámica de desaparición de electrones en fluidos, efecto que se encuentra exacerbado en solventes de baja constante dieléctrica.

La influencia del contraión en la dinámica electrónica tiene un papel mucho menor en solventes como el agua, debido a su elevada constante dieléctrica. Siendo el NaI el soluto más comúnmente usado para llevar a cabo una transición CTTS, el efecto del Na^+ rara vez es tenido en cuenta, aún a concentraciones salinas de hasta 0.6 M.[3, 45] Vale la pena preguntarse cuál sería el efecto del contraión en los procesos de recombinación de electrones solvatados en medios polares próticos de baja constante dieléctrica, tales como el amoníaco. En un medio de este tipo, sería posible modular la interacción coulombica electrón-contraión y medir su efecto comparativamente con la perturbación ejercida en la red de uniones hidrógeno del solvente.

A su vez, las características del donante de electrones pueden producir pequeños cambios al momento de considerar la dinámica de las reacciones. Schwartz y su grupo han realizado experimentos comparativos a partir de soluciones de Na^- y I^- en tetrahidrofurano.[46, 38] Estos aniones producen electrones a través de estados CTTS que no comparten la misma estructura electrónica, provocando cambios en los procesos dinámicos de formación y recombinación. Por ejemplo, siendo el estado fundamental del electrón solvatado similar a un orbital atómico s —ver Fig. 1.1(b)— la eyección directa desde el estado excitado CTTS del yoduro —también similar a un orbital atómico s — se encuentra favorecida. En cambio, la eyección desde el estado excitado CTTS del Na^- (similar a un orbital atómico p) requiere una transición no-adiabática. A su vez, en la recombinación geminal ocurre lo opuesto. Para regenerar el anión yoduro es necesaria una transición no-adiabática desde el estado fundamental del electrón solvatado, mientras que la recombinación hacia el anión Na^- puede llevarse a cabo de manera directa.[36]

1.4. Electrones en sistemas confinados

Como las transiciones CTTS no existen en aniones aislados —como ya fue mencionado— resulta interesante observar lo que sucede en sistemas con pocas moléculas de solvente. El grupo de Neumark ha realizado experimentos usando espectroscopía foto-electrónica de femtosegundos en *clusters* conteniendo un ion yoduro inmerso en diferentes solventes —entre ellos amoníaco,

$[\Gamma(\text{NH}_3)_n]$. La dinámica de solvatación y relajación a partir de estados CTTS mostró que al aumentar el número de moléculas que componen el *cluster* se observa un corrimiento hacia energías mayores. Las constantes de tiempo dan valores de 12–28 ps —para agregados de 4 a 8 moléculas, respectivamente— descartándose que dicho decaimiento sea producido a través de una recombinación geminal como ocurre en sistemas *bulk*, ya que esto causaría la fragmentación del *cluster*. Proponen que es la emisión termoiónica la responsable del proceso asociado, que se produce directamente desde el *cluster* excitado.[47]

La mayoría de los experimentos en sistemas confinados revelan que los tiempos de vida media de los estados excitados son altamente dependientes del tamaño del *cluster*. A diferencia de los agregados acuosos, en los clusters amoniacaes el electrón no se internaliza, sino que se estabiliza alojándose en la superficie del *cluster*. [48] Sin embargo, existen simulaciones computacionales que observan un incremento del número de estados internos accesibles al incrementar el tamaño del agregado ($n > 50$). [49]

A. H. Zewail y su grupo han realizado experimentos en *clusters* amoniacaes con un electrón en exceso, del tipo $[e^-(\text{NH}_3)_n]$, a una temperatura interna de ~ 90 K. [50] El experimento revela que solo son necesarias 13 moléculas de amoníaco para estabilizar la carga negativa, además de destacar la naturaleza “sólida” del agregado. Para agregados con 15 moléculas se observa un corrimiento hacia el azul de la banda de absorción en los primeros 3 ps, indicando la estabilización de la carga negativa en función del tiempo. En esa escala de tiempo también se observa que el espectro se ensancha, sugiriendo que la mayoría de los movimientos nucleares se completan rápidamente.

En nuestro grupo se han realizado experimentos con *clusters* de NH_3 dopados con sodio, [51] revelando estructuras del tipo $(\text{Na}^+ \cdot e^-)$ a partir de mediciones del momento dipolar. A diferencia de lo que ocurre en clusters acuosos, [52] en los agregados $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ ($n = 8-27$) el electrón desapareado abandona la proximidad del ion Na^+ y se extiende —gradualmente— ocupando varias capas de solvente. Este comportamiento se evidencia claramente en los experimentos, a partir del crecimiento escalonado del momento dipolar del *cluster* en función del tamaño del mismo, correspondiendo cada escalón a la ocupación —por parte del electrón— de una nueva capa de solvatación.

1.5. Objetivos y preguntas

El objetivo principal de esta tesis consiste en estudiar la evolución del electrón fotogenerado a partir de una transición CTTS en amoníaco. Para hacerlo será necesario utilizar pulsos ultracortos ya que se espera que los procesos cinéticos de formación de las especies paramagnéticas tengan tiempos característicos en el orden de los femtosegundos, y que los procesos de recombinación se extiendan hasta los cientos de picosegundos. Los electrones son inyectados en la solución a partir de la excitación de iones yoduro que no se encuentran libres en el solvente, debido a la baja constante dieléctrica del mismo, sino que forman parte de estructuras del tipo $[K^+ \cdot (NH_3)_n \cdot I^-]$ en fase líquida y $[K^+I^-]$ en condiciones supercríticas.

Se intentará caracterizar la respuesta dinámica de las especies paramagnéticas ligadas al electrón a partir de la evolución de la absorbancia en función del tiempo, haciendo hincapié en la influencia del entorno de solvatación y en la presencia del contraión K^+ , que se modularán cambiando la densidad y la temperatura del medio.

Se aportaron datos que contribuyen a la comprensión del mecanismo de transporte y localización de electrones en medios desordenados —como NH_3 en fase condensada— dentro de una temática relacionada con el transporte electrónico en procesos biofísicos, la respuesta eléctrica-óptica-magnética en sistemas moleculares confinados, la electrónica molecular, etc.

Los objetivos específicos del trabajo tienen que ver con los siguientes interrogantes:

- ¿Cómo depende la dinámica electrónica en fluidos con el tipo de inyección (CTTS o MPI)?
- ¿Qué procesos están vinculados a la formación y recombinación del electrón? ¿Cómo se ven afectados al variar las condiciones del fluido?
- ¿Qué fracción de electrones logran escapar a la recombinación para convertirse finalmente en electrones solvatados?
- ¿Cambia la dinámica de recombinación del electrón con la proximidad del contraión?
- ¿Cómo participa el efecto de largo alcance del solvente en la dinámica?
- ¿Son comparables estos resultados con los que se observan en sistemas similares?
- ¿Qué especies están involucradas en el mecanismo cinético?

2

Desarrollo de la metodología experimental

2.1. Sistema láser de femtosegundos

El sistema láser utilizado es un modelo comercial de la firma *Coherent* que consta de: i) un oscilador de Ti:zafiro en el cual se generan los pulsos ultracortos de radiación láser, ii) un amplificador regenerativo donde se amplifica la energía de los pulsos y se ajusta el ciclo de servicio a 1 kHz, y iii) un amplificador óptico paramétrico en el que se selecciona la longitud de onda de trabajo en el ámbito de 250–2200 nm. En la Fig. 2.1 se muestra la disposición de los módulos del láser sobre la mesa óptica. Todos los experimentos realizados en este trabajo utilizaron este equipo, que forma parte del instrumental instalado en el INQUIMAE, en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA). En la sección siguiente se describe en mayor detalle el funcionamiento del sistema.

Características generales del sistema

El oscilador consiste en un módulo *Micra* con la capacidad de producir pulsos láser de gran ancho espectral (~ 100 nm). Es bombeado por un láser continuo de 5 W (segundo armónico de un láser Nd:Yag) que a su vez es excitado por un banco de diodos. El oscilador produce pulsos ultracortos con una longitud de onda ajustable de alrededor de 800 nm. La potencia de salida es controlada automáticamente de dos diferentes maneras: una de ellas consiste en optimizar la orientación del haz de excitación por medio de un servomotor, y la otra es ajustar la potencia de los diodos que generan la emisión del láser de bombeo.

El oscilador hace uso del efecto Kerr para generar un tren de pulsos ultracortos con el modo de propagación fijo (denominado en inglés: *Kerr-lens modelocking*). Dispone de un par de prismas intracavidad para disminuir la dispersión temporal de los pulsos. La oscilación puede ser iniciada

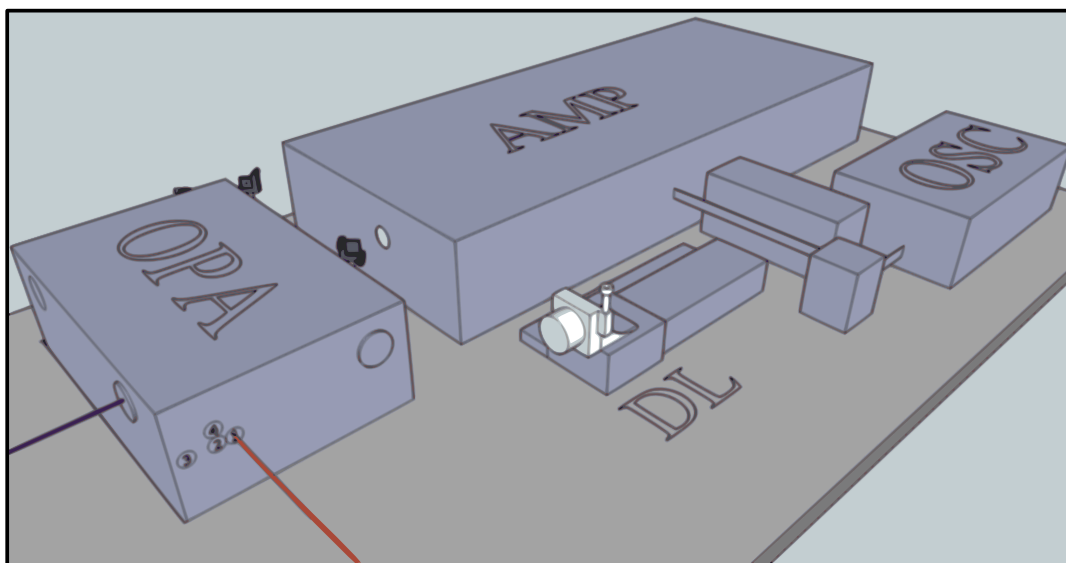


Figura 2.1 - Esquema del sistema láser utilizado en el trabajo. Se muestran los principales componentes: oscilador (OSC), amplificador regenerativo (AMP), amplificador óptico paramétrico (OPA) y plataforma motorizada a cargo del retardo entre los haces (DL). Los haces emergentes del OPA (en violeta, $\lambda_1 = 268$ nm; en rojo, $\lambda_2 = 250$ – 2200 nm) son los empleados en esta tesis.

activamente por un espejo asociado a un solenoide, estando todo el módulo termostatzado a 25.5°C . La alineación y limpieza de los componentes ópticos de este módulo es crítica y debe recibir mantenimiento periódicamente, aproximadamente cada 20 días. Típicamente, la potencia de salida del oscilador es de 550 mW a una frecuencia de 80 MHz.

La energía de los pulsos es amplificada en un módulo *Legend Elite*, que consiste en un amplificador regenerativo del tipo CPA (del inglés: *Chirped Pulse Amplifier*). Antes de la etapa de amplificación, la duración de los pulsos provenientes del oscilador se incrementa desde las decenas de fs hasta los cientos de ps, para evitar producir daños en los elementos ópticos del instrumento. Una vez estirado, el pulso es amplificado en una varilla de Ti:zafiro, bombeada por el segundo armónico de un láser Nd:Yag de 7 W, a 1 kHz de repetición. El estiramiento temporal y la posterior compresión del pulso se realiza usando redes de difracción reflectivas y espejos dispersivos. Un generador de retardo electrónico mantiene la sincronización de la siembra del pulso en la varilla y su posterior remoción de la cavidad, haciendo uso de dos celdas Pockels. La compresión del pulso se puede optimizar regulando manualmente la extensión del compresor, alcanzándose una duración aproximada del pulso de 100 fs, con una repetición de 1 kHz. La energía de cada pulso pasa de ~ 6 nJ en el oscilador a ~ 1 mJ a la salida del amplificador.

La radiación amplificada en el módulo *Legend Elite* es introducida finalmente en el amplificador óptico paramétrico (OPA, del inglés: *Optic Parametric Amplifier*), donde se selecciona la longitud de onda de trabajo, λ_2 . Dentro del OPA ~ 3 μJ del haz fundamental ($\lambda_0 = 800$ nm) —proveniente del amplificador— es usado para producir luz blanca en un cristal de zafiro. La generación óptica paramétrica se produce enfocando la luz blanca en un cristal no-lineal conjuntamente con una fracción mayor del haz fundamental (~ 30 μJ), cuidando que

la superposición temporal y espacial de ambos pulsos sea la correcta. El haz de luz emergente posee una longitud de onda que depende del retardo y del ángulo de incidencia en el cristal. En un segundo cristal no-lineal, prácticamente el resto del haz fundamental es usado para producir la amplificación, usando como siembra el haz proveniente de la generación paramétrica. Esta última interacción es colineal, produciéndose como resultado de la misma dos haces de gran intensidad: señal (S) y residuo (R). Ambos se propagan en la misma dirección y sus longitudes de onda cumplen con la siguiente relación:

$$\frac{1}{800 \text{ nm}} = \frac{1}{\lambda_S} + \frac{1}{\lambda_R}. \quad (2.1)$$

Las longitudes de onda de ambos se encuentran en el infrarrojo cercano y pueden sintonizarse, ya que dependen del ángulo del cristal y de los retardos aplicados en las diferentes etapas. Estos parámetros son ajustables desde una computadora destinada a sintonizar la longitud de onda de salida. Los haces generados se separan mediante el uso de un filtro dicroico, para luego seleccionar el color que se desee. En caso de emplearse el haz S , pueden obtenerse longitudes de onda en el ámbito 1200–1600 nm; y cuando se trabaja con el haz R se accede a longitudes de onda mayores, en el ámbito 1600–2200 nm. Si fuera necesario (no es el caso de esta tesis), se pueden utilizar procesos no-lineales adicionales para generar radiación en la región visible-ultravioleta.

Utilizando un monocromador con posibilidad de llegar hasta el infrarrojo cercano —y empleando un detector de fotodiodo sensible en esa región espectral— se corroboraron las longitudes de onda que abandonan el OPA antes de ser usadas en los experimentos.

Cualidades de los pulsos de luz de duración ultracorta

Óptica no-lineal.

El término óptica no-lineal se refiere a los procesos que se generan cuando se somete un medio material a un haz luminoso suficientemente intenso como para lograr que la respuesta al campo electromagnético sea no-lineal con respecto a la intensidad del campo. El medio material puede tratarse de un vapor atómico, un sólido cristalino o un material amorfo como un vidrio. Existen materiales cristalinos con alto umbral de daño y fuertes no-linealidades, como por ejemplo: dihidrógeno fosfato de potasio (KDP) y β -borato de bario (BBO). Existen numerosos procesos no-lineales tales como: efecto Kerr, amplificación Raman y absorción multifotónica. Estos procesos se usan convenientemente en distintas aplicaciones y son la base del funcionamiento del equipamiento láser que se emplea en esta tesis.

Fenómenos de dispersión.

La dependencia del índice de refracción η de un medio transparente con la longitud de onda produce dos efectos: uno espacial (dispersión angular, $\partial\eta/\partial\lambda$) y otro temporal (dispersión de las velocidades de propagación de cada componente espectral del pulso, $\partial^2\eta/\partial\lambda^2$). Este último se conoce por el vocablo *chirp*, del idioma inglés. Para la mayoría de los materiales usados, la velocidad de los componentes de mayor longitud de onda de un pulso estrecho de luz será mayor que la de aquellos con longitud de onda menor (*chirp* positivo). Consecuentemente, cuando un pulso óptico ultracorto se propaga en un medio denso transparente se puede producir un cambio en el ancho espectral y en la duración del pulso.

Para caracterizar estos efectos es necesario definir el término velocidad de grupo, v_g —que representa la velocidad con que se propaga la envolvente de un paquete de ondas— y que viene dado por la siguiente ecuación:

$$v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k} = \frac{c_0}{\eta - \lambda \left(\frac{\partial\eta}{\partial\lambda} \right)}, \quad (2.2)$$

donde ω , k y $\lambda = 2\pi c_0/\omega$ representan la frecuencia angular, el vector de onda, y la longitud de onda del pulso, respectivamente.

Existen dos magnitudes que servirán para el análisis posterior, estando ambas relacionadas con los fenómenos de dispersión temporal: i) desajuste de la velocidad de grupo, o GVM (del inglés, *Group Velocity Mismatch*) y ii) dispersión de la velocidad de grupo, o GVD (del inglés, *Group Velocity Dispersion*). [53]

GVM da cuenta del retardo temporal que se produce entre pulsos ópticos con frecuencias diferentes cuando éstos se propagan a través de un medio transparente, por unidad de longitud del material. Debido a los distintos valores que adopta v_g para cada uno de ellos ($v_g^{(1)}$ y $v_g^{(2)}$) —aunque los pulsos se encuentren inicialmente superpuestos en el tiempo— ya no lo estarán luego de haberse propagado una cierta distancia en dicho medio. Esta cantidad se define de la siguiente manera:

$$\text{GVM} = \frac{1}{v_g^{(1)}} - \frac{1}{v_g^{(2)}}. \quad (2.3)$$

Considerando las longitudes de onda que se emplearán en esta tesis (por ejemplo: $\lambda_1 = 266$ nm y $\lambda_2 = 1200$ nm, 2100 nm) y tomando en cuenta los materiales y medios del arreglo experimental, se pueden calcular los valores mostrados en la tabla 2.1 usando la Ec. 2.3, estando siempre el pulso del infrarrojo cercano (NIR) adelantado respecto del ultravioleta (UV). La funcionalidad del índice de refracción con la longitud de onda para los diferentes materiales y medios fueron calculados utilizando los coeficientes de Sellmeier y de Cauchy. [54]

$\lambda_1, \lambda_2 / \text{nm}$	GVM(zafiro)	GVM(FS)	GVM(agua)	GVM(Acn)
266, 1200	0.82	0.51	0.48	0.52
266, 2100	0.83	0.53	0.49	0.53

Tabla 2.1 - Valores de *Group Velocity Mismatch* (en ps mm^{-1}) en los diferentes materiales y medios utilizados en esta tesis. FS: sílica fundida; Acn: acetónitrilo.

Por otro lado, GVD se define según:

$$\text{GVD} = \left. \frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2} \right|_{\omega=\omega_0} = \frac{1}{v_g^2} \left(\frac{\partial v_g}{\partial \omega} \right) = \frac{\lambda^3}{2\pi c_0^2} \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial \lambda^2} \right), \quad (2.4)$$

donde se pone en evidencia como al propagarse un pulso por un medio dispersivo, la dispersión cromática ocasiona un ensanchamiento temporal. En la tabla 2.2 se pueden observar algunos valores calculados para los materiales y medios usados en esta tesis. Esta magnitud resulta útil

λ / nm	GVD(FS)	GVD(zafiro)	GVD(agua)	GVD(Acn)
266	197.5	309.3	210.3	206.04
1200	6.04	35.5	22.3	30.62
2100	-123.5	-18.5	12.7	17.72

Tabla 2.2 - Valores de *Group Velocity Dispersion* (expresado en $\text{fs}^2 \text{mm}^{-1}$) calculados en los diferentes materiales y medios utilizados en esta tesis. FS: sílica fundida; Acn: acetónitrilo.

ya que puede usarse para determinar como va a ser afectada la duración de un pulso óptico (inicialmente φ_0) al atravesar un material transparente. Si el pulso óptico está limitado por Fourier, se puede demostrar que al atravesar una distancia l en un medio dispersivo, la duración se incrementará de acuerdo con la relación:

$$\varphi = \varphi_0 \sqrt{1 + \left(\frac{4 \text{GVD } l \ln(2)}{\varphi_0^2} \right)^2}. \quad (2.5)$$

A modo de ejemplo numérico, podemos usar la ecuación anterior para calcular el ensanchamiento temporal que sufre un pulso, inicialmente de $\varphi_0 = 100 \text{ fs}$ al pasar por 5 mm de material. Los valores se muestran en la tabla 2.3. De la tabla se desprende que no existe un ensanchamiento temporal apreciable cuando se trata de pulsos que inicialmente se encuentran en las centenas de femtosegundos. Asimismo, puede verse que cuando se trata de longitudes de onda mayores, la variación es aún menos apreciable. En materiales menos densos que el zafiro, tales como el agua o el amoníaco (solvente empleado en esta tesis), la duración de los pulsos ópticos de $\sim 100 \text{ fs}$ no se verá afectada apreciablemente.

λ / nm	$\varphi(\text{zafiro})$ / fs	$\varphi(\text{agua})$ / fs
266	108.8	104.2
1200	101.1	100.0
2100	100.0	100.0

Tabla 2.3 - Cálculo del ensanchamiento temporal causado por 5 mm de zafiro y agua. Inicialmente, el ancho temporal del pulso era $\varphi_0 = 100$ fs

Espectroscopía de bombeo-muestreo

La técnica espectroscópica de absorción transitoria ultrarrápida de tipo bombeo-muestreo (*pump-probe*, en inglés) utiliza un pulso para bombear el sistema a un estado excitado, para luego muestrearlo con otro pulso ultracorto, retrasado del primero un determinado tiempo. La resolución temporal del experimento depende de la duración de los pulsos y de la resolución del generador del retardo, entre otros factores. Ambos pulsos son monocromáticos y la medida toma en cuenta los cambios de absorbancia transitoria generados a partir del primer pulso. Históricamente, el primer experimento con un concepto similar fue realizado en Francia por H. Abraham y J. Lemoine en 1899. Midieron el efecto Kerr en sulfuro de carbono, cambiando eléctricamente la polarización del material. Lo hicieron cargando un capacitor y al mismo tiempo —en otro dispositivo— una fracción de la corriente producía una chispa que actuaba como el haz de muestreo. Lograron medir el cambio de polarización en función del tiempo obteniendo valores en la escala de los nanosegundos.[57]

Si bien en esta tesis se usa un esquema de bombeo-muestreo básico, existen otras variantes. Por ejemplo, el haz de muestreo podría ser de amplio espectro, pudiéndose detectar simultáneamente un rango de longitudes de onda. Otra variante es la espectroscopía de fluorescencia *up-conversion*, donde el pulso de muestreo no interacciona con la muestra. La fluorescencia es generada por el pulso de bombeo y la luz emitida se usa para generar un proceso no-lineal junto al haz de muestreo, en un cristal no-lineal, siendo la intensidad de este último proceso la magnitud medida. De esta manera, es posible medir la fluorescencia de sustancias con tiempos de vida inferiores al picosegundo.[6] De un modo general, se puede decir que todos estos experimentos siguen el esquema de bombeo-retardo-muestreo, con un detector lento que adquiere la intensidad a un dado retardo, y luego se reconstruye todo el proceso dinámico.

Sabiendo que la luz en el aire recorre $30 \mu\text{m}$ en 100 fs, el retardo entre el haz de muestreo y el de bombeo puede variarse incrementando de manera controlada la diferencia de camino óptico entre los dos haces. Luego —de un modo similar a una película del tipo *stop motion*— cada valor de absorbancia transitoria registrado para cada retardo (diferencia de camino óptico relativo entre ambos haces) se usa para reconstruir la dinámica del proceso.

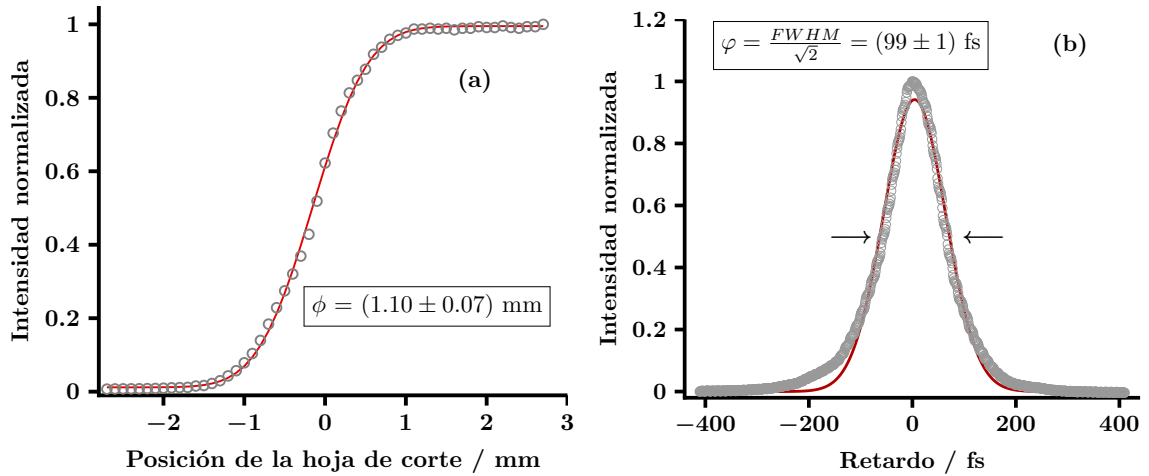


Figura 2.2 - Caracterización del haz de $\lambda_0 = 800 \text{ nm}$ usado para generar el tercer armónico del láser. (a) Medida del diámetro del haz; (○) intensidad medida en función de la posición de una hoja de corte del haz y (curva) ajuste numérico de los datos. (b) Perfil temporal medido con un autocorrelador comercial de disparo único; (○) medida experimental y (curva) ajuste de los datos a una función gaussiana; las flechas indican el ancho a media altura (FWHM) derivado del ajuste.

2.2. Desarrollo del sistema óptico de medición

2.2.1. Generación del haz ultravioleta

Como se mencionó en la sección 1.1, la transferencia de electrones al solvente realizada en esta tesis se llevó a cabo excitando aniones yoduro con un fotón ultravioleta del llamado haz de bombeo ($\lambda_1 \sim 266 \text{ nm}$). Dicho haz se obtiene triplicando la frecuencia fundamental del láser ($\lambda_0 = 800 \text{ nm}$) mediante procesos no-lineales. Para aumentar la estabilidad de la línea de bombeo y proteger la óptica, el sistema para generar el haz UV fue construido en el interior del OPA. Se empleó una fracción del haz fundamental que el equipo comercial reserva para generar longitudes de onda en el rango 470–600 nm mediante un proceso de sumas de frecuencias entre dicho haz y los haces *S* o *R* (ver sección 2.1). Para verificar si este haz era adecuado para la construcción del triplicador se realizó una caracterización del mismo. Posee una potencia de 250 mW, se encuentra a 25 mm de la base del OPA y está horizontalmente polarizado. La sección transversal de dicho haz fue medida desplazando —mediante el uso de un tornillo micrométrico— una hoja de acero delgada para bloquearlo progresivamente y midiendo la intensidad de la luz emergente utilizando un fotodiodo. De la derivada de la curva que representa la intensidad medida en función de la posición de la hoja, puede determinarse el diámetro del haz, obteniendo como resultado $\phi = (1.10 \pm 0.07) \text{ mm}$ —ver Fig. 2.2(a). Por otro lado, la duración temporal del pulso láser se midió con un autocorrelador comercial de disparo único (*Coherent Inc., Single-Shot Autocorrelator*) obteniéndose un valor de $\varphi = 99 \text{ fs}$ —ver Fig. 2.2(b).

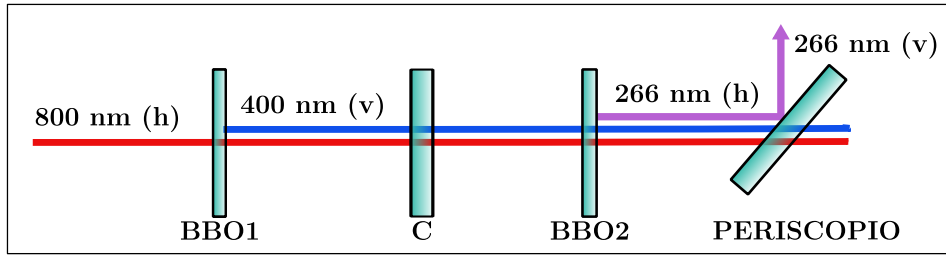


Figura 2.3 - Esquema simplificado del triplicador de frecuencia construido. El haz generado a la salida de este dispositivo, 266 nm (v), es usado como haz de bombeo en esta tesis. Mediante (h) o (v) se indica si la polarización del haz es horizontal o vertical, respectivamente.

Un esquema del triplicador de frecuencia puede verse en la Fig. 2.3. El haz de bombeo se introduce desde la izquierda —800 nm (h)— y el haz emergente —266 nm (v)— abandona el periscopio para su empleo como haz de bombeo. Se utilizan dos cristales no-lineales de β -BaB₂O₄ (indicados como BBO1 y BBO2 en la Fig. 2.3) para generar respectivamente la segunda y tercera armónicas del haz fundamental —400 nm (v) y 266 nm (h)—, y un cristal de CaCO₃ (indicado como C en la misma figura), todos ellos de la firma *Newlight Photonics Inc.*. Los cristales no-lineales fueron colocados en monturas cinemáticas con tornillos internos (*CVI-Melles Griot #101-10*) aprovechando sus pequeñas dimensiones (19 mm desde el centro de la óptica a la base). El cristal de CaCO₃ fue colocado en una montura con movimiento circular (*Thorlabs #PRM05/M*) de media pulgada, provista de un adaptador para alojar a una óptica de una pulgada. Se construyeron bases específicas para los tres componentes, tanto para elevar el centro de las ópticas como para ajustar los soportes a la estructura del OPA. Como se muestra en la Fig. 2.4 (línea punteada), el montaje de las mismas se realizó en la línea de propagación del haz de bombeo de 800 nm (aquel caracterizado en la Fig. 2.2).

El primer cristal BBO1 (*phase matching* tipo I, $\theta = 29.2^\circ$) fue colocado con su eje de manera horizontal, generando el segundo armónico del haz fundamental ($\lambda = 400$ nm). Haciendo uso de un espejo dicroico pasaalto (*Thorlabs #DMLP650T*) colocado por detrás, se optimizó la intensidad del segundo armónico reflejada en él. A continuación se removió el espejo dicroico y se colocó el segundo cristal BBO2 (*phase matching* tipo II, $\theta = 55.5^\circ$) —con su eje en posición vertical— para generar la suma de frecuencias entre el haz fundamental y su segundo armónico. Al hacerlo, debió tenerse en cuenta que el haz generado de 400 nm está polarizado verticalmente y el haz fundamental posee polarización horizontal. Como el segundo armónico se genera en un dado punto del primer cristal de β -BaB₂O₄, debiendo luego atravesar el resto del material conjuntamente con el haz fundamental, se produce un retardo entre ambos. Esto es debido a dos razones: i) la birrefringencia del material BBO causa que los haces de 800 nm (h) y 400 nm (v) se propaguen a velocidades distintas, y ii) el hecho de ser un medio ópticamente denso genera un retardo entre ambos del tipo GVM. Para cancelar ambos efectos[55] se intercala entre BBO1 y BBO2 un cristal de CaCO₃ (indicado C en la Fig. 2.3) —también llamado lámina compensadora— que permite maximizar la superposición temporal de los haces de 800 nm y

400 nm en el cristal BBO2. La optimización se logra rotando el ángulo del cristal y observando a simple vista la intensidad del haz emergente.

Una vez que los tres componentes están en posición, se procede de manera manual e iterativa a rotar la lámina compensadora y cambiar el ángulo de incidencia en el cristal BBO2. Tres espejos de línea de 266 nm (*Thorlabs #NB1-K04*) son ubicados tras el cristal BBO2 con el objeto de remover los residuos del haz fundamental y de su segundo armónico. Por último —manteniendo el registro de la intensidad del haz de 266 nm emergente— se lleva a cabo de manera iterativa un ajuste fino de la orientación de la óptica hasta maximizar la señal.

Dos de los tres espejos dicróicos de 266 nm se montan en un periscopio construido especialmente para adaptar la altura del haz a la del puerto de salida del OPA (ver Fig. 2.3). El montaje del mismo en el interior del OPA permitió además trabajar con el gabinete del OPA cerrado, lo cual resulta indispensable para garantizar la estabilidad de los haces UV y NIR. La configuración del periscopio cambia la polarización del haz UV resultante de horizontal a vertical.[56] El tercer espejo dicróico de 266 nm fue montado fuera del OPA como parte de la línea de bombeo. La altura del haz UV que abandona el OPA —medida respecto de la superficie de la mesa óptica ($y = 165$ mm)— fijó el plano en el cual se ubicaron el resto de los componentes ópticos del sistema para medir absorbancia transitoria.

Producto de la excesiva irradiancia del haz fundamental dentro del OPA, se observó una generación indeseada de luz blanca en la lámina compensadora que podría producir daños en la óptica. Para evitarlo, se incrementó tres veces el diámetro del haz antes de ser dirigido a BBO1. Esto fue logrado haciendo uso de un telescopio construido con un espejo convexo ($f = -100$ mm, *Edmunds Optics #87-691*) y una lente convergente, $f = 300$ mm —componentes (a) y (b) en la Fig. 2.4. La foto del interior del OPA (Fig. 2.4) permite ver el conjunto completo de componentes que conforman el generador de tercera armónica.

Con un espectrómetro para el rango visible se observó que no había contaminación remanente de $\lambda = 400$ nm y $\lambda = 800$ nm luego de filtrar el haz UV con los tres espejos de línea de ~ 266 nm. La potencia del haz UV resultante arrojó un valor de 15 mW ($15 \mu\text{J pulso}^{-1}$), lo que resulta una eficiencia de conversión de $\sim 6\%$ en la generación de la tercera armónica. El espectro del haz fue medido con un fotomultiplicador adosado a un monocromador, y puede verse en la Fig. 2.5. Si bien la medida se encuentra influenciada por la rendija del monocromador —una evidencia de esto es que el ancho de banda del pulso es mayor al esperado— es posible determinar que el centro de la banda se encuentra a $\lambda \sim 269$ nm, lo cual implica que la longitud de onda fundamental del láser se hallaba en $\lambda_0 \sim 810$ nm al momento de realizar la medida. El valor de λ_0 puede variar entre 800–810 nm dependiendo de la alineación del amplificador regenerativo, lo cual se va alterando en cada procedimiento de limpieza y optimización al que regularmente debe someterse el láser. A fines prácticos, hemos asumido en esta tesis que el máximo espectral del pulso UV se encuentra en el rango 266–269 nm, y tomaremos como valor promedio a $\lambda_1 = 268$ nm.

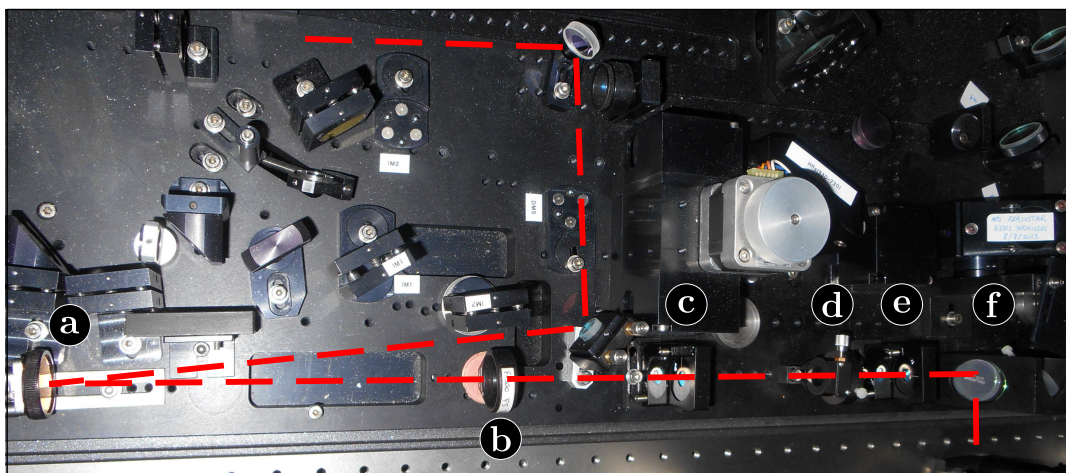


Figura 2.4 - Foto del interior del OPA donde se observa el recorrido del haz y el montaje del generador de tercera armónica. Principales componentes del mismo: (a) espejo convexo; (b) lente convergente; (c) BBO1; (d) lámina compensadora; (e) BBO2; (f) periscopio. Línea punteada, trayecto del haz de $\lambda_0 = 800$ nm.

2.2.2. Arreglo óptico

El arreglo óptico se montó en un sector de aproximadamente 1 m x 1 m de la mesa óptica. Para conducir el haz UV de bombeo ($\lambda_1 = 268$ nm) se utilizaron espejos de aluminio, de alta reflectividad en el ultravioleta (*Thorlabs #PF10-03-F01*) y lentes de sílica fundida sin recubrimiento (*Thorlabs #LA4XXX*). Para el haz de muestreo ($\lambda_2 = 1150$ – 2200 nm) se utilizaron espejos de oro (*Thorlabs #PF10-03-M01*) y lentes de CaF_2 sin recubrimiento (*Thorlabs #LA5XXX*). En la Fig. 2.6 se muestra un esquema simplificado del arreglo experimental usado. En lo que sigue, iremos dando mayor detalle de cada parte del mismo.

Apenas deja el OPA, el haz NIR se propaga a través de un periscopio rotado (P, en la Fig. 2.6), que ajusta su altura a $y = 165$ mm y cambia además su polarización. A continuación, el haz NIR es dirigido a un espejo retroreflector de oro de una pulgada (*Edmunds Optics #46-184*) montado sobre una plataforma lineal motorizada (*Aerotech #PRO165LM*; DL en la

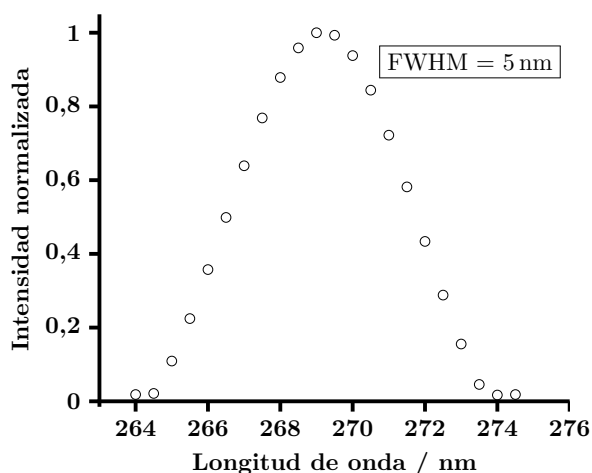


Figura 2.5 - Espectro del haz ultravioleta resultante de triplicar la longitud de onda fundamental del láser. Fue medido utilizando un fotomultiplicador asociado a un monocromador. El centro del pulso se halla a 269 nm debido a que la longitud de onda fundamental del láser en esa oportunidad era de 810 nm.

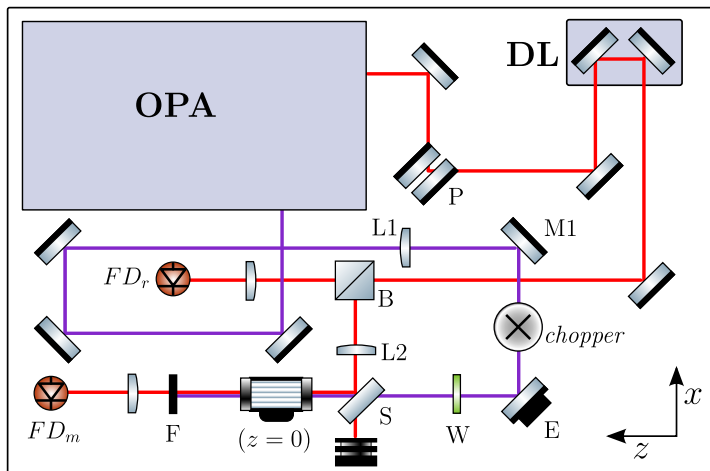


Figura 2.6 - Esquema del arreglo experimental de bombeo-muestreo. En el texto se describe en detalle la funcionalidad de cada componente. P, periscopio de NIR; L, lentes; B, divisor de haz; F, filtro; S, lámina de sílica; W, lámina de media onda; FD, fotodiodos. Los espejos no se identifican, excepto M1 y E, usados para ajustar la superposición del haz UV con el NIR. A $z = 0$ se ubica la celda de medida.

Fig. 2.1) que posee resolución micrométrica. El desplazamiento de DL es controlado a través de la computadora destinada a la adquisición de los datos, siendo la posición de la plataforma determinante del retardo impuesto a los pulsos NIR respecto de los de bombeo.

La alineación del haz NIR que incide en el espejo retroreflector resulta de vital importancia. Si el haz incidente no coincide exactamente con la dirección de movimiento de la plataforma motorizada, la imagen del láser reflejado a campo lejano mostrará una deriva como consecuencia del desplazamiento no colineal de DL. Este efecto se conoce como *beam walking*,^[4] en los textos en idioma inglés. De persistir el efecto de *beam walking* al momento de enfocar el haz NIR en un detector de pequeñas dimensiones, la señal de absorción transitoria se vería contaminada como resultado de la deriva, ya que al mover DL la superposición de los haces estaría comprometida.

A continuación, se describe el procedimiento para alinear el haz NIR de manera tal que éste sea colineal con la dirección de desplazamiento de la plataforma. Se monta una pequeña apertura sobre DL, justo frente al espejo retroreflector, y se hace incidir el haz NIR a través de ésta, manteniendo la plataforma en constante movimiento. A continuación, se monitorea a campo lejano la intensidad del haz NIR que abandona el retroreflector haciendo uso de un fotodiodo de pequeñas dimensiones. Se busca que la intensidad en el fotodiodo cambie menos de un 5% durante el recorrido completo de la plataforma (correspondiente a 2 ns de retardo entre los haces UV y NIR). Para conseguirlo, se ajusta finamente la orientación de dos espejos de la línea del haz NIR.

La implementación de una técnica espectroscópica de absorción transitoria de bombeo-muestreo requiere que la sección transversal del haz de bombeo, en la zona donde se realiza la medida ($z = 0$ en la Fig.2.6, donde z es el eje de propagación del haz), sea por lo menos el doble que la del haz de muestreo. De esta manera, se garantiza que siempre sea muestreada una zona que ha sido excitada, aún cuando existan pequeñas fluctuaciones en la orientación de los haces. Además —en nuestro experimento en particular— la moderada tasa de producción de electrones a partir de las soluciones de yoduros, conjuntamente con la baja solubilidad de estas sales en amoníaco supercrítico, hace necesario que el haz UV (y por lo tanto también el

NIR) se encuentren fuertemente enfocados. Sólo de esta manera se puede conseguir una relación señal-ruido aceptable para realizar las medidas.

Buscando cumplir con estos requisitos, y sabiendo que ambos haces llegan a la posición de la celda de medida ($z = 0$) con un tamaño similar ($\phi \sim 4$ mm de diámetro en ausencia de las lentes de enfoque), se puede estimar la relación que deben cumplir las distancias focales de las lentes (L1 y L2) a utilizar para que los haces tengan las dimensiones apropiadas en la zona de interacción. Asumiendo que la divergencia de los haces es baja, se puede tomar como válido que la sección de los mismos en el punto focal se encuentra limitada por difracción. Esto viene dado por la Ec. 2.6:

$$\phi = \frac{4M^2\lambda f}{\pi D}, \quad (2.6)$$

tomando $M = 1$ para un láser en su modo transversal fundamental (TEM 00), siendo D el diámetro inicial del haz y f la distancia focal de la lente. A partir de la ecuación anterior, se puede deducir que resulta necesario enfocar el haz ultravioleta con una lente de distancia focal al menos 10 veces mayor que la empleada para el haz de muestreo, tal como se ve en la siguiente relación:

$$\frac{\phi_{UV}}{\phi_{NIR}} \simeq \frac{\lambda_{UV} f_{UV}}{\lambda_{NIR} f_{NIR}} \simeq \frac{0.2 f_{UV}}{f_{NIR}} \geq 2 \Rightarrow \frac{f_{UV}}{f_{NIR}} \geq 10. \quad (2.7)$$

En el experimento se utilizó una lente (L1) con $f = 1$ m de sílica fundida (*Thorlabs #LA4663*) para enfocar el haz de ultravioleta y una lente (L2) con $f = 100$ mm de CaF_2 (*Thorlabs #LA5817*) para el haz de muestreo.

La polarización del haz de bombeo fue rotada con una lámina de media onda (W) (*Thorlabs #WPH10M-266*) para producir el ángulo mágico (54.7°) respecto a la polarización del haz de muestreo. Esto se realiza para que la dinámica rotacional de las partículas excitadas contribuya de manera despreciable en la señal transitoria que se mide.[58, 59]

El espejo del haz de bombeo más próximo a la celda (E, en la Fig. 2.6), está montado sobre un soporte cinemático de mayor precisión (*Newport Corporation #SX100-F2KN-254*) para optimizar la superposición espacial de los haces UV y NIR, y con esto, maximizar la señal de absorción transitoria.

Para hacer más sencilla la alineación y producir una señal transitoria de mayor intensidad, justo antes de arribar a la celda ambos haces adoptan una configuración colineal, siendo enfocados cada uno de ellos en el plano donde se realiza la medida ($z = 0$). Sabiendo que en el haz de muestreo se dispone de un exceso de energía por pulso, se empleó una reflexión del mismo generada en una superficie de sílica fundida (S) colocada a 45° . De esta manera, el haz NIR reflejado es sólo $\sim 4\%$ de la potencia original. El haz UV, en cambio, no requiere atenuación por lo cual se toma el haz transmitido a través de S ($\sim 96\%$ de la potencia original). Inicialmente, la lámina S consistió en un cubre-objetos de microscopía de $250 \mu\text{m}$ de espesor (*Ted Pella #26019*) y posteriormente se lo reemplazó por una ventana de caras no paralelas

(Thorlabs #WW41050). Esta última modificación se hizo para evitar que la reflexión en la cara posterior produzca una señal espuria.

A continuación, describiremos el procedimiento usado para optimizar la alineación de los componentes ópticos del arreglo experimental antes de cada medida. Se coloca una pequeña apertura (*pinhole*, en inglés) de $50\ \mu\text{m}$ en el plano $z = 0$, a través de la cual se hacen pasar los haces UV y NIR, accionando el espejo M1 y el divisor B, respectivamente. Luego, usando el espejo E y la lámina S, ambos haces se hacen pasar por un segundo iris, que se encuentra en campo lejano ($z \gg 0$). Este procedimiento se repite hasta que ambos haces pasen por ambas aperturas, lo cual garantiza su colinealidad. Más allá del plano de interacción —a $z = 100\ \text{mm}$ — el haz UV es eliminado con dos filtros pasaaltos (F, Schott #RG1050) y el haz NIR es enfocado en un fotodiodo (FD_m) sensible a esa longitud de onda, para proceder con la detección (ver sección 2.2.4). Unos 200 mm antes del plano $z = 0$, una porción del haz NIR es extraída con el divisor (B), redirigida y enfocada en otro fotodiodo (FD_r), de similares características al anterior. Dicho haz no cruza la celda, ni interacciona con el pulso UV, y lo llamaremos **haz de referencia**.

Para alinear los haces NIR de muestreo y referencia se usó un visor de infrarrojo cercano con pantalla de fósforo (*Electrophysics #IRV7215*) utilizable hasta una longitud de onda de $1.5\ \mu\text{m}$. Para alinear los haces NIR de mayor longitud de onda, se debió emplear un fotodiodo sensible en ese rango espectral, desplazándolo distancias cortas a lo largo de la mesa óptica.

Aproximadamente, los haces recorren una distancia de tres metros en el arreglo óptico antes de arribar al plano donde se ubica la celda de medida.

2.2.3. Caracterización de los haces UV y NIR

Perfil espacial.

Para medir la sección transversal de los haces de manera automática se utilizó una hoja filosa de acero montada en una plataforma motorizada (*Thorlabs #MT1/M-Z8*). Esta última se desplaza de manera controlada en una dirección transversal a la propagación del haz (por ej. \hat{x}), y va obturando progresivamente el paso de luz. La amplitud de los pulsos que fueron recortados se mide —usando un fotodiodo y un osciloscopio— en función de la posición de la plataforma y los datos son transmitidos a una computadora donde se adquieren y procesan en base a un programa escrito en Labview 2010. La señal registrada —ver Fig. 2.7— permite obtener las características geométricas de los pulsos.¹ Asumiendo un pulso gaussiano se ajusta la intensidad recogida, $I(x)$, con una función error empleando una rutina escrita en MATLAB,² de acuerdo a:

$$I(x) \propto \left[1 - \text{erf} \left(\sqrt{2} \frac{(x - x_0)}{\phi} 1000 \right) \right]. \quad (2.8)$$

¹La caracterización del haz de muestreo se hizo con una longitud de onda $\lambda_2 = 1200\ \text{nm}$.

²El código utilizado se encuentra en el apéndice C.

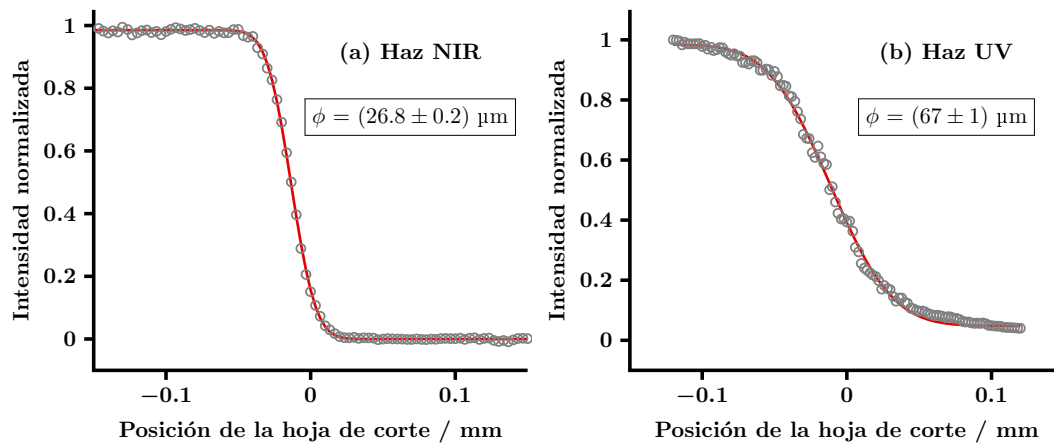


Figura 2.7 - Medida del diámetro ϕ de los haces de muestreo (a) y de bombeo (b) en el punto focal, a $z = 0$. Los datos se ajustan con una función error en cuyo argumento se encuentra el diámetro informado (ver Ec. 2.8).

El diámetro de cada haz, ϕ , se obtiene a partir del ancho a media altura del pulso. La medida de ϕ se repitió a distintos valores de z con el objeto de determinar el punto focal. Se hizo necesario realizar ajustes en la posición relativa de las lentes L1 y L2 (ver Fig. 2.6) para que los puntos focales de los haces UV y NIR coincidieran en $z = 0$, punto donde posteriormente se coloca la muestra (ver Fig. 2.8). A su vez, la simetría en la sección de los mismos fue constatada repitiendo la medida en la dirección y , obteniéndose valores similares en ambos ejes.

El parámetro z_R , conocido como distancia de Rayleigh, se puede determinar utilizando la Ec. 2.9:

$$z_R = \frac{\pi\phi^2}{4\lambda}, \quad (2.9)$$

donde ϕ es el diámetro del haz en el punto focal y λ su longitud de onda. El parámetro z_R representa la longitud —medida a lo largo de la dirección de propagación— en la cual los haces permanecen enfocados. En términos prácticos, se considera que los haces se mantienen

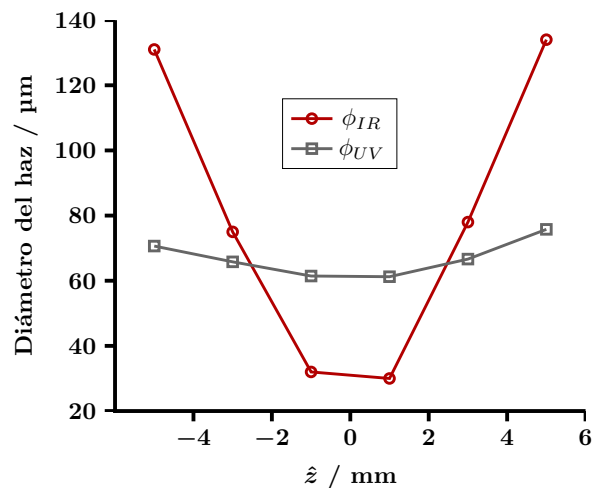


Figura 2.8 - Medida del diámetro de los haces para diferentes posiciones z . Los diámetros más pequeños se ubican aproximadamente en $z \sim 0$. Los puntos se encuentran unidos solo como una guía visual.

enfocados a lo largo de aproximadamente el doble de esta distancia, siendo $2z_R^{UV} = 21$ mm y $2z_R^{NIR} = 1.2$ mm. Estas distancias fueron corroboradas experimentalmente, tal como se ve en la Fig. 2.8. Resulta interesante destacar que, gracias a los valores obtenidos para z_R , el ajuste de las distancias focales de los haces UV y NIR a lo largo de la dirección z no requiere precisión mayor a 1 mm. En cambio, la superposición de ambos haces en el plano xy resulta crítica en el experimento, debido a los reducidos diámetros de cada uno de ellos.

Perfil temporal.

Utilizando un cristal no-lineal es posible generar una interacción que dependa de la superposición temporal de dos pulsos de luz, siendo la respuesta en ese medio lo suficientemente rápida como para considerarse instantánea. Veremos más adelante que la superposición temporal de estos dos pulsos de luz (ζ) está bien representada matemáticamente por la función de correlación entre ambos. Desde un punto de vista práctico, y con el objeto de medir la duración de los pulsos de luz, se procede entonces de la siguiente manera. Se retarda uno de los pulsos con respecto al otro y se mide la eficiencia (amplitud del pulso resultante) del proceso no-lineal generado (suma o diferencia de frecuencias). La señal registrada corresponde a la función de correlación, Λ , de los dos pulsos interactuantes que llamaremos 1 y 2. Aproximando los pulsos por funciones gaussianas, y sabiendo que la correlación de dos de ellas produce una nueva función gaussiana, se debe cumplir:

$$\sigma_\Lambda^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2, \quad (2.10)$$

donde σ representa las dispersiones correspondientes. Se tiene acceso experimental a σ_Λ , ya que este valor puede extraerse de la correlación. En el caso particular que los pulsos 1 y 2 provengan del mismo haz, se habla de una autocorrelación, en cuyo caso la Ec. 2.10 puede simplificarse dando $\sigma_\Lambda^2 = 2\sigma^2$, o en función de los anchos temporales a mitad de altura —con $\varphi = \sigma \sqrt{\ln(256)}$ — resultando:

$$\varphi = \sigma_\Lambda \sqrt{\ln(16)}. \quad (2.11)$$

La ecuación anterior indica que la dispersión medida en una autocorrelación (σ_Λ) nos da acceso a la duración temporal (φ) de los pulsos involucrados en la interacción —siendo el mismo en este caso particular.

De la misma forma que fue hecho para caracterizar el pulso del haz fundamental del láser —Fig. 2.2(b)— en la Fig. 2.9(a) se muestra la función de autocorrelación de los pulsos del haz de muestreo a $\lambda_2 = 1200$ nm. Las medidas fueron realizadas empleando el mismo autocorrelador comercial y se muestran en la figura mediante símbolos e indicándose además con líneas el ajuste a una función gaussiana. Empleando la Ec. 2.11 se determinó una duración de pulso de (78 ± 8) fs. En la medida se utilizó un filtro pasaaltos (*Schott* #RG1050) a la entrada del autocorrelador, para eliminar una posible contaminación del haz fundamental ($\lambda_0 = 800$ nm) en la señal.

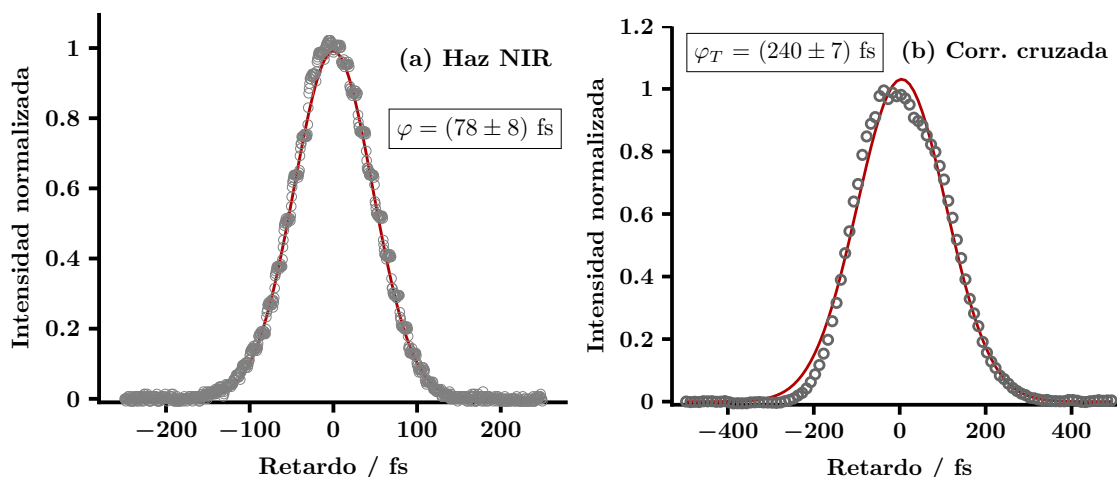
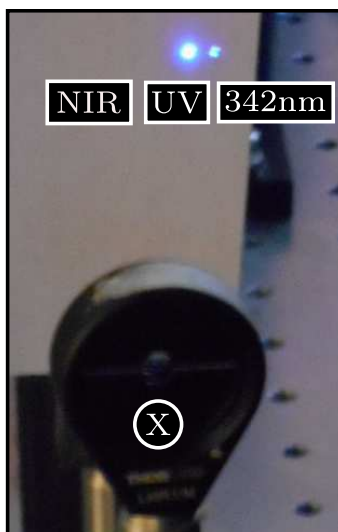


Figura 2.9 - (a) Perfil temporal φ del haz de muestreo ($\lambda_2 = 1200 \text{ nm}$). (b) Correlación cruzada φ_T de los haces UV y NIR. (o) Datos experimentales; (línea) ajuste por función gaussiana.

Para analizar la resolución temporal del experimento se llevó a cabo una correlación cruzada entre el pulso de bombeo y el de muestreo —ver Fig. 2.9(b). La interacción entre ambos pulsos se hizo en un cristal no-lineal (*Newlight Photonics*) de $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (*phase matching* tipo II) —de $100 \mu\text{m}$ de espesor— ubicado en el plano $z = 0$. Dicho cristal es adecuado para generar la resta de frecuencias entre ambos haces, produciendo un nuevo haz de 342 nm . En la Fig. 2.10 se muestra una imagen donde se ven sobre una pantalla los 3 haces que emergen del cristal no-lineal, X. Se observan residuos de los haces primarios UV y NIR (sólo posible con un visor NIR) y, a la derecha de éstos, se hace visible un punto de $\lambda_\Lambda = 342 \text{ nm}$ (resultante de la interacción), que es el empleado en la correlación cruzada. Sabiendo que el haz UV tiene polarización vertical —al igual que el haz NIR— el cristal fue colocado con el eje en posición horizontal. La medida consiste en medir la amplitud de los pulsos de 342 nm en función de la posición de la plataforma motorizada DL. Los dos haces primarios deben bloquearse durante la medida, utilizando para

Figura 2.10 - Fotografía de la correlación cruzada a tiempo cero, ζ . La interacción fue realizada en ángulo solo para ser mostrada en la foto. Por conservación del momento, el haz resultante se encuentra próximo al más energético (λ_1), del lado externo, por tratarse de una resta de frecuencias. El componente óptico señalado como X es el cristal no-lineal de $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$.



ello un filtro de interferencia (*Edmunds Optics* #43-050, $\lambda_{\text{corte}} = 340 \text{ nm}$). Los datos recogidos se ajustan luego a una función gaussiana tal como se muestra en la Fig. 2.9(b), determinándose el valor de σ_{Λ} , a partir del cual se calcula el perfil temporal de la interacción $\varphi_{\Lambda} = (240 \pm 7) \text{ fs}$. Este valor fija la resolución temporal del experimento. Asimismo, la posición de la plataforma en la cual la interacción entre los haces es máxima, que corresponde al máximo de la curva de correlación cruzada en la Fig. 2.9(b), define lo que se conoce como tiempo cero del sistema (ζ). Esta magnitud da cuenta del retardo que debe aplicarse al pulso NIR respecto del UV, como para que ambos pulsos arriben simultáneamente al emplazamiento de la celda de medida.

Con el objeto de determinar la duración del pulso UV de manera independiente, se construyó un autocorrelador basado en la absorción de dos fotones UV.[60] Como sustrato se utilizó el mismo cristal de $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ de $100 \mu\text{m}$ de espesor. En el arreglo experimental, se divide el haz UV en una rama intensa y una tenue para luego retrasar una con respecto a la otra en una plataforma motorizada. Ambas ramas se enfocan a continuación en el cristal no-lineal y se monitorea la intensidad del haz poco intenso en función de la posición de la plataforma. Se espera que al ocurrir la superposición temporal en el cristal se produzca la absorción de un fotón de cada haz y que, por lo tanto, se pueda obtener la duración del pulso ajustando el perfil de absorción en la rama tenue por una función gaussiana. Varias configuraciones de dispositivos de este tipo fueron montadas sin obtenerse señal, por lo que se debió abandonar la medida. Sin embargo, a pesar de no haberse podido determinar la duración de los pulsos UV de manera directa, es posible estimar este parámetro indirectamente sabiendo que la duración de la interacción es de $(240 \pm 7) \text{ fs}$, y que la duración del pulso de muestreo es de $(78 \pm 8) \text{ fs}$, a partir del empleo de la Ec. 2.10. Usando el hecho que φ es proporcional a σ , se puede inferir que la duración del pulso UV es:

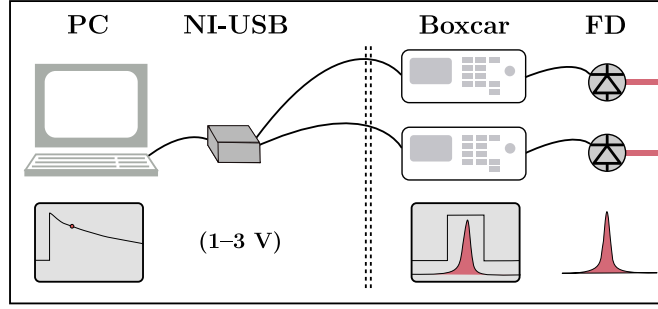
$$\varphi_{\Lambda}^2 = \varphi_{266 \text{ nm}}^2 + \varphi_{1200 \text{ nm}}^2 \Rightarrow \varphi_{266 \text{ nm}} \sim (227 \pm 10) \text{ fs} \quad (2.12)$$

2.2.4. Detección

Sabiendo que los pulsos láser tienen aproximadamente una duración de 100 fs y que la frecuencia de repetición del láser es de 1 kHz , se desprende que el ciclo de servicio del láser es de 10^{10} . Por ello, en las mejores condiciones, la señal debería adquirirse en una ajustada ventana temporal, manteniendo la sincronización, para luego llevar al detector a un estado de latencia el resto del tiempo. Ello evitaría una sobreestimación del ruido que podría introducirse durante los largos intervalos en los que la señal está ausente. Se intentó implementar primero una adquisición de este tipo escribiendo un programa en lenguaje Labview que controla un osciloscopio digital de 500 MHz^3 (*Agilent* #DSO6052A). Luego se mejoró el sistema empleando dos integradores de ventana (en inglés, *Boxcars & Gated Integrators*, *Stanford Research Systems* #SR250) y una tarjeta de adquisición manipulada desde la PC, que fue lo que finalmente se empleó en todas las medidas realizadas.

³Para más detalle consultar el apéndice B

Figura 2.11 - Esquema de adquisición utilizado. Se mencionan los principales componentes, siendo la doble línea punteada una pared divisoria del cuarto del láser. De derecha a izquierda: las señales provenientes de los fotodiodos (FD) son introducidas en los *boxcar* para ser integradas y generar así un voltaje proporcional a la misma; luego, una tarjeta de adquisición (NI-USB) digitaliza los voltajes y la computadora (PC) los almacena.



Esquema de detección utilizado.

El haz de muestreo (m) y el de referencia (r) son detectados en sendos fotodiodos polarizados en inversa de InGaAs (FD_m y FD_r en la Fig.2.6) con una impedancia de salida de $50\ \Omega$. Como se muestra en la Fig. 2.11, ambas señales se conectan a integradores *boxcar* (Box_m y Box_r). Se utilizaron fotodiodos #FGA21 (*Thorlabs*, $4\ \text{mm}^2$ de área activa) para los experimentos realizados a $\lambda_2 < 1600\ \text{nm}$, y #DET10D/M (*Thorlabs*, $0.79\ \text{mm}^2$ de área activa) cuando $\lambda_2 > 1600\ \text{nm}$.

Los integradores *boxcar* se encuentran sincronizados a la emisión del láser de femtosegundos, y proveen una señal de salida que es proporcional a la integral del pulso de corriente que generan los fotodiodos (aproximadamente $100\ \text{mV}$ de amplitud, bajo una impedancia de $50\ \Omega$, y $100\ \text{ns}$ de duración). Las señales de salida de los integradores Box_m y Box_r pueden a su vez amplificarse bajo una impedancia de salida de $1\ \text{M}\Omega$. Después de ello, la señal de cada *boxcar* consiste en una secuencia de mesetas horizontales, con amplitudes del orden de $1\text{--}3\ \text{V}$, cuyos valores son actualizados con cada señal de disparo (cada $1\ \text{ms}$). A través de cables coaxiales, las salidas de ambos integradores son conducidas fuera del recinto donde se hace la medida hasta una computadora provista de una tarjeta de adquisición (PC y NI-USB, respectivamente en la Fig. 2.11), que digitaliza los datos primarios y ejecuta el programa de adquisición.

Utilizando un disco ranurado rotante (en inglés, *optical chopper*; *Thorlabs* #MC2000-EC) sincronizado con la emisión de luz, se bloquean los pulsos de excitación UV de manera intermitente a una frecuencia de $500\ \text{Hz}$. Debido a esta alternancia, sólo la mitad de los pulsos (m y r) integrados por los *boxcar* corresponden a una situación en la cual la muestra fue excitada por un pulso UV. El tratamiento de las señales provenientes de los integradores por parte del programa de adquisición permite distinguir 4 tipos de pulsos: m_{UV} y m_0 , provenientes del haz de muestreo con y sin bombeo; y de manera equivalente: r_{UV} y r_0 , generados por el haz de referencia con y sin bombeo. Tomando el área de los pulsos, integrada y amplificada por los *boxcar*, como una buena medida de la intensidad I de los mismos, se tiene acceso en tiempo real al valor de absorción transitoria, definida[61] según:

$$\Delta A = -1000 \log \left(\frac{I(m_{UV})/I(r_{UV})}{I(m_0)/I(r_0)} \right), \quad (2.13)$$

donde ΔA da cuenta de la diferencia de absorbancia entre el medio excitado por el haz UV respecto del mismo en ausencia de excitación. La medida de ΔA en función del retardo impuesto

por la plataforma DL es el objetivo primario de esta tesis, y ha sido expresada en milésimas de densidad óptica (ΔmOD) a lo largo del trabajo. Puede pensarse como una comparación doble: i) se comparan dos canales de luz (con detectores diferentes: FD_m y FD_r), uno atravesando la celda y el otro no, y ii) en cada canal de luz se compara el hecho de estar en presencia o en ausencia del haz de excitación UV. El primer cociente tiene como característica que los dos canales de luz se generaron en un único destello del láser, mientras que en el segundo cociente la comparación se realiza entre destellos consecutivos (con y sin bombeo) en un mismo fotodiodo. Si consideramos, por ejemplo, que en el destello i el láser de bombeo se encontraba obturado por el *chopper*, y deja de estarlo en el destello siguiente, $i + 1$, ΔA puede derivarse como una diferencia de absorbancias, $A = -\log(I/I_{tot})$, entre dos pulsos consecutivos según:

$$A_{i+1} - A_i = -\log(I(m_{i+1})/kI(r_{i+1})) + \log(I(m_i)/kI(r_i)) = -\log\left(\frac{I(m_{UV})/I(r_{UV})}{I(m_0)/I(r_0)}\right) \quad (2.14)$$

donde k es una constante que da cuenta de la diferente sensibilidad entre los fotodiodos frente al mismo cambio de intensidad. La magnitud ΔA también puede pensarse como la diferencia medida entre ambos fotodiodos:

$$A_m - A_r = -\log(I(m_{i+1})/kI(m_i)) + \log(I(r_{i+1})/kI(r_i)) = -\log\left(\frac{I(m_{UV})/I(r_{UV})}{I(m_0)/I(r_0)}\right) \quad (2.15)$$

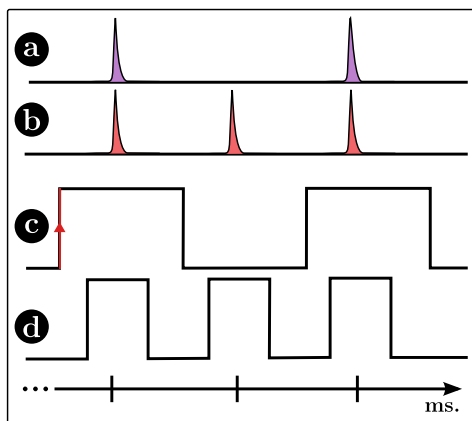
donde k ahora da cuenta de una diferencia entre pulsos consecutivos, que podrían ser mayores a la señal buscada. En ambos casos, haciendo el debido reemplazo, se recupera el mismo resultado que en la Ec. 2.13. La estrategia de definir la absorción transitoria mediante un cociente doble introduce una notable mejora.[61]

Programa de adquisición de datos.

El programa de adquisición fue realizado en Labview (*National Instruments*, Edición 2010). Esta plataforma posee un lenguaje gráfico e intuitivo diseñado específicamente para controlar instrumentos e interfaces. La sincronización del programa está dada por una señal de disparo TTL proveniente del *chopper*, que corresponde a la frecuencia de interrupción del haz de luz. La adquisición se inicia al recibirse la primera señal TTL desde la ejecución del programa. Esta se corresponde con la situación en la cual el láser de excitación no es bloqueado por el *chopper*. Para comprobarlo —antes de comenzar la adquisición— se visualiza en un osciloscopio el pulso UV proveniente de un fotodiodo ubicado tras el *chopper*, conjuntamente con la señal de disparo TTL del *chopper* (ver Fig. 2.12).

Como mencionamos anteriormente, las señales escalonadas provenientes de los *boxcar* Box_m y Box_r llegan de manera analógica a la PC. Mediante el uso de una tarjeta de adquisición de datos (*National Instruments* #USB6003) se adquieren y digitalizan con 16-bit de resolución ambas señales en 2 canales distintos. La adquisición se detiene al cabo de un segundo, luego de haberse recibido 500 disparos TTL del *chopper*. Se dispone entonces de 1000 valores de

Figura 2.12 - Esquema de sincronización utilizado. (a) Pulsos UV, cada 2 ms; (b) pulsos NIR, cada 1 ms; (c) señal TTL del *chopper* a 500 Hz, donde el flanco señalado indica el comienzo de la adquisición; (d) señal TTL del láser a 1 kHz. Los pulsos y las señales TTL no se encuentran en escala.



intensidad del haz de muestreo —500 valores de $I(m_{UV})$ intercalados con 500 valores de $I(m_0)$ —, y en el otro canal, otros 1000 valores de intensidad del haz de referencia —500 valores de $I(r_{UV})$ intercalados con 500 valores de $I(r_0)$. Con esta información se calculan 500 valores de ΔA utilizando la Ec. 2.13, junto con el promedio $\overline{\Delta A}$ y el desvío estándar $\sigma_{(\Delta A)}$ de ese conjunto de datos. Luego el programa inspecciona el conjunto de datos medidos y aplica los siguientes filtros de manera secuencial:

Filtro #1: Cuando $|\Delta A_i - \overline{\Delta A}| > 4(\sigma_{(\Delta A)})$ el dato se deshecha, debido a que éste se encuentra contaminado con una señal espuria proveniente del ruido eléctrico causado por la plataforma DL. Este artefacto se produce como máximo dos veces en cada grupo de 500 valores de ΔA (ver apéndice B, página 112).

Filtro #2: Si luego del Filtro #1, el valor de $\sigma_{(\Delta A)} > 30 \text{ mOD}$ se elimina el grupo entero de datos y se vuelve a adquirir un nuevo grupo. En condiciones normales, el desvío estándar de un grupo de datos cae por debajo de este número, por lo que estos escasos eventos son atribuidos a errores aleatorios que se introducen en la medida.

Una vez aplicados ambos filtros, el programa calcula $\overline{\Delta A}$ a partir del promedio de los datos restantes. Para el resto del trabajo, se toma $\Delta A = \overline{\Delta A}$, para simplificar la notación.

El movimiento de la plataforma DL es controlado desde la misma PC, a través de un vínculo de ethernet, pudiéndose conocer su posición en todo momento. El dispositivo recibe órdenes de control desde la PC una vez que ha alcanzado su posición objetivo y se encuentra en una situación de reposo. Esto es debido a que la comunicación se interrumpe mientras se ejecutan los algoritmos internos de frenado y de posicionamiento. Cuando el dispositivo se encuentra disponible, éste envía un signo % a la PC, acción que el programa espera para proporcionarle la siguiente orden. Cuando la plataforma se detiene en una nueva posición, la desaceleración causada puede imprimirle una vibración indeseada a la óptica que se encuentra sobre ella (particularmente al espejo retroreflector). Para evitarlo —antes de enviar una nueva orden al DL— el programa suma un retardo igual al tiempo que le llevó llegar a la posición que ocupa en ese momento.

El programa posee una modalidad de **adquisición libre**, en la cual la detección está constantemente activa. Está pensada para cumplimentar las tareas de alineación y optimización

de la señal en tiempo real. También es capaz de modificar la posición del DL libremente sin interrumpir la adquisición.

Además, el programa posee otra modalidad, que llamamos de **adquisición del transitorio**. En esta modalidad el operador puede controlar la forma como se distribuye la densidad de puntos que se miden a lo largo del barrido temporal (movimiento del DL), construyendo un vector que incluye las posiciones que tomará el DL, pudiendo elegir entre: i) un muestreo lineal —se establece donde comenzar, donde terminar y el incremento que va a aplicarse al retardo— y ii) un muestreo inteligente —las posiciones se proveen mediante un archivo de texto, siendo éstas relativas a donde se encuentra el tiempo cero, ζ , previamente definido por el usuario. Esta segunda opción fue la utilizada para realizar todos los transitorios de esta tesis, ya que permite incorporar una mayor densidad de puntos en el ámbito temporal donde se produzca una mayor variación de ΔA , que en nuestro caso es la zona cercana al tiempo cero ζ .

El programa repite los barridos las veces que el usuario lo desee, graficando el transitorio promedio en tiempo real. Por último, todos los datos son guardados en un archivo de texto con la hora estampada en el nombre, y en una carpeta creada con la fecha del día. Además, bajo el mismo nombre, se genera un archivo de imagen con una impresión de pantalla con el gráfico del transitorio para un fácil reconocimiento. Al terminar la secuencia de mediciones, el programa vuelve al modo de adquisición libre automáticamente.

2.2.5. Tratamiento de los perfiles de absorción transitoria

Es de esperar que luego del pulso UV, la población de las especies excitadas que se generaron (distinto tipo de estructuras electrón–donante– NH_3) decaigan por medio de funciones exponenciales decrecientes en el tiempo, a raíz de procesos reactivos y de recombinación. A tiempos muy cortos, sin embargo, la forma del perfil de absorción transitoria medido estará afectado inevitablemente por la duración de los pulsos, o más correctamente, por la correlación cruzada entre el haz de muestreo y el haz UV. Esta entonces será la cota superior de la resolución temporal de nuestro experimento, al no estar considerada aún la dispersión introducida por las ventanas de la celda o el medio de reacción.

En la tabla 2.3 se calculó la dispersión temporal esperada para los medios refractivos de nuestro experimento, siendo ésta siempre menor al 5% en pulsos de 100 fs. Sin embargo, en una configuración colineal como la de nuestro experimento, la longitud del camino óptico en la celda también produce un deterioro en la resolución temporal.[38] Eso se debe a que, aunque se desplace el DL, parte de la señal no es susceptible a dicho cambio, debido a que el GVM entre los pulsos UV y NIR es de $\sim 0.5 \text{ ps mm}^{-1}$, impidiendo que se mantengan superpuestos mientras atraviesan la celda.[62] En el caso particular de la celda utilizada en esta tesis, —y suponiendo que la absorción transitoria se genera a lo largo de la totalidad de su paso óptico (0.8 mm)— puede estimarse que la resolución temporal de nuestro sistema estaría limitada a $\sim 400 \text{ fs}$. Sin embargo, la fuerte extinción del pulso UV en la solución de KI restringe la región

ópticamente activa de la celda sensiblemente por debajo de su paso óptico. Consecuentemente, el efecto estimado del GVM sobre la resolución temporal del sistema se encuentra con certeza sobrestimado.

Con el objeto de extraer las constantes temporales de decaimiento de los procesos dinámicos involucrados, fue necesario establecer un procedimiento de ajuste de datos adecuado. Es preciso introducir en la función de ajuste el efecto que tiene la interacción de los pulsos UV y NIR sobre la resolución temporal, aunque sea de manera aproximada. Esta función instrumental puede incorporarse matemáticamente en la de ajuste a través de una convolución con las exponenciales de decaimiento de los procesos dinámicos. Por ejemplo, si $f(x) = A \exp(-x/\tau)$ representa la respuesta del sistema físico, siendo τ la constante característica de ese proceso, y $g(x) = 1/\sigma\sqrt{2\pi} \exp[-(x - \zeta_0)^2/2\sigma^2]$ da la función instrumental (aproximada en este caso por una función gaussiana), deberá usarse como función de ajuste:

$$S(t) = f(x) \otimes g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) g(t-x) dx. \quad (2.16)$$

Como la función $f(x)$ es igual a cero para tiempos negativos, la integración de la ecuación anterior debe restringirse al intervalo $[0, \infty)$, lo que conduce a:

$$S(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} A \sigma \sqrt{\frac{\pi}{2}} \exp\left(\frac{\sigma^2}{2\tau^2} + \frac{(\zeta_0 - t)}{\tau}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{(\zeta_0 - t + x)\tau + \sigma^2}{\sqrt{2} \tau \sigma}\right) \Bigg|_0^{\infty}, \quad (2.17)$$

donde erf representa a la función error. Al evaluar la ecuación anterior, se tiene finalmente:

$$S(t) = \frac{A}{2} \exp\left(\frac{\sigma^2}{2\tau^2} - \frac{(t - \zeta_0)}{\tau}\right) \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{(t - \zeta_0)\tau + \sigma^2}{\sqrt{2} \tau \sigma}\right)\right]. \quad (2.18)$$

La expresión anterior es la versión integrada de la función que debe ajustarse en el experimento en caso de tener un único proceso exponencial de desactivación, en este caso caracterizado por el parámetro τ . [63] En caso de estar en presencia de un mayor número de procesos, éstos se incorporarán a la función de ajuste como suma de exponenciales, debido a que la operación de convolución es lineal. La Ec. 2.19 da la expresión más general utilizada para ajustar los perfiles experimentales de absorbancia transitoria:

$$S_T(t) = \sum_j^N \frac{A_j}{2} \exp\left(\frac{\sigma^2}{2\tau_j^2} - \frac{(t - \zeta_0)}{\tau_j}\right) \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{(t - \zeta_0)\tau_j + \sigma^2}{\sqrt{2} \tau_j \sigma}\right)\right] \quad (2.19)$$

Los parámetros τ_i son las constantes de tiempo que se desean obtener a partir de los datos experimentales y el valor de $\sigma = 102$ fs se obtiene del experimento de correlación cruzada de los haces de UV y NIR —ver Fig. 2.9(b). En el tratamiento de los datos se utilizaron tres exponenciales ($N = 3$) [64] siendo infinita la tercera constante de decaimiento ($\tau_3 = \infty$), por lo cual se ajustó únicamente el valor de la amplitud de ese término (A_3).

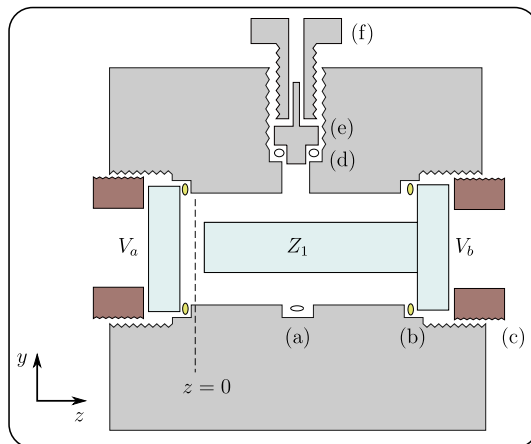


Figura 2.13 - Esquema de la celda de alta temperatura y presión adaptada para medidas de espectroscopía ultrarrápida. V_a y V_b , ventanas de zafiro; Z_1 , cilindro de zafiro; $z = 0$, plano focal donde se aloja la muestra; z eje de propagación de los haces; (a) buzo magnético; (b) sello de oro; (c) seguidores de hierro para el ajuste de las ventanas; (d) sello de teflón; (e) seguidor con alojamiento para el sensor de temperatura; (f) tuerca de ajuste del seguidor.

El ajuste y análisis de los datos se realiza con una rutina escrita en el programa comercial MATLAB,⁴ realizándose las siguientes tareas de manera automática:

- (I) Los valores de ΔA se trasladan en el eje vertical, de manera tal que a tiempos negativos el perfil de absorbancia transitoria valga cero.
- (II) Se normalizan los datos con respecto al valor máximo de ΔA , que corresponde al máximo del pico alcanzado inmediatamente después de la excitación. Se trasladan los datos en el eje de las abscisas para que el máximo valor de ΔA coincida con un retardo igual a cero.
- (III) Se ajustan los datos utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt, obteniendo un coeficiente de éxito y los parámetros de interés que fueron ajustados: $\{A_j\}$ y $\{\tau_j\}$.
- (IV) Diagonalizando la matriz de covarianza, se obtienen los desvíos estándar de los parámetros ajustados.
- (V) Se guardan en un archivo de texto los parámetros de interés, junto con sus desvíos estándar, el coeficiente de éxito y el nombre del archivo del que provinieron los datos.
- (VI) Se grafican los datos junto al ajuste para corroborar lo realizado.

2.3. Región de interacción con la muestra

2.3.1. Celda de alta temperatura y presión

La celda utilizada en esta tesis ya se había usado en el grupo[65, 66] para medir la absorbancia estacionaria de soluciones a alta temperatura y presión. En la Fig. 2.13 se muestra un corte de la misma que permite ver el canal óptico (eje z). Es una celda cúbica de acero inoxidable provista de cuatro ventanas de zafiro óptico de 5 mm de espesor colocadas de manera ortogonal. Posee sellos de oro y teflón, con capacidad de soportar más de 400 bar de presión y temperaturas de hasta 200 °C. Con cuatro arandelas de aluminio en contacto con el exterior

⁴El código utilizado se encuentra en el apéndice C.

de las ventanas, se compensa la diferente dilatación térmica de los materiales involucrados, evitando una posible fuga del solvente presurizado al calentar la celda. La agitación se realiza con un buzo magnético recubierto de teflón, controlado desde el exterior por medio de un imán giratorio. El cuerpo de la celda posee cuatro agujeros pasantes que sirven de alojamiento para cuatro resistencias calefactoras de $300\ \Omega$ (160 W). La entrada de amoníaco a la celda se realiza utilizando conectores del tipo utilizado en cromatografía líquida de alta performance (HPLC, de sus siglas en inglés), con sello cónico y asiento metal-metal.

La celda posee un paso óptico de 20.5 mm, que resulta excesivo para ser empleado en medidas de espectroscopía ultrarrápida. Es por ello que fue colocado en el interior del canal óptico un cilindro de zafiro de 8 mm de diámetro y 19.7 mm de largo (Z_1 en la figura). El cilindro Z_1 se pone en contacto con la ventana posterior de la celda (V_b), empleando dos bujes de teflón para fijarlo en posición. La región de interacción de los haces con la muestra se restringe así al espacio libre entre Z_1 y la ventana V_a , que corresponde a un paso óptico de 800 μm .

2.3.2. Procedimiento de alineación de la celda

Veremos que para llevar a cabo el experimento es importante contar con un elemento de sujeción adecuado que permita ubicar y remover la celda de alta presión manteniendo la alineación en el plano xy , sin cambiar su posición en el eje z . Además, el soporte tiene que ubicarse de manera tal que el plano definido como $z = 0$ pase por el paso óptico de la celda, tal como se indica en la Fig. 2.13. En lo que sigue, veremos además la necesidad de contar con un soporte auxiliar, que puede intercambiarse con el soporte de la celda metálica, compartiendo una misma base de sujeción a la mesa óptica.

En condiciones de rutina, la señal de absorbancia transitoria no es fácil de obtener. Tal como adelantamos en las secciones anteriores, es necesario asegurarse que los pulsos provenientes de los haces UV y NIR se encuentren superpuestos espacial y temporalmente en el plano $z = 0$. Esta condición se logra primeramente utilizando una apertura de pequeñas dimensiones, y luego se optimiza la alineación del sistema realizando una medida preliminar de absorbancia transitoria a partir de una solución concentrada de KI en un solvente convencional, usando una cubeta de cuarzo. Se diseñó entonces un soporte auxiliar sobre el cual se pueden sujetar los elementos necesarios (el alojamiento para la cubeta de cuarzo y la apertura), con la posibilidad de intercambiarlos sin perder la alineación.

Inicialmente, se hacen pasar los haces UV y NIR por la apertura ubicada en el plano $z = 0$ y se manipulan los espejos correspondientes para garantizar una correcta alineación y el enfoque sobre el plano del orificio de la apertura. A continuación, se intercambia la apertura por una cubeta de cuarzo de 5 mm de paso óptico, gracias a la versatilidad del soporte auxiliar diseñado, y se optimiza la señal de los electrones generados en una solución concentrada de KI en acetonitrilo.[64] La señal medida en estas condiciones es un orden de magnitud mayor a la que se obtiene con las soluciones amoniacaes de interés, lo que exhibe la conveniencia de efectuar estos pasos previos.

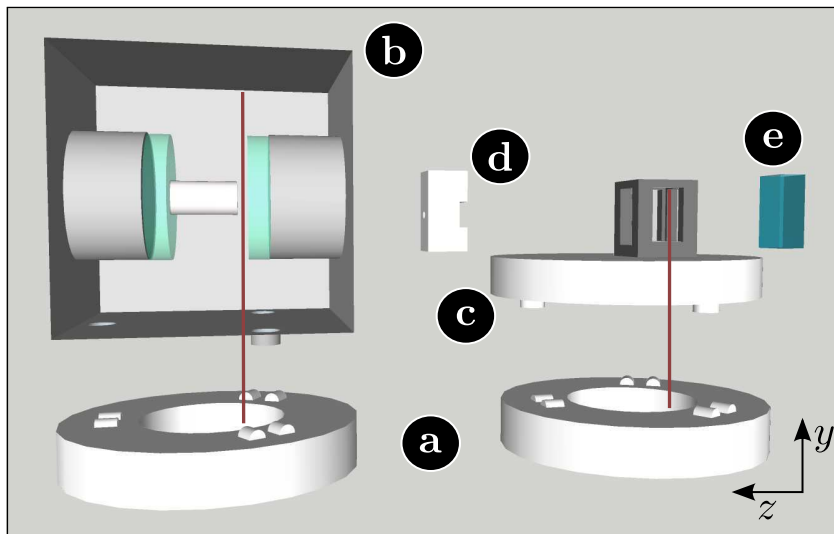


Figura 2.14 - Base y soportes de aluminio que fijan la altura y la orientación de: (a) extremo superior de la base de sustentación, (b) celda de alta presión, (c) soporte auxiliar con capacidad de alojar una cubeta convencional, (d) apertura de alineación, (e) cubeta de cuarzo. La línea roja vertical representa el plano $z = 0$. El haz se propaga desde la derecha a la izquierda de la imagen.

Soporte de la celda.

En la Fig. 2.14 se esquematiza de manera simplificada las piezas de sujeción empleadas: una base de sustentación (a), celda óptica de alta presión con esferas incrustadas (b), y un soporte auxiliar (c), con capacidad de alojar una apertura de alineación (d) o una cubeta convencional (e). La base de sustentación está construida en aluminio y posee tres guías de acero dispuestas a 120° , formadas cada una de ellas por un par de varillas separadas unos milímetros entre sí. Sobre cada guía es posible deslizar una esfera de acero de 6 mm de diámetro. Tanto la celda metálica como el soporte auxiliar portacubetas poseen tres de las esferas mencionadas, dispuestas a 120° entre sí, e inmovilizadas en la estructura. Al entrar las esferas en contacto con cada par de varillas de la base, queda definido con precisión el plano de acoplamiento, y esto asegura un posicionamiento con reproducibilidad micrométrica. Por construcción, cuando se introduce la cubeta de cuarzo en su soporte, el plano $z = 0$ pasa por el seno del líquido, a $100\ \mu\text{m}$ de la ventana del haz incidente. Asimismo, el diseño del soporte permite alojar una apertura, de manera tal que ésta coincida con el plano $z = 0$. Por último, al posicionar la celda de alta presión en la base de sustentación, el plano $z = 0$ pasa a $100\ \mu\text{m}$ de la ventana frontal V_a —asegurado por construcción.

2.3.3. Medida y control de las condiciones termodinámicas

Medida de la presión.

La medida de la presión se lleva a cabo utilizando un transductor de presión (presión máxima de 500 bar). Este consta de un diafragma acoplado a un piezoeléctrico, que traduce la deformación causada por la presión en un cambio de voltaje. El transductor fue calibrado utilizando una balanza de pesos muertos, y los datos que emergen de dicha calibración se contrastaron con datos obtenidos de la bibliografía,[67] realizando medidas de la presión de vapor

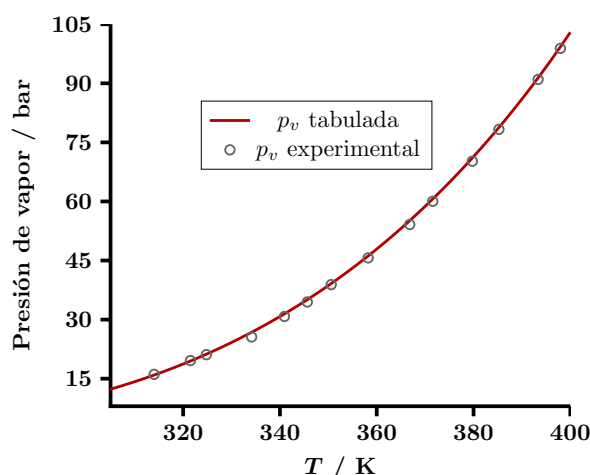


Figura 2.15 - Comparación entre las medidas de presión de vapor (\circ) y los datos provenientes de la bibliografía (curva),[67] en función de la temperatura.

de amoníaco puro a diferentes temperaturas. Esto se lleva a cabo conectando el transductor a una botella de acero inoxidable cargada con amoníaco líquido, que se encuentra termostatazada por inmersión del sistema completo en un baño de glicerina de un termostato. Se registra a continuación la presión medida con el transductor en función de la temperatura del baño termostático, que se mide usando un termómetro de platino Pt100 previamente calibrado.

En la Fig. 2.15 se muestra que los datos medidos para la presión de vapor (\circ) se corresponden perfectamente con los que provienen de la bibliografía (línea continua).[67] Antes de cada medida, el sistema se mantenía durante varios minutos a temperatura constante para lograr estabilizar la presión.

Medida y control de la temperatura.

La temperatura de la celda se regula manipulando la potencia aplicada sobre cuatro resistencias eléctricas (ver sección 2.3.1) mediante un controlador PID (del inglés, *Proportional-Integrative-Derivative*). El controlador alterna la tensión aplicada a las resistencias entre dos valores de voltaje (típicamente 50 V y 100 V), provistos por dos autotransformadores de salida variable. Esta acción se ejecuta en función de una señal de control proveniente de un termómetro de platino Pt-100 adosado a la celda, incrementándose la temperatura de la misma cuando las resistencias permanecen una mayor proporción del tiempo conectadas a la tensión más alta. Utilizando este sistema, la temperatura se mantuvo alrededor del valor elegido con una fluctuación menor a 0.5 K.

Para medir la temperatura se utiliza un segundo termómetro de platino Pt-100 debidamente calibrado, cuyo valor de resistencia que fue medido a cuatro puntas utilizando un multímetro *Hewlett Packard* #34401A. El sensor del termómetro se inserta en el cuerpo de la celda debido a la dificultad que representa que éste tome contacto directo con el fluido contenido en el interior. Es sabido en base a experiencias preliminares realizadas con la misma celda que la temperatura en el seno del fluido, medida en la proximidad de las ventanas, es inferior a la del

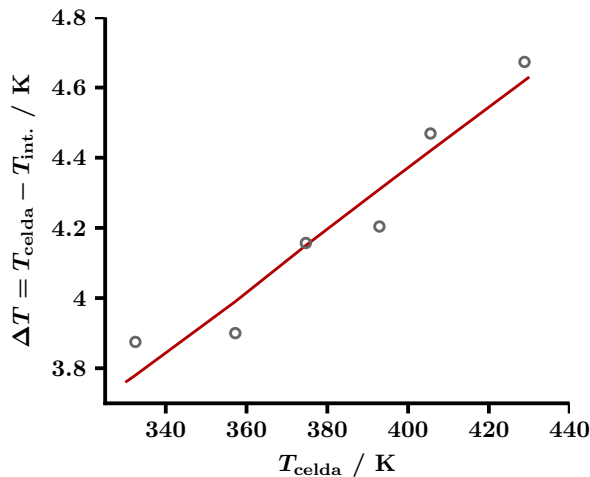


Figura 2.16 - Diferencia térmica entre el seno del líquido y el cuerpo de la celda. La medida fue realizada utilizando una termocupla del tipo K.

cuerpo de la celda. Esto se debe principalmente a que las ventanas de zafiro no se encuentran calefaccionadas, y por lo tanto disipan el calor. Esto cobra especial relevancia si se advierte en la Fig. 2.13 que la ubicación del plano $z = 0$ donde se lleva a cabo la medida óptica es adyacente a la pared interna de la ventana V_a de la celda. Es por esta razón que fue necesario cuantificar experimentalmente la diferencia de temperatura entre el cuerpo de la celda y la región donde se aloja la muestra. Para ello, fue calibrada una termocupla del tipo K, envainada en un tubo de acero inoxidable de alrededor de 1 mm de diámetro. Las pequeñas dimensiones y la flexibilidad de la misma hicieron posible introducirla en la celda por la parte superior (a través del item (e) en la Fig. 2.13), a través de un sello de presión, y ubicar su extremo sensor en contacto con la pared interna de la ventana V_a . El sello empleado consiste en un disco de teflón perforado, que es deformado contra el cuerpo de la celda al comprimirse con un seguidor de acero inoxidable.

La diferencia de temperatura entre el seno del líquido y el cuerpo de la celda (ΔT en la Fig. 2.16) fue medida con la celda llena de amoníaco líquido, en función de la temperatura. Como resultado de la experiencia, se observa que ΔT varía 4–5 K en el ámbito de temperaturas de interés, con una leve tendencia creciente en función de T . La variación medida de ΔT vs la temperatura en el cuerpo de la celda, T_{celda} , fue representada por una función lineal con la cual se corrigieron todas las medidas de temperatura realizadas en el cuerpo de la celda. Los valores de temperatura mencionados a lo largo de este trabajo se encuentran corregidos de esta manera.

Adquisición de la medida de presión y temperatura.

Para registrar las lecturas de temperatura y presión se utilizó un programa escrito en lenguaje Labview, que se ejecuta en una computadora auxiliar de manera independiente al programa de adquisición. A través del puerto paralelo de esta computadora, se abren y cierran de forma secuencial los diferentes canales de un escáner (*Keithley #7067*) conectado al multímetro digital *Agilent #34401A* de 6 1/2 dígitos. Mediante el uso de una plaqueta adaptadora GPIB/USB (*Agilent #82357B*) se mide la resistencia del termómetro de platino

montado sobre el cuerpo de la celda óptica y la tensión del transductor de presión, y los datos son transferidos a la computadora auxiliar. A partir de las lecturas de presión y de temperatura, el programa calcula la densidad del amoníaco supercrítico en el momento de la medida, utilizando para ello el método iterativo que se describe en la sección 2.5.1. Por último, los datos (T , p , ρ , hora) son almacenados en un archivo de texto cada 10 segundos.

2.3.4. Manipulación del fluido

Para manipular el amoníaco se utilizó un banco de carga estanco provisto de una prensa manual a pistón ($V = 35$ ml), botellas de distinta capacidad y dos transductores de alta presión. El sistema posee una serie de puertos que se interconectan entre sí a través de válvulas de alta presión. Cada puerto se encuentra conectado a los distintos componentes del sistema: celda de medida, prensa, inyector multivía con loop, provisión de amoníaco puro, provisión de argón, sistema de vacío, recipientes, etc. El banco fue construido con tuberías de acero inoxidable que poseen un diámetro externo de 1/16" y con un diámetro interno de 1/100" (presión máxima de 1000 bar). Las válvulas y conectores empleados obedecen las normas HIP y HPLC. El banco de carga puede trabajar a presiones de hasta 400 bar, y las botellas pueden someterse a temperaturas en el ámbito de 190–400 K, con el objeto de realizar destilaciones isobáricas de los fluidos.

Carga de amoníaco en la celda de alta presión.

Primeramente, se introduce en la celda una cantidad de KI sólido, previamente pesada. Una vez comprobada la estanqueidad, se evacua el sistema para remover el aire y la humedad retenida.

En esta tesis se realizaron experimentos usando como solvente tanto amoníaco líquido, como amoníaco supercrítico de distintas densidades. En el primer caso, la introducción de NH_3 se realiza mediante una destilación isobárica, enfriando la celda algunas decenas de grados y calentando el contenedor de amoníaco puro a alrededor de 50 °C. La destilación se interrumpe cuando aproximadamente 2/3 de la capacidad de la celda contienen líquido. Esta operación se controla visualmente a través de las ventanas de la celda. Finalizada la carga del solvente, se deja que la celda adquiera la temperatura ambiente antes de comenzar las medidas. Por otro lado, los experimentos en fase supercrítica se realizan de manera diferente. Primero se lleva a cabo una destilación isobárica de NH_3 a una prensa manual, de una manera similar a lo descrito anteriormente. Una vez que la prensa está llena de líquido, éste se comprime en el tubo capilar que conduce a la celda hasta la presión deseada. Manteniendo la válvula de acceso a la celda cerrada, se enciende el sistema eléctrico de calefacción y se lleva la celda hasta la temperatura de trabajo, cercana a los 415 K. Una vez estabilizada la temperatura en la celda, se abre la válvula de acceso y se acciona manualmente la prensa hasta recuperar la presión deseada. Mediante el uso de una ecuación de estado adecuada para amoníaco (ver sección

2.5.1), la lectura de T y p permite determinar la densidad del fluido contenido en la celda. La válvula de acceso a la celda permanece abierta durante la medida, con el objeto de monitorear constantemente la presión del sistema. Es importante remarcar que la totalidad del banco de carga, incluyendo el tubo capilar que provee NH_3 hasta la celda, se encuentra a temperatura ambiente, por lo cual el fluido presurizado se encuentra en estado líquido y su densidad varía levemente. En cambio, la densidad del fluido contenido en la celda puede incrementarse a lo largo de una isoterma supercrítica, simplemente introduciendo más amoníaco con la prensa.

2.4. Puesta a punto del sistema de medida

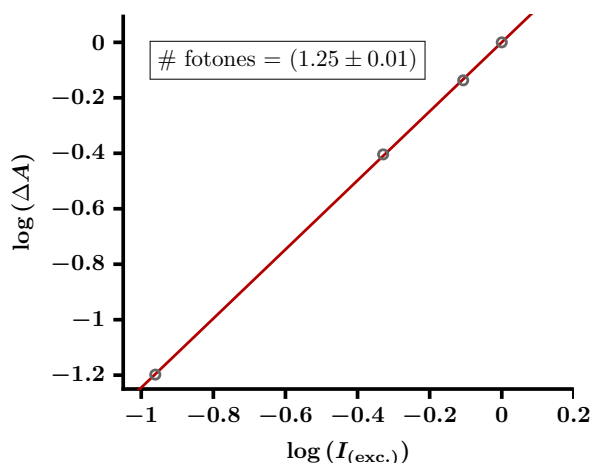
En esta sección se detallan una serie de experimentos auxiliares realizados con el objeto de comprobar que las condiciones en las que se llevaron a cabo las medidas son adecuadas. En ellos se determinó que el número de fotones UV absorbidos en cada evento era uno, se descartó que el uso de gruesas ventanas de zafiro en la celda de alta presión haya perjudicado notoriamente la respuesta temporal de la medida, se verificó que las condiciones de agitación en la celda eran suficientes como para no observar la acumulación de especies, y finalmente se hicieron pruebas acerca de la concentración elegida para el donante de electrones, KI.

Número de fotones UV absorbidos

Hemos mencionado que la producción de electrones a partir de donantes del tipo KI transcurre por absorción de un fotón UV. Si la irradiancia del láser de bombeo fuera excesiva, se favorecería un proceso competitivo de tipo MPI por absorción de dos fotones por parte del solvente.[68] Los electrones generados de manera directa por excitación del solvente pueden no estar involucrados en los mismos procesos dinámicos que aquellos fotoemitidos a partir de especies donantes en condiciones cercanas a las de resonancia,[4] a través de una transición CTTS.

Para corroborar que las condiciones de irradiancia de nuestro experimento son las adecuadas, se midió el número de fotones UV absorbidos que dan origen a las señales observadas en los perfiles de absorbancia transitoria recogidos en este trabajo. Para ello, asumiendo que la absorción sigue una ley de potencias con el número de fotones absorbidos en cada evento de producción de electrones ($OD \propto I^n$), se colectó el perfil de absorbancia transitoria de una solución de KI en amoníaco líquido para intensidades crecientes del haz de bombeo (ver Fig. 2.17). La atenuación del haz UV se logró usando filtros neutros colocados antes del plano de interacción $z = 0$. Analizando el logaritmo del máximo de la intensidad recogida en función del logaritmo de la intensidad del haz de bombeo se obtiene una recta, de cuya pendiente puede calcularse el número de fotones involucrados en la interacción. Tal como se puede apreciar en la Fig. 2.17, el número de fotones del haz de bombeo que participa en cada evento de interacción resulta 1.25, con lo que se puede descartar que la señal medida de ΔA posea una contribución importante de electrones generados a partir de procesos multifotónicos.

Figura 2.17 - Determinación del número de fotones del haz de bombeo absorbidos en cada transitorio. De la pendiente del gráfico se determina un valor de 1.25, próximo a la unidad.



Medios dispersivos en la respuesta temporal

Para determinar el efecto de haber propagado los haces UV y NIR a través de 5 mm de zafiro, como los que aporta la gruesa ventana V_a de la celda de alta presión, se realizó una correlación cruzada entre ambos haces en ausencia y en presencia de este material. Para ello se enfocaron los pulsos de bombeo y de muestreo sobre el mismo cristal de $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ que fue usado para medir la duración temporal de los pulsos involucrados en la interacción (ver página 29) pero ahora con una ventana de zafiro igual a las usadas en la celda de alta presión. En la Fig. 2.18 se comparan ambos perfiles, observándose que la interacción se desplaza 4 ps como consecuencia del GVM que causa la presencia de la ventana. Esto no resulta sorprendente debido a que los dos haces poseen distintas velocidades de grupo al propagarse a través del zafiro ($GVM = 0.8 \text{ ps mm}^{-1}$). Más allá de este cambio, no se observa ninguna otra variación, verificándose que al ajustar los datos por funciones gaussianas se obtiene el mismo valor de dispersión: $\sigma = 102 \text{ fs}$. No debe esperarse entonces un cambio en la respuesta temporal debido al uso de ventanas de gran espesor, tales como las requeridas para trabajar a altas presiones.

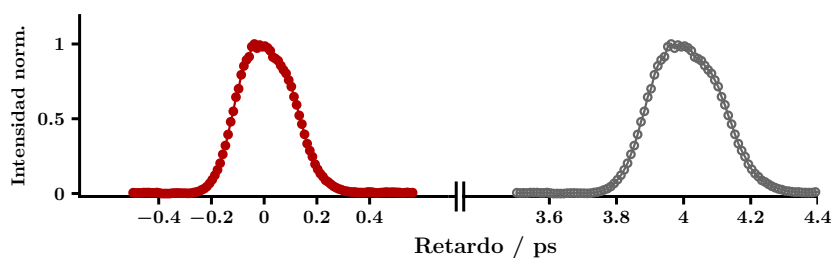


Figura 2.18 - Correlación cruzada entre los haces de muestreo y de bombeo, en presencia (\circ , der.) y ausencia (\bullet , izq.) de 5 mm de zafiro. No se observan cambios en la respuesta temporal ($\sigma = 102 \text{ fs}$ en ambos grupos de datos), sólo un retardo debido al efecto del GVM ocurrido al atravesar el material.

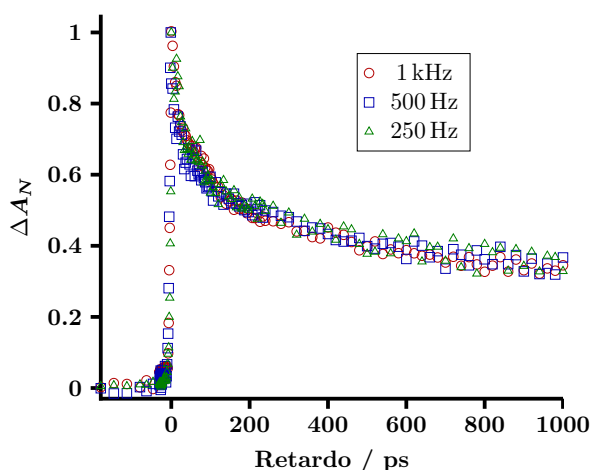


Figura 2.19 - Perfiles de absorbanza transitoria realizados a diferentes frecuencias de excitación. No se observan cambios apreciables que pudieran vincularse con un insuficiente recambio de fluido en la celda.

Recambio de fluido en el canal óptico

Los perfiles de absorbanza transitoria de esta tesis fueron medidos manteniendo una constante agitación en el interior de la celda. Sin embargo, a causa de la intrincada geometría de la misma, y el estrecho paso óptico empleado en la medida, es muy probable que la agitación sea menos eficaz en la región expuesta a la luz que en el resto del volumen de la celda. Si durante el lapso entre dos excitaciones consecutivas (1 ms) la porción de solución irradiada (2 nl) no logra refrescarse completamente, puede esperarse la aparición de una absorbanza residual causada por la acumulación de especies asociadas al electrón solvatado. Esto es posible debido a que la vida media de estas especies está en la escala de los microsegundos,[15] dependiendo de manera suave del solvente empleado.

Este tipo de problemas suelen evitarse con el uso de celdas de flujo. Sin embargo, resulta problemático implementar un sistema de flujo a alta presión, sin mencionar las dificultades asociadas con impulsar un fluido supercrítico (de muy alta susceptibilidad a la compresión) a lo largo de cañerías durante una medida óptica. Es por ello que en este trabajo se decidió implementar la medida en una celda estanca, cuyo volumen total es 6 órdenes mayor que el volumen de la región barrida por la luz. Para comprobar que en las condiciones de trabajo el recambio de fluido en el volumen de excitación está garantizado, y que los perfiles medidos de ΔA no reflejan la acumulación de especies espurias, se colectaron perfiles de absorbanza transitoria de KI en amoníaco líquido a diferentes frecuencias de excitación. Si la velocidad de recambio de la solución fuera un efecto limitante, es de esperar que al incrementarse el lapso entre pulsos de excitación se favorezca el mezclado y los perfiles mostrarían una absorbanza basal menor. Tal como puede verse en la Fig. 2.19 este efecto no es observado, aún incrementando el lapso de tiempo 4 veces entre pulsos. Se puede concluir que, o bien no se forman especies con tiempos de vida mayores al milisegundo, o éstas están presentes pero no afectan al perfil de ΔA , o el pequeño volumen de excitación se renueva con cada disparo del láser UV. En cualquier caso, con el resultado obtenido no se evidencian problemas originados en un mezclado ineficiente en la celda estanca. Para llevar a cabo este experimento se modificó el disco rotante del *chopper*

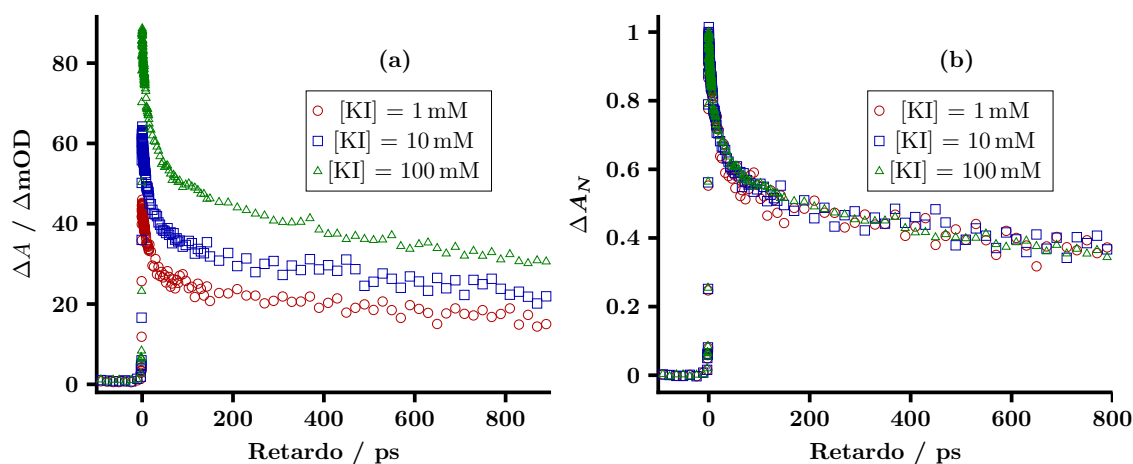


Figura 2.20 - Absorbancia transitoria a diferentes concentraciones de KI en NH_3 líquido ($\lambda_2 = 1760 \text{ nm}$). No se evidencia un cambio relevante en el perfil de absorbancia.

óptico, bloqueando con papel de aluminio algunas de sus ranuras, con lo cual se incrementó el lapso entre los pulsos de excitación UV. Como consecuencia de ello, se debió además adaptar la frecuencia de la adquisición, manteniendo la sincronización con el láser (sin perder la fase). Esto se realizó construyendo un circuito electrónico para dividir la frecuencia de disparo del láser.

Efecto de la concentración de KI

Se midió el perfil de absorbancia transitoria para diferentes concentraciones de KI en amoníaco líquido con el objeto de comprobar si la dinámica se veía modificada por la fuerza iónica de la solución. Los resultados de esta experiencia se pueden observar en la Fig. 2.20(a). Como era de esperar, la señal transitoria disminuye al reducir la concentración del donante de electrones, aunque sin seguir una tendencia lineal con la concentración (disminuye a la mitad al disminuir la concentración de KI cien veces). Es importante aclarar que el valor absoluto de la absorbancia transitoria depende de varios factores entre los cuales la concentración del donante es sólo uno de ellos. Quizás el factor más importante que afecta el valor absoluto de ΔA es el grado de superposición alcanzado entre los haces UV y NIR, debiendo repetirse esta operación cada vez que se cambian las condiciones de la medida. Es por ello que a lo largo de esta tesis se estudiarán comparativamente los perfiles de ΔA normalizados, y no sus valores absolutos. Así, en la Fig. 2.20(b) se muestra que si la señal se normaliza con respecto al valor máximo de ΔA no se observan cambios relevantes en el perfil temporal con el cambio de concentración de donante.

Temperatura de ebullición normal = 239.8 K Punto triple: $T_t = 195.4 \text{ K}$, $p_t = 0.06 \text{ bar}$, $\rho_{l,t} = 42.3 \text{ mol dm}^{-3}$ Punto crítico: $T_c = 405.4 \text{ K}$, $p_c = 113.4 \text{ bar}$, $\rho_c = 13.8 \text{ mol dm}^{-3}$ Densidad de NH_3 líquido a 298 K = 35.4 mol dm^{-3} Presión de vapor a 298 K = 10.4 bar

Tabla 2.4 - Propiedades físicas del amoníaco.

2.5. Solvente y solutos empleados en las medidas

2.5.1. Amoníaco

La tabla 2.4 agrupa las propiedades físicas del NH_3 que resultan relevantes en este trabajo en cuanto a su uso como solvente. Una inspección rápida de la tabla revela que la manipulación del amoníaco debe hacerse empleando equipamiento de alta presión. El estudio de soluciones de KI en NH_3 líquido se harán a temperatura ambiente, por lo cual la presión de trabajo será la de vapor ($\sim 10 \text{ bar}$), mientras que cuando se trata de mezclas en fase supercrítica (por encima de los 405.4 K) la presión de trabajo podrá variar entre 40 y 300 bar, de acuerdo con la densidad que se quiera alcanzar.

El valor de la constante dieléctrica ϵ_r del amoníaco líquido en función de la temperatura puede derivarse a partir de mediciones experimentales.[69, 70] La Fig. 2.21 muestra dicha funcionalidad marcando especialmente los valores de temperatura subcríticos a los cuales fueron registrados los perfiles de absorbancia transitoria en esta tesis. En amoníaco supercrítico el valor de la constante dieléctrica cae abruptamente,[71] dependiendo de la densidad del medio, siendo $\epsilon_r = 2-7$ para el intervalo de densidades utilizado en este trabajo.

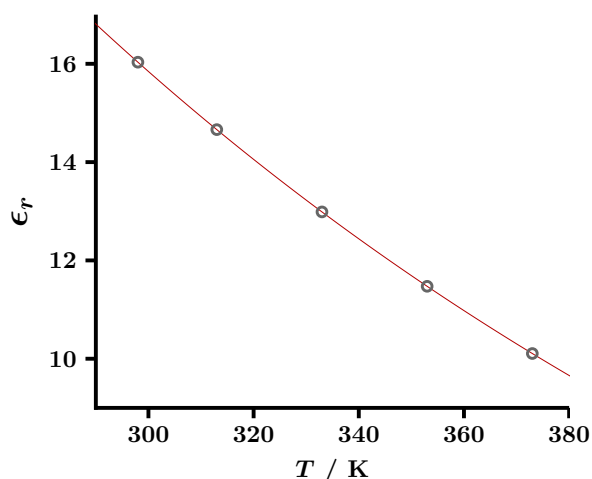


Figura 2.21 - Constante dieléctrica del NH_3 líquido en función de la temperatura. (○) Temperaturas a las cuales fueron realizados los experimentos.

$i \setminus j$	1	2	3	4	5	6
1	-6.453	-13.719	-8.101	-4.880	-12.029	6.806
2	8.080	14.357	-45.053	-166.189	37.909	-40.730
3	1.033	55.844	492.017	1737.836	-30.875	71.485
4	-8.948	-169.778	-1236.532	-7812.161	1.780	-38.974
5	-66.922	-1.754	208.553	21348.947	0	0
6	247.342	299.984	4509.081	-37980.850	0	0
7	-306.558	24.117	-9323.357	42724.099	0	0
8	161.791	-507.478	8139.470	-27458.711	0	0
9	-27.822	298.813	-2772.597	7668.929	0	0

Tabla 2.5 - Coeficientes a_{ij} usados en la ecuación de estado del amoníaco.

Ecuación de estado mecánica del amoníaco.

Las propiedades termodinámicas mecánicas del amoníaco fueron derivadas a partir de la ecuación de estado descripta por L. Haar y J. S. Gallagher en el año 1978,[67] en función de las medidas efectuadas de presión y temperatura. Esta ecuación de estado es válida desde el punto triple del amoníaco (195.48 K) hasta los 750 K y un ámbito de presiones hasta los 5000 bar, y viene dada por:

$$p = \tilde{\rho} R T \left[1 + \tilde{\rho} Q + \tilde{\rho}^2 \frac{\partial Q}{\partial \tilde{\rho}} \right], \quad (2.20)$$

donde

$$Q = \sum_{i=1}^9 \sum_{j=1}^6 a_{ij} \tilde{\rho}^{(i-1)} \left[\left(\frac{500}{T} \right) - 1.2333 \right]^{(j-1)},$$

siendo Q un parámetro que depende de la temperatura (T), la densidad ($\tilde{\rho}$) en g cm^{-3} y 44 coeficientes que se detallan en la tabla 2.5.

En fase supercrítica, la concentración de las soluciones de KI se mantuvieron por debajo de 20 mM, por lo cual resulta una buena aproximación considerar que las propiedades (p, V, T) de la solución coinciden con las del amoníaco puro, y pueden describirse con la ecuación de estado anterior. Mediante un programa escrito en lenguaje Labview, la densidad del sistema sometido a una dada temperatura T , puede determinarse mediante un cálculo iterativo usando las ecuaciones anteriores, hasta que la presión calculada usando la Eq. 2.20 reproduzca el valor experimental medido p . Son necesarias aproximadamente diez iteraciones para acercarse al valor experimental de presión a menos de 0.1 bar, punto en el cual el programa se detiene e informa el valor de ρ . En el cálculo se toma como valor inicial la densidad ideal en las mismas condiciones de presión y temperatura.

En la Fig. 2.22(a) se muestra, a modo de ejemplo, la isoterma de amoníaco a 415 K, a lo largo de la cual se efectuaron todos los experimentos de esta tesis en fase supercrítica (\circ). Esta curva fue determinada usando la Ec. 2.20 para el ámbito de presiones y densidades que cubriremos en los experimentos (densidades de hasta 25 M, valor que corresponde a aproximadamente la mitad

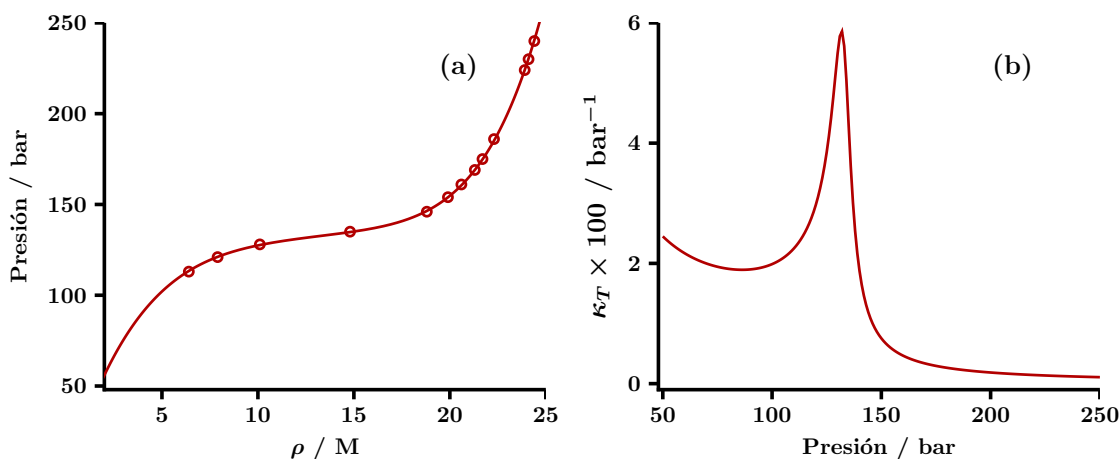


Figura 2.22 - Propiedades mecánicas del NH₃ a $T = 415$ K obtenidas a partir de la ecuación de estado de Haar y Gallagher.[67] (a) Isotherma (p, ρ) calculada, (○) puntos experimentales. (b) Compresibilidad isotérmica $\kappa_T = -1/V(\partial V/\partial p)_T$ en función de la presión.

de la densidad del punto triple). Asimismo, en la Fig. 2.22(b) se representa la compresibilidad isotérmica del amoníaco, κ_T , a lo largo de la misma isoterma supercrítica, donde se puede observar que posee un máximo pronunciado a $p = 132$ bar.

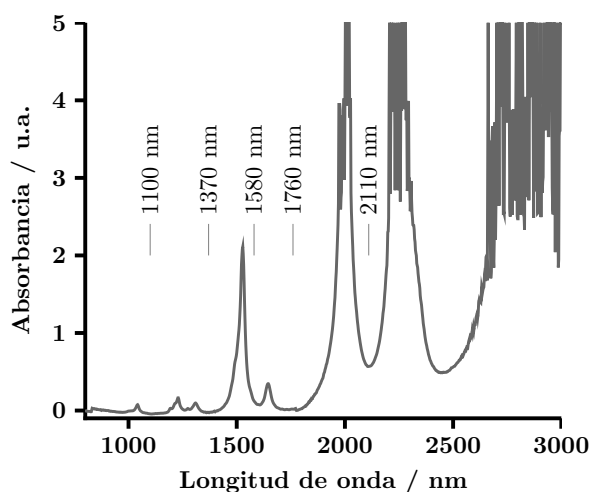
Debido a la falta de una ecuación de estado para el sistema NH₃ – KI, también hemos usado la ecuación de estado de Haar y Gallagher para estimar la densidad de las soluciones líquidas empleadas en esta tesis, a pesar de que la concentración salina es considerable (0.1 M) y puede haber alguna diferencia.

Propiedades espectroscópicas del amoníaco.

Como se mencionó en la sección 1.2, la absorbancia del electrón solvatado en amoníaco cae en la región NIR del espectro. Para poder medir los transitorios, es necesario entonces buscar ventanas espectrales donde el amoníaco por si mismo presentara una absorción mínima. Si bien los perfiles de absorbancia son diferencias entre el espectro del electrón solvatado y el del solvente, siempre resulta más conveniente trabajar con un medio que sea transparente al haz NIR, ya que de esta manera mejora la relación señal/ruido. Viéndolo desde otro punto de vista, en una medida espectrofotométrica se busca que la cantidad de fotones presentes sea varios órdenes superior a las especies capaces de absorberlos. Esta condición siempre fue cumplida en los experimentos, ya que el valor de ΔA siempre se mostró independiente de la intensidad del pulso NIR usado.

Para establecer las regiones espectrales que deja libre el NH₃ líquido, se realizó un espectro NIR estacionario a temperatura ambiente, que se muestra en la Fig. 2.23. Se empleó para ello la misma celda con que se hicieron el resto de las medidas de esta tesis (ver sección 2.3.1), instalada en un espectrofotómetro que cubre el rango NIR de interés (*Shimadzu* #UV-3101PC).

Figura 2.23 - Espectro NIR estacionario de amoníaco líquido a temperatura ambiente. Se indican las longitudes de onda a las cuales fueron realizadas las medidas de absorbancia transitoria en esta tesis.



En el espectro de la figura se indican con notas verticales las posiciones espectrales seleccionadas para realizar los experimentos.

2.5.2. Yoduro de potasio, donante de electrones

Se empleó KI (*Merk*, #5043) 99.5 %, cristalino y sin purificación adicional. El KI fue introducido en la celda previamente pesado antes de la carga de amoníaco, ajustándose para generar una solución de concentración 0.1 M. En esa escala de concentraciones —en amoníaco líquido a temperatura ambiente— existe un $\sim 10\%$ de iones apareados, siendo la energía libre estándar del apareamiento iónico, $\Delta G_{IP}^{\ominus} = -11.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. [72] Por otra parte, se puede aproximar la distancia promedio entre los iones K^+ y I^- en solución calculando la distancia o radio de Debye:

$$\delta = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 RT}{2F^2 C_0}}, \quad (2.21)$$

donde F , ϵ_r y ϵ_0 representan la constante de Faraday, la constante dieléctrica relativa del medio y la permitividad del vacío, respectivamente. Considerando una solución de KI en amoníaco líquido a 298 K ($\epsilon_r = 17$ [70]) de concentración $C_0 = 0.1 \text{ M}$, tal como las empleadas en esta tesis, el radio de Debye que surge de la Eq. 2.21 es $\delta = 4.5 \text{ \AA}$. Este valor es compatible con la presencia en el fluido de pares iónicos separados por moléculas de solvente, denominados SSIP (de sus siglas en inglés *Solvent Separated Ion Pair*).

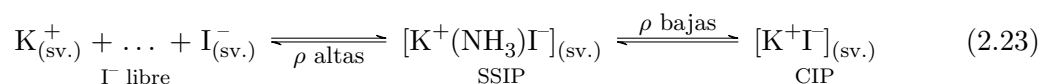
Otro parámetro característico del sistema que puede ser relevante para el análisis de los resultados es el radio de Onsager, que viene dado por:

$$r_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T}, \quad (2.22)$$

que representa la distancia de separación que debe existir entre un electrón y un catión, en un medio con una constante dieléctrica relativa ϵ_r y a una temperatura T , para que la energía

térmica sobrepase a la atracción Coulómbica. En el caso en que el medio sea amoníaco líquido a 298 K, el radio de Onsager resulta ser de 3.3 nm. El elevado valor que adopta r_C en el líquido marca la gran influencia que puede tener la presencia de un contraión positivo sobre los procesos dinámicos del electrón.

En condiciones supercríticas, las soluciones de KI fueron preparadas introduciendo 5 mg de la sal en la celda de alta presión para lograr una concentración máxima de 20 mM —con disolución total, lo cual es esperable a densidades por encima de 17 M.[66] A densidades más bajas, la escasa solubilidad del KI mantiene la concentración en valores incluso inferiores a este. Además, producto de la dependencia de la constante dieléctrica con la densidad del amoníaco supercrítico, las especies presentes en la solución cambiarán de acuerdo con la densidad, favoreciéndose la formación de pares iónicos de contacto, denominados CIP (de sus siglas en inglés *Contact Ion Pair*) a baja densidad. Puede plantearse que existe un equilibrio entre las especies iónicas y las que forman agregados, según:



donde se advierte que el par iónico CIP se vuelve la especie predominante a baja densidad y casi desaparecen al incrementarse ρ en condiciones supercríticas (o directamente en el líquido).

A partir de las medidas espectroscópicas realizadas en soluciones de KI en NH_3 a 420 K[66, 65] puede derivarse una constante de equilibrio de apareamiento iónico, a partir de la cual se puede calcular la proporción de pares de tipo CIP en función de la densidad. En la Fig. 2.24 se muestra la concentración esperada para los pares CIP y la proporción de los mismos en función de la densidad.

Desde el punto de vista espectroscópico, el ion yoduro y eventualmente los pares iónicos (tanto CIP como SSIP) absorben apreciablemente en la región ultravioleta del espectro a causa de participar en transiciones de transferencia de carga al solvente. El máximo de absorbancia de los pares CIP $[\text{K}^+\text{I}]$ se ubica alrededor de los 266 nm y la banda no se desplaza al variar la densidad.[65] Por otro lado, la absorción de los pares SSIP $[\text{K}^+(\text{NH}_3)\text{I}]$ no puede diferenciarse de la del ion libre I^- , y la banda se corre levemente hacia el azul al aumentar la densidad, siendo por ejemplo $\lambda_{\text{máx}} = 296 \text{ nm}$ a $\rho = 16.1 \text{ M}$ y $\lambda_{\text{máx}} = 285 \text{ nm}$ a $\rho = 23.0 \text{ M}$.[65]

2.5.3. Nitrometano, secuestrador de electrones

Esta sustancia fue incorporada a las soluciones de KI en NH_3 para capturar electrones y efectuar experiencias que permitan estimar parámetros dinámicos de interés. El CH_3NO_2 es muy soluble en solventes polares siendo, por ejemplo, su solubilidad en agua de 0.1 g ml^{-1} , por lo cual es de esperar que también tenga una alta solubilidad en amoníaco líquido. Absorbe radiación a longitudes de onda por encima de los 6 μm y en la región ultravioleta posee una absorptividad molar aproximada de $10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, por lo cual no aporta una absorción adicional

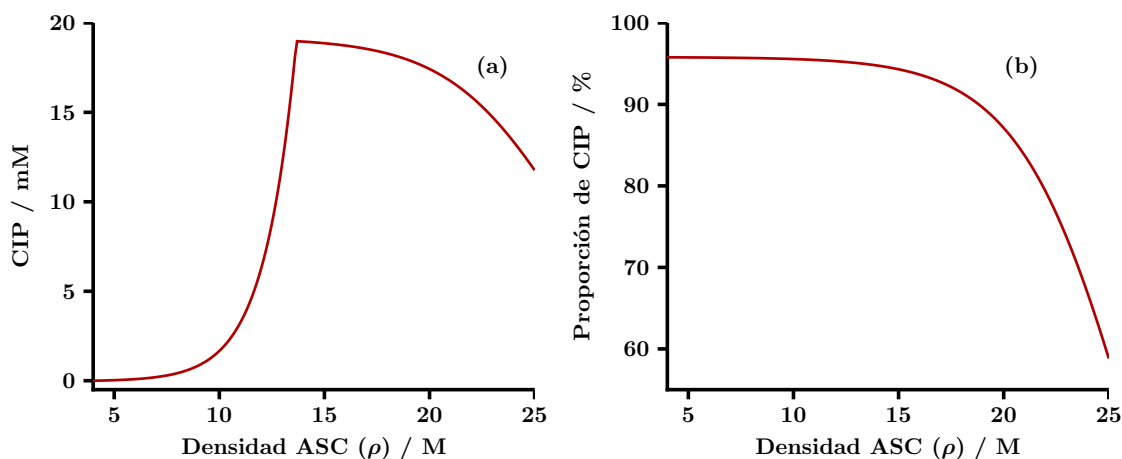


Figura 2.24 - Presencia de pares iónicos CIP en soluciones de KI en NH_3 supercrítico a $T = 420 \text{ K}$, en función de la densidad del medio. (a) Concentración de pares iónicos de contacto. (b) Proporción de pares iónicos de contacto respecto de la cantidad de sal disuelta. Ambas curvas surgen a partir de valores medidos para la constante de equilibrio de apareamiento iónico,[65, 66] y asumiendo una concentración total de 20 mM a disolución total.

en la región UV de interés. La afinidad electrónica de la especie y su consecuente capacidad como secuestrante de electrones fue probada en etilenglicol, mostrando incluso más eficiencia que los compuestos halogenados típicamente usados para este fin.[13] Posee una reactividad química similar a la acetona y el acetonitrilo, aunque en un ambiente extremadamente básico (tal como amoníaco puro) puede comportarse como ácido débil.[73] Aún así, se espera que la baja concentración de nitrometano requerida en los experimentos de captura electrónica no alteren la naturaleza del amoníaco.

Debido a que en los experimentos de secuestro de electrones se requiere efectuar agregados progresivos de CH_3NO_2 en la solución amoniacal contenida en la celda —que se encuentra presurizada— fue necesario diseñar un procedimiento de inyección de nitrometano, basado en el uso de válvulas multivía y capilares de muestreo. Un esquema del inyector bajo presión puede verse en la Fig. 2.25.

Inicialmente, se preparó una solución madre de nitrometano en amoníaco líquido. Se pesaron para ello 338.3 mg (297.5 μl) de CH_3NO_2 y se introdujeron en una botella de acero inoxidable (B, en la Fig. 2.25) de $\sim 3 \text{ ml}$ de capacidad. La botella se conectó luego al puerto 2 de una válvula de seis vías, tal como se muestra en la figura. Cuando la válvula múltiple se encuentra en la situación de carga (b), el puerto 2 se encuentra conectado directamente al puerto 3, lo que permitió evacuar la botella (B) con una bomba mecánica (V) durante varios minutos. Durante esta operación, la botella (B) debió mantenerse por debajo del punto de congelación del CH_3NO_2 para disminuir la pérdida de esta sustancia por evaporación. Al concluirse esta operación, se aisló la bomba de vacío por medio de una válvula aguja (indicada con un círculo en la figura). Habiendo calibrado con anterioridad el pistón mecánico (T), se dispensaron 2.3 ml de amoníaco líquido a través del puerto 3, abriendo la válvula aguja correspondiente,

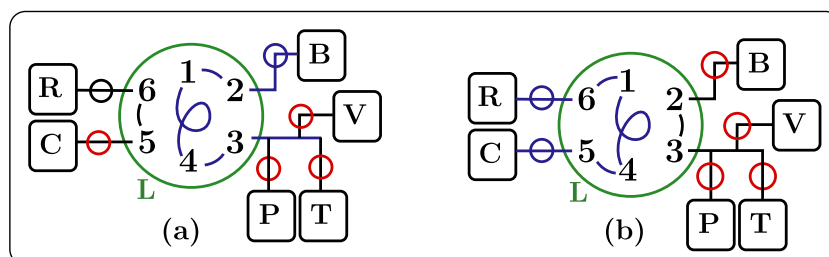


Figura 2.25 - Procedimiento empleado para preparar soluciones de nitrometano bajo presión, de concentraciones conocidas. Situación de la válvula multivía: **(a)** inyección; **(b)** carga. Componentes del esquema: (R), reservorio para enjuagar el capilar; (C), celda óptica de medida; (L), capilar de 10 μl ; (P), purga del capilar antes de efectuar una nueva carga; (T), pistón mecánico para cargar amoníaco; (V), bomba de vacío; (B), botella con la solución madre de CH_3NO_2 . En azul se marca la zona presurizada y en rojo la zona bloqueada por las válvulas aguja (círculos).

y volviéndola a cerrar al finalizar el agregado. Después de estas operaciones, el contenido de la botella (B) era una solución madre de nitrometano en amoníaco de concentración 2.41 M. Esta botella se mantiene a continuación en posición invertida, para que las extracciones que se lleven a cabo sólo se hagan desde la fase líquida. Por otro lado, la celda óptica (C) contenía en su interior desde un comienzo 1.24 ml —medido usando la prensa manual calibrada con que cuenta el sistema de carga de amoníaco— de una solución amoniacal 0.1 M en KI. La celda se mantuvo durante todo el procedimiento adosada al puerto 5 de la válvula multivía.

Como dijimos, el experimento consiste en hacer agregados iguales consecutivos de la solución madre de nitrometano en la celda (C). Para realizar estos agregados se utilizó el capilar (L) de 10 μl , conectado entre el puerto 1 y 4 de la válvula multivía. El reservorio (R), conectado al puerto 6, se hallaba evacuado junto con el capilar (L) al comienzo del procedimiento. Seguidamente, la válvula multivía se cambió a la posición inyección (a) (manteniendo las válvulas aguja de (R) y (C) cerradas), con lo cual el capilar (L) se llenó con la solución madre de nitrometano contenida en (B). Esto ocurre debido a que (L) se encontraba evacuado. Abriendo luego las válvulas aguja de (R) y (C), e imponiendo alternadamente pequeñas diferencias de temperatura entre (R) y (C), se transfiere el contenido (líquido) de la celda al reservorio, y viceversa, pasando por el capilar (L). Después de haber trasvasado varias veces el líquido entre (C) y (R), todo el contenido se transfirió a la celda —por diferencia de temperatura— y se procedió a realizar la medida de absorción transitoria.

Para pasar a la siguiente condición (incrementar la concentración de CH_3NO_2) se repitieron los pasos anteriores, introduciendo nuevamente 10 μl de la solución madre en la celda, pasando a la medida óptica, para luego volver a repetir el ciclo.

El sistema de transferencia descrito se mantuvo siempre cerrado, presurizado, y adosado en todo momento a la celda de medida. Sólo necesitó descomprimir el pequeño volumen del capilar (L) antes de cada nueva carga de solución madre. Mediante el procedimiento descrito antes, se logró generar soluciones amoniacaes 0.1 M en KI y 19.3, 38.3, 56.9, 75.3 y 93.4 mM en CH_3NO_2 .

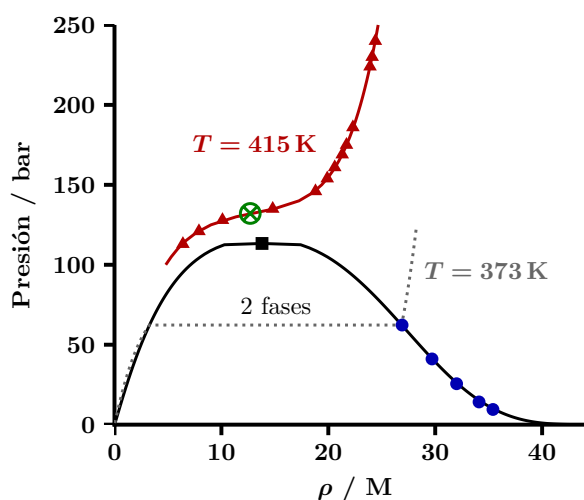
3

Resultados

De acuerdo a lo enunciado en el capítulo introductorio, los estados CTTS producidos al fotoexcitar soluciones amoniacaes conteniendo aniones Γ^- —o eventualmente pares iónicos de contacto que involucran a su contraión $[\text{K}^+\Gamma^-]$ — generan especies transitorias con electrones desapareados, muchas de las cuales han sido identificadas mediante experimentos de espectroscopía ultrarrápida.[45, 74] Estas especies evolucionan rápidamente hasta formar especies más estables, esperándose entre ellas $[\text{K}^+ \cdot (\text{NH}_3)_n \cdot \text{e}^-]_{(\text{sv.})}$, estructuras que involucran al átomo de yodo progenitor como $[\text{K}^+\text{e}^- \cdot (\text{NH}_3)_n \cdot \text{I}]_{(\text{sv.})}$, o electrones solvatados, $[\text{e}^-@(\text{NH}_3)_n]$, completamente estabilizados con el entorno. Su concentración y evolución temporal dependerá de las condiciones en las que se encuentre el fluido, y su estudio es el foco de esta tesis. Sin embargo —según se ha señalado antes— los espectros de absorción de todas ellas son muy anchos y se superponen en una región espectral similar del NIR, lo cual imposibilita discriminar la señal de absorbancia transitoria en función de cada especie en particular.

En la Fig. 3.1 se presenta un diagrama (p, ρ) esquemático en donde se marcaron —con \blacktriangle , puntos experimentales en ASC y \bullet puntos experimentales en NH_3 líquido— las condiciones en las que fueron realizados los experimentos. El primer grupo pertenece a una isoterma supercrítica (en rojo) y el segundo grupo (en negro), a la fase líquida en coexistencia con su vapor. En este capítulo mostraremos los perfiles de absorbancia transitoria medidos en las distintas condiciones ensayadas a lo largo de esta tesis, y la información dinámica que surge de ellos será discutida en el capítulo siguiente.

Figura 3.1 - Diagrama de fases (p, ρ) esquemático del amoníaco, detallando las condiciones en las que se realizaron los experimentos. Curva negra, isoterma sub-crítica; curva roja, isoterma supercrítica. (●) Puntos experimentales en NH_3 líquido; (■) punto crítico; (▲) puntos experimentales en amoníaco supercrítico; (⊗) región de máxima compresibilidad de la isoterma.



3.1. Absorción transitoria de electrones en amoníaco líquido

En esta sección se presentan las medidas de absorbancia transitoria de especies ligadas a electrones desapareados en amoníaco líquido. En dicho medio —en el ámbito de concentraciones y temperaturas de trabajo— predominan las especies iónicas asociadas separadas por solvente (SSIP), como fue mencionado en la sección 2.5.2. La totalidad de las medidas fueron llevadas a cabo a partir de soluciones relativamente concentradas (0.1 M en KI), lo cual favorece la asociación en pares iónicos si se tiene en cuenta la baja constante dieléctrica del NH_3 líquido. La mayoría de los experimentos realizados fueron muestreados en la región más energética de la banda de absorción del electrón (entre 1150 nm y 1580 nm), si bien también se midieron transitorios en el lado de menor energía de la banda (a 1760 nm y 2110 nm).

3.1.1. Perfiles temporales medidos

En la Fig. 3.2(a) se muestra un perfil temporal típico —que también denominaremos perfil de absorbancia transitoria— representativo de los muchos registrados a lo largo de esta tesis para las distintas condiciones de interés. Cada perfil viene dado por una secuencia de puntos experimentales que en su conjunto dan cuenta de la variación temporal de la absorbancia NIR de la solución de KI en NH_3 líquido tras haber sido excitada por un pulso ultracorto de luz UV (en la Fig. 3.2: $\lambda_1 = 268$ nm y $\lambda_2 = 2110$ nm). Más precisamente, la magnitud representada en los perfiles consiste en la diferencia de absorbancia medida en el infrarrojo cercano —que llamaremos ΔA — correspondiente a la muestra en presencia y en ausencia del pulso de excitación ultravioleta. Los perfiles temporales de este trabajo registran el primer nanosegundo del proceso dinámico, contado a partir del momento en que se aplica el pulso de excitación. En la Fig. 3.2(a) se muestra la variación de absorbancia normalizada ΔA_N medida durante este lapso y en la Fig. 3.2(b) se denotan en detalle los primeros picosegundos del proceso.

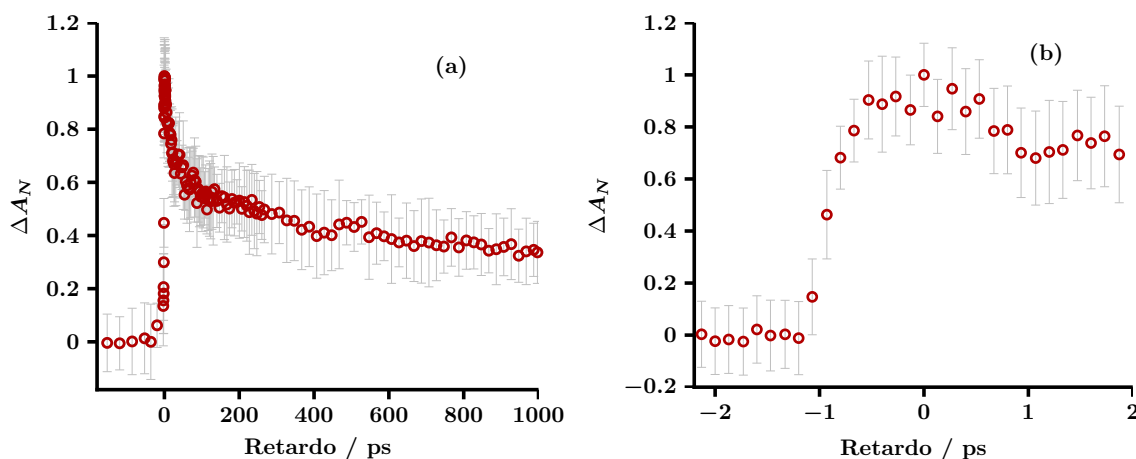


Figura 3.2 - Perfil temporal de absorbancia transitoria representativo para una solución 0.1 M de KI en amoníaco líquido ($\lambda_1 = 268$ nm, $\lambda_2 = 2110$ nm, $T = 298$ K). ΔA_N : diferencia de absorbancias NIR con/sin pulso UV de bombeo, normalizada por el valor máximo (ver sección 2.2.4). (a) Perfil correspondiente a una única serie; tiempo de adquisición, 1 s (500 puntos) para cada valor de retardo; barras de error, desvío estándar de cada grupo de 500 puntos. (b) Detalle de los primeros picosegundos del proceso (zona cercana a un retardo nulo).

Si bien en principio los valores de ΔA dependen de la concentración de fotoelectrones en la región monitoreada de la solución, en la práctica esta cantidad no puede cuantificarse de manera absoluta. Aún teniendo conocimiento de la concentración de las especies promotoras de estados CTTS y habiendo determinado las intensidades y las dimensiones de los haces UV y NIR en la región de interacción, el grado de superposición espacial de los mismos resulta crítico y muy difícil de estandarizar. Consecuentemente, el estudio comparativo de perfiles temporales tomados en diferentes condiciones se realiza a partir de trazas normalizadas. Los perfiles fueron normalizados por el valor de ΔA más alto registrado, tal como se muestra en ambos paneles de la Fig. 3.2. Al normalizar los datos, el error intrínseco al dato experimental $\Delta A^{\text{máx}}$ se traslada a todo el perfil, pero no altera la forma del mismo y facilita la comparación entre transitorios obtenidos en diferentes condiciones.

Arbitrariamente, se asignó al punto experimental correspondiente a $\Delta A^{\text{máx}}$ un valor de retardo nulo, que no necesariamente coincide con la superposición temporal de los haces NIR y UV (ζ , pág. 29). De esa manera, la etapa de **generación** de especies cuya absorbancia transitoria quiere medirse viene representada en mayor medida a retardos negativos, mientras que los procesos de desactivación o **recombinación** se estudian a partir de la forma de los perfiles a retardos positivos. En la Fig. 3.2(b), se ve por ejemplo que la señal comienza a hacerse notoria aproximadamente un picosegundo antes del máximo del perfil, para luego decaer siguiendo un comportamiento complejo. A retardos por debajo de -1 ps, ΔA_N se mantiene en valores prácticamente nulos, lo cual refleja que a esos retardos el pulso NIR arriba a la región de interacción antes que el pulso de excitación UV y, por lo tanto, no se registra absorción de especies transitorias.

Tal como se mencionó en la sección 2.2.4, para cada retardo temporal (posición del DL) se adquieren 500 valores de ΔA . El promedio de estos valores da origen a cada punto experimental que conforma el perfil, y el desvío estándar de cada conjunto de datos, $\sigma_{(\Delta A)}$, se indica en forma de barras de error. Resulta interesante notar que una vez que los perfiles son normalizados, el desvío estándar típico asociado a la medida es de $\pm 15\%$, tal como se observa en la Fig. 3.2. A pesar de ello, los puntos que conforman el perfil temporal nunca se dispersan abarcando la totalidad de las barras de error, sino que lo hacen en menor proporción. Se advierte entonces que se está sobrestimando el error asociado a la medida. Esto se hace más evidente al coleccionar una serie de perfiles en condiciones idénticas; en este caso, se advierte que la dispersión de los valores promedio de cada punto del perfil es mucho menor que lo que señalan las barras de error. Este efecto se debe posiblemente a vibraciones inherentes en los soportes de los elementos ópticos sujetos a la mesa (microfonía a frecuencias de audio), o a fluctuaciones en la densidad del aire (tiempos característicos inferiores a la décima de segundo). Cualquiera de estos efectos perturban la alineación del sistema alrededor de una dada condición óptima, lo cual incrementa los valores de $\sigma_{(\Delta A)}$.

Regularmente —para cada condición experimental— se tomaron 15 perfiles temporales. Aún cuando éstos se registran de manera consecutiva, en el lapso de algunos minutos se observa una disminución paulatina en la intensidad de la señal. Este efecto persiste a pesar de los cuidados implementados al efectuar la adquisición, tal como se describe en el apéndice B. Las variaciones observadas entre perfiles consecutivos son adjudicadas en gran medida a la inestabilidad mecánica/térmica de la mesa óptica de montaje, que está asociada a los ciclos del sistema de enfriamiento del laboratorio. Ello provoca cambios notorios en la superposición de los haces en el plano $z = 0$. Para contrarrestar parcialmente este desalineamiento se redujo el tiempo de adquisición de cada transitorio de absorbancia y se reajustó la superposición de los haces NIR y UV al completar el registro de tres perfiles consecutivos (cada ~ 25 min), accionando muy sutilmente los dos tornillos de ajuste del último espejo que conduce el haz ultravioleta hacia la celda (E, en la Fig. 2.6). En cada operación de realineación se recupera un $\sim 20\%$ de la señal de ΔA .

Por otro lado, para reducir el tiempo de adquisición de cada perfil, se seleccionaron cuidadosamente las posiciones en las cuales se detiene el DL. Se construyó un archivo de control que permite distribuir los puntos de detención del DL de manera *cuasi* logarítmica, con un aumento progresivo que se impone de manera escalonada. Antes de alcanzar el tiempo ζ , se toman algunos puntos espaciados para poder establecer la línea de base del perfil. Luego, se toman puntos con alta resolución (cada 130 fs) hasta haberse alcanzado retardos de varios picosegundos. A partir de ese punto, se aumenta el espaciamiento en dos intervalos, para luego volver a incrementarlo al superar las centenas de picosegundos, tomando puntos cada 20 ps. De esta manera cada perfil temporal (1 ns de duración total) queda conformado por 180 puntos, y se logra coleccionar en aproximadamente 8 minutos.

Una vez tomadas las 15 réplicas del perfil temporal en una dada condición experimental, éstos son ajustados y comparados entre sí. Los parámetros son cuidadosamente examinados y

pueden llegar a descartarse en caso de que presenten un desvío del valor promedio del grupo. Ello fue consistente con el resto de los parámetros del mismo transitorio, mostrando indicios de la existencia de perfiles con problemas generales notorios —incluso en algunos de ellos se observan cambios en la concavidad de la traza o variaciones en la absorbancia a tiempos largos. Para cada condición experimental fueron seleccionados al menos 10 perfiles temporales.

Todos los estudios en amoníaco líquido fueron llevados a cabo sobre la curva de saturación del fluido, bajo la presión de vapor correspondiente a la temperatura de trabajo, usando soluciones 0.1 M en KI. El valor de absorbancia transitoria máximo ($\Delta A^{\text{máx}}$) alcanzado en NH_3 líquido fue $\sim 60\text{--}80$ mOD, con un error asociado de $10\text{--}20$ mOD. Cabe destacar que los experimentos fueron realizados en ausencia de agua y oxígeno —sabiendo que la presencia de éstos produce cambios importantes en los procesos dinámicos[75]— atribuyéndose la disminución de la señal transitoria exclusivamente al encuentro de las especies paramagnéticas con el átomo de yodo progenitor.

3.1.2. Ajuste de los perfiles temporales

Los experimentos llevados a cabo en esta tesis arrojaron perfiles de absorbancia transitoria similares al mostrado en la sección anterior. En todas las condiciones ensayadas, el crecimiento de la señal se completa en ~ 1 ps, mientras que el decaimiento resulta mucho más lento (en la bibliografía[76, 15] se indica que pueden alcanzar la escala de los microsegundos). Podemos adelantar en este punto (lo ampliaremos en la sección 3.1.5) que el tiempo característico asociado al flanco de crecimiento de los perfiles medidos es casi coincidente con la respuesta temporal de nuestro arreglo experimental y, por lo tanto, no es posible extraer información dinámica sobre la generación de las especies que se monitorean, más allá de imponer un límite superior a las contantes de tiempo correspondientes. Puede considerarse entonces que el estudio de los perfiles medidos se restringirá mayormente a describir la cinética de los procesos de destrucción y recombinación de especies.

Para ajustar los datos experimentales se utilizó la ecuación 2.19, llamada función S_T , que resulta de la convolución entre una (o más) funciones exponenciales de decaimiento y una función Gaussiana que representa la resolución temporal de nuestro sistema experimental. La ecuación que mejor se adecuó a los datos experimentales posee tres términos ($N = 3$): los dos primeros dan cuenta del decaimiento de la señal, en concordancia con lo observado en la bibliografía,[64] y el tercero introduce un valor residual constante al que tiende asintóticamente la señal a tiempos del orden del nanosegundo. Los tiempos característicos de los procesos de relajación 1 y 2 estipulados en la función S_T se denominan τ_1 y τ_2 , estando el primero en el orden de las decenas de picosegundos y el segundo en los cientos de picosegundos, mientras que el valor de absorbancia residual viene dado por y_0 . El ajuste también da como resultado la proporción relativa de los procesos de decaimiento entre sí, y con respecto a y_0 .

En la Fig. 3.3(a) se muestra a modo de ejemplo los mismos datos experimentales (\circ) de la Fig. 3.2, conjuntamente con el ajuste realizado con nuestro modelo a partir de una rutina

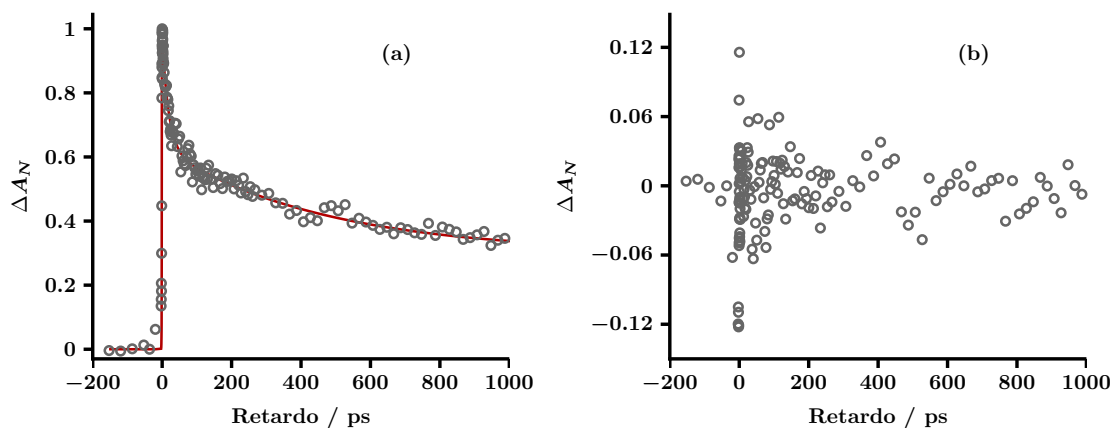


Figura 3.3 - Ajuste de un perfil temporal de absorbancia transitoria representativo de una solución de KI en amoníaco líquido 0.1 M ($\lambda_1 = 268$ nm, $\lambda_2 = 2110$ nm, $T = 298$ K). ΔA_N : diferencia de absorbancia normalizada. (a) Puntos experimentales (\circ) y ajuste (curva). (b) Residuos del ajuste.

escrita en MATLAB¹ (línea roja). En la Fig. 3.3(b) se dan los residuos que resultan del ajuste, que se obtienen al restar de cada dato experimental el valor de la función en ese punto. Se observa que los residuos se mantienen por debajo de $\sim 5\%$, excepto en la zona cercana al tiempo ζ .

Si bien los ajustes son buenos, los datos experimentales no reflejan claramente el comportamiento trimodal estipulado en nuestro modelo, particularmente a tiempos cercanos a 1 ns. De manera general, el proceso exponencial más lento —asociado a τ_2 — va disminuyendo sostenidamente su pendiente hasta hacerse casi horizontal, aunque este límite rara vez está bien definido. Esto puede atribuirse a la existencia de una gran cantidad de mecanismos competitivos, poco diferenciados entre sí, y con una diversidad de tiempos característicos cercanos al nanosegundo. A pesar de ello, no tomaremos en cuenta en nuestro modelo la dinámica de esos múltiples procesos, y sólo se analizará la fracción porcentual de electrones que sobreviven más allá de la ventana temporal experimental, $\Delta t = 1$ ns. Por esa razón, se eligió un procedimiento práctico para asignar un valor a la fracción de electrones que sobreviven a la recombinación —que seguiremos llamando y_0 — y permitió además estandarizar el ajuste de los parámetros τ_1 y τ_2 de decaimiento exponencial. Se obtuvieron buenas estimaciones del valor de y_0 a partir de promediar cinco valores del perfil de absorbancia a tiempos cercanos a 1 ns, esto es $y_0 = \langle \Delta A_N(t \sim 1 \text{ ns}) \rangle$.

Puede pensarse que la fracción de electrones y_0 hace referencia al “escape” de electrones del entorno molecular dentro del cual se produjo la excitación, aunque el término no se condice exactamente con la definición usada en estudios de radiólisis o de ionización multifotónica de líquidos.[10, 68] En esos casos, el término escape hace referencia a electrones totalmente solvatados —equilibrados con el entorno— que han escapado de la región de interacción accediendo a la banda de conducción del líquido. Se puede señalar que cuando se trata de

¹El código utilizado se encuentra en el apéndice C.

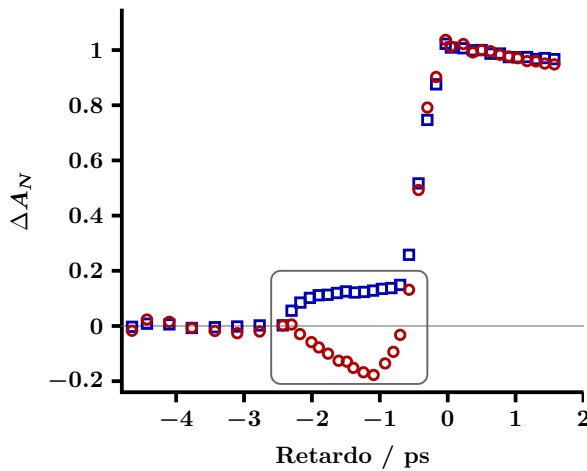


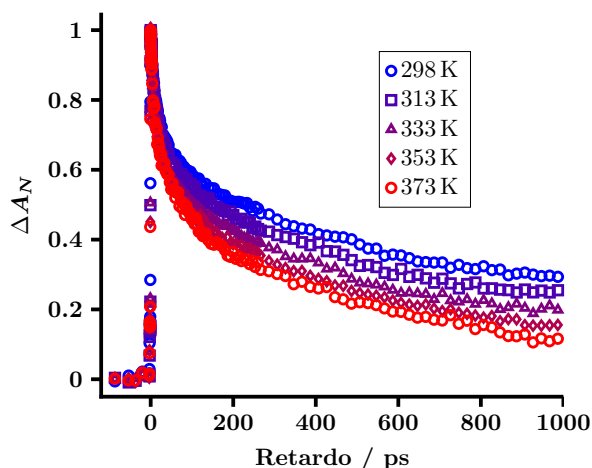
Figura 3.4 - Presencia de artefactos a retardos negativos en perfiles temporales de soluciones 0.1 M de KI en NH_3 líquido a 298 K ($\lambda_1 = 268$ nm, $\lambda_2 = 1150$ nm). En el recuadro se observan dos defectos habituales de los transitorios: reflexión del haz de muestreo en una superficie (\square), y artefacto coherente producido por la gran irradiancia del haz de bombeo (\circ).

electrones en fluidos, el término escape siempre está relacionado con la ventana temporal del experimento. De hecho, si ésta se extendiera hasta la escala de los microsegundos la recombinación de los electrones con los átomos de yodo sería total,[15] y en ese caso y_0 habría alcanzado un valor nulo.

En la Fig. 3.4 se muestra una ampliación del flanco de subida de dos perfiles temporales adquiridos para una solución 0.1 M de KI en amoníaco líquido a 298 K ($\lambda_1 = 268$ nm, $\lambda_2 = 1150$ nm). Se observan dos tipos de artefactos con intensidades del orden de ~ 5 –10% del valor máximo de la señal, que se manifiestan durante los dos picosegundos previos al comienzo de la señal transitoria. Estos defectos son prácticamente pasados por alto durante el ajuste —tal como se ve reflejado en los residuos de la Fig. 3.3. El artefacto de signo positivo (\square) se origina —como se mencionó en la sección 2.2.2— en una reflexión del haz de muestreo en la segunda cara de la lámina plana S de la Fig. 2.6. El retraso que sufre este segundo haz NIR al atravesar dos veces el espesor de la lámina S produce el desplazamiento hacia retardos negativos del tiempo ζ , generando un perfil previo de baja intensidad (ya que la alineación no fue optimizada para el mismo). Este efecto casi no se percibe en el perfil de la Fig. 3.2(a) ya que los experimentos a $\lambda_2 = 2110$ nm fueron realizados habiendo reemplazado el cobre-objetos (S en la Fig. 2.6) por una ventana de caras no-paralelas, minimizando el efecto indeseado.

En otras condiciones —(\circ) en la Fig. 3.4— es posible observar un artefacto de signo negativo a retardos de hasta dos picosegundos antes de ζ . Este tipo de defecto se da incluso en ausencia de una especie que absorba, y se conoce en la bibliografía con el término de artefacto coherente.[77, 4] Este efecto se produce por cambios instantáneos en las propiedades ópticas de la solución, o del material de las ventanas, causado por el intenso campo eléctrico del haz de bombeo. La presencia del mismo depende de la irradiancia de los haces y es por ello que sólo se manifiesta en algunos perfiles de absorbancia. La presencia de estos artefactos dan un motivo de índole práctico por el cual conviene —como dijimos antes— fijar el origen del eje de retardos sobre el máximo de absorbancia del perfil. De cualquier manera, esta asignación no modifica los valores de las magnitudes de interés que se extraen del ajuste de la función S_T , ya que en ésta se contempla un eventual corrimiento en el eje de las abscisas (parámetro ζ_0). Asimismo,

Figura 3.5 - Efecto de la temperatura sobre el perfil de absorbancia transitoria normalizado de una solución 0.1 M de KI en NH_3 líquido ($\lambda_1 = 268$ nm, $\lambda_2 = 1580$ nm). Los perfiles resultan de promediar varias réplicas tomadas bajo las mismas condiciones.



el corrimiento vertical aplicado a los transitorios de absorbancia según lo mencionado en la sección 2.2.5, se realiza tomando en cuenta el valor de los puntos ubicados antes del recuadro gris de la Fig. 3.4, los cuales no forman parte de estos defectos.

3.1.3. Efecto de la temperatura

A continuación se muestran los transitorios de absorbancia obtenidos a partir de soluciones 0.1 M de KI en amoníaco líquido a diferentes temperaturas. Si bien el efecto de la temperatura se ha estudiado a distintas longitudes de onda del haz de muestreo, mostraremos en mayor detalle los perfiles medidos a $\lambda_2 = 1580$ nm, que corresponde a la región espectral donde la absorbancia del electrón solvatado en NH_3 es alta. Los resultados obtenidos a otras longitudes de onda se presentarán solamente en el formato de tabla.

En la Fig. 3.5 se muestran conjuntamente cinco perfiles obtenidos a distintas temperaturas (298–373 K), con un intervalo de 15 K entre los dos primeros, y de 20 K en los siguientes, a una longitud de onda $\lambda_2 = 1580$ nm. La temperatura de la celda se ajustó al valor elegido, evidenciando fluctuaciones menores a 0.5 K, y se aseguró que el fluido se mantenga a la presión de vapor correspondiente a la temperatura de trabajo cuidando de no completar la totalidad del volumen de la celda. La absorbancia transitoria fue normalizada por el máximo de cada perfil, lo cual hace evidente el cambio producido por la temperatura en la escala de las centenas de picosegundos, y refleja un notorio descenso en los valores de y_0 al incrementarse la temperatura. Los perfiles que se muestran en la figura resultan de promediar los valores de ΔA_N , lo cual mejora la visualización del efecto. Más allá de esto, y de acuerdo a lo mencionado anteriormente, el ajuste de los transitorios se realizó sobre cada perfil individual. Los valores de los parámetros obtenidos como resultado del ajuste se promedian finalmente para todas las réplicas, y la desviación estándar obtenida se consigna como error de dicho parámetro.

En la tabla 3.1 se muestra el resultado del ajuste realizado sobre los perfiles adquiridos a las diferentes temperaturas y longitudes de onda. Para cada temperatura se listan los valores y desviaciones obtenidos para los tiempos característicos τ_1 y τ_2 , el valor de absorbancia a

λ_2	T / K	$\rho_{\text{sat.}} / \text{M}$	τ_1 / ps	τ_2 / ps	y_0
1150 nm	298	35.4	13 ± 1 (33 %)	140 ± 30 (35 %)	0.33 ± 0.02
	313	34.1	9.4 ± 0.4 (33 %)	120 ± 20 (43 %)	0.33 ± 0.02
	333	32.0	9.1 ± 0.6 (33 %)	90 ± 10 (45 %)	0.24 ± 0.02
	353	29.7	6.8 ± 0.2 (37 %)	90 ± 10 (44 %)	0.16 ± 0.01
	373	26.9	5.7 ± 0.4 (39 %)	70 ± 10 (46 %)	0.13 ± 0.02
1370 nm	298	35.4	15 ± 1 (30 %)	170 ± 30 (38 %)	0.30 ± 0.03
	313	34.1	12 ± 1 (30 %)	120 ± 20 (48 %)	0.22 ± 0.03
	333	32.0	12 ± 1 (31 %)	90 ± 10 (48 %)	0.20 ± 0.01
	353	29.7	8.1 ± 0.4 (32 %)	90 ± 10 (49 %)	0.17 ± 0.02
	373	26.9	8 ± 1 (34 %)	70 ± 10 (48 %)	0.15 ± 0.02
1580 nm	298	35.4	15 ± 1 (37 %)	140 ± 20 (30 %)	0.31 ± 0.02
	313	34.1	13 ± 1 (38 %)	135 ± 15 (33 %)	0.24 ± 0.03
	333	32.0	11 ± 1 (38 %)	130 ± 16 (37 %)	0.20 ± 0.02
	353	29.7	11 ± 1 (41 %)	120 ± 15 (38 %)	0.16 ± 0.03
	373	26.9	10 ± 1 (41 %)	115 ± 16 (42 %)	0.13 ± 0.02

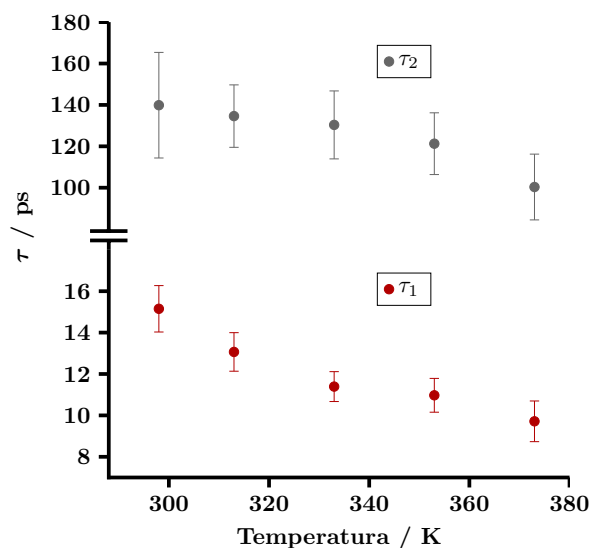
Tabla 3.1 - Parámetros de ajuste de los transitorios a la función S_T (KI en NH_3 líquido 0.1 M, a distintas temperaturas, $\lambda_1 = 268 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 1150\text{--}1580 \text{ nm}$). τ_1 y τ_2 , tiempos característicos de la función S_T ; y_0 , absorbancia residual a 1 ns. Amplitud porcentual de cada proceso, entre paréntesis. $\rho_{\text{sat.}}(T)$, densidad del líquido en condiciones de saturación a la temperatura T .

retardos de 1 ns, y_0 , incluyendo además el peso porcentual de cada proceso —amplitud de cada término— entre paréntesis.

El resultado más notorio que puede extraerse al comparar los perfiles de la Fig. 3.5 es que la absorbancia residual y_0 se mantiene por debajo del $\sim 35\%$, primando entonces los procesos de desactivación y recombinación de electrones frente al escape de los mismos. Si se miran los porcentajes de peso de las vías de recombinación 1 y 2 en la tabla 3.1, se advierte que la participación de ambos mecanismos es muy similar ($\sim 40\%$ cada una de ellos). A pesar que en las condiciones experimentales la densidad del líquido es alta (ver la tercera columna de la Tabla 3.1) —y que esto incrementa la capacidad del medio para solvatar y estabilizar electrones— la recombinación de electrones (los procesos 1 y 2 sumados) es dominante en el ámbito de temperaturas ensayadas.

De acuerdo a los valores agrupados en la tabla 3.1, las contribuciones de los tiempos τ_1 y τ_2 se incrementan en un pequeño porcentaje al elevar la temperatura, lo suficiente como para traducirse en un descenso del 31 % al 13 % en los valores de y_0 . La disminución del escape con la temperatura que se advierte claramente en la Fig. 3.5 está de acuerdo con observaciones realizadas anteriormente para electrones en amoníaco a lo largo de una isobara,[68] donde al igual que en nuestro caso el efecto térmico se encuentra suplementado por una considerable disminución de la densidad del fluido. En el intervalo de temperatura de los experimentos (298–373 K) ρ se reduce un 25 %. Es decir que subiendo a lo largo de la curva de saturación del NH_3 , tanto el efecto térmico como el de densidad desfavorecen conjuntamente la probabilidad de escape de los electrones.

Figura 3.6 - Tiempos característicos del primer y segundo término de la ecuación S_T en función de la temperatura, para una solución 0.1 M de KI en NH_3 líquido ($\lambda_1 = 268 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 1580 \text{ nm}$). Los valores coinciden con los de la tabla 3.1.



Asimismo, se advierte que ambos procesos de recombinación se aceleran, acortándose notoriamente los tiempos característicos τ_1 y τ_2 , principalmente el primero. En la Fig. 3.6 se visualiza el comportamiento de las constantes τ_1 y τ_2 en función de la temperatura, observándose claramente una tendencia decreciente, tanto para el primer como para el segundo proceso.

Para establecer si las vías de recombinación transcurren a través de barreras de activación —tales como las que caracterizan a los mecanismos de los procesos reactivos— se realizaron gráficos de Arrhenius. Para ello, las inversas de los tiempos τ_i se tomaron como medida de las constantes de velocidad k_i (procesos $i = 1, 2$) y se ensayó la dependencia de $\ln k_i$ vs. $1/T$ en cada caso, haciendo uso de la ecuación de Arrhenius dada por:

$$\ln k(T) \propto \frac{-E_a}{RT} \quad (3.1)$$

donde E_a representa la energía de activación del proceso y R la constante universal de los gases. En la Fig. 3.7 se muestran los resultados que surgen de este análisis, obteniéndose de las pendientes de las rectas del ajuste los siguientes valores de energía de activación: 4.8 kJ mol^{-1} para el proceso más rápido, asociado a τ_1 , y 2.5 kJ mol^{-1} para el más lento, vinculado a τ_2 . Los bajos valores de energía determinados a partir de este análisis son compatibles con mecanismos de reacción que proceden casi sin la existencia de barreras, tales como los esperados en el caso de recombinación de especies con electrones desapareados (ver reacción 1.2). Más adelante, analizaremos el comportamiento del sistema frente a los cambios de temperatura en términos no ya relacionados con procesos reactivos, sino vinculados a la variación de las propiedades del fluido y su efecto sobre la difusión de las especies intervinientes.

En la Fig. 3.8 se muestra gráficamente que el valor de y_0 disminuye con la temperatura casi linealmente en el ámbito de las experiencias en NH_3 líquido. El mismo comportamiento térmico fue observado anteriormente en la literatura[68] al estudiar electrones generados por ionización multifotónica en NH_3 . En la figura se agregó un punto realizado en condiciones supercríticas

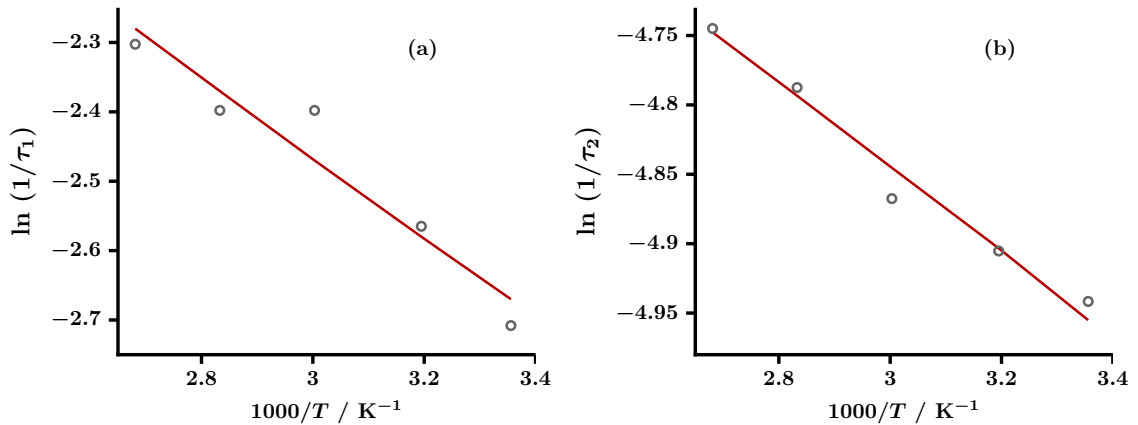


Figura 3.7 - Gráficos de Arrhenius de los procesos de recombinación 1 y 2, vinculados a los tiempos característicos τ_1 (a) y τ_2 (b), respectivamente. (o) valores experimentales; (recta) ajuste lineal. Experimentos realizados en una solución 0.1 M de KI en NH_3 líquido ($\lambda_1 = 268$ nm, $\lambda_2 = 1580$ nm).

(\blacktriangle) que se discutirá más adelante. El efecto de la temperatura sobre los perfiles de absorbancia transitoria fue ensayado a otras longitudes de onda para explorar si existían diferencias al muestrear otras regiones espectrales de la ancha banda de absorción NIR siendo, cualitativamente, similares a los ya presentados para $\lambda_2 = 1580$ nm. Un análisis más pormenorizado del efecto de la longitud de onda de muestreo, manteniendo constante la temperatura, se hará en la sección siguiente.

3.1.4. Muestreo a distintas longitudes de onda

En esta sección se presentan de manera comparativa los transitorios de absorbancia medidos a diferentes longitudes de onda de muestreo, con el objeto de estudiar si existe una componente espectral que debamos considerar al momento del análisis. Las longitudes de onda λ_2 fueron seleccionadas teniendo en cuenta las zonas de mínima absorbancia del amoníaco en la región del infrarrojo cercano, señaladas en la Fig. 2.23. La sintonización del haz de muestreo a una nueva

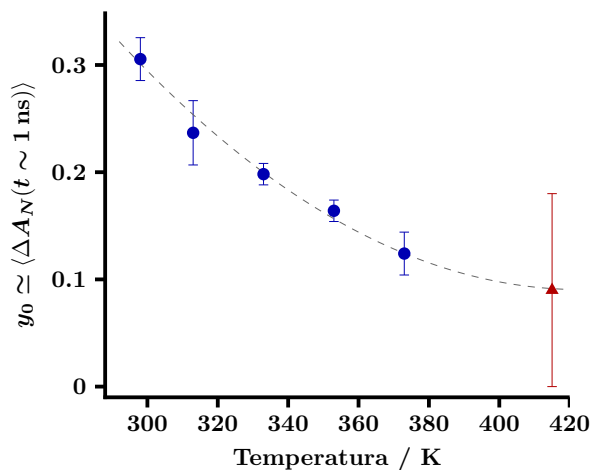
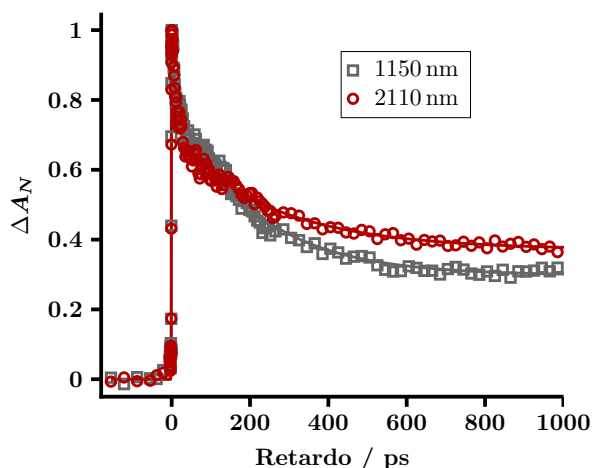


Figura 3.8 - Absorbancia transitoria evaluada a 1 ns, y_0 , en función de la temperatura. (\bullet) Solución 0.1 M de KI en NH_3 líquido; (\blacktriangle) ASC a $\rho = 6.4$ M. La curva es sólo una referencia visual.

Figura 3.9 - Muestreo a distintas longitudes de onda de una solución 0.1 M de KI en NH_3 líquido ($\lambda_1 = 268$ nm, $T = 298$ K). Muestreo a energías menores ($\lambda_2 = 2110$ nm) y mayores ($\lambda_2 = 1150$ nm) que el máximo de absorbancia.



λ_2 se logra ajustando el retardo y el ángulo de los cristales no-lineales del OPA (ver sección 2.1), para luego maximizar la intensidad de salida siguiendo un procedimiento de alineación que se ejecuta manualmente. Cada vez que se cambia la longitud de onda en el OPA deben realinearse además varios espejos de nuestro arreglo experimental. La longitud de onda λ_2 que emerge del OPA se controla utilizando un monocromador, que fue previamente calibrado usando las líneas del espectro atómico del sodio y del potasio.

En la Fig. 3.9 se exhibe a modo de ejemplo dos perfiles de absorción transitoria adquiridos a dos longitudes de onda bien diferentes, situadas en la región de alta ($\lambda_2 = 1150$ nm) y de baja energía ($\lambda_2 = 2110$ nm) del espectro NIR del electrón. Se observa que cualitativamente a tiempos cortos la señal baja más rápidamente al muestrear el lado menos energético de la banda de absorción ($\lambda_2 = 2110$ nm), mientras que se advierte un escape mayor.

Efectuando el mismo tratamiento de datos que antes, los perfiles medidos para las distintas λ_2 fueron ajustados usando la ecuación S_T , agrupándose los resultados en la tabla 3.2. Como antes, los valores tabulados provienen de promediar réplicas y el error consignado es el desvío estándar de ese grupo de datos.

Los parámetros más claramente afectados al aumentar λ_2 son: i) el tiempo característico τ_1 , que se acorta al muestrear por encima del máximo de la banda de absorción (1650 nm, a

λ_2 / nm	τ_1 / ps	τ_2 / ps	y_0
1150	13 ± 1 (33 %)	140 ± 30 (35 %)	0.33 ± 0.05
1370	15 ± 1 (30 %)	170 ± 30 (38 %)	0.30 ± 0.03
1580	15 ± 1 (37 %)	140 ± 20 (30 %)	0.31 ± 0.02
1760	10.5 ± 0.5 (33 %)	180 ± 30 (25 %)	0.41 ± 0.03
2110	8 ± 1 (31 %)	180 ± 30 (28 %)	0.40 ± 0.05

Tabla 3.2 - Parámetros de ajuste de transitorios registrados a distintas longitudes de onda de muestreo (λ_2) a 298 K (0.1 M de KI en NH_3 líquido, $\lambda_1 = 268$ nm). τ_1 y τ_2 , tiempos característicos de los procesos de recombinación 1 y 2; y_0 , absorción residual a 1 ns. Contribución porcentual de cada proceso, entre paréntesis.

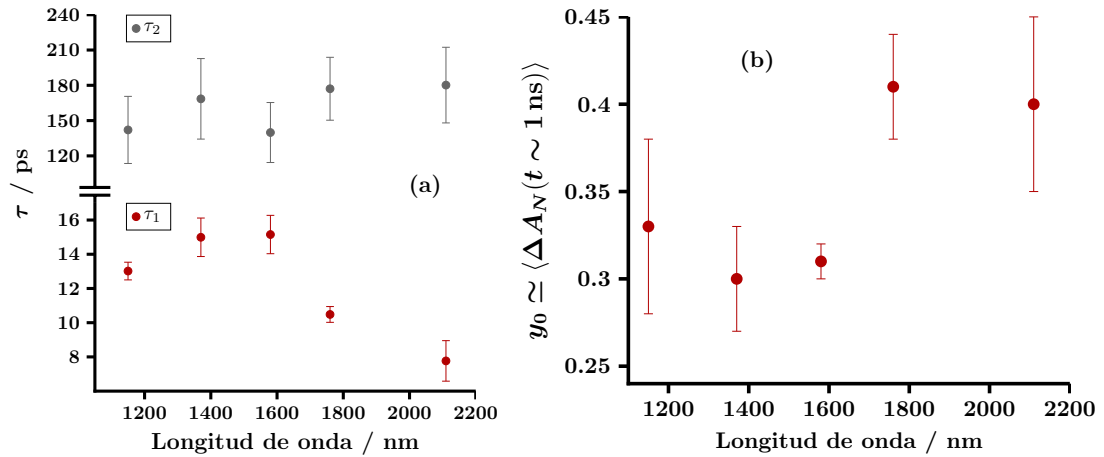


Figura 3.10 - Tiempos característicos del primer y segundo término de la función S_T (a) y absorbancias residuales a 1 ns (b), en función de la longitud de onda de muestreo (λ_2) a 298 K (0.1 M de KI en NH_3 líquido, $\lambda_1 = 268$ nm). Los valores resultan de promediar varias réplicas y el error consignado es el desvío estándar correspondiente. El eje de tiempos en el panel (a) fue quebrado para un óptimo escalado.

300 K[10]), y ii) la fracción de escape, y_0 que aumenta su valor. Para apreciar más claramente estos efectos se presenta en la Fig. 3.10 la funcionalidad con λ_2 de los parámetros τ_1 , τ_2 y y_0 , para el caso de los perfiles medidos a 298 K.

Un análisis cuidadoso de la Fig. 3.10 revela que mientras los valores de τ_2 no muestran una tendencia clara con λ_2 , tanto τ_1 como y_0 presentan quiebres en la región de ~ 1700 nm. Por un lado, el tiempo τ_1 alcanza valores bajos —de hasta 8 ps— a las mayores longitudes de onda ensayadas, y la absorbancia residual a 1 ns se incrementa un 25 % en la misma región espectral. La variación del tiempo característico τ_1 puede explicarse en base a un corrimiento del espectro de absorción hacia mayores energías, ocurrido en los primeros picosegundos después de la fotoexcitación. Este tipo de corrimiento —asociado a la termalización del electrón— ha sido observado previamente en la literatura (ver sección 1.3.2) y es atribuido a la estabilización inicial del electrón en su entorno de solvatación.

Al producirse un corrimiento espectral de este tipo, el mismo puede influenciar de manera directa el valor de τ_1 . En los primeros picosegundos, el lado menos energético de la banda de absorción bajará su intensidad a mayor velocidad debido, no sólo a que la población de especies va decreciendo, sino que además la absorptividad de las especies disminuye a esas longitudes de onda. Se advierte que a $\lambda_2 = 2110$ nm, en la región menos energética de la banda de absorción, la absorptividad decrece con el tiempo, mientras que ocurre lo contrario a $\lambda_2 = 1150$ nm ($\lambda_2 < \lambda_2^{\text{máx}}$).

Por otro lado, la disminución del valor de la constante de tiempo τ_1 a longitudes de onda $\lambda_2 < 1600$ nm que se observa en la Fig. 3.10(a), se contrapone a este efecto. Esto se podría explicar si la banda de absorción sufriera un angostamiento, además del corrimiento descrito anteriormente. Es de esperar que la estabilización de una especie altamente deslocalizada —como el electrón— intensifique con el tiempo la interacción con su entorno, lo cual disminuiría

el número de configuraciones probables. Esto conllevaría a disminuir el ancho del espectro de absorción, que podría verse reflejado en la disminución de la constante de tiempo. A su vez, en la Fig. 3.10(b), se observa que el parámetro y_0 posee una dependencia con la longitud de onda siendo esto consecuencia de la normalización de los transitorios.

Estos efectos se discuten en mayor detalle en el apéndice A haciendo uso de un modelo simple. De cualquier manera, el corrimiento espectral que exhibe la banda de absorción que se ha estudiado en este trabajo es lo suficientemente pequeño como para considerar, en primera instancia, que el decaimiento temporal es mayormente debido a la disminución de la población de especies.

3.1.5. Evolución del estado CTTS

Se ha mencionado que una vez alcanzado el estado CTTS —al cual se accede verticalmente tras la excitación— éste evoluciona hasta dar origen a las especies de interés, que luego se destruyen o recombinan a retardos de signo positivo. Para estudiar la dinámica de formación de estas especies ligadas a electrones desapareados, se debe inspeccionar en detalle la forma del flanco de crecimiento de los perfiles temporales.

Para medir la velocidad asociada a la evolución del estado excitado CTTS se utilizó una exponencial creciente, del tipo $f(x) = A [1 - \exp(-x/\tau_r)]$, en la cual τ_r representa el tiempo característico del proceso. La convolución de ésta con la función gaussiana que representa la respuesta temporal del sistema experimental da origen a la función S_R , que será usada para ajustar la porción creciente del perfil de absorbancia. La solución analítica de dicha convolución viene dada por:

$$S_R(t) = \frac{A}{2} \left\{ \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{(t - \zeta_0)}{\sqrt{2} \sigma} \right) \right] - \exp \left(\frac{\sigma^2}{2\tau_r^2} - \frac{(t - \zeta_0)}{\tau_r} \right) \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{(t - \zeta_0)\tau_r - \sigma^2}{\sqrt{2}\tau_r\sigma} \right) \right] \right\}$$

donde A es la amplitud del proceso y ζ_0 se aproxima al retardo ζ .

El perfil de absorbancia fue registrado moviendo el DL en intervalos correspondientes a ~ 50 fs, y el experimento fue repetido a diferentes temperaturas y longitudes de onda. En la tabla 3.3 se resumen los resultados correspondientes a las diferentes condiciones ensayadas, agrupándose los valores de τ_r que surgen a partir del promedio de las réplicas, y los errores provenientes de las desviaciones estándar de cada grupo de datos. Las constantes de tiempo τ_r obtenidas con el procedimiento descrito resultan similares para todas las condiciones exploradas, y adoptan un valor de (220 ± 20) fs. Este valor es muy similar a la superposición temporal medida para los pulsos UV y NIR, que fue estimada en 240 fs, de acuerdo con lo expuesto en la sección 2.2.5. Asimismo, los valores de τ_r caen bien por debajo de la resolución temporal global de nuestro arreglo experimental, ~ 400 fs, donde también está tomada en cuenta la dispersión por GVM de los pulsos UV y NIR[75] al atravesar los 0.8 mm de solución (ver pag. 36).

λ_2 / nm	T / K	τ_r / fs
1150	298	210 ± 20
	373	220 ± 20
1580	298	220 ± 20
	373	210 ± 20

Tabla 3.3 - Ajuste del parámetro τ_r de la función S_R a los transitorios adquiridos a diferentes temperaturas y longitudes de onda de muestreo (λ_2). Los valores son el promedio de varias réplicas adquiridas en las mismas condiciones, y el error consignado corresponde a la desviación estándar de cada grupo de datos.

En base a estos resultados, se puede decir que en todas las condiciones ensayadas, la evolución del estado CTTS es un proceso muy rápido en NH_3 líquido, que se extingue por debajo de la resolución temporal de nuestro experimento. En consecuencia, el flanco de crecimiento de los perfiles temporales carece de la información necesaria para dar más detalles sobre dicho proceso. A modo de ejemplo, en la Fig. 3.11 se muestra el ajuste efectuado sobre el flanco de crecimiento del perfil de una solución 0.1 M de KI en NH_3 líquido a 298 K ($\lambda_1 = 268$ nm, $\lambda_2 = 1580$ nm). En esta situación, es válido considerar que la superposición del pulso UV con el NIR ocurre aproximadamente en el punto de inflexión del flanco de crecimiento, lo cual es aproximadamente 0.2 ps antes de haberse alcanzado $\Delta A_N^{\text{máx}}$.

3.1.6. Experimentos de captura de electrones

Si se incorporan cantidades crecientes de una molécula con gran afinidad electrónica a la solución amoniacal de KI, la cantidad de electrones solvatados en el sistema disminuye. El estudio del cambio de forma del perfil de absorbancia transitoria en presencia de un compuesto con estas características permite obtener parámetros dinámicos del sistema, tales como la constante de difusión del electrón, la distancia aproximada a la cual dicha especie es eyectada tras la fotoexcitación, o bien una estimación del tamaño del electrón cuando recién se desprende del ion Γ^- . Para llevar a cabo este análisis, se agregaron cantidades crecientes de nitrometano,

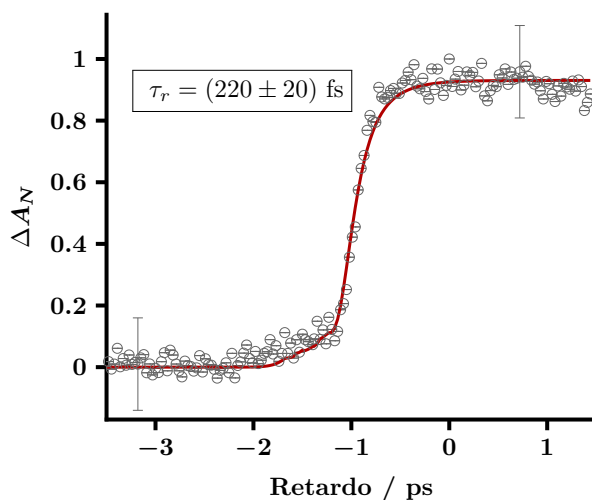


Figura 3.11 - Ajuste de la función S_R (curva) al flanco de crecimiento del perfil temporal (\circ) de una solución 0.1 M de KI en NH_3 líquido ($T = 298$ K, $\lambda_1 = 268$ nm y $\lambda_2 = 1580$ nm). Cada paso del DL equivale a ~ 50 fs.

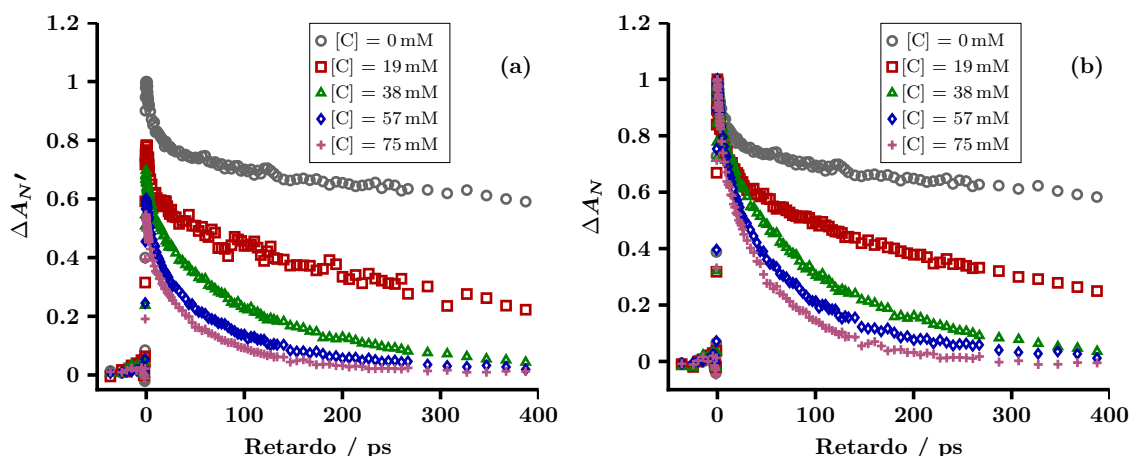


Figura 3.12 - Transitorios de absorbancia de una solución 0.1 M de KI en NH_3 líquido para distintas concentraciones de CH_3NO_2 ($[\text{C}]$) ($T = 298 \text{ K}$, $\lambda_1 = 268 \text{ nm}$ y $\lambda_2 = 1580 \text{ nm}$). (a) Datos normalizados por el máximo de intensidad del transitorio en ausencia de agente secuestrador ($\Delta A_{N'}$). (b) Datos normalizados utilizando el máximo de intensidad de cada transitorio (ΔA_N).

CH_3NO_2 , que es conocido por su alta capacidad de capturar electrones y los perfiles temporales resultantes se ajustaron usando dos modelos distintos que describiremos a continuación.

Se prepararon soluciones amoniacales de KI con agregados consecutivos del agente secuestrador (término que refiere a la palabra inglesa, *scavenger*) de electrones a partir de una solución madre 2.4 M de CH_3NO_2 en amoníaco líquido. Cantidades crecientes de la misma fueron incorporadas en la celda utilizando un sistema de inyección basado en el accionamiento de una válvula de seis vías, que posee un capilar de $10 \mu\text{l}$ (ver sección 2.5.3). Los perfiles de absorbancia transitoria resultantes se presentan en la Fig. 3.12. Se observa que a medida que se incrementa la concentración del secuestrador de electrones el perfil temporal decae más rápidamente, alcanzando valores casi nulos de ΔA_N (recombinación completa) a partir de los 300 ps, para soluciones $\sim 60 \text{ mM}$ en CH_3NO_2 . El cambio introducido en los perfiles es mas notorio a bajas concentraciones de agente secuestrador, alcanzándose un efecto de saturación cuando su concentración es mayor. En efecto, el transitorio medido para $[\text{CH}_3\text{NO}_2] = 93 \text{ mM}$ (no se muestra en la figura, para mayor claridad) prácticamente no difiere del anterior ($[\text{CH}_3\text{NO}_2] = 75 \text{ mM}$). A pesar de ello, el perfil temporal realizado a 93 mM fue tenido en cuenta al momento de usar los modelos (ver pag. 72).

La Fig. 3.12(a) fue normalizada por el valor máximo de absorbancia ($\Delta A_{N'}^{\text{máx}}$) del perfil en ausencia de secuestrador. En este panel puede visualizarse que el máximo valor de cada transitorio va disminuyendo conforme aumenta $[\text{CH}_3\text{NO}_2]$, alcanzando $\sim 60\%$ del valor del perfil en ausencia de este agente. A su vez, en la Fig. 3.12(b) se exhiben las trazas de los mismos experimentos, pero esta vez habiendo sido normalizadas por el máximo correspondiente de cada transitorio. En este panel se advierte claramente que la forma del perfil está fuertemente afectada por la presencia del secuestrador. De ambos gráficos puede concluirse que se altera

tanto la cantidad total de electrones generados, como su dinámica de recombinación. El análisis por separado de estos dos efectos se desarrolla en las secciones siguientes.

Captura tardía

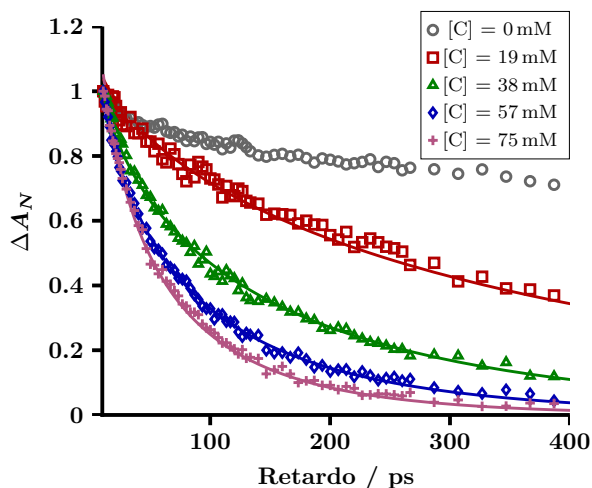
Para estudiar la captura en el lapso de los cientos de picosegundos, se utilizó el modelo de difusión de M. Smoluchowski,[78] donde la población de electrones, Ω , sigue la siguiente ecuación:

$$\Omega(t) = \Omega_0 \exp \left[-4\pi RDN_a[C]t \left(\frac{1 + 2R}{\sqrt{\pi Dt}} \right) \right], \quad (3.2)$$

siendo Ω_0 la población inicial de la especie que involucra electrones, $[C]$ la concentración de nitrometano y D el coeficiente de difusión mutuo, que es igual a la suma de los coeficientes de difusión del electrón desapareado y del secuestrador de electrones. El modelo asume que la captura ocurre instantáneamente y que la probabilidad de que ésta suceda es igual a la unidad cuando la distancia entre ambos reactivos es menor que el radio de encuentro, R . Además, se debe considerar que la disminución de la población de especies se produce mayoritariamente por reacción con el secuestrador, y se debe desestimar el proceso de recombinación geminal que ocurriría en ausencia de nitrometano. Si bien esta última condición no se puede garantizar, las concentraciones a emplear de secuestrador de electrones se encuentran en las decenas de mM, siendo por lo menos tres órdenes de magnitud mayor a la concentración de electrones fotogenerados, estimada en $\sim 1 \times 10^{-4}$ M para nuestras condiciones de trabajo.

Para ajustar los datos al modelo, y tomar en cuenta solo los procesos difusionales, se normalizaron los datos con la absorbancia de cada transitorio correspondiente a un retardo de 10 ps. Con ello se busca eliminar la interferencia que podrían producir los procesos con tiempos característicos menores, de carácter no-difusivo. A continuación, los parámetros de la ecuación 3.2 se ajustaron globalmente al conjunto de perfiles normalizados —correspondiente a las distintas concentraciones de nitrometano— usando la plataforma ORIGINLAB. El radio de encuentro y el coeficiente de difusión mutuo se mantuvieron como variables comunes para todos los perfiles. Los resultados obtenidos se ilustran en la Fig. 3.13, donde los puntos representan a las medidas experimentales y las curvas a las funciones obtenidas. En la figura se observa que el modelo logra reproducir simultáneamente —y de manera satisfactoria— la forma de todos los perfiles medidos. Como resultado del ajuste, se obtiene un radio de encuentro de (1.0 ± 0.1) nm y una constante de difusión del electrón de (0.38 ± 0.06) Å²/ps. Para obtener este último parámetro se aproximó la constante de difusión del CH₃NO₂ en amoníaco por la constante de auto-difusión del amoníaco a 298 K, que es igual a 1.1 Å²/ps.[79] El valor obtenido para la constante de difusión del electrón se asemeja al que surge de estudiar la difusión de electrones solvatados en tetrahidrofurano (0.41 Å²/ps) a partir del uso de CHCl₃ como agente secuestrador.[36] En amoníaco líquido, por otro lado, la constante de difusión del electrón medida hasta el momento, fue obtenida electroquímicamente, hallando un valor de 0.45 Å²/ps para una solución amoniacal 0.1 M de KI a 218 K,[41] siendo también consistente con el valor

Figura 3.13 - Ajuste global de los parámetros R y D del modelo de Smoluchowski a los perfiles de la Fig. 3.12, correspondientes a soluciones amoniacales de ioduro de potasio ($[KI] = 0.1$ M) y nitrometano ($[CH_3NO_2] = 19, 38, 57$ y 75 mM), normalizados por el valor de $\Delta A_N(t = 10$ ps), ($T = 298$ K, $\lambda_1 = 268$ nm y $\lambda_2 = 1580$ nm). Símbolos, medidas experimentales; líneas, ajuste del modelo para $R = 1$ nm y $D = 0.38$ Å²/ps.



hallado. A su vez, cálculos de dinámica molecular[80] arrojaron un valor de 0.6 Å²/ps para el coeficiente de difusión del electrón en NH₃ líquido a 270 K.

Captura temprana

Con el objeto de analizar la captura de electrones producida a tiempos cortos por los agentes secuestradores, P. Barbara y su grupo desarrollaron[81] un modelo de transferencia electrónica que puede aplicarse a electrones en exceso fuera del equilibrio. El modelo se concentra en el proceso que ocurre instantáneamente tras la excitación, y por ello estará íntimamente relacionado con el estado excitado CTTS.

La disminución relativa del máximo de absorción (a retardo nulo, ζ) con el incremento en la concentración del agente secuestrador se denomina fracción de captura, Y_{SC} (del inglés, *scavenging yield*), que se define de acuerdo con:

$$Y_{SC} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{i k_{ET} f_i}{i k_{ET} + 1/\tau}, \quad (3.3)$$

donde el término i -ésimo de la suma corresponde a un encuentro simultáneo del estado excitado con i moléculas del agente secuestrador, k_{ET} es la velocidad del proceso de captura del electrón, y τ es el tiempo de vida media del estado excitado CTTS. Cada uno de estos términos es pesado por f_i , que representa la probabilidad de que el estado excitado interactúe simultáneamente con i moléculas del agente secuestrador. Asumiendo una distribución homogénea de nitrometano en la solución, f_i puede ser modelado mediante una distribución de Poisson, dada por:

$$f_i = \frac{\bar{N}_s^i \exp^{-\bar{N}_s}}{i!}, \quad (3.4)$$

siendo el parámetro \bar{N}_s el número promedio de moléculas secuestradoras en el volumen de encuentro. Esta cantidad puede estimarse de acuerdo con la siguiente ecuación, si se asume

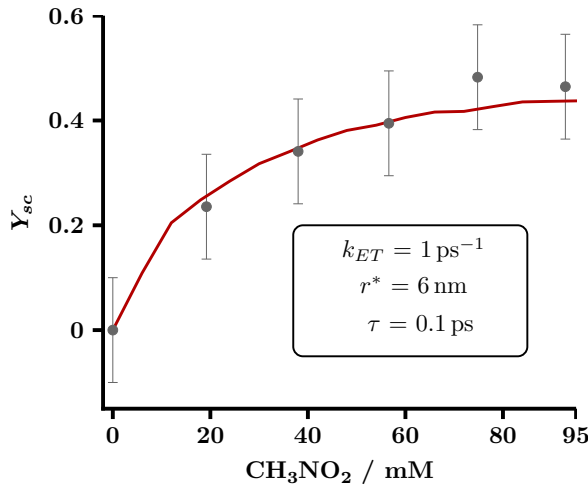


Figura 3.14 - Ajuste de los parámetros k_{ET} y r^* del modelo de P. Barbara a los valores de Y_{SC} obtenidos de los perfiles de la Fig. 3.12, correspondientes a soluciones amoniacales de yoduro de potasio ($[KI] = 0.1$ M) y nitrometano ($[CH_3NO_2] = 19, 38, 57, 75$ y 93 mM). $T = 298$ K, $\lambda_1 = 268$ nm y $\lambda_2 = 1580$ nm. (●) Valores derivados del experimento; (líneas) ajuste del modelo para $k_{ET} = 1$ ps⁻¹, $r^* = 6$ nm, y $\tau = 100$ fs.

una distribución homogénea de moléculas en la solución y una separación promedio r^* para el complejo electrón-agente secuestrador:

$$\bar{N}_s = 1000[C]N_A \left(\frac{4}{3}\pi r^{*3} \right)$$

donde $[C]$ es la concentración del agente secuestrador y N_A es el número de Avogadro. Estrictamente, el radio del complejo es la suma efectiva del radio del estado excitado CTTS y del agente secuestrador, pero es de esperar que el radio del primero sea considerablemente mayor, lo cual hace posible despreciar el radio de la molécula.

Utilizando los mismos perfiles temporales que en la sección anterior, pero esta vez cuantificando la disminución instantánea de absorbancia, $\Delta A(t = \zeta)$, es posible determinar la fracción de especies paramagnéticas que son capturadas por el nitrometano, en función de su concentración:

$$Y_{SC} = \frac{[\Delta A_{N'}^{\text{máx}}(KI) - \Delta A_{N'}^{\text{máx}}(KI + [C])]}{\Delta A_{N'}^{\text{máx}}(KI)} \quad (3.5)$$

donde $\Delta A_{N'}^{\text{máx}}(KI + [C])$ representa el máximo del perfil de absorbancia a la concentración $[C]$, y $\Delta A_{N'}^{\text{máx}}(KI)$ es el máximo del transitorio en ausencia de nitrometano. Notar que las absorbancias usadas en la definición de Y_{SC} corresponden a la normalización aplicada en la Fig. 3.12(a).

En la Fig. 3.14 se pueden observar los valores de Y_{SC} derivados del experimento, junto con la función de ajuste del modelo de P. Barbara. El ajuste no es extremadamente sensible al cambio de las variables de Y_{SC} , proporcionando solo un orden de magnitud para las mismas, pero permite evaluar el sentido físico de los datos recogidos. Los cálculos fueron realizados haciendo uso de una rutina escrita en MATLAB que permitió —asumiendo un tiempo de vida razonable para el estado excitado, $\tau = 100$ fs— determinar un radio para la especie excitada de unos 6 nm y una constante de captura k_{ET} del orden de 1 ps⁻¹. El tiempo de vida que fue asignado al estado CTTS es una estimación confiable, que ya fue usada por otros autores en sistemas y condiciones similares.[81, 36]

La constante de velocidad que surge de nuestras mediciones es un orden de magnitud mayor que la propuesta para electrones capturados con CHCl_3 en tetrahidrofurano,[36] pero sigue siendo físicamente consistente, considerando que estamos observando procesos de captura en el orden del picosegundo. Además, dicha constante dependerá de ambas especies, por lo cual no es extraño que el número difiera del publicado para la interacción $\text{CHCl}_3\text{-e}^-$. Por otra parte, el radio hallado para el complejo formado instantáneamente entre CH_3NO_2 y e^- se encuentra en concordancia con otros experimentos de captura electrónica realizados en agua[81] y en tetrahidrofurano.[36]

3.2. Absorción transitoria de electrones en ASC

En esta sección se presentan las medidas de absorbancia transitoria de especies ligadas a electrones desapareados en amoníaco supercrítico (ASC). A pesar que la configuración del experimento es casi idéntica —y que en este caso también se generan especies con electrones desapareados a partir de una transición *cuasi* resonante CTTS— las características estructurales del entorno donde se inician los procesos dinámicos difiere completamente. La diferencia fundamental entre ambas fases se advierte claramente en la Fig. 3.1, en la cual se marcan las condiciones en las cuales fueron realizados los experimentos. Se observa que la región supercrítica fue explorada a lo largo de una isoterma a 415 K (curva roja), en un ámbito de bajas densidades ($\rho = 6\text{--}24\text{ M}$). Ello repercute directamente en una menor solubilidad del KI —como fue mencionado en la sección 2.5.2. La concentración de soluto alcanza 20 mM a la densidad máxima y llega a ser dos órdenes de magnitud menor cuando se exploran las densidades menores. No obstante la baja concentración de KI en las soluciones de ASC, la reducida densidad del fluido y la pequeña constante dieléctrica del medio ($\epsilon \sim 4$) favorece la agregación iónica siendo el par iónico de contacto (CIP), $[\text{K}^+\text{I}^-]$, la especie mayoritaria en todo el ámbito de densidades estudiado —ver Fig. 2.24(b).

3.2.1. Perfiles temporales medidos

Para llevar a cabo estas medidas, fue necesario controlar la presión y la temperatura en la celda de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.3.4. El sistema fue llevado a 415 K y se mantuvo equilibrado a dicha temperatura durante la medida. Previamente, se agregaron 5 mg de KI en la celda de alta presión para alcanzar la concentración de saturación ($\sim 20\text{ mM}$) a densidades altas ($\rho > 17\text{ M}$). Se efectuaron varias mediciones de absorbancia transitoria a lo largo de la isoterma a 415 K, para densidades crecientes, en el ámbito de 6.4–24 M. Fue necesario esperar aproximadamente un cuarto de hora luego de cada carga de amoníaco en la celda para garantizar que la temperatura se estabilice nuevamente y evitar así inhomogeneidades. La escasa solubilidad del KI en ASC a densidades bajas limita la concentración de las soluciones empleadas a valores cercanos a $1 \times 10^{-4}\text{ M}$. No existen en la bibliografía muchos ejemplos de

experimentos de espectroscopía ultrarrápida llevados a cabo en condiciones de alta temperatura y alta presión, siendo el grupo de P. Vöhringer un pionero en el tema.[77]

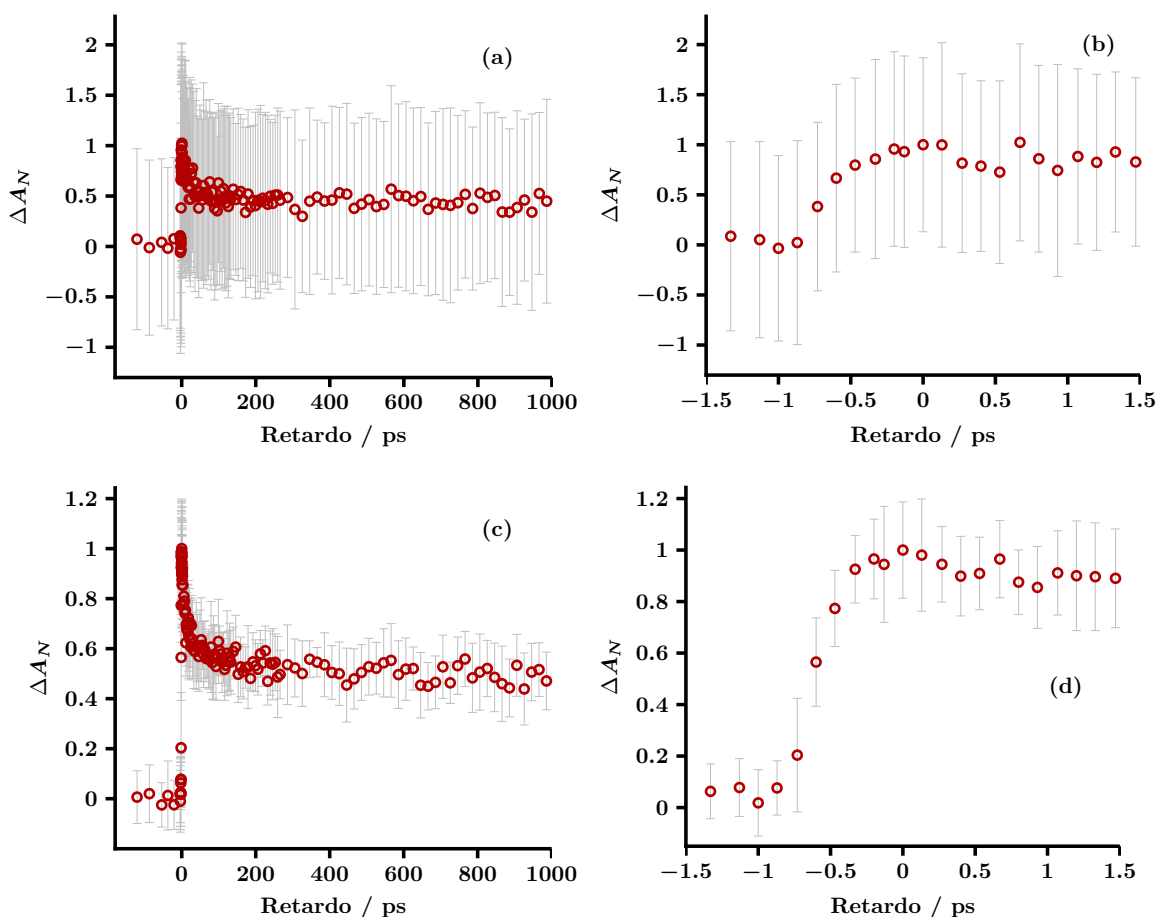


Figura 3.15 - Perfil temporal de absorbancia transitoria representativo para una solución 20 mM de KI en amoníaco supercrítico ($\lambda_1 = 268$ nm, $\lambda_2 = 1580$ nm, $T = 415$ K, $p = 161$ bar). ΔA_N : diferencia de absorbancias NIR con/sin pulso UV de bombeo, normalizada por el valor máximo (ver sección 2.2.4). Tiempo de adquisición: 1 s (500 puntos) para cada posición del DL. Barras de error: desvío estándar de cada grupo de 500 puntos. (a) Perfil correspondiente a una única serie. (b) Detalle de los primeros picosegundos del proceso (zona cercana a un retardo nulo de (a)). (c) Perfil temporal de absorbancia transitoria resultante de promediar réplicas equivalentes; barras de error, desvío estándar del conjunto de réplicas. (d) Detalle de los primeros picosegundos del proceso (zona cercana a un retardo nulo de (c)).

Todos los transitorios medidos en condiciones supercríticas fueron obtenidos utilizando como longitud de onda de muestreo $\lambda_2 = 1580$ nm —cercana al máximo de absorción del electrón solvatado (ver sección 1.2.3)—, que corresponde a la región más energética de la banda de absorbancia en estas condiciones. En la Fig. 3.15(a) se muestra a modo de ejemplo un único transitorio normalizado obtenido a 161 bar ($\rho = 20.6$ M).

Al comparar los resultados obtenidos en ASC con aquellos registrados a partir de una solución líquida —ver Fig. 3.2(a)—empleando el mismo sistema óptico, resulta evidente el notorio incremento en la dispersión asociada a la medida de absorbancia. Debido a que la concentración de donantes de electrones es mucho menor en las soluciones de ASC —producto

de la baja solubilidad del KI— la intensidad de la señal sin normalizar (no mostrada en la figura) es al menos la tercera parte de la que suele recogerse a partir de soluciones líquidas. Por ello es esperable que, comparativamente, la dispersión de los datos de absorbancia se incremente. Tal como se discutió oportunamente en la sección anterior al estudiar soluciones líquidas, nuevamente aquí los puntos que conforman el perfil temporal se dispersan en menor medida de lo indicado por las barras de error. Puede esperarse entonces que la forma de los perfiles sea representativa, más allá del valor de la relación $S/R \sim 1$ que surge de la figura. Ello es debido a que una gran parte del error asociado a la medida puede no ser de origen aleatorio y provenir de vibraciones que perjudican la alineación del sistema óptico simétricamente alrededor de un valor medio.

De cualquier manera, la gran dispersión consignada a los valores medidos de absorbancia impidió llevar a cabo el análisis de los transitorios de manera individual, tal como se hizo para las soluciones de mayor concentración en amoníaco líquido. En el caso de soluciones en ASC, todas las réplicas válidas colectadas en cada condición experimental fueron promediadas antes de ajustar los datos. En la Fig. 3.15(c) se muestra a modo de ejemplo el resultado de dicho promedio, en las mismas condiciones de presión y temperatura. El error adjudicado a los valores corresponde al desvío estándar del promedio, que se obtiene dividiendo el desvío estándar de cada perfil (~ 0.9) por \sqrt{N} , donde N es el número de réplicas. El error asociado a la medida pasa a ser entonces de ~ 0.2 , lo cual equivale a una relación $S/R \sim 5$.

Una vez promediados y normalizados los perfiles de absorbancia correspondientes a cada condición experimental, éstos son ajustados utilizando la función S_T definida por la Ec. 2.19, usando nuevamente tres términos de la sumatoria, de igual manera que lo hecho en amoníaco líquido. Tal como se hizo antes, el tercer término del ajuste corresponde a una exponencial con constante de tiempo por encima del tiempo característico muestreado, y como tal se le asigna un valor infinito. La amplitud de este tercer término no se ajusta, sino que se determina a partir de promediar los últimos valores de absorbancia medidos. De esta manera, se fuerza a la ecuación de ajuste para que adopte valores constantes a tiempos de 1 ns. En la Fig. 3.16(a) se muestra el resultado del ajuste correspondiente a una solución 20 mM de KI en amoníaco supercrítico, a 415 K y 169 bar. El procedimiento fue realizado usando una rutina de MATLAB,² que también provee los residuos del ajuste.

3.2.2. Absorción transitoria a distintas densidades

Los valores de los parámetros ajustados para cada densidad se agrupan en la tabla 3.4. La densidad del fluido se calculó a partir de la medida de p y T , utilizando la ecuación de estado del amoníaco descripta en la sección 2.5.1. El error asociado a cada parámetro se tomó del desvío estándar que se obtiene de diagonalizar la matriz de covarianza generada en el ajuste.

Al analizar el conjunto de perfiles de absorbancia medidos en función de la densidad se hizo notorio un comportamiento bimodal. Cuando la densidad del fluido se encuentra por encima

²El código utilizado se encuentra en el apéndice C.

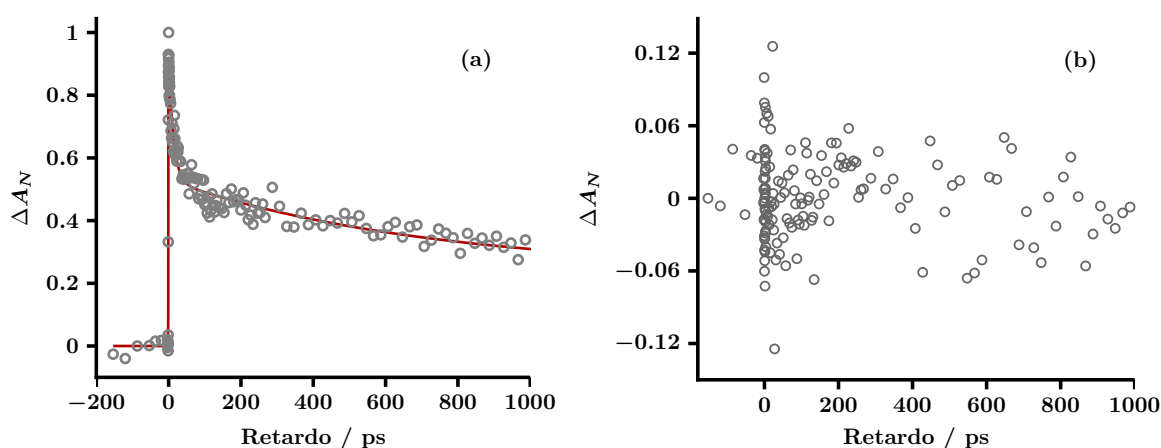


Figura 3.16 - Ajuste de un perfil temporal de absorbancia transitoria representativo para una solución 20 mM de KI en ASC, a 415 K y 169 bar ($\lambda_1 = 268$ nm, $\lambda_2 = 1580$ nm). ΔA_N : diferencia de la absorbancia promedio normalizada. (a) Puntos experimentales (\circ) y ajuste (curva). (b) Residuos del ajuste.

de ~ 12 M, se observan valores de τ_2 muy elevados, tanto que éstos se aproximan al límite temporal que alcanza nuestro arreglo experimental, evidenciándose perfiles casi coincidentes a pesar del incremento en ρ . Por otro lado, para densidades por debajo de ~ 12 M se advierten valores de τ_2 por debajo de los 300 ps. Puede verse además que a baja densidad casi se extingue la población de electrones al cabo de 1 ns, conservando este comportamiento a pesar de que se altere la densidad. Aparentemente, a baja densidad son muy pocas (menor al 10%) las especies vinculadas a electrones desapareados que logran escapar de la recombinación, casi extinguiéndose los electrones solvatados en la escala de los nanosegundos. En la Fig. 3.17(a) se muestran, a modo de ejemplo, dos perfiles de absorbancia a cada lado del valor límite de densidad mencionado.

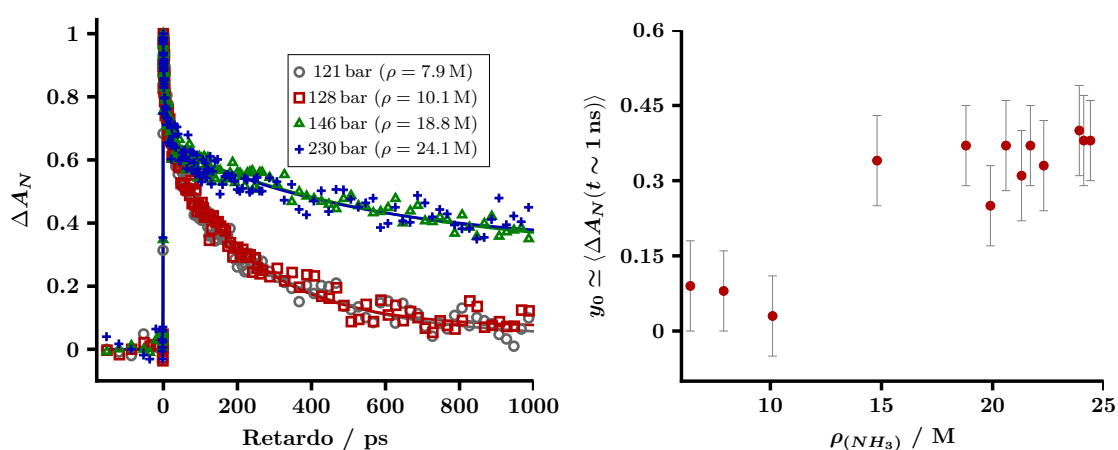


Figura 3.17 - (a) Transitorios y sus respectivas curvas de ajuste, para soluciones saturadas de KI en ASC a 415 K y diferentes densidades ($\lambda_1 = 268$ nm, $\lambda_2 = 1580$ nm). Los dos transitorios superiores ejemplifican el comportamiento observado a densidades por encima de 12 M y los dos inferiores, aquel visualizado a baja densidad. (b) Absorbancia residual en ASC a diferentes densidades; barras de error, desvío estándar de los valores de absorbancia a 1 ns.

p / bar	ρ / M	τ_1 / ps	τ_2 / ps	y_0
113	6.4	12 ± 2 (31 %)	290 ± 10 (60 %)	0.09
121	7.9	9 ± 1 (34 %)	260 ± 10 (63 %)	0.03
128	10.1	9 ± 1 (32 %)	228 ± 8 (61 %)	0.08
135	14.8	5.3 ± 0.7 (34 %)	530 ± 20 (29 %)	0.34
146	18.8	10 ± 1 (41 %)	370 ± 40 (22 %)	0.37
154	19.9	6 ± 1 (41 %)	700 ± 150 (34 %)	0.25
161	20.6	7 ± 2 (37 %)	700 ± 140 (26 %)	0.37
169	21.3	14 ± 1 (37 %)	700 ± 50 (32 %)	0.31
175	21.7	5 ± 1 (35 %)	735 ± 70 (29 %)	0.37
186	22.3	7.4 ± 0.7 (37 %)	620 ± 30 (31 %)	0.33
224	23.9	8 ± 1 (33 %)	970 ± 50 (28 %)	0.40
230	24.1	5.0 ± 0.5 (33 %)	510 ± 30 (30 %)	0.38
240	24.4	8 ± 1 (32 %)	890 ± 70 (30 %)	0.38

Tabla 3.4 - Parámetros de ajuste de la función S_T a los transitorios en función de la densidad del ASC (ρ) a 415 K (20 mM de KI en ASC, $\lambda_1 = 268$ nm, $\lambda_2 = 1580$ nm). τ_1 y τ_2 , tiempos característicos de los procesos 1 y 2 en la función S_T ; y_0 , absorbancia residual a 1 ns. Contribución porcentual de cada proceso, entre paréntesis.

A pesar de realizar las mediciones varias veces, se constató que los transitorios de absorbancia registrados a densidades cercanas a los ~ 12 M exhibieron un aspecto especialmente disperso, tal como si el fluido presentase una fuerte inhomogeneidad que pudiera afectar el desplazamiento de los haces de luz. En la Fig. 2.22(b) es posible observar que la compresibilidad isotérmica adopta un valor máximo a 132 bar ($\rho = 11.8$ M, $T = 415$ K), que refiere al ámbito de densidad donde se observa el cambio de modalidad en la forma de los transitorios. Es por ello que el alto valor de κ_T , y por lo tanto la elevada inestabilidad mecánica del medio, podrían promover en el fluido la coexistencia de zonas con alta y baja densidad.

En la Fig. 3.17(b) se muestran los valores de absorbancia residual obtenidos para los transitorios en función de la densidad. Se puede apreciar el quiebre ocurrido en el valor de y_0 a densidades que se corresponden con el máximo de κ_T (~ 12 M). Si interpretamos a los valores de y_0 como una medida de la cantidad de electrones que escapan de la recombinación, se advierte que recién por encima de $\rho = 12$ M una buena parte de los electrones fotogenerados logra internarse en el fluido para estabilizarse por solvatación. Este salto en la probabilidad de escape queda asociado entonces al predominio de regiones densas en el fluido a largo alcance, más allá de lo que ocurre en el entorno local del donante.

4

Discusión y conclusiones

El aporte de mayor valor hecho en esta tesis es haber estudiado el efecto de la proximidad del contraión K^+ en la dinámica de fotoelectrones generados en un fluido polar prótico como el NH_3 . La mayor proximidad entre el fotoelectrón CTTS y el K^+ se logra llevando al solvente a condiciones supercríticas y manteniendo una densidad moderada, predominando en estas condiciones los pares iónicos de contacto, CIP. En fase líquida, sólo un 10% de los iones se encuentran apareados a la concentración de trabajo, siendo la especie mayoritaria el par iónico separado por solvente, SSIP, en el cual la distancia media de separación K^+-I^- alcanza $\sim 6 \text{ \AA}$ ¹. [65] La influencia del contraión podría haberse disminuido sensiblemente por dilución de la solución salina en NH_3 líquido, pero eso no se realizó por dos razones. Por un lado, el foco de esta tesis no está puesto en fotoelectrones generados a partir de iones I^- libres sino justamente en situaciones en las cuales el efecto de los contraiones tuviera lugar. Por otra parte, el uso de bajas concentraciones traería inconvenientes al momento de detectar la señal. Veremos entonces que todos los resultados recogidos en este trabajo están —en mayor o menor medida— relacionados con la interacción entre el electrón eyectado y el contraión K^+ .

En este capítulo se analizarán los resultados obtenidos haciendo referencia a las potenciales especies que puedan estar presentes en la solución, resaltando también detalles experimentales de importancia, y contrastando las conclusiones que surjan con aquellas que provienen de la bibliografía.

¹Valor hallado utilizando simulaciones de dinámica molecular en condiciones supercríticas a 25 M y 420 K.

4.1. Eyección de electrones a través un estado CTTS

En esta tesis se presentan —por primera vez— resultados sobre los procesos dinámicos que involucran a electrones provenientes de un estado CTTS en amoníaco. En la bibliografía reciente existe un experimento similar,[68] pero allí se sigue la dinámica de los electrones generados a partir de la ionización multifotónica (MPI) del solvente, y es bien conocido que el mecanismo de generación del electrón define —en parte— las características de los procesos dinámicos en los cuales participa.[38] Aún cuando se trate de electrones vinculados a una dada transición CTTS (ancho espectral ~ 20 nm), los parámetros dinámicos resultantes dependerán de la zona de la banda que se fotoexcite, ya que esto determinará la energía en exceso que le queda al electrón. En los párrafos siguientes prestaremos atención a este punto, y compararemos nuestros resultados con los obtenidos por MPI en la bibliografía.

Los diferentes procesos de eyección de electrones en fluidos se han estudiado intensamente en solventes próticos como agua[3] y alcoholes,[35] como así también en solventes polares no-próticos como THF.[36] Sin embargo, curiosamente, esta comparación no se ha hecho todavía en amoníaco a pesar de la importancia que ha tenido este solvente en el estudio de electrones solvatados en fluidos. Uno de los objetivos primarios de esta tesis consistió entonces en comparar la naturaleza dinámica de electrones generados a través de un estado CTTS (en amoníaco líquido y supercrítico), con los obtenidos a través de MPI por el grupo de P. Vöhringer en condiciones similares de presión y temperatura.[68]

En el caso del experimento de MPI en NH_3 , los autores sugieren que los electrones son generados a través de la reacción dada en la pág. 5, produciendo un entorno semejante al que deja la eyección vía CTTS: en el último caso, un radical I^\bullet queda en compañía de un catión K^+ y, en el otro, se forma la especie radicalaria NH_2^\bullet y la catiónica NH_4^+ . A pesar de ello, existen diferencias profundas entre ambos experimentos, como la energía utilizada para producir el electrón —y por lo tanto el exceso de energía que éste conserva— que está vinculada directamente con la distancia a la cual el electrón es fotoeyectado. Además de eso, se esperan diferencias en lo que respecta a la participación de los contraiones en los procesos. Por un lado, el catión NH_4^+ posee un radio iónico un 20 % mayor al K^+ , lo cual se traduce en una densidad de carga más baja, y una interacción menos intensa con el electrón. Pero más importante aún es el hecho que el catión NH_4^+ está localizado precisamente en la región donde se produce la absorción multifotónica en el fluido, mientras que el catión K^+ puede estar alejado del anión I^- que se excita, dependiendo de la constante dieléctrica del medio.

Observando la fracción de electrones que escapan del entorno donde se produjo la excitación, y_0 , vemos que en nuestros experimentos los valores medidos son menores a los obtenidos en el grupo de Vöhringer. Por ejemplo, mirando los valores de y_0 en la tabla 3.1 para amoníaco líquido a 298 K, éstos resultan inferiores al 30 %, siendo ~ 70 % en las experiencias con electrones fotoexcitados por MPI, en las mismas condiciones. En condiciones supercríticas se puede llegar a una conclusión semejante al comparar los valores de y_0 de este trabajo a 415 K con aquellos

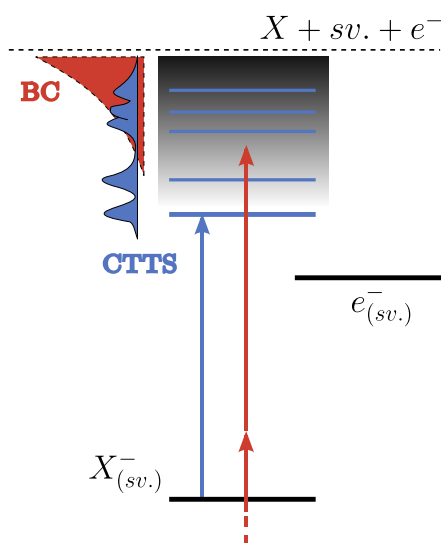
medidos a 423 K en el trabajo de Vöhringer. En este último caso, la probabilidad de escape es de 70–75 % en el intervalo de densidad 21–33 M, mientras que en nuestros experimentos los valores de y_0 son de ~ 40 % en un rango de densidad 21–24 M. A su vez, los perfiles de absorbancia de electrones generados por MPI muestran sólo una componente rápida de recombinación en el orden de los ~ 5 ps, para luego estabilizarse en un valor de absorbancia constante,[68] difiriendo también esto con lo que se observa en nuestros resultados, donde siempre aparece una segunda constante de tiempo $\tau_2 \sim 100$ –300 ps.

Más allá de las diferencias estructurales entre el agua y el amoníaco, cabe mencionar que el grupo de S. Bradforth realizó una comparación similar entre los mecanismos de eyección (CTTS *vs* MPI) en agua.[3] Al producirse electrones fotoexcitando agua pura, se observa una absorbancia residual del 60 % luego de un nanosegundo, mientras que cuando se generan electrones vía estados CTTS existe apenas un ~ 25 % de probabilidad de escape. La evidencia recogida en agua se encuentra en concordancia con la comparación que hicimos en amoníaco entre los resultados de esta tesis y los del grupo de Vöhringer. Sin embargo, contrariamente a lo que ocurre en nuestro caso, el aspecto general de los transitorios en agua no parece verse apreciablemente afectado al variar el mecanismo de eyección.

La diferencia notoria en la proporción de electrones que escapa a la recombinación entre procesos iniciados por MPI o mediados por estados CTTS (tanto para agua como para amoníaco), pareciera no estar relacionada con las reacciones específicas que dan lugar a los electrones, ni a diferencias entre los radicales NH_2^* *vs* I^* , o los contraiones NH_4^+ *vs* K^+ , sino que aparentemente el mayor efecto tiene que ver con el hecho de haber alcanzado la banda de conducción del líquido en el primer caso, y no haberlo hecho en el segundo. En todos los experimentos de esta tesis, los electrones se generaron en condiciones *cuasi* resonantes a través de un estado excitado CTTS del ion Γ , **sin dejar energía en exceso** en el electrón como para alejarse considerablemente del átomo progenitor.

En amoníaco líquido, la primera transición CTTS a 298 K se encuentra centrada a 265 nm,[82] habiéndose utilizado en esta tesis una longitud de onda de excitación apenas por encima de dicho valor ($\lambda_1 \sim 268$ nm). Por otro lado, a la máxima temperatura a la cual se realizaron experimentos ($T = 373$ K), la banda CTTS del yoduro en amoníaco se corre hacia el rojo unos 10 nm,[82] pudiendo esto provocar que los electrones sean eyectados a distancias algo mayores —aunque en los resultados esto no se vio reflejado. Tomando en cuenta el ancho de banda del espectro CTTS de KI en NH_3 puede estimarse que la energía en exceso depositada en el electrón puede alcanzar hasta 0.1 eV a 298 K y 0.3 eV a 373 K. ¿Qué distancia de eyección d puede esperarse a partir de estas energías? Puede estimarse de forma burda que el electrón usa la energía en exceso sólo para realizar trabajo eléctrico —es decir, sólo para alejarse radialmente de la especie (K^+, Γ) que le dio origen. A partir de ello, es posible usar la expresión integrada de la fuerza coulombica especializada entre el radio del ion yoduro y d , empleando el valor de la constante dieléctrica del NH_3 líquido, asumiendo que las cargas son puntuales y que el catión K^+ se encuentra muy próximo al origen. Como resultado de este cálculo d resulta ser

Figura 4.1 - Diagrama de energía de los diferentes niveles electrónicos presentes.[83] Comparación entre la eyección electrónica mediada por el estado CTTS de un anión $X_{(sv.)}^-$ (color azul) y la de mayor energía (MPI, por ejemplo) que accede a la banda de conducción (BC) del solvente (color rojo). El estado $e_{(sv.)}^-$ corresponde al electrón solvatado y el cero de energía (línea punteada) corresponde al electrón en el vacío, totalmente separado de la fase líquida.



3 Å a 298 K y 8 Å a 373 K. En base a estas estimaciones, puede verse que el electrón tiene baja probabilidad de escaparse mucho más allá de 1 nm, y permanece en las primeras esferas de solvatación del KI.

Por otro lado, en amoníaco supercrítico, el máximo de absorción del estado CTTS se encuentra a 266 nm a 420 K, siendo este valor independiente de la densidad.[65] Es esperable entonces que la posición de la banda CTTS no se aleje sustancialmente de ese valor en nuestras condiciones de trabajo, a lo largo de la isoterma a 415 K. Si nuevamente tomamos en cuenta que la excitación se hace a $\lambda_1 \sim 268$ nm, la energía en exceso de los electrones en ASC no superará los 0.14 eV. Siguiendo el mismo razonamiento que antes, pero usando ahora los bajos valores para la constante dieléctrica correspondientes a ASC, se obtienen distancias de eyección d aún menores. Se concluye entonces que también en este caso el electrón tiene escasa probabilidad de escaparse mucho más allá de las primeras esferas de solvente.

En la Fig. 4.1 se observa un diagrama general de energía que sirve para ilustrar los dos mecanismos descritos de producción de electrones en solución. En la figura se indican diferentes estados CTTS más o menos localizados (marcados en azul), algunos encontrándose por debajo del inicio de la banda de conducción (BC) del solvente. Esta última aparece en la figura como un continuo de estados (gradiente gris), al cual sólo se accede a través de una transición MPI de mayor energía (en rojo). Los estados que integran la BC están fuertemente deslocalizados, por lo cual se espera que el electrón que los alcance se pueda desplazar grandes distancias por el fluido. A mayor energía, se marca en el diagrama mediante una línea de trazos, el umbral de ionización en el cual el electrón ha abandonado la fase líquida. Dependiendo de la energía de excitación que se utilice se podrá acceder entonces a los distintos niveles del diagrama, estando cada uno de ellos asociados a una dinámica de desactivación diferente.

De manera aproximada, se puede mencionar que la banda de conducción del amoníaco líquido (300 K) se encuentra a ~ 1 eV por debajo del umbral de vacío,[9] mientras que el estado CTTS del CIP $[K^+I^-]$ —tal como el usado en esta tesis en ASC— se ubica ~ 1.5 eV

por debajo.[84] Para el caso de SSIPs $[\text{K}^+(\text{NH}_3)\text{I}^-]$ la diferencia es menor, ya que posee un estado CTTS de mayor energía —aunque no existen datos para estimar esa diferencia. Considerando, según lo visto, que las energías en exceso del electrón nunca superan los 0.3 eV en los experimentos de esta tesis, puede argumentarse que esta magnitud resulta insuficiente para acceder a la banda de conducción del fluido, ya que son necesarios al menos 0.2 eV para recién alcanzar el inicio de la banda de conducción.

Por el contrario, en los experimentos de MPI, los electrones son eyectados del amoníaco con un exceso de energía de ~ 2 eV, provocando que una fracción importante de los mismos penetren holgadamente en la banda de conducción del solvente, lo cual está de acuerdo con los elevados valores de y_0 medidos y las distancias de eyección calculadas para el electrón ($d \sim 6$ nm). El mismo grupo ha realizado experimentos en amoníaco con electrones generados por MPI, pero con energías inferiores a las de la BC.[85] En esta situación, los electrones son producidos por mecanismos que involucran radicales del tipo NH_2^\bullet e H^\bullet , no logrando escapar más allá del entorno de solvatación y recombinándose casi totalmente en tiempos menores a ~ 10 ps. En nuestros experimentos no es posible incurrir en un mecanismo de este tipo, debido a que el amoníaco se comporta como un fluido totalmente transparente para una excitación a $\lambda_1 = 268$ nm —considerando que se absorbe un único fotón (ver Fig. 2.17).

4.2. Comparación con otros solventes próticos

Resulta interesante comparar los valores de las constantes cinéticas obtenidas para procesos de recombinación de electrones en otros solventes polares y próticos. Como ya se mencionó, el grupo de S. Bradforth ha realizado experimentos similares a los de esta tesis, usando agua como solvente, a temperatura ambiente.[3, 4] También en estos casos se empleó el estado CTTS del yoduro como estrategia para generar electrones y —como ocurre en nuestros estudios— en agua también se encuentran dos procesos de recombinación con constantes de tiempo de aproximadamente 8 ps y ~ 60 ps, quedando absorbancias residuales de $\sim 25\%$ a 1 ns. La primera constante de tiempo es similar a la obtenida en esta tesis, siendo τ_1 en amoníaco líquido de 8–15 ps a 298 K, dependiendo de la longitud de onda de muestreo (ver tabla 3.2). En ASC a 415 K, el mismo parámetro adopta valores de ~ 10 ps a bajas densidades —disminuyendo levemente al subir ρ (ver tabla 3.4). La probabilidad de escape observada en los experimentos de Bradforth se encuentra apenas por debajo de los valores medidos en nuestros experimentos, que son de 30–40 % en amoníaco líquido a 298 K y de alrededor de 40 % a lo largo de la isoterma de ASC a alta densidad. Mas es la segunda constante de tiempo la que provoca una marcada diferencia en el perfil de absorbancia, siendo su valor determinado en soluciones acuosas 3 veces menor que en amoníaco líquido (~ 180 ps), aumentando aún más la diferencia si se la compara con los elevados valores de τ_2 medidos en ASC.

Los autores vincularon a la primera constante de tiempo con un corrimiento espectral de la banda de absorbancia transitoria, que de manera indirecta también se advierte en

nuestros experimentos (ver sección 4.4.1). Asimismo, la segunda constante la adjudicaron a la recombinación geminal entre I^* y el electrón, a través de un proceso dominado por la difusión de las especies. Sin embargo, esta descripción no logra explicar las diferencias encontradas en los dos solventes, ya que las constantes de difusión del electrón solvatado son, por ejemplo a temperatura ambiente, $0.49 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ en agua[40] y $0.38 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ en NH_3 —ver Fig. 3.13.

Por otro lado, el grupo de Bradforth observó que el perfil de absorbancia del electrón en una solución acuosa de yoduro era modificado al agregar etilenglicol, provocando una disminución de las constantes de velocidad asociadas a los procesos dinámicos, y aumentando la probabilidad de escape. Esto fue adjudicado al aumento de la viscosidad del medio, si bien esta explicación no está de acuerdo con los mayores valores de τ_2 observados en esta tesis, ya que la viscosidad dinámica del NH_3 líquido es ~ 7 veces menor que la del agua a temperatura ambiente.[79] Posteriormente fue comprobado[86] mediante experimentos que empleaban familias de polioles como solvente, que la viscosidad no domina la dinámica del electrón sino que es la estructura molecular del medio la que determina la velocidad de los procesos. Usando espectroscopía Raman en diferentes solventes próticos se observó[87] como la presencia del electrón incrementaba los modos libracionales y vibracionales del medio, concluyendo que era el acoplamiento del electrón con los grupos OH/H del solvente lo que determina el comportamiento dinámico. Esta conclusión permite justificar el hecho que la velocidad de recombinación observada en agua sea mayor que en amoníaco, ya que el primer solvente es más estructurado y presenta una mayor densidad de uniones hidrógeno.

Desde las propiedades de transporte del solvente, tales como el coeficiente de difusión o la viscosidad, no se puede entonces explicar comparativamente los valores que adopta τ_2 en agua y amoníaco. Pareciera que incluso en el proceso lento, cobran importancia aspectos estructurales del entorno molecular próximo al sitio de recombinación con el I^* . Esto se ampliará en la sección 4.4.2.

4.3. Evolución del estado CTTS

Considerando vertical a la transición CTTS, es la evolución temporal del estado CTTS formado (que culmina con el desprendimiento del electrón) lo que produce el crecimiento de la absorbancia en el infrarrojo cercano. Para determinar esa velocidad de crecimiento se realizaron medidas a bajos retardos, como la de la Fig. 3.11, hallándose una constante de tiempo característica por debajo de la resolución temporal del arreglo experimental (200–400 fs, ver sección 2.2.5), lo que sólo nos permite acotar el tiempo de desprendimiento electrónico en nuestro experimento a un valor por debajo de ~ 400 fs. Esto se condice con las observaciones llevadas a cabo en medios acuosos y en otros solventes, que exhiben tiempos similares. Tal como vimos en la sección 1.1, el tiempo característico de decaimiento del estado CTTS en soluciones acuosas de yoduro es de ~ 200 fs,[6] siendo este valor dependiente de la longitud de onda, mientras que a partir de simulaciones de dinámica molecular cuántica[5] surge que

la transición adiabática desde el estado excitado CTTS hacia el fundamental del electrón se produce en ~ 400 fs. Por otra parte, los tiempos característicos informados para la formación del electrón solvatado son de 380 fs[36] y 200 fs[3], en soluciones de yoduro en THF y agua, respectivamente.

Al ser la función de onda asociada al estado CTTS una combinación de estados excitados del solvente y del átomo progenitor, podría esperarse que cambios estructurales afecten su evolución dinámica. Sin embargo, la escala de tiempo observada para el crecimiento del transitorio de absorbancia es lo suficientemente rápida como para ignorar la contribución de los movimientos vibracionales y rotacionales del solvente, o incluso de movimientos de mayor frecuencia como los libracionales —que poseen un período de 500 fs en amoníaco líquido.[50, 80] Es por ello que en una primera aproximación, no es extraño encontrar en solventes distintos constantes de tiempo del mismo orden asociadas a la introducción de electrones CTTS, dejando de lado los aspectos estructurales del medio.

4.4. Procesos de recombinación

4.4.1. Recombinación de tipo 1: presencia de pares $[\text{K}^+ \cdot \text{e}^-]$

Hemos visto que los perfiles temporales de absorbancia medidos en esta tesis se pueden ajustar a un modelo cinético donde se distinguen dos procesos de recombinación que evolucionan por sobre una absorbancia residual. En esta sección nos centraremos en analizar el proceso de recombinación más veloz (1), y su constante temporal asociada, τ_1 . Los valores obtenidos para este parámetro varían en el ámbito de los 6–15 ps, de acuerdo a las condiciones experimentales, y están expuestos en las tablas 3.1 y 3.4. Esta escala de tiempo es lo suficientemente corta como para que este primer proceso este restringido sólo a aquellos electrones que quedaron localizados en las cercanías del átomo de yodo progenitor después de su desprendimiento del estado CTTS. Es decir, aquellos electrones que no pudieron vencer la fuerza atractiva del catión K^+ y quedaron circunscritos a la primera esfera de solvatación. A tiempos cortos, la estructura de solvatación es desfavorable para estabilizarlo, y el electrón interactuará con el catión K^+ formando un par catión- e^- del tipo $[\text{K}^+ \cdot (\text{NH}_3)_n \cdot \text{e}^-]$, habiendo evidencia de ello en sistemas similares.[46] Asimismo, tal como mencionamos en el capítulo introductorio, este tipo de estructuras catión- e^- ya han sido estudiadas en nuestro grupo[51] en sistemas aislados en vacío, donde la existencia de pares del tipo $(\text{Na}^+ \cdot \text{e}^-)$ se pusieron de manifiesto en *clusters* amoniacales a partir de medidas de momento dipolar. La formación de este par catión- e^- está favorecida por la proximidad del K^+ a la especie donante I^- , que no es más de 6 Å en amoníaco líquido (si se tiene en cuenta que ambos iones conforman un SSIP[65]), o una distancia aún menor ($\delta = 4.5$ Å) si se toma en cuenta la distancia de Debye $\text{K}^+ - \text{I}^-$ para una solución de KI 0.1 M en NH_3 a 298 K (sección 2.5.2).

En ASC, los valores que adopta τ_1 son menores que en la fase líquida, en muchos casos por debajo de la decena de picosegundos (ver tabla 3.4), lo cual refleja mayor proximidad entre el

catión K^+ y el radical I^\bullet , este último involucrado en el proceso de aniquilamiento geminal del electrón. Como a tiempos cortos se preserva la estructura de CIP del estado fundamental, las especies K^+ y I^\bullet están muy próximas en ASC, y los pares catión- e^- nunca se alejan demasiado del punto de recombinación.

Los valores de τ_1 en el ámbito de las decenas de picosegundos reflejan el tiempo que le toma a las fluctuaciones del solvente disociar un par K^+e^- y de esta forma, posibilitar la recombinación geminal del electrón con el radical yodo. Vale la pena recordar que el gráfico de Arrhenius mostrado oportunamente en la Fig. 3.7 revela que la recombinación de tipo 1 transcurre con una muy baja (o nula) barrera de activación —habitual para una recombinación radicalaria.

Estabilización de pares $[K^+ \cdot e^-]$

Si nos remitimos a los perfiles medidos a diferentes longitudes de onda (λ_2), por ejemplo aquellos a 298 K —según vimos en la sección 3.1.4— aparece una notoria disminución en el valor de τ_1 al muestrear el espectro del electrón más allá del máximo de absorción ($\lambda_2 > \lambda_2^{\text{máx}}$), y esto evidencia que el decaimiento del transitorio se encuentra contaminado con un corrimiento espectral hacia el azul.²

El corrimiento espectral suele darse[88] en los primeros picosegundos contados desde el pulso de excitación, y refleja la estabilización energética del electrón, que puede incluir cambios en las coordenadas nucleares del entorno, mayormente la orientación de algunas moléculas de solvente y la formación de pares catión- e^- . En otras palabras, una vez generadas estas especies, el medio deberá adaptarse a la nueva situación: pasar de una estructura de solvatación cuasi-centro-simétrica alrededor del anión yoduro a solvatar una gran variedad de especies no-centro-simétricas, de mayor tamaño, y con momento dipolar. Además, debe considerarse que el átomo de yodo producido es considerablemente más chico que el anión progenitor, lo que conlleva a una translación de las moléculas de solvente para adaptarse al espacio creado. La evolución de esta estructura de solvatación disminuye la energía del electrón y se produce el corrimiento hacia el azul del que se habló antes. Hemos seleccionado el término termalización[4, 35] para referirnos a estas primeras etapas de la solvatación y relajación del electrón, que son responsables del corrimiento espectral de la banda.

Como se mencionó en la sección 1.3.2, existe un experimento singular en la literatura[36] donde no se observa corrimiento hacia el azul en la banda de electrones emitidos a partir de una transición CTTS de una solución de yoduro de sodio en THF. Secuestrando el contraión Na^+ con un éter corona, los autores logran desactivar el corrimiento, el cual se recupera en presencia del catión. Esta evidencia sustancial indica que es el catión el protagonista principal —y no así el solvente— de la termalización del electrón.[38]

²Para mayor claridad, esta discusión se amplía en el apéndice A.

En nuestros experimentos vimos que el corrimiento espectral surge de manera indirecta, ya que no aparecen diferencias en las pendientes de subida de los perfiles de absorbancia (a retardos cercanos a -1 ps en la Fig. 3.9). Podemos asumir entonces que **el corrimiento no es de gran magnitud en nuestro caso**. De hecho, es posible considerar que todas las especies vinculadas a electrones —al poseer una naturaleza similar— absorben en la misma región del espectro infrarrojo cercano y, debido al enorme ancho de banda de todas ellas (~ 800 nm), no se observa un corrimiento sustancial. Como fue mencionado, esto se ha comprobado experimentalmente en soluciones de sodio metálico en amoníaco 0.1 M,[37] donde se cuantifican corrimientos de sólo ~ 100 nm al agregar NaCl en la solución.

4.4.2. Recombinación de tipo 2: procesos difusivos

A continuación se analizará el segundo proceso de recombinación, caracterizado por la constante τ_2 , que se extiende hasta casi dos centenas de picosegundos en el líquido, y a valores aún mayores en ASC. En esta escala de tiempo, los procesos dinámicos han sido asignados en la bibliografía[64] a mecanismos en los cuales los electrones deben viajar mayores distancias para encontrarse con la especie progenitora, y finalmente recombinarse. En la Fig. 3.10(a), el parámetro τ_2 se muestra independiente de la longitud de onda de muestreo, y esto se debe a que la escala de tiempo de este proceso está desacoplada de la termalización del electrón; es decir, el corrimiento espectral es casi instantáneo frente a τ_2 .

Aproximando una constante de velocidad del parámetro obtenido ($k_2 \sim 1/\tau_2$) se ha comprobado —ver Fig. 3.6 y 3.7— que el proceso 2 transcurre sin barreras energéticas apreciables. Este resultado, sumado al buen ajuste al modelo de Smoluchowski de los perfiles medidos en presencia de moléculas con gran afinidad electrónica (ver Fig. 3.13), permite argumentar que el control de la velocidad de este proceso podría ser difusivo, siendo $k_2 \propto D$. [89] En ese caso, el suave efecto de la temperatura no se atribuiría a la existencia de una reacción, sino a la variación térmica del coeficiente de difusión del electrón en amoníaco. La linealidad mostrada por $\ln k_2$ vs $1/T$ en la Fig. 3.7 reflejaría entonces simplemente la dependencia de D_{e^-} con la temperatura, que se ajusta a la ley de Arrhenius para electrones en agua. [90, 91] Similar comportamiento se observa en el coeficiente de auto-difusión del amoníaco con la temperatura. [79]

Asumiendo que la recombinación de tipo 2 transcurre, en el líquido, bajo control difusional es interesante analizar lo que sucedería en ausencia total de interacciones. Si el electrón fuera una partícula browniana —siendo $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{\tau_2 6 D_{e^-}}$ la distancia recorrida en un tiempo característico $\tau_2 = 200$ ps, y $D_{e^-} = 0.4 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ el coeficiente de difusión del electrón en NH_3 que surge de los experimentos de captura (Fig. 3.13)— éste recorrería alrededor de 2 nm en un proceso de este tipo. La distancia recorrida es comparable con el tamaño propio del electrón ($R \sim 1$ nm) que resulta del experimento de captura tardía (ver pág. 3.1.6) y el uso del modelo de M. Smoluchowski, debido a la gran deslocalización de la especie. Asimismo, no puede descartarse que en alguna medida también sean los pares del tipo $[\text{K}^+ \cdot (\text{NH}_3)_n \cdot e^-]$ los que difundan como tales durante τ_2 , y se esté evaluando el comportamiento de la suma de las especies involucradas.

A mayor temperatura, por ejemplo cuando se consideran temperaturas supercríticas, el coeficiente de difusión de electrones adopta valores mucho más elevados que en fase líquida, tal como surge de las medidas de movilidad de electrones en exceso³ en amoníaco supercrítico de Krebs y colaboradores[43] quienes, usando una celda de alta presión fotoconductimétrica, abarcaron el ámbito de densidades de nuestros estudios. A pesar de ello, la vía de recombinación 2 se hace mucho más lenta en ASC respecto de lo que ocurre en el líquido, evidenciando que este proceso deja de estar controlado por difusión a 415 K. En estas condiciones, la mayor movilidad electrónica no se refleja en las medidas experimentales, y la constante k_2 se aparta de la tendencia de Arrhenius mostrada en el líquido. Esto se podría deber a un fenómeno local, posiblemente a la existencia de una importante discontinuidad en la estructura del solvente al pasar de la primera esfera de solvatación de la especie receptora del electrón, $[K^+I^-]$, a las siguientes esferas menos densas. De conservarse la estructura local de solvatación descrita para el CIP $[K^+I^-]$ en el estado fundamental,[84] ésta primera esfera será muy compacta, formada sólo por 4 moléculas de amoníaco que se encuentran ancladas en forma de cinturón alrededor del eje internuclear $K^+ - I^-$. Puede asumirse que un electrón que interacciona intensamente con el catión, y se halla deslocalizado en gran parte en esta primera capa de solvente, logrará recombinarse rápidamente con un tiempo característico τ_1 . Mientras tanto, aquellos que queden por fuera de esta estructura, verán obstaculizada su interacción con el átomo de yodo, y la aniquilación se dará en un tiempo característico (τ_2) mayor.

4.5. Efecto de la temperatura y la densidad del NH_3

La densidad es un parámetro fundamental para describir el comportamiento estructural y dinámico en solución. Ejerce un efecto de largo alcance sobre la región de interacción soluto-solvente, al modular el valor de las propiedades macroscópicas del fluido, y puede también ejercer cambios locales específicos —como promover la formación de pares iónicos, entre otras cosas. Por otro lado, el efecto de la temperatura actúa de manera directa cuando existen procesos dinámicos reactivos, y también ejerce una fuerte influencia modificando las propiedades del medio. En este trabajo hemos tratado el efecto combinado de las variables T y ρ muestreando la fase líquida a lo largo de la curva de equilibrio líquido-vapor del NH_3 —(●) en la Fig. 3.1— desde la temperatura ambiente hasta 373 K, mientras que en el caso de ASC nos hemos restringido a estudiar el efecto de ρ a lo largo de una isoterma a 415 K —(▲) en la misma figura. Nos concentraremos en la dependencia de la probabilidad de escape del electrón, y_0 , en función de las variables T y ρ .

La funcionalidad de y_0 con la temperatura y la presión puede explicarse en parte a partir del valor de la constante dieléctrica del solvente, ϵ_r . Esta propiedad puede afectar directamente la proporción de electrones que logran escapar de la región donde se produce la fotoexcitación,

³A través de la relación de Einstein la movilidad electrónica μ_{e^-} es proporcional al coeficiente de difusión de la especie que transporta la carga, siendo: $\mu_{e^-} = e/kT \times D_{e^-}$.

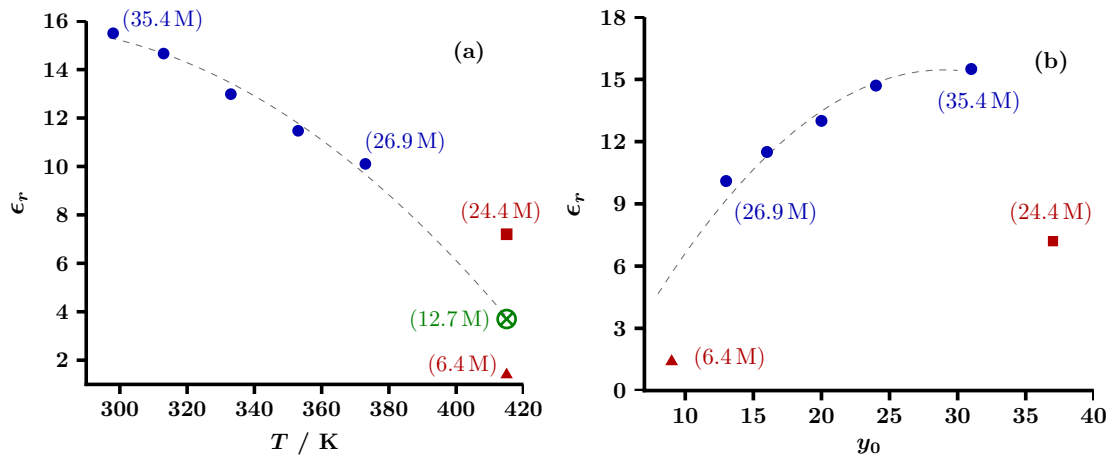


Figura 4.2 - Valores de constante dieléctrica en las condiciones de medida. ϵ_r , del NH_3 : (●) líquido saturado con su vapor; (■) ASC a 415 K y 24.4 M; (▲) ASC a 415 K y 6.4 M; (línea de trazos) extrapolación de la curva de coexistencia (p , T) hasta $T = 415$ K (⊗). Los valores de ρ se indican junto a los símbolos. (a) Variación de la constante dieléctrica estática con la temperatura.[71, 69] (b) Correlación entre el valor de la constante dieléctrica en las condiciones del experimento y la probabilidad de escape, y_0 , medida en esas condiciones. La línea punteada es sólo una guía visual.

ya que modula la fuerza coulombica que intentará reprimir la separación de cargas entre las especies e^- y el contraión K^+ . En la Fig. 4.2(a) se representan los valores de ϵ_r [69, 71] correspondientes a las condiciones experimentales en las que fueron realizadas las medidas: NH_3 líquido en equilibrio con su vapor (●) y ASC (▲, ■), indicándose además los valores de ρ junto a los símbolos. En el gráfico se muestra mediante una línea de trazos los valores que adopta ϵ_r al recorrer la curva de coexistencia líquido-vapor, extrapolando la misma hasta alcanzar un punto P (⊗) a 415 K.⁴

En el líquido, a medida que se incrementa T (y disminuye ρ), el descenso de la constante dieléctrica desfavorece el escape del electrón hacia el seno del fluido. Esto se corresponde con los valores hallados experimentalmente para y_0 , indicados en la Fig. 4.2(b), los cuales descienden desde $\sim 32\%$ (a 298 K) a $\sim 13\%$ (a 373 K). Siguiendo la tendencia de ϵ_r con la temperatura, es de esperar que a 415 K (fluido en condiciones del punto P, con $\epsilon_r = 3.7$) el valor de y_0 sea $\sim 8\%$. Valores similares de probabilidad de escape se han medido en la región de baja densidad de la isoterma en ASC obteniendo $y_0 \sim 9\%$ —(▲) en la Fig. 4.2(b). Sin embargo, si tomamos ahora las mediciones de y_0 realizadas a alta densidad en la misma isoterma, veremos que la probabilidad de escape crece abruptamente hasta valores de $y_0 \sim 37\%$, que son los más elevados medidos en esta tesis —(■) en la Fig. 4.2(b). Este comportamiento no puede explicarse en términos del valor de la constante dieléctrica del medio ($\epsilon_r = 7.4$) en esas condiciones. Es por ello que pareciera primar un efecto de la variación de la densidad sobre la probabilidad de escape, que será tratado a continuación.

⁴Si se prolonga la curva de coexistencia líquido-vapor usando la ecuación de Clapeyron-Clausius se obtiene que a 415 K la presión es de 132 bar, lo que corresponde a $\rho = 12.7$ M.

El transporte de electrones en fluidos tiene características particulares en cuanto a su dependencia con la densidad. En el caso particular de la movilidad de electrones en NH_3 , se observa[43] que a baja densidad μ_{e^-} disminuye en función de ρ , a T constante, de la misma manera que se comportan los coeficientes de difusión en gases. Este comportamiento de electrones en fluidos poco densos ha sido descrito mediante un modelo de transporte basado en electrones localizados en trampas provistas por el solvente. Sin embargo, recordando lo mencionado en el capítulo introductorio, la movilidad electrónica alcanza un mínimo poco antes de llegar a $\rho_{\text{crit.}}$ a partir del cual se abandona el mecanismo de transporte basado en el salto estocástico entre estados localizados (*hopping*, en idioma inglés) y comienza a predominar un nuevo tipo de desplazamiento electrónico a través de pozos de potencial que se van superponiendo entre sí más eficientemente a medida que se incrementa ρ . Se generan así estados deslocalizados en el fluido que crean canales de conducción, a través de los cuales es transportado el electrón. También se encontraron resultados similares en estudios referidos al transporte electrónico en solventes orgánicos apróticos[92] y usando simulaciones cuánticas con helio y xenón supercríticos.[93]

Se advierte entonces que este cambio en el mecanismo de transporte electrónico coincide con el salto observado para y_0 en la Fig. 3.17, donde la probabilidad de escape pasa de los valores más bajos medidos en esta tesis ($\rho < 12\text{ M}$) a los más altos ($\rho > 12\text{ M}$), siendo el rápido incremento de la densidad que experimenta el fluido justo por encima del punto de máxima compresibilidad —(\otimes), en la Fig. 3.1— el responsable de dicho cambio abrupto. La aparición de este cambio particular —efecto de largo alcance, más allá de las primeras capas de solvatación del solvente— podría explicar la alta probabilidad de escape electrónico registrada en condiciones de muy baja constante dieléctrica. A su vez, la disminución de la constante de velocidad del proceso de recombinación 2, también podría estar influenciada por este cambio de mecanismo de transporte.

Si bien existen otros estudios donde se analiza el efecto de T y ρ en la dinámica de electrones en H_2O [77] y NH_3 ,[68] éstos no pueden compararse directamente con nuestros resultados debido a que las mediciones de y_0 refieren a procesos distintos: el acceso de los electrones a la banda de conducción del fluido, para los primeros, y el transporte electrónico vía *hopping*, en nuestro caso. De cualquier manera, en dichos estudios también se observa que la probabilidad de escape disminuye a mayor temperatura y menor densidad; sin embargo, la tendencia gradual que se reporta en la bibliografía[68] no es observada en nuestros estudios en ASC, para los cuales se advierte un cambio abrupto en y_0 para una densidad límite de $\sim 12\text{ M}$ (ver Fig. 3.17(b)).

4.6. Mecanismo propuesto

Staub y Borgis propusieron[94] en el año 1996 un mecanismo simple para explicar la dinámica de electrones obtenidos a partir de la fotodisociación de iones cloruro en agua. Este mecanismo fue usado luego por el grupo de Bradforth para explicar el comportamiento en soluciones acuosas de yoduro.[4] Si bien en ninguno de ellos se tiene en cuenta la presencia

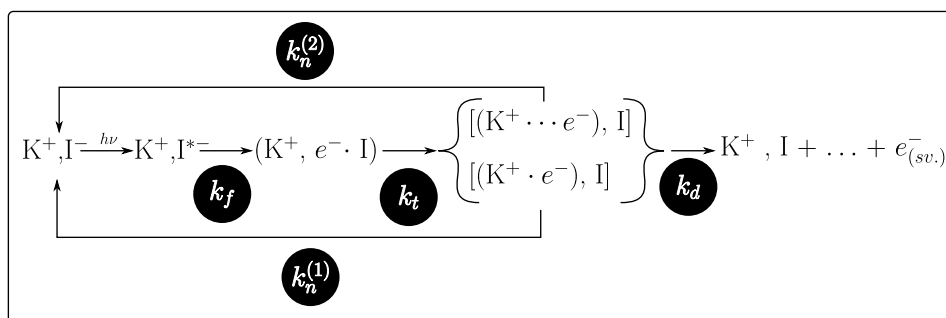
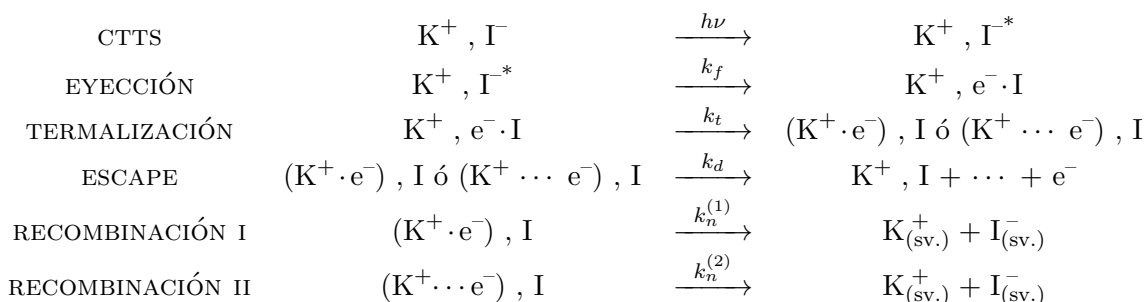


Figura 4.3 - Representación esquemática del mecanismo cinético propuesto. $h\nu$, fotoexcitación; k_f , constante de desprendimiento electrónico; k_t , constante de termalización del electrón; k_d , constante de escape; $k_n^{(1)}$, constante del proceso de recombinación 1; y $k_n^{(2)}$, constante del proceso de recombinación 2.

de contraiones⁵, es posible incorporar su efecto en nuestro análisis. Para ello se usará como notación para describir pares catión- e^- la empleada por el grupo de Schwartz[46] al estudiar el sistema Na^+-THF . Es posible plantear entonces el siguiente mecanismo, que reúne a todas las especies descritas en este trabajo y a los procesos en los que éstas intervienen; donde $h\nu$ representa la fotoexcitación, las k_i son las constantes de los siguientes procesos: desprendimiento electrónico a partir del estado CTTS (k_f), termalización (k_t), escape (k_d), y recombinación geminal no-adiabática del electrón ($k_n = k_n^{(1)} + k_n^{(2)}$).



En los pasos del mecanismo, la coma proporciona la ambigüedad necesaria como para tomar en cuenta configuraciones similares, y entre paréntesis se denota la formación de estructuras catión- e^- . Dependiendo del medio, existirá una asociación fuerte entre especies iónicas (tal es el caso de ASC, debido al bajo valor de ϵ_r), o podrán intercalarse algunas moléculas de solvente entre los iones (como sucede en amoníaco líquido). La solvatación de especies no se detalla explícitamente en el mecanismo por cuestiones de claridad, si bien ejerce una participación primaria al momento de estabilizar las especies en solución. En la Fig. 4.3 se representa el mecanismo anterior en forma esquemática.

El valor de k_n puede determinarse a partir de la suma de las constantes temporales medidas para los procesos de recombinación —de forma tal que $k_n \sim (1/\tau_1 + 1/\tau_2)$ —, mientras que k_d

⁵La elevada constante dieléctrica del agua reduce fuertemente el efecto del contraión, por lo que no se lo incluye en el modelo.

	y_0	τ_1 / ps	τ_2 / ps	k_n / ps ⁻¹	k_d / ns ⁻¹
Líqu. (1580 nm, 298 K)	0.3	15	140	0.074	33
Líqu. (1580 nm, 373 K)	0.1	10	115	0.109	16
ASC (8 M, 415 K)	0.1	9	230	0.115	13
ASC (24 M, 415 K)	0.4	8	970	0.126	84

Tabla 4.1 - Constantes de recombinación (k_n) y escape (k_d) obtenidas a partir de las medidas experimentales, en distintas condiciones.

surge de la siguiente expresión:

$$y_0 = \frac{k_d}{k_d + k_n} \implies k_d = \frac{y_0 k_n}{(1 - y_0)}, \quad (4.1)$$

donde la fracción de electrones que han escapado a la recombinación (representada por la absorbancia residual experimental, y_0), se ha escrito en función de las constantes de recombinación y de escape. En la tabla 4.1 se dan algunos valores de k_n y k_d obtenidos a partir de nuestros datos experimentales, en distintas condiciones.

Con respecto a las constantes restantes, se puede asignar un valor razonable para la constante de velocidad de desprendimiento electrónico (asociada a la fase inicial del transitorio) dado por: $k_f \sim (0.2)^{-1}\text{ps}^{-1}$, imitando el comportamiento en agua. Asimismo, la constante de velocidad de termalización, k_t , vinculada a la asociación del electrón con el catión K^+ , adoptará valores $\sim 1\text{ps}^{-1}$, en base a la evidencia recogida que da cuenta del corrimiento hacia el azul sufrido por el espectro del electrón en los primeros picosegundos de producida la fotoexcitación.

4.7. Conclusiones generales

Por primera vez, se estudiaron los procesos de formación y recombinación de electrones en amoníaco líquido y supercrítico iniciados a partir de estados CTTS de pares iónicos de yoduro SSIP [$\text{K}^+ \cdot (\text{NH}_3)_n \cdot \text{I}^-$] y CIP [K^+I^-].

Se observó que el estado excitado CTTS se desactiva muy rápidamente, expulsando la densidad electrónica hacia el fluido a tiempos inferiores a $\sim 400\text{fs}$, en concordancia con lo observado para otro solvente polar y prótico, como el agua. En este punto, nace la banda NIR (monitoreada en esta tesis) que caracteriza a las especies vinculadas a electrones en solución. A partir de experimentos de captura temprana con secuestradores de electrones, y aplicando el modelo de P. Barbara, se vio que instantáneamente después de la fotoexcitación, el electrón no-equilibrado adquiere dimensiones muy extendidas (de varios nanómetros de radio), tal como se ha informado en sistemas relacionados.

En muy pocos picosegundos, la estructura electrónica se relaja a través de la formación de pares del tipo [$\text{K}^+ \cdot e^-$] y transcurre la primera fase de la solvatación. Se pasa de una

estructura de solvatación *cuasi*-centro-simétrica alrededor del anión yoduro a una gran variedad de especies no-centro-simétricas, de mayor tamaño, y con momento dipolar. Durante este proceso de termalización, el espectro NIR sufre un corrimiento hacia el azul, que se detecta a partir de estudios a diferentes longitudes de onda de muestreo.

La inyección de fotoelectrones en NH_3 vía excitación *cuasi* resonante de un estado CTTS de yoduro minimiza la cantidad de energía remanente en los mismos, impidiendo que éstos alcancen la banda de conducción. En cambio, los electrones quedan atrapados en trampas o cavidades formadas por el solvente, o bajo la atracción coulombica del K^+ , formando estructuras del tipo $[\text{K}^+ \cdot \text{e}^-]$. La dinámica asociada a este tipo de experimentos es completamente diferente a la de una inyección vía MPI.

Se registran 2 procesos de recombinación geminal para el electrón. El más rápido de ellos, posee un tiempo característico τ_1 de una decena de ps, y da cuenta de la destrucción de los pares catión- e^- promovida por fluctuaciones del solvente. No es afectado por efectos de largo alcance asociados al solvente, y sólo se modifica al cambiar la estructura local próxima al punto de excitación. Por ejemplo, la constante τ_1 disminuye notoriamente en ASC debido a que en ese medio el par catión- e^- se encuentra muy próximo a la especie atrapante I^* . El análisis de todos los perfiles temporales medidos revelan un segundo tipo de recombinación con un tiempo característico τ_2 que varía entre el centenar de ps, en amoníaco líquido a alta densidad, hasta los varios centenares de ps, en ASC a menor densidad. La magnitud de τ_2 y la muy baja barrera cinética encontrada para el proceso 2 sugiere que se está en presencia de una cinética bajo control difusional. Durante el lapso impuesto por τ_2 , los electrones difunden hasta aniquilarse contra la especie I^* . La condición de control difusional de esta vía de recombinación es apoyada por el buen ajuste del modelo de M. Smoluchowski a los resultados experimentales, usando un valor para D_{e^-} que guarda relación con trabajos de otros autores en sistemas similares. No puede descartarse que el proceso de recombinación 2 involucre además la difusión mutua de las especies catión- e^- y I^* . Durante esta etapa difusiva, el radio del electrón se ha comprimido hasta ~ 1 nm, de acuerdo a lo que surge de los experimentos de captura tardía.

Los procesos de recombinación 1 y 2 de electrones en amoníaco resultaron más lentos que en agua, lo cual se ha explicado en términos de la mayor conectividad y número de puentes de hidrógeno en esta última. Las diferencias no pueden explicarse en términos de las propiedades macroscópicas de transporte de los fluidos.

A diferencia de lo mencionado para las vías de recombinación 1 y 2, la proporción y_0 de electrones que logran escapar, medida a partir de la absorbancia residual de los perfiles, puede interpretarse en términos de las propiedades de largo alcance impuestas por el solvente. En líneas generales, se observa que y_0 va disminuyendo conforme baja la constante dieléctrica del amoníaco ϵ_r (esto es, subiendo a lo largo de la curva de coexistencia líquido-vapor), o llevando el sistema a una temperatura supercrítica y una densidad por debajo de $\rho_{\text{crit.}}$. En esas condiciones de baja permitividad eléctrica, se dificulta el alejamiento del electrón del lugar donde se generó a raíz de la intensa atracción coulombica del contraión. Además de este efecto,

debe considerarse que en ASC la movilidad electrónica (al igual que la difusión del electrón) sube fuertemente para densidades por encima de $\rho_{\text{crit.}}$, como consecuencia de un cambio en el mecanismo de transporte de electrones. Esto justifica el gran crecimiento de la probabilidad de escape medido en ASC justo por encima de $\rho_{\text{crit.}}$, a pesar de la baja constante dieléctrica del fluido en esas condiciones.

Se ha presentado un mecanismo que involucra a las especies generadas en el fluido como consecuencia de la inyección del electrón, y se dan valores aproximados de las constantes cinéticas de cada proceso. El mecanismo propuesto permite advertir que una vez que el electrón fue inyectado en el fluido, su dinámica queda acoplada a: i) moléculas de NH_3 , ii) atracción coulombica a K^+ , iii) esfera de solvatación de K^+ , iv) esfera de solvatación de I^{\bullet} , y v) recombinación con I^{\bullet} .

Bibliografía

- [1] Michael J. Blandamer and Malcom F. Fox. Theory and applications of CTTS spectra. *Chemical Reviews*, 70(1):59–93, 1968. 2, 3
- [2] Joshua Jortner, Michael Ottolenghi, and Gabriel Stein. On the Photochemistry of Aqueous Solutions of Chloride, Bromide and Iodide Ions. *Journal of Physical Chemistry*, 68(2):247–55, 1964. 2
- [3] Jeremiah Kloepfer, Victor H. Lenchenkov, and Stephen E. Bradforth. Femtosecond dynamics of photodetachment of the iodide anion in solution: resonant excitation into the CTTS. *Chemical Physics Letters*, 298:120–8, 1998. 2, 12, 80, 81, 83, 85
- [4] Jeremiah Kloepfer, Victor H. Vilchiz, V. A. Lenchenkov, A. C. Germaine, and Stephen E. Bradforth. The ejection distribution of solvated electrons generated by the one-photon photodetachment of aqueous Γ^- and two-photon ionization of the solvent. *Journal of Chemical Physics*, 113(15):6288–6307, 2000. 2, 9, 10, 25, 43, 61, 83, 86, 90
- [5] Wen-Shyan Sheu and Peter J. Rossky. Electronic and Solvent Relaxation Dynamics of a Photoexcited Aqueous Halide. *Journal of Physical Chemistry*, 100(4):1295–1302, 1996. 2, 3, 84
- [6] Fabrizio Messina, Olivier Bräm, Andrea Cannizzo, and Majed Chergui. Real-time observation of the charge transfer to solvent dynamics. *Nature Communications*, 4:2119–6, 2013. 3, 20, 84
- [7] Malcom F. Fox and E. Hayon. Correlation of the CTTS solvent scale with ν_{\max} of the solvated electron. Prediction of band maxima. *Chemical Physics Letters*, 25(4):511–14, 1974. 3
- [8] Eva Zurek, Peter P. Edwards, and Roald Hoffmann. A molecular perspective on lithium-ammonia solutions. *Angewandte Chemie*, 48(44):8198–8232, 2009. 4, 6, 8, 9
- [9] Peter Vöhringer. Ultrafast Dynamics of Electrons in Ammonia. *Annual Review of Physical Chemistry*, 66:97–118, 2014. 4, 7, 82
- [10] Jörg Lindner, Andreas-N Unterreiner, and Peter Vöhringer. Femtosecond relaxation dynamics of solvated electrons in liquid ammonia. *ChemPhysChem*, 7:363–9, 2006. 4, 7, 10, 60, 67
- [11] Edwin J. Hart and J. W. Boag. Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 84:4090–5, 1962. 5

- [12] Gordon R. Freeman and J. M. Fayadh. Influence of the Dielectric Constant on the Yield of Free Ions Produced during Radiolysis of a Liquid. *Journal of Chemical Physics*, 43(1):86–92, 1965. 5
- [13] Abdel Karim El Omar, Uli Schmidhammer, Pascal Pernot, Shigeo Murata, and Mehran Mostafavi. Picosecond pulse radiolysis study on the distance dependent reaction of the solvated electron with organic molecules in ethylene glycol. *Journal of Physical Chemistry A*, 116:11989–96, 2012. 5, 52
- [14] J. W. Boyle, J. A. Ghormley, C. J. Hochanadel, and J. F. Riley. Production of Hydrated Electrons by Flash Photolysis of Liquid Water. *Journal of Physical Chemistry*, 73(9):2886–90, 1969. 5
- [15] Claudio D. Borsarelli, Sonia G. Bertolotti, and Carlos M. Previtali. Thermodynamic changes associated with the formation of the hydrated electron after photoionization of inorganic anions: a time-resolved photoacoustic study. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 2:791–5, 2003. 5, 45, 59, 61
- [16] Christopher G. Elles, Askat E. Jailaubekov, Robert A. Crowell, and Stephen E. Bradforth. Excitation-energy dependence of the mechanism for two-photon ionization of liquid H₂O and D₂O from 8.3 to 12.4 eV. *Journal of Chemical Physics*, 125(4):044515, 2006. 5
- [17] Janus Urbanek. *Multiphoton Ionization and Recombination Dynamics in Liquid-to-Supercritical Ammonia*. PhD thesis, Bonn, 2014. 6
- [18] U. Schindewolf and M. Werner. Thermodynamics of sodium-ammonia solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 84(10):1123–9, 1980. 6
- [19] Charles A. Kraus and Walter W. Lucasse. The conductance of concentrated solutions of sodium and potassium in liquid ammonia. *Journal of the American Chemical Society*, 43(12):2529–39, 1921. 6
- [20] James L. Dye. Compounds of Alkali Metal Anions. *Angewandte Chemie*, 18(8):587–98, 1979. 6
- [21] Kenji Fueki. Theory of the Trapped Dielectron. *Journal of Chemical Physics*, 50(12):5381–5, 1969. 6
- [22] László Turi and Peter J. Rossky. Theoretical studies of spectroscopy and dynamics of hydrated electrons. *Chemical Reviews*, 112(11):5641–74, 2012. 6, 7, 11
- [23] N. F. Mott. The transition to the metallic state. *Philosophical Magazine*, 6(62):287–309, 1961. 6
- [24] R. Olinger, U. Schindewolf, A. Gaathon, and J. Jortner. Density Dependence of the Absorption Spectrum of Solvated Electrons in Supercritical Ammonia. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, 75(7):690–3, 1971. 7
- [25] Sidney Golden and Salia M. Lwenje. Effect of Added Salt on the Optical Absorption Spectra of Solvated Electrons in Liquid Ammonia. *Journal of Physical Chemistry*, 91(6):1360–5, 1987. 7
- [26] Fang-yuan Jou and Gordon R. Freeman. Isotope and Temperature Effects on the Optical Absorption Spectrum of Solvated Electrons in Liquid Ammonia. *Journal of Physical Chemistry*, 85(6):629–35, 1981. 7

- [27] Richard A. Ogg. Electronic processes in liquid dielectric media. The properties of metal-ammonia solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 68(1):155, 1946. 8
- [28] Joshua Jortner. Energy Levels of Bound Electrons in Liquid Ammonia. *Journal of Chemical Physics*, 30(3):839–46, 1959. 8
- [29] R. Catterall and N. F. Mott. Metal-ammonia solutions. *Advances in Physics*, 18(76):665–80, 1969. 8, 9
- [30] Jennifer R. Casey, Argyris Kahros, and Benjamin J. Schwartz. To be or not to be in a cavity: The hydrated electron dilemma. *Journal of Physical Chemistry B*, 117:14173–82, 2013. 9
- [31] Ross E. Larsen, William J. Glover, and Benjamin J. Schwartz. Does the hydrated electron occupy a cavity? *Science*, 329:65–8, 2010. 9
- [32] László Turi. Hydrated electrons in water clusters: Inside or outside, cavity or noncavity? *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(4):1745–55, 2015. 9
- [33] Mauro Boero, Michele Parrinello, Kiyoyuki Terakura, Tamio Ikeshoji, and Chee Chin Liew. First-Principles Molecular-Dynamics Simulations of a Hydrated Electron in Normal and Supercritical Water. *Physical Review Letters*, 90(22):226403, 2003. 9
- [34] Larry Kevan. Geometrical structure of solvated electrons. *Radiation Physics and Chemistry*, 17(6):413–23, 1981. 9
- [35] A. Thaller, R. Laenen, and A. Laubereau. The precursors of the solvated electron in methanol studied by femtosecond pump-repump probe spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 124:024515, 2006. 9, 80, 86
- [36] Arthur E. Bragg and Benjamin J. Schwartz. The ultrafast CTTS dynamics of iodide in tetrahydrofuran. 1. Exploring the roles of solvent and solute electronic structure in condensed-phase charge-transfer reactions. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(2):483–94, 2008. 10, 12, 71, 73, 74, 80, 85, 86
- [37] G. Rubinstein, T. R. Tuttle, and S. Golden. Resolution of the Optical Spectra of Sodium Solutions in Liquid Ammonia into Two Unresolvable Bands. *Journal of Physical Chemistry*, 77(24):2872–7, 1973. 10, 87
- [38] Arthur E. Bragg and Benjamin J. Schwartz. Ultrafast charge-transfer-to-solvent dynamics of iodide in tetrahydrofuran. 2. Photoinduced electron transfer to counterions in solution. *Journal of Physical Chemistry A*, 112(16):3530–43, 2008. 10, 12, 35, 80, 86
- [39] Joel Torres-Alacan, Stephan Kratz, and Peter Vöhringer. Independent pairs and Monte-Carlo simulations of the geminate recombination of solvated electrons in liquid-to-supercritical water. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(46):20806–19, 2011. 11
- [40] Jurgen Schnitker and Peter J. Rossky. Excess electron migration in liquid water. *Journal of Physical Chemistry*, 93(19):6965–69, 1989. 11, 84
- [41] Towfik Teherani, Kingo Itaya, and Allen J. Bard. An Electrochemical study of solvated electrons in liquid ammonia. *Nouveau Journal de Chimie*, 2(5):481–8, 1978. 11, 71
- [42] A. Tongraar, S. Hannongbua, and B. M. Rode. Molecular dynamics simulations of a potassium ion and an iodide ion in liquid ammonia. *Chemical Physics*, 219:279–90, 1997.
- [43] P. Krebs and M. Heintze. Migration of excess electrons in high density supercritical ammonia. *Journal of Chemical Physics*, 76(11):5484–92, 1982. 11, 88, 90

- [44] David Chandler and Kevin Leung. Excess electrons in liquids: Geometrical Perspectives. *Annual Review of Physical Chemistry*, 45:557–91, 1994. 11
- [45] Frederick H. Long, Xuelong Shi, Hong Lu, and Kenneth B. Eisenthal. Electron Photodetachment from Halide Ions in Solution: Excited-State Dynamics in the Polarization Well. *Journal of Physical Chemistry*, 98(30):7252–5, 1994. 12, 55
- [46] Molly C. Cavanagh, Ross E. Larsen, and Benjamin J. Schwartz. Watching Na atoms solvate into $(\text{Na}^+, \text{e}^-)$ contact pairs: Untangling the ultrafast CTTS dynamics of Na^- in Tetrahydrofuran (THF). *Journal of Physical Chemistry A*, 111(24):5144–57, 2007. 12, 85, 91
- [47] Alison Davis, Martin T. Zanni, Christian Frischkorn, and Daniel M. Neumark. Time-resolved dynamics of charge transfer to solvent states in solvated iodide clusters. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 108:203–11, 2000. 13
- [48] Ryan M. Young and Daniel M. Neumark. Dynamics of solvated electrons in clusters. *Chemical Reviews*, 112:5553–77, 2012. 13
- [49] M Dolores Elola and Daniel Laria. Solvation dynamics following electron photodetachment from Γ^- in aqueous clusters. *Journal of Chemical Physics*, 117(5):2238–45, 2002. 13
- [50] I-Ren Lee, Wonchul Lee, and Ahmed H Zewail. Dynamics of electrons in ammonia cages: the discovery system of solvation. *ChemPhysChem*, 9(1):83–8, 2008. 13, 85
- [51] Alvaro Carrera and Ernesto Marceca. Electric Deflection of Middle-Size Ammonia Clusters Containing $(\text{e}^-, \text{Na}^+)$ Pairs. *Journal of Physical Chemistry A*, 119(18):4207–13, 2015. 13, 85
- [52] Alvaro Carrera, Marcos Mobbili, and Ernesto Marceca. Electric Susceptibility of Sodium-Doped Water Clusters By Beam Deflection. *Journal of Physical Chemistry A*, 113(12):2711–4, 2009. 13
- [53] M. Rosete-Aguilar, F. C. Estrada-Silva, C. J. Bruce, C. J. Román-Moreno, and R. Ortega-Martínez. Calculation of temporal spreading of ultrashort pulses propagating through optical glasses. *Revista Mexicana de Física*, 54(2):141–8, 2008. 18
- [54] Ida Z. Kozma, Patrizia Krok, and Eberhard Riedle. Direct measurement of the group-velocity mismatch and derivation of the refractive-index dispersion for a variety of solvents in the ultraviolet. *Journal of Optical Society of America B*, 22(7):1479–85, 2005. 18
- [55] Henrik Enqvist. *A setup for efficient frequency tripling of high-power femtosecond laser pulses*. Master thesis, Lund Reports on Atomic Physics, 2004. 22
- [56] Ashish Arora and Sandip Ghosh. A twisted periscope arrangement for transporting elliptically polarized light without change in its polarization state. *Review of Scientific Instruments*, 81:123102, 2010. 23
- [57] J. Spencer Baskin and Ahmed H. Zewail. Principles of Femtochemistry. *Journal of Chemical Education*, 78(6):737–51, 2001. 20
- [58] Christian Petersen, Jan Thøgersen, Svend K. Jensen, and Søren R. Keiding. Electron detachment and relaxation of $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$. *Journal of Physical Chemistry A*, 111(45):11410–20, 2007. 26
- [59] M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, and M. Maroncelli. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited. *Journal of Physical Chemistry*, 99(48):17311–37, 1995. 26

- [60] C. Homann, N. Krebs, and E. Riedle. Convenient pulse length measurement of sub-20-fs pulses down to the deep UV via two-photon absorption in bulk material. *Applied Physics B*, 104:783–91, 2011. 31
- [61] Christopher A. Werley, Stephanie M. Teo, and Keith A. Nelson. Pulsed laser noise analysis and pump-probe signal detection with a data acquisition card. *Review of Scientific Instruments*, 82:123108, 2011. 32, 33
- [62] Qing-bin Lu, J. Spencer Baskin, and Ahmed H. Zewail. The Presolvated Electron in Water: Can It Be Scavenged at Long Range? *Journal of Physical Chemistry B*, 108(29):10509–14, 2004. 35
- [63] F. Temps. *Physical Chemistry 3 : Chemical Kinetics*. Summer ter edition, 2014. 36
- [64] Chungeng Xia, Jorge Peon, and Bern Kohler. Femtosecond electron ejection in liquid acetonitrile: Evidence for cavity electrons and solvent anions. *Journal of Chemical Physics*, 117(19):8855–66, 2002. 36, 38, 59, 87
- [65] Germán Sciaini, Ernesto Marceca, and Roberto Fernández-Prini. Influence of ion pairing on the UV-spectral behavior of KI dissolved in supercritical NH₃: from vapor phase to condensed liquid. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(40):18949–55, 2005. 37, 51, 52, 79, 82, 85
- [66] Germán Sciaini, Ernesto Marceca, and Roberto Fernández-Prini. Solubility of crystalline alkali metal iodides in supercritical ammonia. *Journal of Supercritical Fluids*, 35:106–110, 2005. 37, 51, 52
- [67] Lester Haar and John S. Gallagher. Thermodynamic properties of ammonia. *Journal of Physical Chemistry*, 7(3):635–792, 1978. 39, 40, 48, 49
- [68] Janus Urbanek, Annika Dahmen, Joel Torres-Alacan, Peter Königshoven, Jörg Lindner, and Peter Vöhringer. Femtosecond two-photon ionization and solvated electron geminate recombination in liquid-to-supercritical ammonia. *Journal of Physical Chemistry B*, 116:2223–33, 2012. 43, 60, 63, 64, 80, 81, 90
- [69] G. Billaud and A. Demortier. Dielectric Constant of Liquid Ammonia from -35 to 50 °C and its influence on the Association between Solvated Electrons and Cation. *Journal of Physical Chemistry*, 79(26):3053–5, 1975. 47, 89
- [70] H. M. Grubb, J. F. Chittum, and Herschel Hunt. Liquid Ammonia as a Solvent. VI. The Dielectric Constant of Liquid Ammonia. *Journal of Physical Chemistry*, 58:776, 1936. 47, 50
- [71] M. Buback and W. D. Harder. The Static Dielectric Constant of Ammonia to High Pressures and Temperatures: I. Computer Assisted Data Evaluation. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, 81(6):603–9, 1977. 47, 89
- [72] Yizhak Marcus and Glenn Hefter. Ion pairing. *Chemical Reviews*, 106(11):4585–4621, 2006. 50
- [73] I. M. Kolthoff. Acid-base equilibria in dipolar aprotic solvents. *Analytical chemistry*, 46(13):1992–2003, 1974. 52
- [74] Joseph C. Alfano, P. K. Walkout, Y. Kimura, and Paul F. Barbara. Ultrafast transient-absorption spectroscopy of the aqueous solvated electron. *Journal of Chemical Physics*, 98(7):5996–8, 1993. 55

- [75] Stephanie C. Doan and Benjamin J. Schwartz. Ultrafast studies of excess electrons in liquid acetonitrile: revisiting the solvated electron/solvent dimer anion equilibrium. *Journal of Physical Chemistry B*, 117:4216–21, 2013. 59, 68
- [76] Uli Schmidhammer, Pascal Pernot, Vincent De Waele, Pierre Jeunesse, Alexandre Demarque, Shigeo Murata, and Mehran Mostafavi. Distance Dependence of the Reaction Rate for the Reduction of Metal Cations by Solvated Electrons : A Picosecond Pulse Radiolysis Study. *Journal of Physical Chemistry A*, 114(45):12042–51, 2010. 59
- [77] Stephan Kratz, Joel Torres-Alacan, Janus Urbanek, Jörg Lindner, and Peter Vöhringer. Geminate recombination of hydrated electrons in liquid-to-supercritical water studied by ultrafast time-resolved spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:12169–76, 2010. 61, 75, 90
- [78] Stephen A. Rice. *Diffusion-Limited Reactions*. El Sevier, 1985. 71
- [79] D. E. O'Reilly, E. M. Peterson, and C. E. Scheie. Self-diffusion in liquid ammonia and deuterioammonia. *Journal of Chemical Physics*, 58(10):4072–5, 1973. 11, 71, 84, 87
- [80] Michiel Sprik and Michael L. Klein. Adiabatic dynamics of the solvated electron in liquid ammonia. *Journal of Chemical Physics*, 91(9):5665–71, 1989. 72, 85
- [81] Tak W. Kee, Dong H. Son, Patanjali Kambhampati, and Paul F. Barbara. A Unified Electron Transfer Model for the Different Precursors and Excited States of the Hydrated Electron. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(37):8434–9, 2001. 72, 73, 74
- [82] Dan Shapira and Avner Treinin. Charge transfer to Solvent spectra in liquid ammonia. *Journal of Physical Chemistry*, 70(1):305–6, 1966. 81
- [83] Xiyi Chen and Stephen E. Bradforth. The ultrafast dynamics of photodetachment. *Annual Review of Physical Chemistry*, 59:203–31, 2008. 82
- [84] Germán Sciaini, Roberto Fernández-Prini, Darío Estrin, and Ernesto Marceca. Short-range and long-range solvent effects on CTTS of Γ^- and $K^+\Gamma^-$ contact ion pair dissolved in supercritical ammonia. *Journal of Chemical Physics*, 126:174504–8, 2007. 83, 88
- [85] Janus Urbanek and Peter Vöhringer. Below-band-gap ionization of liquid-to-supercritical ammonia: geminate recombination via proton-coupled back electron transfer. *Journal of Physical Chemistry B*, 118:265–77, 2014. 83
- [86] I. Lampre, J. Bonin, B. Soroushian, P. Pernot, and M. Mostafavi. Formation and solvation dynamics of electrons in polyols. *Journal of Molecular Liquids*, 141:124–9, 2008. 84
- [87] Michael J. Tauber, Christina M. Stuart, and Richard A. Mathies. Resonance Raman Spectra of Electrons Solvated in Liquid Alcohols. *Journal of the American Chemical Society*, 126(11):3414–5, 2004. 84
- [88] Ignacio B. Martini, Erik R. Barthel, and Benjamin J. Schwartz. Manipulating the production and recombination of electrons during electron transfer: Femtosecond control of the CTTS dynamics of the sodium anion. *Journal of the American Chemical Society*, 124(25):7622–34, 2002. 86
- [89] Stephen A. Rice, P. Robin Butler, Michael J. Pilling, and James K. Baird. A solution of the Debye-Smoluchowski equation for the rate of reaction of ions in dilute solution. *Journal of Chemical Physics*, 70(9):4001–7, 1979. 87

-
- [90] K. H. Schmidt, P. Han, and D. M. Bartels. Radiolytic Yields of the Hydrated Electron from Transient Conductivity: Improved Calculation of the Hydrated Electron Diffusion Coefficient and Analysis of Some Diffusion-Limited ($e_{(aq)}^-$) Reaction Rates. *Journal of Physical Chemistry*, 99(26):10530–9, 1995. 87
- [91] Kafui A. Tay, Fracois-Xavier Coudert, and Anne Boutin. Mechanism and kinetics of hydrated electron diffusion. *Journal of Chemical Physics*, 129:054505, 2008. 87
- [92] Raul C. Muñoz and Richard A. Holroyd. The effect of temperature and pressure on excess electron mobility in n-hexane, 2,2,4-trimethylpentane, and tetramethylsilane. *Journal of Chemical Physics*, 84(10):5810–5, 1986. 90
- [93] Daniel Laria and David Chandler. Comparative study of theory and simulation calculations for excess electrons in simple fluids. *Journal of Chemical Physics*, 87(7):4088–92, 1987. 90
- [94] Arnulf Staib and Daniel Borgis. Reaction pathways in the photodetachment of an electron from aqueous chloride: A quantum molecular dynamics study. *Journal of Chemical Physics*, 104(22):9027–39, 1996. 90



Evolución espectral del electrón

Aproximando el espectro de absorbancia transitoria del electrón por una función gaussiana, se puede modelar fácilmente y de manera cualitativa el comportamiento esperado en función del tiempo, en caso de producirse un corrimiento espectral de la banda de absorción. La ecuación que representa este espectro modelo puede escribirse según:

$$\Delta A = \alpha \exp\left(-0.5 \left(\frac{(\lambda - \lambda_0)}{\sigma}\right)^2\right) + y_0, \quad (\text{A.1})$$

siendo $\sigma = 400$ nm el parámetro relacionado con el mayor ancho espectral esperado, $y_0 = 0.3$ la absorbancia residual independiente del tiempo, y $\lambda_0 = 1700$ nm el centro del espectro de absorción. Para reproducir el aniquilamiento de la especie, se agrega una amplitud dependiente del tiempo t , $\alpha(t)$, representado —por simplicidad— como una función monoexponencial decreciente:

$$\alpha(t) = \exp\left(\frac{-t}{\tau_0}\right), \quad (\text{A.2})$$

con una constante de tiempo $\tau_0 = 15$ ps, que se corresponde con la primera constante de desactivación observada en nuestros experimentos.

En ausencia de corrimiento espectral (el centro del espectro no cambia con el tiempo), la velocidad con la cual se desactiva la señal es constante a cualquier longitud de onda. Esto se verifica computando los perfiles temporales que surgen de muestrear el valor de la función A.1 a tres longitudes de onda particulares —por ejemplo $\lambda = 1150, 1580$ y 2110 nm—, tal como se muestra en la Fig. A.1. Como era de esperar, en el panel A.1(a) de la figura se advierte que, independientemente de la longitud de onda a la cual fueron muestreados, los 3 perfiles conservan el mismo tiempo característico que los originó ($\tau_0 = 15$ ps) y la misma absorbancia residual ($y_0 = 0.3$). Sin embargo, si normalizamos los transitorios anteriores por su valor máximo, tal

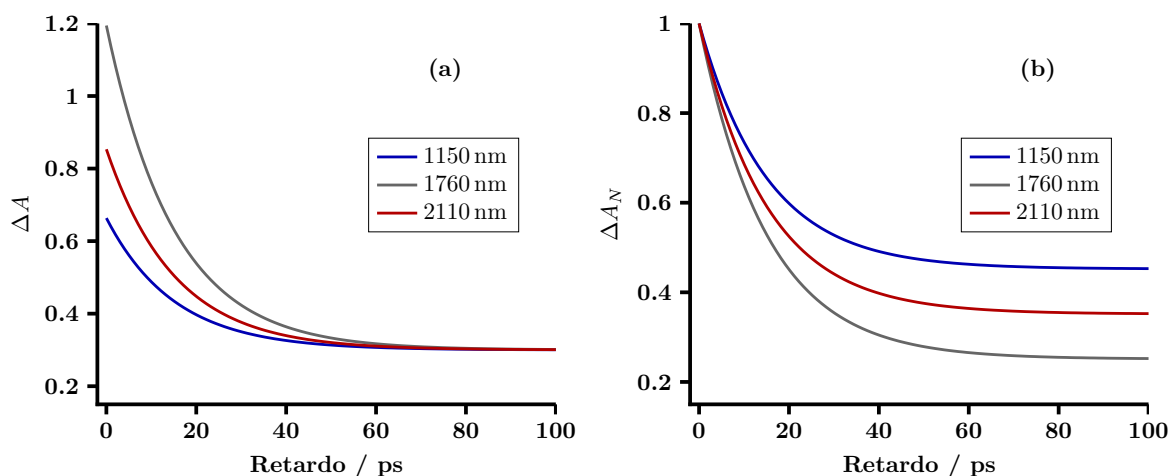
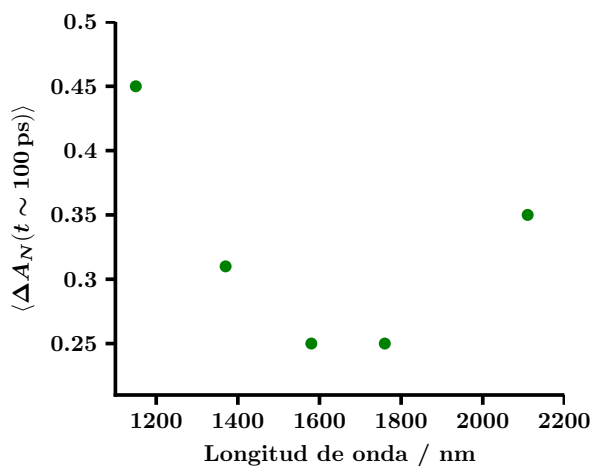


Figura A.1 - (a) Perfiles transitorios creados a partir de la Ec. A.1, a $\lambda = 1150, 1580$ y 2110 nm. (b) Se muestran los mismos perfiles, pero normalizados por los máximos de absorbancia correspondientes.

como hacemos regularmente en este trabajo por las razones ya expuestas, se obtiene el gráfico del panel A.1(b). Se observa que, si bien las constantes de tiempo características no se ven modificadas, hay un cambio notorio en los valores absolutos de y_0 . Esto se ve reflejado en la Fig. A.2, donde se muestra la variación de la absorbancia residual en función del retardo. Esta variación en el valor absoluto de y_0 que surge como resultado de la normalización de los perfiles no afecta, por supuesto, las proporciones relativas de las distintas componentes del proceso dinámico ($y_0/\alpha(0)$, en este caso).

Figura A.2 - Valores de absorbancia residual, y_0 , de los transitorios normalizados de la Fig. A.1(b). Las longitudes de onda que se muestran se corresponden con las evaluadas en esta tesis para amoníaco líquido.



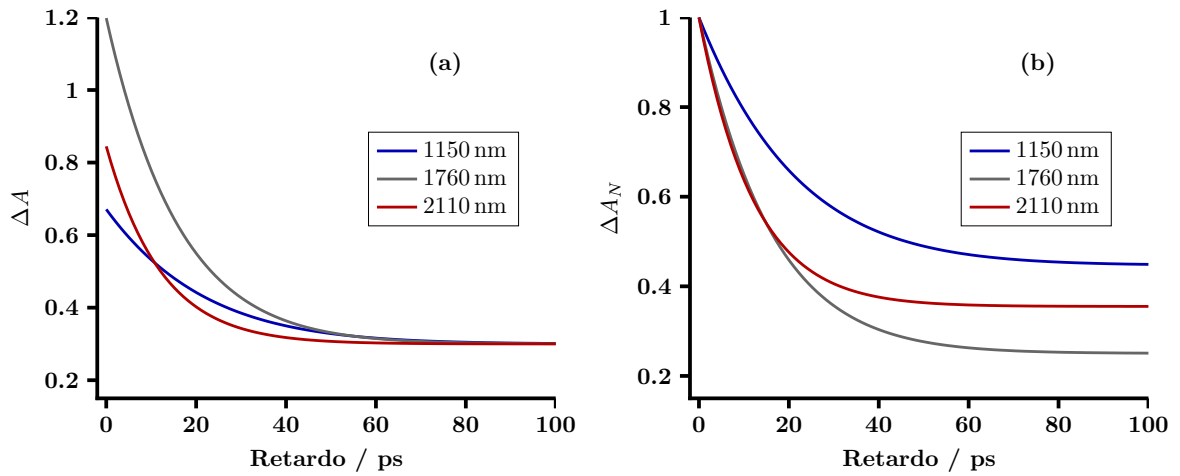


Figura A.3 - (a) Perfiles transitorios creados a partir de la Ec. A.1 agregando un corrimiento espectral del centro de la gaussiana dependiente del tiempo, $x_0(t)$, a $\lambda = 1150, 1580$ y 2110 nm. (b) Se muestran los mismos perfiles, pero normalizados por los máximos de absorbancia correspondientes.

Corrimiento espectral hacia el azul

Para estudiar el efecto que tendría un corrimiento espectral hacia el azul del espectro modelo dado por la Ec. A.1, se puede agregar al mismo una dependencia temporal del centro de la gaussiana —lineal por simplicidad—, dada por: $x_0 = 1700 \text{ nm} - 6t$. En la Fig. A.3 se muestra el resultado de los muestreos a las mismas longitudes de onda, $\lambda = 1150, 1580$ y 2110 nm. Tal como haríamos en un experimento convencional, los perfiles transitorios normalizados fueron ajustados por una función exponencial decreciente, obteniéndose tiempos característicos que difieren del que corresponde al modelo ($\tau_0 = 15$ ps). En la Fig. A.5 se observa que las constantes de tiempo aparentes resultan más grandes que τ_0 al muestrear en la región más energética de la banda, y se encuentran por debajo al muestrear en la región de menor energía. Esto se debe a que, tal como se explicó en los capítulos precedentes, el corrimiento espectral hacia el azul del espectro tiene un efecto aparente de restituir en parte la población de especies activas, si $\lambda < \lambda_{\text{máx}}$, y lo contrario cuando $\lambda > \lambda_{\text{máx}}$.

Por otro lado, puede verse en la Fig. A.3(b) que los valores de absorbancia residual del transitorio normalizado poseen la misma dependencia que tenía la función original en ausencia de corrimiento espectral (Fig. A.1(b)). A pesar de ello, como dijimos, hay que tener en cuenta que los valores absolutos de y_0 están afectados en el proceso de normalización, resultando tanto menores cuanto más cerca de $\lambda_{\text{máx}}$ se muestree.

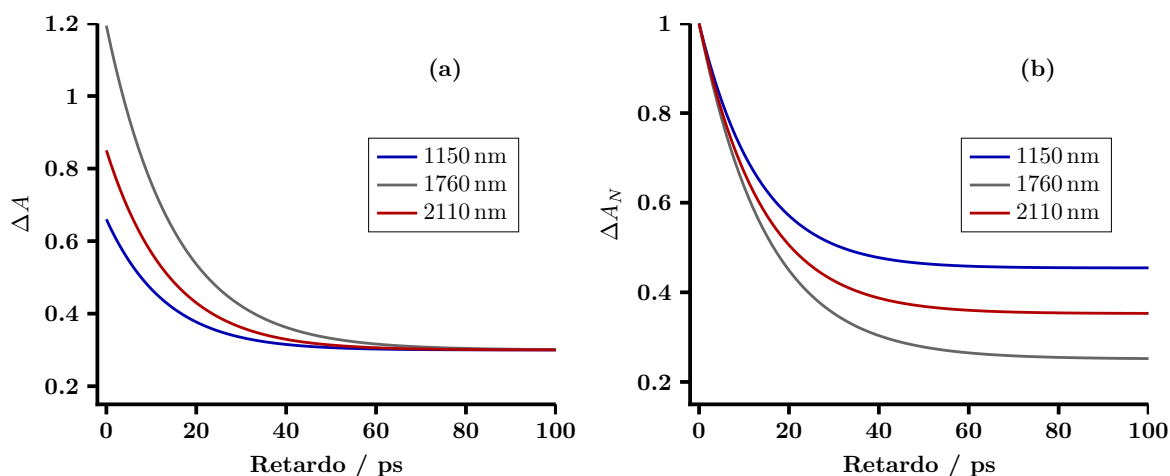


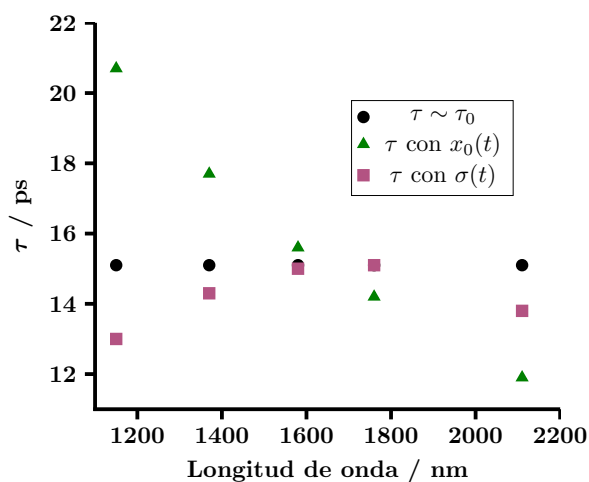
Figura A.4 - (a) Perfiles transitorios creados a partir de la Ec. A.1 agregando un angostamiento en la dispersión espectral dependiente del tiempo, $\sigma(t)$, a $\lambda = 1150, 1580$ y 2110 nm. (b) Se muestran los mismos perfiles, pero normalizados por los máximos de absorbanza correspondientes.

Angostamiento del espectro de absorción

Por último, con el objeto de estudiar un posible angostamiento del espectro de absorción de electrones a medida que transcurre el tiempo de la dinámica —motivado en una compresión de la *caja de solvente* ocurrida durante la termalización de la especie— puede agregarse al modelo de la Ec. A.1 una dependencia temporal en la dispersión de la función gaussiana del tipo: $\sigma = 400 \text{ nm} - 2t$. Para simplificar el análisis, se usa una dependencia lineal y se elimina el efecto anterior del corrimiento del máximo. Como resultado de estas modificaciones en el modelo se obtienen los perfiles de la Fig. A.4.

Nuevamente, se realizó un ajuste de los perfiles transitorios normalizados por una función exponencial decreciente, obteniéndose tiempos característicos que difieren de $\tau_0 = 15$ ps, según se muestra en la Fig. A.5. La dependencia espectral de los valores aparentes de τ obtenidos en

Figura A.5 - Tiempos característicos (τ) obtenidos a partir del modelo de la Ec. A.1, modificado según se indica. En todos los casos, $\tau_0 = 15$ ps. Las longitudes de onda que se muestran se corresponden con las evaluadas en esta tesis para amoníaco líquido.



presencia de un angostamiento de la banda de absorción muestra un máximo valor en la región de $\lambda_{\text{máx}}$. De manera similar a lo descrito para un corrimiento, el angostamiento espectral causa la disminución aparente de la población de especies activas para $\lambda < \lambda_{\text{máx}}$ y $\lambda > \lambda_{\text{máx}}$. Asimismo, los valores absolutos de absorbancia residual del transitorio normalizado vuelven a tener la misma dependencia que tenía la función original.

B

Ensayos y pruebas preliminares

DetECCIÓN VÍA OSCILOSCOPIO

Inicialmente se intentó capturar el transitorio de absorbancia mediante el uso de un osciloscopio digital, con el cual se registraron directamente las señales provenientes de los dos detectores de InGaAs (FD_m y FD_r) en canales independientes. Se desarrolló un programa que acondiciona al osciloscopio a través de una conexión de ethernet para sincronizar el inicio de la medida y transferir el contenido de la memoria de cada canal a una PC. Este método mostró diversas dificultades. En primer lugar, el conversor analógico/digital del osciloscopio es de 12-bit de resolución, lo cual disminuye la sensibilidad de la medida notablemente. Otra dificultad importante, consiste en el excesivo tiempo requerido durante la transferencia de datos desde el osciloscopio hacia la PC. Esto se debe a que el instrumento sólo transfiere información a la PC una vez que su memoria interna se completa, operación que demora más de 100 ms debido al tamaño de la misma (2Mbyte). Esta fuerte limitación en la velocidad de adquisición del instrumento (se debe considerar que el lapso entre dos excitaciones consecutivas del láser es de 1 ms) hace que la mayor parte de los pulsos no sean detectados y, más importante aún, las técnicas para incrementar la relación señal/ruido se hacen ineficaces debido a que no se están adquiriendo pulsos contiguos. Cabe destacar que la tasa de transferencia de datos no es el factor limitante, ya que el osciloscopio demora lo mismo enviando un único dato que la traza completa. Tampoco lo es el driver o el lenguaje utilizado, ya que también fue probado con un programa realizado en lenguaje *Python* bajo el sistema operativo Linux.

Con el objeto de minimizar el ruido proveniente de otras fuentes, se probaron distintos tratamientos de la señal y métodos de adquisición, logrando mejoras con algunos de ellos. En todas las pruebas efectuadas, la absorbancia corresponde al logaritmo del cociente entre la intensidad de los haces m y r , sin estar presente el haz de bombeo, en ausencia de la celda

óptica, y manteniendo la plataforma DL inmóvil. Cada punto fue generado promediando 50 valores consecutivos. Se ensayaron distintas formas de lograr una señal de absorción transitoria estable, basadas en las siguientes estrategias:

- (I) la señal es proporcional al logaritmo del cociente de amplitudes de ambos pulsos,
- (II) la señal es proporcional al logaritmo del cociente de los productos [ancho x amplitud] de ambos pulsos,
- (III) la señal es proporcional al logaritmo del cociente de las integrales de ambos pulsos, con substracción de línea de base, y
- (IV) la señal es proporcional al logaritmo del cociente de las integrales de ambos pulsos, registrados en un mismo fotodiodo de silicio (*Hamamatsu #S7911*) de respuesta temporal rápida.

Para los ensayos (I) y (II) se programó el uso de funciones intrínsecas del osciloscopio, obteniéndose ~ 200 mOD de desvío estándar en la medida. Estos valores no son aptos para realizar mediciones de absorción transitoria de electrones, ya que es de esperar señales con valores de ΔA poco mayores a 50 mOD.

En el caso del ensayo (III), las trazas de ambos canales del osciloscopio fueron transferidas a la PC, donde los pulsos fueron integrados en tiempo real. El ensayo (IV) es similar al (III), con la particularidad que en éste se usa un único fotodiodo con el objeto de probar si el uso de sensores diferentes incrementaba la relación señal/ruido de la medida. Para llevar a cabo estas pruebas, uno de los haces fue retrasado unos 6 ns con respecto al otro (se introdujo una diferencia de alrededor de dos metros en el camino óptico), pudiéndose distinguir perfectamente ambos pulsos en la traza de un único canal. Luego, la PC dividía la traza en sus dos componentes, e integraba el área de cada pulso para calcular la absorbancia. En la Fig. B.1 se comparan los resultados de las estrategias (I) y (IV). En este último caso, se observa una mejora sustancial en la relación señal/ruido de la señal —las estrategias (III) y (IV) poseen desvíos estándar similares de ~ 50 mOD— aunque aún persisten derivas causadas posiblemente por variaciones térmicas en el laboratorio (ver página 111).

Efecto de la inestabilidad en el ambiente

Se observó una modulación espuria en la señal detectada, con un período de aproximadamente 7 minutos, que coincide con el de encendido/apagado del sistema de aire acondicionado del laboratorio donde se encuentra instalado el láser (observándose un defasaje de unos 3 minutos entre ambos efectos). Luego de realizados algunos ensayos se determinó que la modulación observada se debía al movimiento de flexión que experimenta la mesa óptica como causa del ciclo térmico (mediante un termistor se registró que la temperatura de la superficie de la mesa oscila 2°C durante el ciclo de prendido/apagado del aire acondicionado). En la Fig. B.2 se muestra la variación de una señal óptica ($A' = -\log(I_1/I_2)$), donde I_1 y I_2 son las

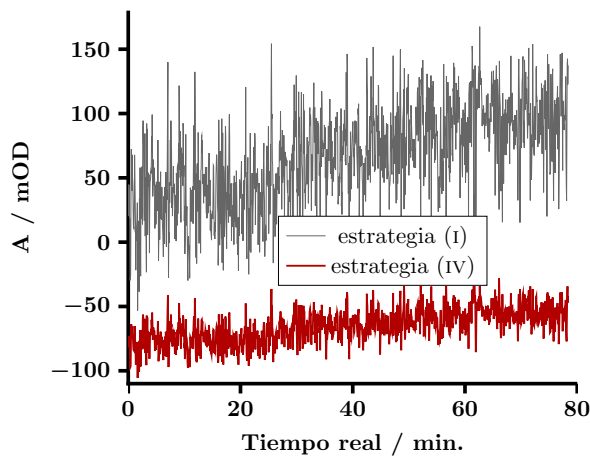


Figura B.1 - Comparación del ruido registrado usando las estrategias (I) y (IV). Las medidas sólo dan cuenta de la estabilidad de los pulsos láser en relación al método usado para detectar y cuantificar la señal.

señales de dos fotodiodos en función del tiempo, una vez apagado el sistema de climatización. El comportamiento observado se atribuye principalmente a la desalineación del arreglo óptico ocurrido como causa de la flexión producida en la mesa por efectos térmicos. El efecto del movimiento de la mesa óptica pudo atenuarse redirigiendo los conductos de aire del sistema de climatización hacia el final del cuarto, evitando que el flujo de aire impacte directamente sobre la mesa óptica, pero no pudo eliminarse completamente.

Adicionalmente, debido a que la mayor parte del arreglo óptico de este trabajo no fue armado en el interior de gabinetes, el recorrido de los haces es afectado por efectos de turbulencia y provoca fluctuaciones en la señal óptica. Este problema se intensifica cuanto mayor es la longitud recorrida por los haces de luz (l). Para cuantificarlo, se midió A (10000 pulsos consecutivos provenientes de los *boxcar*) para 2 caminos ópticos distintos: $l = 3.6$ m (**a** en la Fig. B.3) y $l = 3$ m (**b** en la misma figura). Se observa que al aumentar un 20% el camino óptico pasando del experimento **b** al **a**, la dispersión en los histogramas se incrementa desde $\sigma = 7$ a $\sigma = 12$. Este efecto no mostró diferencias al ser realizado con el aire acondicionado prendido o apagado.

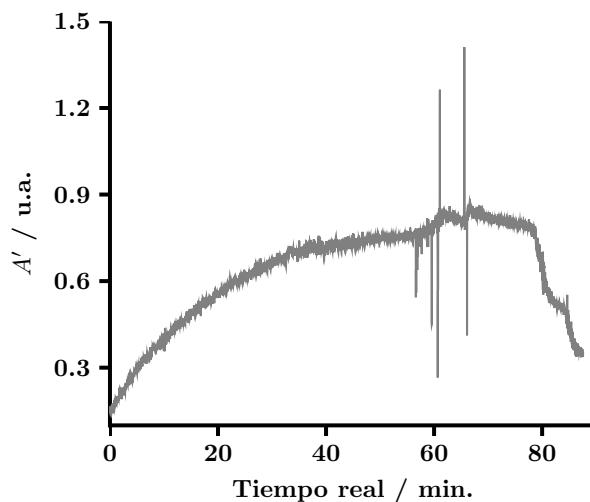
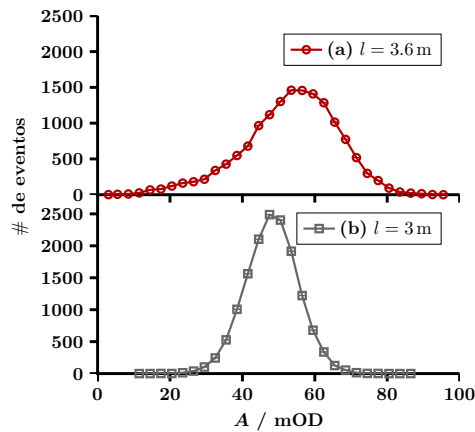


Figura B.2 - Efecto del ciclo de prendido/apagado del aire acondicionado en una medida óptica. A $t = 0$ se apaga el sistema de climatización, y se vuelve a encender a $t = 1$ hora.

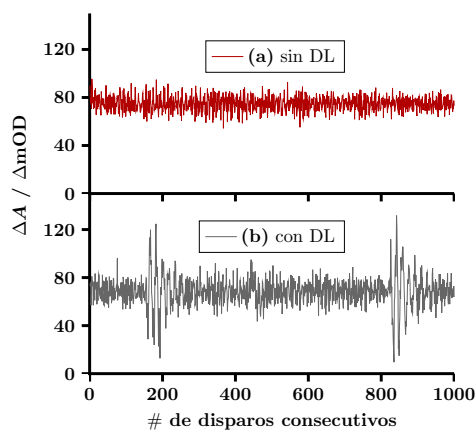
Figura B.3 - Fluctuación de la absorban-
cia para dos caminos ópticos (l) distintos:
a, 3.6 m (DL al final del recorrido); **b**, 3 m
(DL al principio del recorrido).



Ruido eléctrico introducido por el DL

Al comenzar la comunicación con la plataforma lineal motorizada (DL), se genera un ruido eléctrico de ~ 30 mV y una duración de $5 \mu\text{s}$, que se repite a una frecuencia de 40 kHz. La compañía del equipo (*Aerotech*) informó que dicha señal proviene de un armónico de la fuente de alimentación, que es de tipo *switching*. En la figura B.4 se muestra la señal proveniente del cociente entre las salidas de los dos *boxcar* usados en la detección, conectados a sendos fotodiodos. Se observa la presencia de ruido eléctrico cuando está encendido el DL. Esta señal espuria aparece como máximo dos veces por cada 1000 pulsos consecutivos, abarcando la perturbación aproximadamente 50 pulsos contiguos. Para remover este artefacto presente en la señal, se implementó el Filtro #1 en el esquema de adquisición de los datos descrito en la página 33. Conectando el DL y el osciloscopio en los laboratorios contiguos y detectando con un fotodiodo a batería, se observa una disminución de la señal a la mitad. Se cree que si bien el ruido es principalmente eléctrico (transmitido a través de la puesta a tierra), tiene también componentes que se transmiten a través del aire. Se evaluó la posibilidad de conectar y desconectar el DL para realizar la adquisición, pero esto provocaría errores en el posicionamiento del retroreflector, además de extender el tiempo de recolección de datos.

Figura B.4 - Efecto del ruido eléctrico
generado por el DL en el cociente entre
las salidas de los dos *boxcar* involucrados
en la medición de ΔA_i . Se muestrean 1000
pulsos consecutivos. Cuando el DL está en-
cendido, se genera un ruido que afecta a
 ~ 50 pulsos consecutivos.



C

Código utilizado

Ajuste de los transitorios con la función S_T .

```
% SE CARGA UN ARCHIVO.
name='transitorio.txt';
t=importdata(name);
yfin=size(t,1);
5 res=zeros(yfin,4);
x=t(:,1);
y=t(:,2);
y=y-median(y(1:5));
ihigh=find(y==max(y));
10 y=y/y(ihigh);
x=x-x(ihigh);
s=0.105;
y0=median(y(yfin-5:yfin));

15 % CON LOS DATOS ACOMODADOS, COMIENZA EL AJUSTE.
options=optimset('MaxIter',10000,'TolFun',1.e-15,'TolX',1.e-15,'Algorithm', ...
'levenberg-marquardt', 'MaxFunEvals',10000,'Display','iter');
F = @(a,x) 0.5*(a(1)*exp(0.5*(s/a(2))^2-(x-a(5))/a(2)).*(1+ ...
erf(((x-a(5))*a(2)-s^2)/(sqrt(2)*s*a(2))))+a(3)*exp(0.5*(s/a(4))^2-(x-a(5))/ ...
20 a(4)).*(1+erf(((x-a(5))*a(4)-s^2)/(sqrt(2)*s*a(4))))+y0.*(1+erf(x-a(5)));
a0 = [0.4 10 0.4 200 0];
[a,resnorm,residual,exitflag,output,lambda,jacobian] = ...
lsqcurvefit(F,a0,x,y,[],[],options);
h=plot(x,F(a,x),'-k',x,y,'ro');
25 xlabel('Delay / ps')
ylabel('Absorption / mOD')
```

```

set(h(1), 'LineWidth', 2)
set(h(2), 'LineWidth', 0.5)
set(findall(gcf, 'type', 'text'), 'fontSize', 14)
30
    % CALCULO DEL SD DE LOS PARAMETROS.
    [Q,R]=qr(jacobian,0);
    mse=sum(abs(residual).^2)/(size(jacobian,1)-size(jacobian,2));
    W=inv(R);
35    sigma=R\W*mse;
    SD=sqrt(diag(sigma));
    pnter=[a',SD];

    % MATRIZ CON EL TRANSITORIO Y EL AJUSTE.
40    res(:,1)=x;
    res(:,2)=y;
    res(:,3)=F(a,x);
    res(:,4)=residual;

45    % SE GRABAN LOS DATOS Y EL GRAFICO OBTENIDO.
    gg=size(name,2);
    g=strcat(name(1:gg-4), '_2exp');
    saveas(gcf,g,'pdf');
    fileID = fopen('.\RES_2exp.txt','a+');
50    fprintf(fileID, '%6.3f %6.3f %6.3f %6.3f %6.3f %6.3f %6.3f %6.3f ...
    %6.3f %6.3f %3.0f %6s\r\n',a,SD,exitflag,char(name));
    fclose(fileID);

```

Código usado en la determinación del diámetro del haz, ϕ .

```

    % SE CARGA UN ARCHIVO.
    filename = '.\hazUV.txt';
    t = importdata(filename);
    x=t(:,1);
5    y=t(:,2);
    m=size(t,1);
    res=zeros(3,size(t,1));
    y=y-median(y(m-10:m));

10    % CON LOS DATOS ACOMODADOS, COMIENZA EL AJUSTE.
    options=optimset('MaxIter',10000,'TolFun',1.e-15,'TolX',1.e-15,'Algorithm', ...
    'levenberg-marquardt','MaxFunEvals',10000,'Display','iter');
    F=@(a,x) 0.5*a(1)*(1-erf(sqrt(2)*(x-a(2))/a(3)*1000))+a(4);
    a0= [70 0.25 50 3];
15    [a,resnorm,residual,exitflag,output,lambda,jacobian] = ...

```

```

lsqcurvefit(F,a0,x,y,[ ],[ ],options);
[Q,R]=qr(jacobian,0);
mse=sum(abs(residual).^2)/(size(jacobian,1)-size(jacobian,2));
W=inv(R);
20 sigma=R\W'*mse;
SD=sqrt(diag(sigma));

res(1,:)=x(:);
res(2,:)=y(:);
25 res(3,:)=F(a,x);

% SE IMPRIME EL TAMAÑO EN GRAFICO.
e=num2str(a(3),'%11.3g');
ee=num2str(SD(3),'%11.1g');
30 eee=strcat('FWHM',{ ' },e,{ ' },'+/-',{ ' },ee,{ ' },'um');
figure(1);
annotation('textbox',[0.35,0.65,0.1,0.1],'String',eee);
g=plot(x,F(a,x),'-k',x,y,'ro');
xlabel('Position / mm')
35 ylabel('Power / mW')
set(g(1),'LineWidth',2)
set(g(2),'LineWidth',0.5)
set(findall(gcf,'type','text'),'fontSize',14)

40 % SALVA EL GRAFICO CON EL TAMAÑO IMPRESO.
fin=strfind(filename,'.');
ff=filename(1:fin-1);
saveas(gcf,ff,'pdf');

```