



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

FRAGMENTACIÓN DEL 2,3-BENZANTRACENO ($C_{18}H_{12}$)
CON RADIACIÓN LÁSER DE 355 nm

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C O

P R E S E N T A :

ALEJANDRO SAN ROMÁN RODRÍGUEZ

TUTORA:

DRA. MARÍA DEL CARMEN CISNEROS GUDIÑO

2008





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno
San Román
Rodríguez
Alejandro
56446733
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
401006629
2. Datos del tutor
Dra.
María del Carmen
Cisneros
Gudiño
3. Datos del sinodal 1
Dr.
Ramiro
García
García
4. Datos del sinodal 2
Dr.
Manuel Gerardo
Quintana
García
5. Datos del sinodal 3
Fís.
Andrés Valentín
Porta
Contreras
6. Datos del sinodal 4
Dr.
Raúl
Herrera
Becerra
7. Datos del trabajo escrito
Fragmentación del 2,3-Benzantraceno ($C_{18}H_{12}$) con radiación láser de 355 nm
95 p
2008

A mis padres y a Danielita

Agradecimientos

A la Dra. Carmen Cisneros, directora de esta Tesis, por su apoyo incondicional y su completa dedicación; por su estímulo y confianza, con quien compartí muchas horas de trabajo y que siempre me dedicó toda su atención y ayuda.

Al M.C.Q. Juan Carlos Poveda Jaramillo y M.C. Alfonso E. Guerrero Tapia, del Laboratorio de Colisiones Atómicas, Moleculares y Óptica Experimental del ICF de la UNAM, cuya ayuda fue decisiva en el desarrollo de este trabajo, por el apoyo que me brindaron siempre.

A los miembros del jurado, por sus comentarios, sugerencias y por el tiempo que dedicaron a la revisión de este trabajo, enriqueciendo con ello su presentación.

Finalmente, a mis padres, Juan y Soledad, a quienes debo todo lo que soy; a mis hermanos que me han apoyado en todo momento, especialmente a Danielita, por su cariño incondicional y fuerza brindados en esta etapa de mi vida.

Índice de Contenido

Introducción	1
Capítulo 1	
Espectrometría de Masas	5
1.1 Espectrometría de Masas por Tiempo de Vuelo (TOF-MS)	8
1.1.1 Velocidad y tiempo de deriva	9
1.1.2 Tiempo de Vuelo (TOF)	10
1.1.3 Resolución	14
1.1.4 Propiedades del espectrómetro TOF	15
1.1.5 Calibración m/z en función del tiempo de vuelo	16
Capítulo 2	
Procesos Multifotónicos	17
2.1 Disociación - Ionización (DI)	20
2.2 Ionización - Disociación (ID)	21
2.3 Ionización Multifotónica	23
Capítulo 3	
Sistema Experimental	24
3.1 Tubo de tiempo de vuelo	26
3.2 Láser Nd:YAG	28
3.3 Fuente de haces moleculares pulsada	31
3.4 Sistema de detección, Registro y Procesamiento de los datos	32
3.5 Sincronía de los eventos	34

Capítulo 4	
Estudios Previos en la Molécula 2,3-Benzantraceno	35
Capítulo 5	
Resultados y Discusión	42
5.1 Espectros de Tiempo de Vuelo del 2,3-Benzantraceno	42
5.2 Fragmentos Iónicos del 2,3-Benzantraceno	47
5.3 Corrientes Iónicas Totales	54
5.3.1 Fotones absorbidos que inducen la fragmentación molecular	56
5.4 Corrientes Iónicas (CI) y Corrientes Iónicas Relativas (CIR)	57
5.4.1 CI y CIR del 2,3-Benzantraceno (sin GP)	58
5.4.2 CI y CIR del 2,3-Benzantraceno con GP Argón	64
5.5 Fragmentación del 1,2-Benzantraceno vs 2,3-Benzantraceno	70
Conclusiones	75
Apéndices	77
Bibliografía	92
Abreviaturas	95

Introducción

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) son contaminantes del medio ambiente, que se forman principalmente durante la combustión incompleta de materia orgánica que contiene carbón e hidrógeno. Su origen es diverso, pero las principales emisiones de PAH al ambiente son consecuencia directa de la combustión industrial; del uso de combustibles fósiles; la emisión de gases en automóviles y plantas generadoras de energía; la incineración de residuos; el humo del tabaco; vertidos de petróleo accidentales en el medio ambiente; procesos geoquímicos naturales de la materia orgánica sedimentada a bajas y moderadas temperaturas para formar los combustibles fósiles (diagénesis); y la biosíntesis directa llevada a cabo por microorganismos y plantas. Una vez liberados al medio ambiente pueden repartirse entre el aire, el agua, el suelo o los sedimentos y sufrir transformaciones químicas y fotoquímicas que los conviertan en otros productos más o menos inertes que los iniciales, aunque dependerá de las condiciones a las que estén expuestos.

Los PAH están conformados por dos o más anillos aromáticos de 6 carbonos fusionados y la mayoría de ellos contienen usualmente anillos de benceno. Son poco solubles en agua, lipofílicos (su afinidad por los lípidos les permite acumularse en tejidos grasos), presentan propiedades de fluorescencia y fosforescencia en medios homogéneos (las que dependen de la polaridad del disolvente en el que se encuentren disueltos), además poseen espectros de absorción UV característicos.

A nivel mundial existen diferentes estudios que revelan la presencia de PAH en aire, agua, suelos, alimentos y cosméticos {Díaz *et al.*, 2001; Disdier *et al.*, 1999; Lesellier, 1999}. Se encuentran en la lista de contaminantes prioritarios por diversas agencias mundiales del medio ambiente debido a las propiedades carcinogénicas y mutágenas que presentan en general, aunque su toxicidad varía de un compuesto a otro. Actualmente se tienen identificados más de 100 tipos de PAH diferentes, pero sólo 16 están clasificados como contaminantes prioritarios. En el siglo pasado se atribuyeron directamente diversas

patologías a ciertos PAH, lo que supuso el inicio de una nueva era en la investigación con el objetivo de determinar las causas y naturaleza de las enfermedades que estos compuestos provocan. La mayoría de las evidencias que demuestran la carcinógena de PAH en humanos se basa en estudios llevados a cabo en trabajadores expuestos a estos compuestos durante los procesos de producción de carbón, asfalto o refinación de aceites. Los estudios han asociado cáncer de pulmón o de piel en algunos de los trabajadores por la inhalación y el contacto con PAH. Los principales impactos de los PAH en la salud humana se centran en sus propiedades genotóxicas, es decir que causan daños al material genético. Otros efectos en diferentes organismos están poco probados, pero pueden incluir efectos adversos en la reproducción e inmunidad.

Además de su importancia en la Tierra, extensos trabajos experimentales y observacionales indican que los PAH son la clase dominante de especies moleculares en el medio interestelar {Allamandola *and* Hudgins, 2003; Ehrenfreund, 1999; Ekern *et al.*, 1997, 1998; Hudgins *and* Allamandola, 1997; Hudgins *and* Sandford, 1998}. Esta hipótesis surgió en la década de los 70 del siglo pasado cuando una emisión característica de $11.3 \mu\text{m}$ fue descubierta por Gillett, Forrest y Merrill {Allamandola *et al.*, 1989} siendo tan sólo parte de una banda de emisiones interestelares infrarrojas (conocidas actualmente como bandas de emisión infrarrojas no identificadas, UIR) que posteriormente se observaron en una gran variedad de espectros de emisión de objetos interestelares, incluyendo regiones HII; nebulosas planetarias; nebulosas de reflexión; y el propio medio interestelar (ISM) de nuestra galaxia y el de otras más {Schlemmer *et al.*, 1994}.

La teoría de los PAH como responsables de las bandas de emisión UIR se fundamenta principalmente por el parecido general de los espectros de emisión interestelares a los espectros de absorción de PAH que se han obtenido experimentalmente en diversos laboratorios. Sin embargo, desde el comienzo de las investigaciones se observaron diferencias significativas en la frecuencia, perfil, intensidad y posición entre las bandas experimentales de los hidrocarburos y las emisiones UIR, por lo cual se llevaron a cabo modificaciones a la propuesta de PAH neutros, incluyendo PAH ionizados,

deshidrogenados, hidrogenados, etc. El grupo de Allamandola encabezó los primeros estudios del efecto de la ionización sobre las intensidades y frecuencias de las bandas. De esta manera se encontró una mejor coincidencia en las intensidades de las emisiones UIR relativas a las bandas de absorción de PAH ionizados a bajas temperaturas y en matrices de gases nobles.

Otras observaciones que apoyan a la teoría de la presencia interestelar de los PAH se deben a la correlación directa entre las zonas más abundantes de carbón y la intensidad de las bandas infrarrojas. Las emisiones provienen incluso de regiones del espacio con ambientes extremadamente adversos, lo que indica que las moléculas que las producen son excepcionalmente estables. En años recientes, se confirmó la presencia ubicua de los PAH, por las mediciones de las bandas IR entre 3-15 μm llevadas a cabo por el Observatorio Espacial Infrarrojo (ISO) de la Agencia Espacial Europea {Ehrenfreund, 1999}.

Las bandas UIR también provienen de regiones donde la temperatura del polvo interestelar es suficiente baja como para que emita térmicamente, por lo que se cree que las emisiones IR de los PAH se inducen por la absorción de fotones UV y visibles {Allamandola *et al.*, 1989}. En diversos trabajos experimentales para probar la fotoestabilidad de cationes de PAH, se han propuesto mecanismos de absorción múltiple de fotones para explicar la fragmentación molecular {Ekern *et al.*, 1997; 1998}, lo cual, si es generalmente verdadero para todos los PAH, cationes y PAH neutros bajo radiación UV o visible, la contribución de especies fragmentadas a las emisiones UIR puede ser más importante de lo que originalmente se había considerado.

A pesar del avance significativo en el estudio y conocimiento de los PAH, no hay mayores avances debido a la carencia de datos espectroscópicos bajo condiciones más relevantes al problema astrofísico y/o en matrices naturales (agua, aire y tierras), por lo cual aunque este trabajo de tesis es de carácter general, se proporciona información sobre los procesos de absorción, ionización y disociación multifotónicos del PAH 2,3-Benzantraceno (23BZT) en su interacción con radiación láser de gran intensidad.

El *objetivo* del presente trabajo es la obtención de los resultados experimentales de la fragmentación del 23BZT y la subsiguiente separación de los fragmentos iónicos mediante un espectrómetro de masas tubo tiempo de vuelo. Para fotofragmentar al 23BZT se emplea el tercer armónico de un láser Nd:YAG, correspondiente a radiación UV de 355 nm y pulsos de 5-6 ns de duración, en un amplio intervalo de energías (20-100 mJ/pulso).

A partir de los espectros de tiempo de vuelo obtenidos se estudia la diversidad de iones formados; sus corrientes iónicas (relativas y totales) en función de la intensidad del láser y se estima el número de fotones absorbidos que inducen la fragmentación molecular. Adicionalmente se emplea gas de arrastre molecular (GP) con el fin de estudiar el efecto que tiene en la variedad de iones formados y en las corrientes iónicas antes mencionadas. Se presenta un breve estudio comparativo con datos experimentales previamente publicados sobre ionización y/o disociación del 23BZT y su isómero 1,2-Benzantraceno (12BZT), los cuales son insuficientes, sobre todo si se tiene en cuenta que es uno de los PAH más relevantes desde el punto de vista astrofísico, además de que dos de sus isómeros (Criseno y 1,2-Benzantraceno) están catalogados como contaminantes de alto riesgo para la salud.

Capítulo 1

Espectrometría de Masas

La espectrometría de masas (MS) es una herramienta analítica, versátil e indispensable en numerosas áreas de investigación dentro de la ciencia y la industria. Desde sus inicios y hasta nuestros días ha cambiado considerablemente y continúa haciéndolo. Actualmente ha alcanzado un nivel sin precedentes, con sistemas altamente automatizados y relativamente compactos que permiten análisis *in situ*, manteniendo las características de rendimiento de los instrumentos que tradicionalmente se emplean en MS {Badman *and* Cooks, 2000; Prieto *et al.*, 2002}. Conjuntamente un gran número de métodos de ionización y analizadores de masas se han desarrollado y combinado de diversas maneras, con lo cual es posible obtener información amplia sobre la composición cualitativa y cuantitativa de sustancias orgánicas e inorgánicas en muestras complejas {Porter *et al.*, 1981}. Dependiendo de los objetivos e intereses en el estudio de un sistema atómico o molecular, tanto el sistema de introducción de la muestra, como el método de ionización pueden elegirse de tal forma que es posible producir casi exclusivamente iones moleculares padre; controlar la fragmentación, siendo viable la fragmentación molecular extensa o producir tan solo pocas especies iónicas; generar iones múltiplemente cargados, etc. El analizador de masas puede seleccionarse para examinar iones positivos o negativos, además es posible estudiar especies metaestables. Los analizadores pueden contener inclusive celdas de colisión en las cuales los iones seleccionados experimentan excitación o fragmentación adicional, para así estudiar sus estructuras.

A menudo el conocimiento del peso molecular (MW) de una sustancia es lo más importante, por lo cual la MS es una herramienta insuperable en la determinación de peso y fórmula moleculares. La identidad real de un compuesto desconocido puede establecerse

por comparación directa de su espectro de masas¹ con los de compuestos conocidos hasta llegar a una total coincidencia. Frecuentemente los espectros de masas contienen al ion molecular padre y es relativamente fácil su identificación, sin embargo, también puede hacerse a partir de espectros en los que la fragmentación molecular es extensa.

El principio básico de operación en MS es generar iones desde compuestos orgánicos o inorgánicos por un método adecuado de ionización; separar los iones de acuerdo a su razón masa-número de carga (m/z); y detectarlos cualitativamente y cuantitativamente por sus respectivos valores m/z y abundancias relativas. La sustancia por analizar puede ionizarse térmicamente; por campos eléctricos; con fotones; con impacto de electrones, iones o inclusive con átomos neutros y *clusters* de iones energéticos. La separación de los fragmentos iónicos se efectúa a través de campos eléctricos, los cuales pueden ser estáticos o variables; además es posible la separación iónica en regiones libres de campos, como se ha demostrado con gran éxito empleando analizadores de masas de tiempo de vuelo.

Una configuración simple que presentan sin excepción todos los espectrómetros de masas consta de sistema de introducción de muestras, región de interacción, analizador de masas, sistema de vacío y sistema de detección de iones (Figura 1.1). El sistema de introducción permite ingresar una muestra representativa (átomos o moléculas neutros) en la región de interacción con la mínima pérdida de vacío, donde sus componentes se ionizan y generalmente se fragmentan en su interacción con haces de electrones, iones o fotones de alta energía. Actualmente existen equipos en los cuales la muestra se introduce en una sola región en donde se evapora y posteriormente se ioniza. Dependiendo de la técnica de ionización que se emplee, es posible imprimir suficiente energía a los átomos o moléculas de manera que los iones formados alcancen estados vibracionales y rotacionales altamente excitados. La eventual relajación no radiativa de los iones produce una considerable fragmentación, dando como resultado espectros de masas relativamente complejos. Si se

¹ Un espectro de masas es la representación bidimensional de la intensidad de la señal que se detecta de los fragmentos iónicos en función de su razón masa/número de carga (m/z). La intensidad de la señal refleja directamente las abundancias de los iones con un valor particular de m/z .

producen iones débilmente excitados la fragmentación es menos intensa y los espectros son simples, aunque cabe destacar que ambos tipos de espectros son útiles y complementarios. A continuación los iones que se producen en la zona de interacción son acelerados hacia el analizador de masas, en el cual son separados de acuerdo a su valor m/z . En la actualidad existen diferentes tipos de analizadores de masas, como los de Tiempo de Vuelo (TOF), los cuadrupolares, los de trampa iónica, de sector magnético y eléctrico, sin embargo, cada uno de ellos tiene la misma función, separar iones en función de su valor m/z . Posteriormente los paquetes de iones llegan a un detector que se encuentra a la salida del analizador de masas. Los detectores multiplicadores de electrones de dinodo¹ continuo son los detectores de elección, debido a su alta ganancia de corriente ($\sim 10^8$). Estos detectores se parecen a los detectores fotomultiplicadores que se utilizan para radiación uv y visible. A menudo los dinodos tienen superficies de Cu/Be de las que se emiten ráfagas de electrones al ser alcanzados por iones o electrones de gran energía.

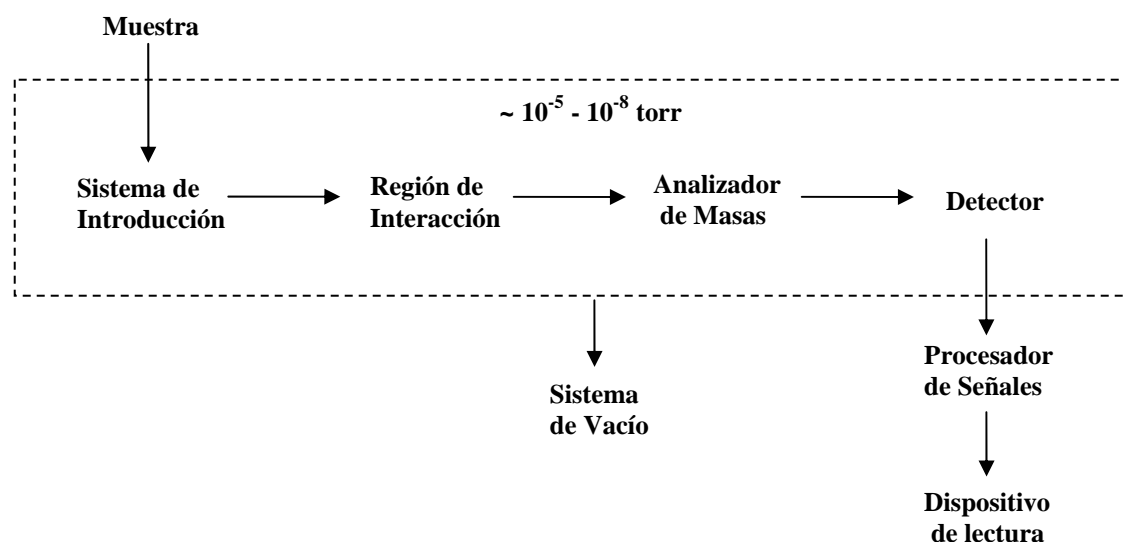


Figura 1.1 Diagrama de los principales componentes de un espectrómetro de masas.

¹ Un dinodo es un cátodo que emite electrones cuando inciden sobre él partículas (neutras o cargadas) de cierta energía.

Finalmente una computadora recolecta la información de intensidad (previa amplificación) en función de los valores m/z desde el detector de iones y así genera el espectro de masas. La intensidad de la señal del detector, la altura del pico o línea es una medida del número de iones con un valor particular m/z . Si todos los iones que se detectan tienen número de carga $z = +1$, entonces el eje x en el espectro de masas puede considerarse como una medida de las masas de los iones. Es importante mencionar que los sistemas de vacío son partes integrales en MS. El alto vacío en MS reduce posibles colisiones de los iones en su tránsito a través del espectrómetro, lo cual se refleja en la resolución del propio sistema.

1.1 Espectrometría de Masas por Tiempo de Vuelo (TOF-MS)

La primera generación de instrumentos de TOF fueron diseñados para MS acoplada a cromatografía de gas (GC-MS), sin embargo, su rendimiento fue pobre comparado a los modernos analizadores de TOF. Aun así la ventaja de éstos sobre los analizadores de sector magnético radicó en la razón de espectros por segundo que son capaces de proporcionar.

En sus inicios los instrumentos de TOF en GC-MS fueron desplazados por analizadores cuadrupolares y no fue sino hasta la década de los 80 del siglo pasado que volvieron a popularizarse, en gran medida por los nuevos métodos de ionización pulsada, especialmente de ionización por desorción láser asistida por matrices (MALDI). Sin embargo, hubo otros factores que limitaron el rápido desarrollo de la espectrometría de masas por TOF, algunos simplemente de carácter técnico, como fue la carencia de instrumentación de alto rendimiento y velocidad para el procesamiento de datos, aunado a la falta de métodos de ionización adecuados {Karas, 1997}. En las últimas décadas los espectrómetros de TOF se han adaptado con diversos métodos de ionización y técnicas de extracción, por ejemplo, extracción retardada de iones (DE), mejorando considerablemente su poder de resolución {Guilhaus, 1995; Mamyrim, 2001}. Los espectrómetros de TOF son instrumentos cuyo funcionamiento es relativamente simple y son de los espectrómetros de

menor costo, por lo que actualmente compiten con instrumentos de sector magnético en diversas aplicaciones.

En TOF-MS los iones positivos se producen periódicamente por bombardeo de la muestra (átomos o moléculas neutros) con impulsos de electrones, de iones o de fotones generados por láser. Estos impulsos tienen normalmente una frecuencia de 10-50 Hz y un tiempo de vida del orden de nanosegundos. Los iones se aceleran a través de campos electrostáticos en donde adquieren una energía cinética común. Las partículas aceleradas pasan a un tubo analizador de 1-2 metros de longitud sobre el que no actúa ningún campo. Como se explica en la siguiente sección, los iones que entran en el tubo tienen idealmente la misma energía cinética y sus velocidades varían inversamente a la raíz cuadrada de su valor m/z , por tanto, las partículas de menor m/z llegarán al detector de iones que se encuentra al final del tubo analizador antes que las de mayor m/z ¹, siempre y cuando los iones inicien su trayecto al mismo tiempo o al menos en un pequeño intervalo de tiempo, lo que demanda que ellos emerjan desde una fuente de iones pulsada. Finalmente un convertidor transforma la señal analógica del detector para almacenar los datos en una computadora y procesarlos. Los espectros de masas que se obtienen representan la corriente que se genera en el detector en función del TOF de los iones, con tiempos generalmente entre 1-30 μ s.

1.1.1 Velocidad y tiempo de deriva

Independientemente del método de ionización, la carga eléctrica (q) de un ion de masa m es igual a un número entero (z) de cargas del electrón (e), es decir, $q = ze$. La energía cinética ($U = mv^2/2$) que adquiere el ion a través de una diferencia de potencial V es $U = zeV$. Bajo el supuesto de que el ion parte de reposo ($u_0 = 0$), lo cual es correcto en primera

¹ En el caso particular de iones con número de carga $z = +1$, los de menor masa llegan primero al detector que los iones de mayor masa. El efecto que tiene la carga $z > +1$ sobre los iones es reducir su valor m/z y por tanto disminuir el tiempo necesario para que incidan en el detector.

aproximación, la velocidad que alcanza está dada por la expresión (1.1) y el tiempo en recorrer una distancia D en una región libre de campo ($\mathbf{E}=\mathbf{0}$) por la expresión (1.2).

$$u_D = \sqrt{\frac{2zeV}{m}} \quad (1.1)$$

$$t_D = D\sqrt{\frac{m}{2zeV}} \quad (1.2)$$

De la última expresión se deduce que la diferencia de tránsito Δt entre dos iones de distinta m/z es igual a

$$\Delta t = \frac{D(\sqrt{(m/z)_1} - \sqrt{(m/z)_2})}{\sqrt{2eV}} \quad (1.3)$$

Si se considera al ion $C_3H_4^+$ ($m/z = 40$) producto de la fotofragmentación del 2,3-Benzantraceno, el cual se acelera a través de una diferencia de potencial de +5 kV y posteriormente viaja en una región de deriva de 1 metro de longitud en 7.700 μs , el ion $^{13}C^{12}C_2H_4^+$ ($m/z = 41$) tardará un mayor tiempo en recorrer la misma distancia. De la proporcionalidad entre t_D y $(m/z)^{1/2}$ encontramos que el tiempo en el que recorre la región de deriva es de 7.796 μs y la diferencia de tránsito Δt entre ambos iones es de 0.096 μs . Por tal razón, uno de los principales factores que limitaron el desarrollo de la espectrometría de masas de TOF en sus primeros años de desarrollo fue la carencia de la tecnología necesaria para registrar eventos en un régimen de tiempo de microsegundos.

1.1.2 Tiempo de Vuelo (TOF)

El tiempo de deriva t_D se calcula por medio de la expresión (1.2), sin embargo, este no es necesariamente el TOF de los iones. El TOF es el tiempo t_a necesario para acelerar a los iones a través del campo electrostático (o campos electrostáticos como sucede en espectrómetros con dos etapas de aceleración); además, el tiempo t_0 debe atribuirse al

ancho temporal de los pulsos del láser (o impulsos de iones o electrones) y al proceso de ionización mismo, el cual es típicamente del orden de unos pocos nanosegundos; y finalmente el tiempo t_r está relacionado con el tiempo de respuesta del sistema de detección. El TOF de los iones está dado por

$$\text{TOF} = t_0 + t_a + t_D + t_r \quad (1.4)$$

Es importante mencionar que en los espectrómetros de masas de TOF con dos etapas de aceleración (Figura 1.2), pueden diferenciarse tres regiones: la región de interacción o de ionización, región de aceleración y región de vuelo libre o de deriva. El tiempo t_a que aparece en la expresión (1.4) es la suma del tiempo t_s durante el cual los iones permanecen en la región de interacción y el tiempo t_d durante el cual son acelerados a través del campo eléctrico \mathbf{E}_d . La presencia del campo electrostático \mathbf{E}_s en la región de interacción permite separar a los iones de los electrones y extraer a los iones hacia la región de aceleración. Esta configuración de dos etapas de aceleración se introdujo en los años 50 {Wiley and McLaren, 1997} y permitió mejorar la resolución de los espectrómetros en relación a los que consisten de una sola etapa de aceleración.

De acuerdo a la ecuación (1.5) es posible estimar el tiempo de vuelo de los iones en el espectrómetro de masas. La expresión (1.5) describe la posición de una partícula de masa m y carga q en presencia de un campo eléctrico E .

$$s(t) = s_0 + u_0 t + \frac{1}{2}(qE/m)t^2 \quad (1.5)$$

A continuación se consideran los diferentes casos para determinar los tiempos t_s , t_d y t_D durante los cuales los iones permanecen en las regiones de interacción (i), de aceleración (ii) y de deriva (iii) del espectrómetro:

(i) Un ion con energía inicial U_0 formado en la región de interacción es acelerado a través del campo electrostático \mathbf{E}_s hasta alcanzar la región de aceleración. Si el ion parte desde s_0

(posición inicial, medida desde la placa que delimita las zonas de interacción y de aceleración), recorrerá una distancia $s_0 = |s_0|$ en el tiempo t_s . Cabe mencionar que los iones formados poseen energías iniciales diferentes (distribución de velocidad o energía) y no necesariamente se forman en la misma región del espacio (distribución espacial), sin embargo, para estimar el tiempo t_s puede pensarse en s_0 como la posición inicial promedio de todos los iones. La energía U_0 es energía de traslación ($U_0 = mu_0^2/2$) y es del orden de $k_B T$ (donde k_B es la constante de Boltzman y T la temperatura). De esta manera la ecuación (1.5) está dada por (1.6) y sus soluciones por (1.7).

$$0 = -s_0 + (\sqrt{2U_0/m})t_s + \frac{1}{2}(qE_s/m)t_s^2 \tag{1.6}$$

$$t_s = \frac{\sqrt{2m(U_0 + qs_0E_s)} \pm \sqrt{2mU_0}}{qE_s} \tag{1.7}$$

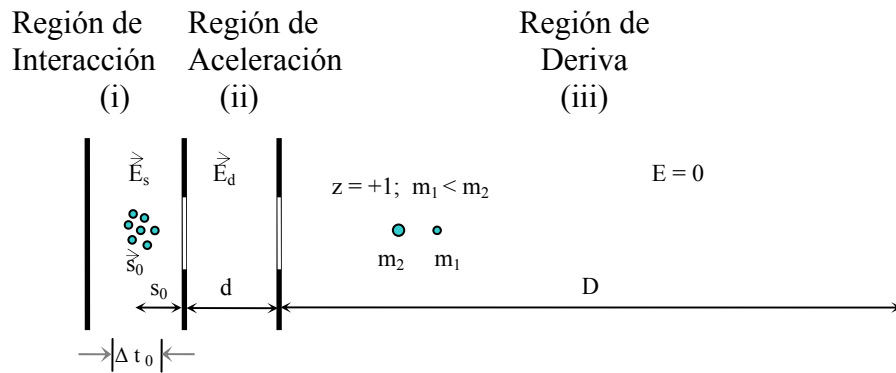


Figura 1.2 Geometría básica del espectrómetro de masas de TOF lineal con dos etapas de aceleración.

Los signos \pm en la expresión (1.7) corresponden a dos iones moviéndose a la misma velocidad pero en direcciones opuestas. En particular, dos veces el término $\sqrt{2mU_0}/qE_s$ es la diferencia de tiempo de arribo a la región de aceleración entre iones idénticos (formados al mismo tiempo t_0 , en la misma posición s_0 y con la misma energía traslacional inicial U_0) pero con velocidades opuestas {Guilhaus, 1995}.

(ii) Los iones que ingresan a la región de aceleración poseen la energía cinética $U_0+qs_0E_s$, y son acelerados a través del campo E_d hasta llegar a la región de deriva en un tiempo t_d . Empleando nuevamente la ecuación (1.5) se tiene que

$$0 = -d + (\sqrt{2(U_0 + qs_0E_s)/m})t_d + \frac{1}{2}(qE_d/m)t_d^2 \quad (1.8)$$

donde d es la separación de las placas polarizadas que generan el campo E_d y delimitan la región de aceleración. El tiempo t_d está determinado por

$$t_d = \frac{\sqrt{2m(U_0 + qs_0E_s + qdE_d)} - \sqrt{2m(U_0 + qdE_d)}}{qE_d} \quad (1.9)$$

Finalmente (iii), en la región libre de campo ($E=0$), los iones ingresan con la energía cinética $mu^2/2=U_0+qs_0E_s+qdE_d$, de manera que recorren la distancia D en un tiempo t_D ($t_D=D/u$) igual a

$$t_D = D \sqrt{\frac{m/2}{U_0 + q(s_0E_s + dE_d)}} \quad (1.10)$$

En esta última relación si se considera $q=ze$ y $s_0E_s + dE_d = V_1 + V_2$, difiere con la expresión 1.2 por el término U_0 , debido a que en la sección 1.1.1 se supuso que los iones parten de reposo ($U_0=0$), lo cual no necesariamente es correcto.

1.1.3 Resolución

Idealmente un analizador de masas debe distinguir pequeñas diferencias de masa y permitir el paso de un número suficiente de iones. La capacidad de distinguir entre masas que difieren por un valor Δm se expresa en términos de la resolución del instrumento, la cual se define como

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (1.11)$$

donde Δm es la mínima diferencia de masa discernible (diferencia entre dos picos adyacentes que están resueltos) y m es la masa nominal del primer pico que aparece en el espectro (o la masa promedio de los iones que generan ambos picos). Se considera que dos picos adyacentes están separados si la altura del valle entre ellos no es más que un porcentaje de sus alturas, a menudo se usa el criterio del 10%. Otra manera de definir la resolución es a través del valor FWHM (anchura del pico a su altura media, que corresponde al ancho del pico al 50% de su máxima altura).

En TOF-MS es conveniente trabajar en el dominio temporal, así que la resolución se expresa en términos del tiempo de vuelo TOF en el que están centrados los picos de los espectros y en términos del intervalo finito ΔTOF , el cual es usualmente el valor FWHM. Esta definición de poder de resolución da valores que son aproximadamente el doble de aquellos determinados por la definición del valle al 10%.

$$R = \frac{\text{TOF}}{2\Delta \text{TOF}} \quad (1.12)$$

El poder de resolución está limitado por pequeñas diferencias en medida de TOF de iones de la misma masa (m/z), típicamente en el marco de 100 ns. Tiene sus orígenes en las distribuciones de energía (velocidad molecular u_0), de posición s_0 y tiempo de formación t_0 de los iones previo a su aceleración; en los campos de aceleración no ideales y en algunas

aplicaciones importantes de TOF las colisiones imparten propagación de energía adicional; el tiempo de respuesta del sistema de detección, así como las incertidumbres instrumentales en los eventos de sincronización contribuyen además a la propagación temporal.

1.1.4 Propiedades del espectrómetro de TOF

La transmitancia de un analizador de TOF lineal se aproxima a 90% ya que la pérdida de iones principalmente se produce por dispersión colisional debida a gas residual en el espectrómetro. Con una superficie adecuada del detector localizado a una corta distancia desde la salida de la región de interacción, es posible recolectar una fracción considerable de los iones. Incluso la fragmentación de los iones durante el vuelo no reduce la señal, debido a que cada uno de los fragmentos conserva la velocidad y son detectados al mismo TOF como su precursor intacto. En tal caso el fragmento neutro y el fragmento iónico causan una respuesta del detector. Esas propiedades hacen del analizador TOF lineal el sistema ideal para análisis de fragmentaciones simples.

Otras ventajas de los instrumentos de TOF son la velocidad con la cual un espectro puede generarse, para cada evento de ionización (por ejemplo un disparo de láser) se obtiene un espectro completo en pocos microsegundos; la precisión depende en gran medida de los instrumentos electrónicos antes que de la alineación extremadamente exacta del espectrómetro o sobre la producción de campos eléctricos estables y uniformes; además debido a que la transmisión de los instrumentos de TOF es muy alta, se obtiene alta sensibilidad.

Entre las principales desventajas de los espectrómetros de TOF se halla su limitada resolución, debido principalmente a las propagaciones de tiempo, posición y velocidad iniciales. En el Capítulo 3 se consideran los elementos adicionales (lentes electromagnéticas y placas deflectoras) con los que cuenta un moderno espectrómetro de TOF lineal para mejorar su resolución.

1.1.5 Calibración m/z en función del tiempo de vuelo

En espectrometría de masas por TOF, la importancia de la expresión (1.2) resulta evidente cuando se identifica en un espectro algún ion que da origen a un máximo de corriente, ya que el conocimiento de su valor $(m/z)_1$ y tiempo de vuelo t_1 pueden tomarse como referencia para la identificación de los iones que dan lugar al resto de máximos de corriente. A cualquier pico centrado en un tiempo de vuelo t es posible asignarle su respectivo valor m/z empleando la expresión (1.2), es decir,

$$\frac{t_1}{\sqrt{(m/z)_1}} = \frac{t}{\sqrt{(m/z)}} \quad (1.13)$$

La última relación es válida siempre y cuando los iones posean energía inicial $U_0=0$ o cuando sea despreciable comparada con la energía que adquieren los iones en la etapa de aceleración del espectrómetro de TOF. A menudo el tiempo t dado por la relación (1.13) es lo suficientemente grande en relación a los tiempos t_0 , t_a y t_r (ver sección 1.1.2), de manera que el TOF real de los fragmentos iónicos puede considerarse como t_D (tiempo de deriva), por lo que la expresión (1.13) es una buena aproximación para asignar los valores m/z a los iones que aparecen en un espectro.

Capítulo 2

Procesos Multifotónicos

De acuerdo con la teoría cuántica los estados de un átomo consisten en una serie de estados de energía discretos, de manera que la interacción con un fotón es posible si la diferencia de energía de dos estados propios del átomo corresponde a la energía del fotón. Cuando el átomo está sujeto a un flujo intenso de fotones, por ejemplo radiación proveniente de un láser, es posible que alcance estados excitados por la absorción "simultanea" de varios fotones. La excitación atómica es de una magnitud equivalente a la suma de la energía de los fotones absorbidos. Diversos grupos en la década de los años 60 reportaron por primera vez resultados de estudios experimentales sobre ionización de gases con radiación láser en la región del espectro visible e IR, proponiendo mecanismos de excitación multifotónica {Lambropoulos, 1980}. De acuerdo con Lambropoulos es necesaria la absorción de 12-22 fotones de un láser de ruby (1.78 eV) o de un láser Nd:glass (1.17 eV) con flujos del orden de 10^{29} fotones/s cm^2 para ionizar a los gases Xenón, Argón, Neón y Helio.

A partir de la teoría de perturbaciones es posible estimar la probabilidad de excitación o de ionización n-fotónica (W_n), la cual se expresa como {Bebb *and* Gold, 1966; Lambropoulos, 1980}

$$W_n = \sigma_n F^n \quad (2.1)$$

en donde σ_n es la sección transversal generalizada y F es el flujo de fotones del láser. La sección transversal representa básicamente las propiedades del sistema atómico o molecular, mientras el orden del proceso (n) equivale típicamente al número más pequeño de fotones absorbidos para alcanzar un estado intermedio excitado (un estado propio de larga vida del sistema) o un estado de la molécula en su forma iónica.

Independientemente del orden del proceso, al graficar el logaritmo de W_n en función del logaritmo del flujo F debe corresponder a una línea recta cuya pendiente es n . Sin embargo, en los primeros estudios de procesos multifotónicos, los datos no ajustaban a una línea recta debido principalmente a intensidades de láser relativamente altas. Esta aparente discrepancia pudo explicarse en términos de la coherencia temporal de los pulsos de la radiación láser {Lecompte *et al.*, 1975}. De manera que las transiciones multifotónicas no sólo dependen del flujo promedio de fotones, sino también de su correlación, es decir, de la forma en la que éstos arriban al sistema atómico (o molecular) en el intervalo de tiempo que tiene lugar el proceso de absorción n -fotónico. Dentro del marco de la teoría de perturbaciones, para calcular la probabilidad de ionización multifotónica W_n en átomos, se supone un campo de radiación láser monomodo (gran coherencia temporal), sin embargo, para radiación que contiene más de un modo simple (menor coherencia temporal) los valores experimentales pueden diferir considerablemente de aquellos calculados por la expresión (2.1), especialmente en procesos de alto orden. Si se considera un gran número de modos longitudinales tales que las fluctuaciones se vuelvan similares a las de una fuente térmica, se tiene un incremento en la producción iónica (W_n) hasta por un factor de $n!$, es decir que $W_n = \sigma_n n! F^n$ bajo esta condición extrema {Bebb *and* Gold, 1966}.

Actualmente la interacción de radiación UV, visible e IR con átomos y moléculas simples se comprende relativamente bien para intensidades donde los eventos fotofísicos son dominados por procesos de absorción de uno y dos fotones. A intensidades de láser altas donde son viables procesos de orden alto, los mecanismos de acoplamiento radiativo aún tienen que ser elucidados. En el caso de molécula poliatómicas, su complejidad impide cálculos mecánico-cuánticos detallados en su interacción con campos intensos de radiación láser, por lo que diferentes modelos que den cuenta de su interacción son invaluable para predecir las probabilidades de ionización y disociación moleculares. Si bien la mayoría de datos experimentales y análisis teóricos tratan exclusivamente con átomos, en años recientes existe un interés creciente en el estudio teórico de moléculas más complejas.

En relación al tipo de acoplamiento de campos de radiación con átomos y moléculas, se han identificado dos regímenes. Uno es el régimen multifotónico, explicado anteriormente, en el cual n fotones se acoplan simultáneamente dentro de la molécula para permitir la excitación a un estado electrónico intermedio o directamente a un estado iónico. El otro régimen está relacionado con la ionización de campo a través de efecto túnel o por supresión de barrera. Diversos autores señalan que cuando la intensidad del láser alcanza valores entre 10^{13} - 10^{15} W/cm², es posible que la ionización de campo proporcione una más completa descripción del mecanismo de ionización que las teorías multifotónicas {Robson *et al.*, 1999; DeWitt *and* Levis, 1995, 1999}. Esto es quizás intuitivo si se considera que el campo eléctrico asociado a un láser de gran intensidad equipara o excede al campo molecular Coulombiano que experimentan los electrones de valencia. El campo eléctrico del láser¹ puede causar severas modificaciones a las superficies de energía potencial Coulombianas haciendo posible que los electrones de valencia atraviesen por efecto túnel la barrera formada por el potencial molecular electrostático y el campo eléctrico instantáneo del láser.

Un criterio cualitativo para determinar el mecanismo de interacción entre átomo y láser fue propuesto en 1964 por L. V. Keldysh {DeWitt *and* Levis, 1999}. En esta aproximación se estima la razón de ionización multifotónica a la ionización por efecto túnel. El parámetro de Keldysh (γ) se define como la razón de la frecuencia del láser (ω_0) a la frecuencia de tunelaje (ω_t) del sistema perturbado, es decir,

$$\gamma = \frac{\omega_0}{\omega_t} = \left(\frac{IP}{1.87 \times 10^{-13} I \lambda^2} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

donde IP es el potencial de ionización del átomo (eV), I la intensidad del láser (W/cm²) y λ su longitud de onda (μm). Si γ es menor que la unidad ($\gamma \ll 1$) el mecanismo de

¹ El campo eléctrico asociado a la radiación de un láser está dado por $E_0 = (2I/\epsilon_0 c)^{1/2}$, donde I es la intensidad del láser (W/m²), ϵ_0 es la permitividad del vacío y c la velocidad de la luz.

acoplamiento está en el régimen de tunelaje. Si γ es mayor que la unidad ($\gamma \gg 1$) el mecanismo de interacción está en el límite de ionización multifotónica. El modelo predice también el comportamiento de muchas moléculas diatómicas.

Adicionalmente es posible investigar el mecanismo de acoplamiento radiación-molécula a partir de la medida del espectro de energía cinética de los fotoelectrones o bien a través de la medida de la corriente iónica como función de la intensidad del láser. En el último caso, un orden de proceso (n) mayor que el número de fotones requeridos para ionizar a un sistema molecular es consistente con el mecanismo de ionización de campo. DeWitt y Levis {1995, 1999} analizaron diferentes hidrocarburos en el régimen de 170 fs, 780 nm e intensidades láser mayores de 4×10^{13} W/cm². De acuerdo con sus resultados la formación del ion molecular padre a partir de benceno, naftaleno y antraceno revela un proceso de absorción de 8-8.5 fotones, excediendo considerablemente los 6 fotones necesarios para su ionización. Desafortunadamente las inhomogeneidades del haz, las fluctuaciones entre los disparos del láser y la saturación de la propia corriente iónica hacen difícil la interpretación del orden del proceso a intensidades del láser muy altas.

Como se presentará en el capítulo 4, dentro del intervalo de intensidades de láser empleadas en éste trabajo de tesis ($\sim 10^9$ - 10^{10} W/cm²), el proceso multifotónico es el principal mecanismo implicado en la fragmentación de la molécula 2,3-Benzantraceno.

En lo que respecta a moléculas poliatómicas (incluso para moléculas simples) la absorción multifotónica generalmente induce su fragmentación a través de dos mecanismos distintos: ionización molecular seguida de un proceso de fragmentación (mecanismo ID) o disociación molecular y la subsiguiente ionización de los fragmentos (mecanismo DI).

2.1 Disociación - Ionización (DI)

En el proceso DI la molécula puede absorber un número de fotones hasta alcanzar un estado excitado debajo del nivel de ionización. Si el ancho temporal del pulso láser es más

largo que la vida media del estado excitado, la molécula se fragmenta en especies neutras. Dependiendo de la intensidad del láser, los fragmentos pueden absorber más fotones dentro del pulso láser hasta ionizarse y/o fragmentarse nuevamente (Figura 2.1.a).

El mecanismo DI puede ocurrir inclusive desde estados excitados por arriba del nivel de ionización, es decir, desde la diversidad de estados de la molécula en su forma iónica, bajo la condición de que la vida media de los estados intermedios sean menores al ancho temporal del pulso láser (Figura 2.1.b).

2.2 Ionización - Disociación (ID)

La absorción eficiente de fotones puede suprimir los canales de fragmentación, en el sentido de que un rápido bombeo de la molécula al nivel de ionización puede sobrepasar los estados predisociativos. Usualmente se requieren pulsos de láser más cortos que la vida media de los estados intermedios alcanzados. La disociación puede ocurrir de dos maneras distintas a partir de la diversidad de estados de la molécula en su forma iónica, dependiendo de la intensidad del láser, ancho de pulso y longitud de onda (Figura 2.1.c). El ion molecular puede fragmentarse al absorber más fotones, pero también es posible que se fragmente directamente (sin la absorción adicional de fotones) siempre y cuando haya alcanzado un estado altamente excitado (autoionización).

La combinación secuencial y/o simultánea de los procesos ID y DI son posibles, sin embargo, el primer proceso prevalece conforme el ancho temporal del láser disminuye. Las moléculas aromáticas irradiadas con fotones UV de láseres en el régimen de nanosegundos e intensidades de 10^7 W/cm² producen, casi exclusivamente, al ion molecular padre, sin embargo, a intensidades superiores de 10^9 W/cm² la fragmentación es tan severa que fragmentos de pequeña masa (m/z) son los de mayor abundancia en los espectros de masas, mientras el ion molecular padre desaparece completamente, de lo cual se obtiene poca información estructural.

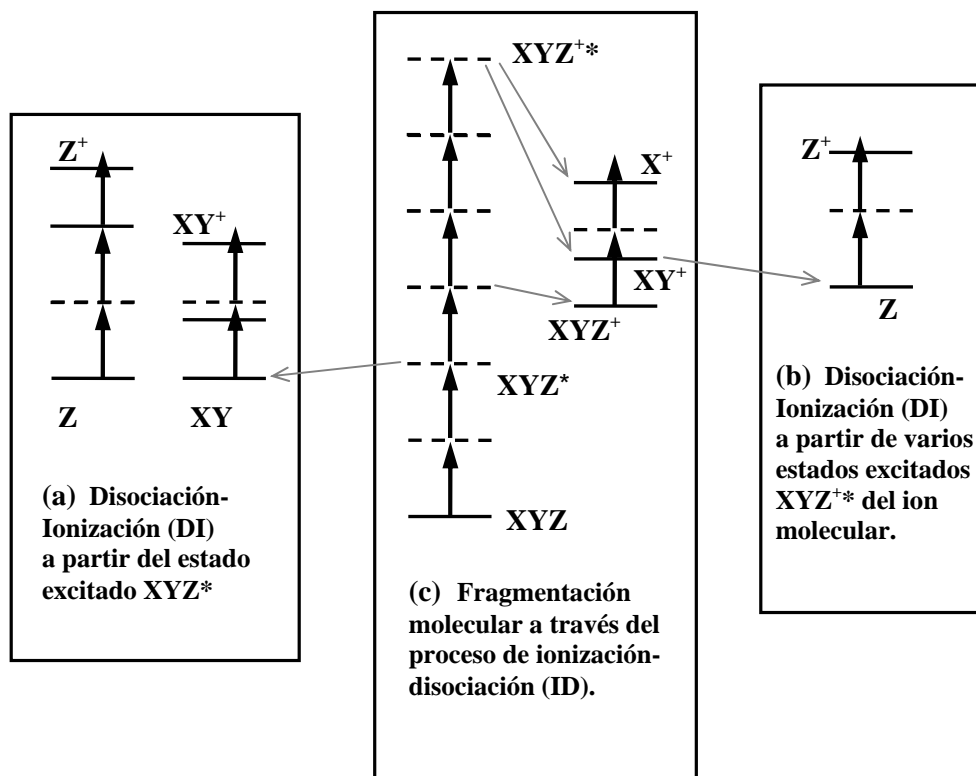


Figura 2.1. Diagrama de fragmentación molecular a través de los procesos multifotónicos de Ionización-Disociación (ID) y Disociación-Ionización (DI). El proceso DI generalmente está asociado con pulsos de láser en el régimen de nanosegundos, mientras el proceso ID es más común en el régimen de pico y femtosegundos {Ledingham *et al.*, 1999}.

El proceso ID es común con pulsos de pico y femtosegundos. La investigación de moléculas en este régimen de pulsos tiene aplicaciones analíticas muy importantes, ya que induce la formación del ion molecular padre; además es posible controlar el grado de fragmentación molecular, lo que simplifica considerablemente la interpretación de los espectros de masas. Diversos grupos de investigación han estudiado moléculas aromáticas cíclicas y policíclicas dentro de este rango de pulsos con fotones IR {Ledingham *et al.*, 1999; Tzallas *et al.*, 2001}. A intensidades de láser del orden de 10^{15} - 10^{16} W/cm² inclusive puede observarse la formación del ion molecular múltiplemente cargado. De acuerdo con Tzallas *et al.* la fragmentación posterior de los iones moleculares multicargados es operable

a través del mecanismo denominado explosión Coulombiana, sin embargo, debido a la gran intensidad del campo eléctrico asociado con un láser pulsado en la escala de pico y femtosegundos, es probable que la dinámica de ionización y fragmentación molecular ocurra a través de la combinación de los procesos de ionización multifotónica y de campo.

2.3 Ionización Multifotónica

La ionización de un sistema atómico o molecular a través de un proceso multifotónico puede ocurrir por dos mecanismos distintos. En el primero de ellos el sistema alcanza el potencial de ionización al absorber varios fotones, sin estar de por medio ningún estado de energía estable del átomo. Los estados que secuencialmente alcanzan el átomo o molécula se denominan estados virtuales y tienen una vida media relativamente pequeña, del orden de 10^{-15} s. A este proceso se le denomina ionización multifotónica no resonante.

El segundo es el proceso de ionización multifotónica resonante (REMPI), en el cual la energía de un número entero de fotones corresponde a la diferencia de energía entre el estado inicial y algún estado intermedio propio de la molécula. Si n es el número de fotones necesarios para alcanzar un estado resonante del sistema y m el número mínimo de fotones adicionales para lograr la ionización, el proceso se denota como REMPI ($n+m$). En principio es posible que los fotoelectrones absorban más fotones después de entrar en el continuo de energía, adquiriendo energía adicional. A este proceso de ionización se le denomina ionización multifotónica arriba del umbral, sin embargo, la probabilidad relativa de este tipo de transición es significativa únicamente a intensidades de radiación muy altas.

Capítulo 3

Sistema Experimental

En este capítulo se describe el sistema experimental que forma parte del Laboratorio de Colisiones Atómicas, Moleculares y Óptica Experimental del Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM, mismo que se empleó para el análisis de la molécula 2,3-Benzantraceno (23BZT). El sistema está conformado por un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo, un láser Nd:YAG y dispositivo para la introducción de muestras (Figura 3.1).

La primera parte del experimento consistió en la evaporación de cristales de 23BZT (50mg, 98 % de pureza) en una cámara térmica de acero inoxidable. La temperatura de la cámara se mantuvo a 330 °C, aproximadamente 20 °C por debajo del punto de fusión del 23BZT. El vapor se introdujo por medio de una válvula electromagnética pulsada (nozzle) y un skimmer (colimador cónico) a la región de interacción (cámara de alto vacío que se mantiene a una presión de $\sim 2 \times 10^{-8}$ torr) del espectrómetro de masas, bajo dos condiciones experimentales: con gas Argón como gas portador (GP) y sin éste. La válvula pulsada se operó a través de un controlador Iota One, que permitió generar pulsos moleculares de 20 μ s de duración. Sincrónicamente se hizo interactuar el haz molecular pulsado de 23BZT con pulsos de radiación proveniente del láser Nd:YAG (Quanta-Ray, serie GCR) a una frecuencia de 10 Hz. La sincronía se llevó a cabo con un circuito de retardo Multivibrador-Monoestable. Se empleó el tercer armónico del láser Nd:YAG correspondiente a radiación de 355 nm y pulsos de 5-6 ns, variando únicamente la energía por pulso, 20-100 mJ/pulso. El haz del láser se enfocó en la parte central de la región de interacción por medio de una lente convexa de 150 mm de longitud focal, alcanzando intensidades del orden de 2.6×10^9 - 1.3×10^{10} W/cm², necesarias para la ionización y fragmentación molecular. Los fragmentos iónicos fueron extraídos de la región de interacción con una placa polarizada a +5 kV, acelerados en la segunda cámara de vacío del espectrómetro hasta una energía final de 3.5keV y posteriormente separados de acuerdo a sus valores de masa/carga (m/z) en el tubo

de vuelo libre del espectrómetro. Los iones se detectaron a la salida del tubo de TOF por medio de un multiplicador de electrones (channeltron). Las señales del detector se amplificaron y posteriormente registraron y almacenaron en un escalador multicanal (Turbo-MCS). El tubo de TOF, las cámaras de interacción y de aceleración se mantuvieron bajo condiciones de alto vacío ($\sim 10^{-6}$ - 10^{-8} torr) por medio de dos bombas turbomoleculares (Turbovac 450) y una bomba de arrastre molecular (Drytel 31) acopladas simultáneamente.

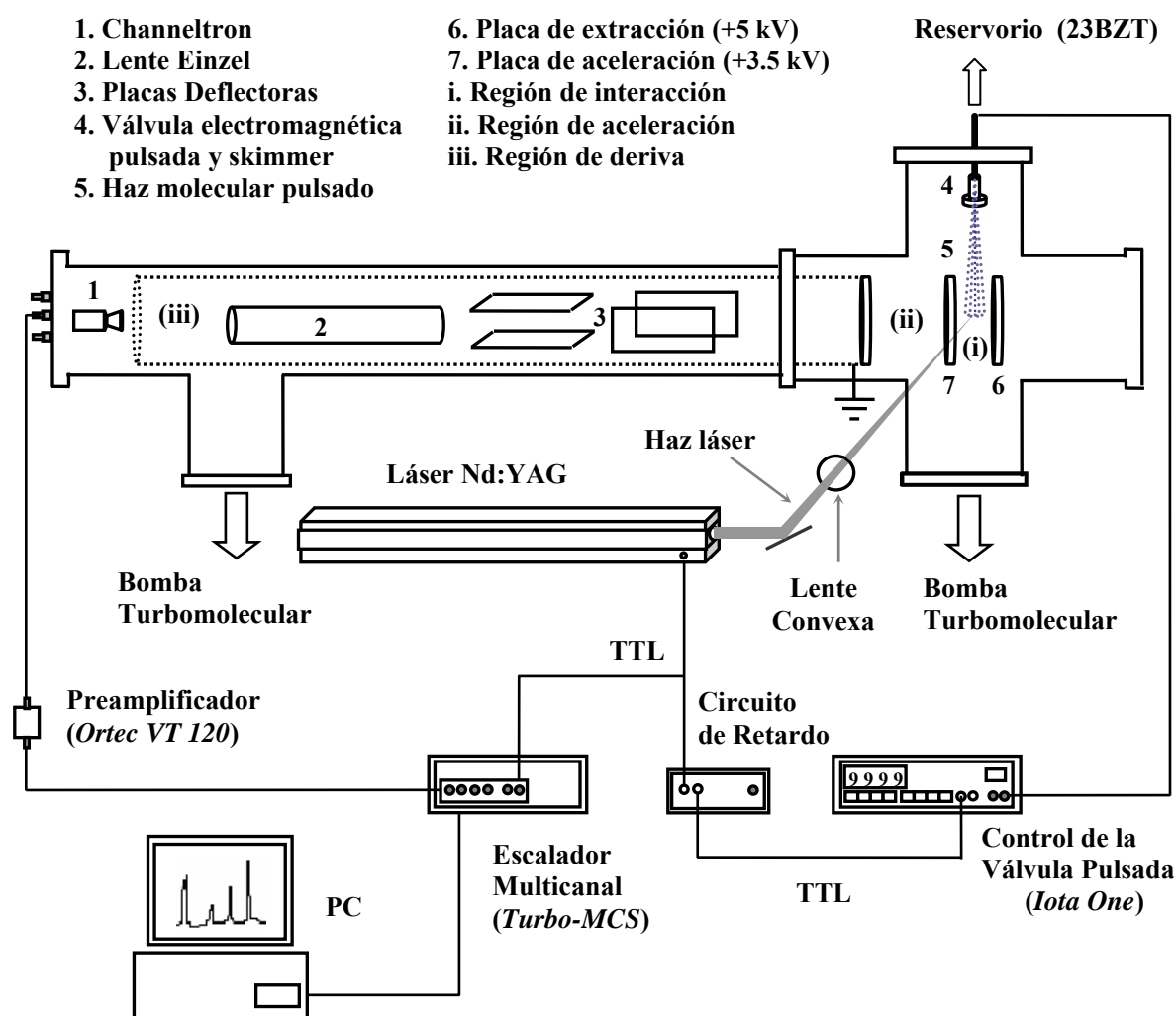


Figura 3.1 Espectrómetro de TOF, válvula electromagnética pulsada, láser Nd:YAG y componentes electrónicos del sistema experimental.

3.1 Tubo de Tiempo de Vuelo

El espectrómetro de masas es del tipo tubo de tiempo de vuelo lineal con dos etapas de aceleración, cuyos parámetros operacionales son elegidos de acuerdo a la configuración propuesta por Wiley y McLaren {1997}. El sistema consiste de tres cámaras de alto vacío alineadas sobre un mismo eje. Cada una de las cámaras tiene una función específica, en la región de interacción (i) la muestra se ioniza y fragmenta con radiación láser, en la región de aceleración (ii) los iones se aceleran hasta alcanzar una energía cinética común y en la región de vuelo libre o de deriva (iii) los iones de diferente m/z son separados de acuerdo a sus tiempos de vuelo (Figura 3.1).

La región de interacción está delimitada por un par de placas de acero inoxidable, separadas por una distancia de 7-9 mm. Las placas se polarizan a +5 y +3.5 kV, respectivamente, con la finalidad de separar y extraer a los iones de los electrones en sentidos opuestos. La región de aceleración está delimitada por la placa polarizada a +3.5kV y una tercera placa a un potencial de tierra ($V= 0$), separadas por una distancia de 10mm. Cada una de las placas tiene una perforación en su centro de 10mm de diámetro, la cual está cubierta con una malla reticular de 95 % de transmisión. La región de deriva o de vuelo libre comienza en la tercera placa y termina en el detector channeltron. Consiste de un tubo de acero inoxidable conectado a tierra, de 1m de longitud y 6 cm de diámetro. En su parte interna posee componentes electrostáticos: dos pares de placas deflectoras y una lente electrostática. Las placas deflectoras (polarizadas a ± 300 V) permiten direccionar el haz de iones y compensar cualquier desplazamiento transversal a su trayectoria. La lente es una lente Einzel cuya función es la de enfocar el haz de iones en el detector. La lente está conformada por tres electrodos cilíndricos del mismo diámetro y sujetos a potenciales distintos. En la Figura 3.2 se muestran las trayectorias y fuerzas que experimentan tres iones positivos a través de la lente. La velocidad de los iones disminuye considerablemente en la primera sección de la lente y aumenta nuevamente en la segunda mitad. Las fuerzas aceleradoras y desaceleradoras que experimentan los iones se indican con flechas negras en la Figura 3.2. Estas fuerzas tienen componentes perpendiculares al eje óptico y eje z de la

lente, siendo desenfocantes y conduciendo a los iones hacia afuera del eje óptico en la primera y última sección de la lente (sujetas a un potencial $V=0$), mientras en la parte central de la lente ($V=+3\text{kV}$) las fuerzas son enfocantes (el efecto total de las fuerzas se indica con flechas blancas). Debido a que las fuerzas de enfoque y desenfoco son comparables en magnitud, son más efectivas en la parte central de la lente en donde los iones son lentos y consecuentemente permanecen mayor tiempo {Wollnik, 1999}.

El alto vacío en las diferentes cámaras se logra con dos bombas turbomoleculares (Turbovac 450) y una bomba seca (Alcatel, Drytel 31). Las bombas turbomoleculares están acopladas directamente al espectrómetro de TOF, debajo de la región de interacción y del detector channeltron (Figura 3.1). La bomba seca está conectada a las turbomoleculares a través de una T. En la primera fase de bombeo se alcanza un vacío del orden de 10^{-5} torr con la bomba seca. Esta bomba sirve de respaldo a las bombas turbomoleculares (con velocidades de bombeo de 450 l/s) y con las que se obtiene una presión mínima del orden de 2×10^{-8} torr en una segunda etapa de bombeo. Bajo estas condiciones de vacío es posible el funcionamiento adecuado del espectrómetro de TOF.

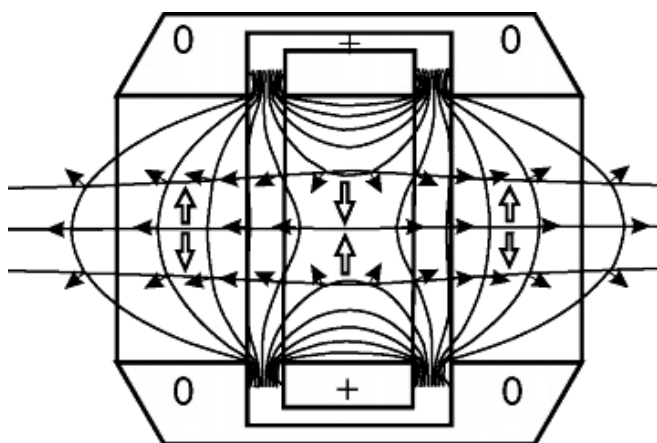


Figura 3.2 Lente Einzel de tres electrodos cilíndricos. El primer y tercer cilindro de la lente se mantienen a un potencial de tierra ($V=0$) y el electrodo central a un potencial de $+3\text{ kV}$. Imagen tomada de {Wollnik, 1999}.

Para medir la presión se emplea un medidor de filamento incandescente (Ion Gauge Sensavac 919), el cual se ubica cerca de la región de interacción. Su funcionamiento se basa en el grado de ionización del gas cuya presión desea medirse como consecuencia de la descarga eléctrica entre dos electrodos (un filamento incandescente que emite electrones y otro electrodo en forma de rejilla, polarizado a unos +180 V). La corriente de ionización (que es proporcional a la presión del gas) se recoge y se mide en un tercer electrodo (colector) polarizado a un potencial inferior al de la rejilla (+30 V).

La presión de fondo (P_F) de 2×10^{-8} torr se alcanza cuando la válvula electromagnética del sistema de introducción de muestras (nozzle) permanece cerrada, sin embargo, durante la introducción del haz molecular de 23BZT (apertura de la válvula) la presión aumenta a valores del orden de 1.5×10^{-6} torr.

3.2 Láser Nd:YAG

Las propiedades del láser de granate de aluminio e itrio dopado con neodimio (Nd:YAG) son las más ampliamente estudiadas y mejor entendidas de todos los medios láser de estado sólido. El medio activo es neodimio triplemente ionizado (Nd^{+3}), el cual se bombea ópticamente con lámparas de descarga de Xenón, cuyas principales bandas se encuentran en el infrarrojo. Actualmente existen diversos métodos para transferir tanta luz de bombeo como sea posible al medio activo, sin embargo, el más utilizado consiste en una cavidad óptica elíptica. La lámpara se coloca en uno de los focos del elipsoide y la barra del medio activo en el otro. Las caras internas de la cavidad están cubiertas con un material reflectante, de manera que toda la radiación emitida por la lámpara llegue al medio activo.

En el láser Nd:YAG los iones de Nd^{+3} son excitados con fotones de 0.73 y 0.8 μm desde su estado fundamental $^4I_{9/2}$ al estado excitado $^4F_{5/2}$ (Figura 3.3). Debido a que el estado $^4F_{5/2}$ es inestable, los átomos de neodimio decaen por medio de transiciones rápidas no radiativas a su estado $^4F_{3/2}$. Los átomos que ocupan este último nivel de energía tienen una vida media

relativamente grande ($\sim 230 \mu\text{s}$), por lo que su población crece considerablemente. La principal emisión del láser y la más importante ocurre por transiciones atómicas desde el estado ${}^4F_{3/2}$ al estado ${}^4I_{11/2}$, emitiendo fotones con longitud de onda de 1064 nm. El estado ${}^4I_{11/2}$ es inestable y los átomos que lo ocupan regresan rápidamente a su estado base ${}^4I_{9/2}$, manteniendo la población del estado ${}^4I_{11/2}$ pequeña y reduciendo la razón de absorción de los fotones de 1064 nm. De esta manera la población del nivel de energía ${}^4F_{3/2}$ se mantiene grande y aquella del nivel ${}^4I_{11/2}$ permanece baja, estableciendo la inversión de población entre dichos niveles de energía. Bajo estas condiciones la luz se amplifica cada vez que pasa a través del material activo (Nd^{+3}), es decir, se emite un pulso de luz láser cada vez que las lámparas de descarga se encienden. La duración del pulso es relativamente larga y su potencia baja, por lo que se usa un Q-switch para acortar el pulso e incrementar su potencia. Las lámparas de descarga excitan a los iones de Nd^{+3} durante unos 200 μs hasta establecer una gran inversión de población. En el punto de máxima inversión, un pulso de voltaje de 4 kV se aplica a una celda Pockels del Q-switch, permitiendo su apertura. El pulso resultante es menor de 10 ns y su potencia es de decenas de megawatts. Estos pulsos son la clave de la utilidad del láser Nd:YAG, ya que su alta potencia permite hacer conversiones de longitud de onda a través de varios procesos no lineales. En el caso más simple la línea fundamental de 1064 nm interactúa con un cristal de fosfato de dideuterio de potasio (KD*P) para producir una onda secundaria de 532 nm (la mitad de la longitud de onda fundamental). El residuo de la línea fundamental de 1064nm puede mezclarse en el cristal KD*P con la de 532 nm generando una onda de 355 nm. Adicionalmente es posible generar una onda de 266 nm al hacer pasar la de 532nm a través de otro cristal no lineal. Las cuatro líneas del láser cubren el espectro electromagnético desde el cercano IR hasta el UV.

En este trabajo de tesis se empleó únicamente el tercer armónico del láser Nd:YAG, correspondiente a 355 nm (3.5 eV), pulsos de 5-6 ns y 10 Hz. La principal motivación de trabajar a esta longitud de onda se debe a que su uso es común en estudios de fotofragmentación de moléculas, ya que sus principales bandas de absorción electrónicas están situadas en la región UV del espectro electromagnético, en particular, la energía de

ruptura de los enlaces C-H de varios PAH es $\sim 3.2-3.7$ eV y la de sus enlaces C-C mayor de 6.8 eV.

Para caracterizar completamente el pulso láser se mide su energía con un medidor de potencia. Se trata de un medidor térmico con el que se obtiene la potencia promedio emitida por el láser. El haz del láser incide perpendicularmente sobre la superficie circular del medidor, la cual posee varios sensores de temperatura (termopares). El gradiente de temperatura que se genera en el medidor es proporcional a la potencia láser. Finalmente, para incrementar la intensidad del láser y enfocar el haz en el centro de la región de interacción se utiliza una lente convexa de 150 mm de longitud focal. Bajo estas condiciones se estima una intensidad de $2.6 \times 10^9 - 1.3 \times 10^{10}$ W/cm² en la zona de ionización cuando se varía la energía/pulso del sistema láser en el intervalo de 20-100 mJ.

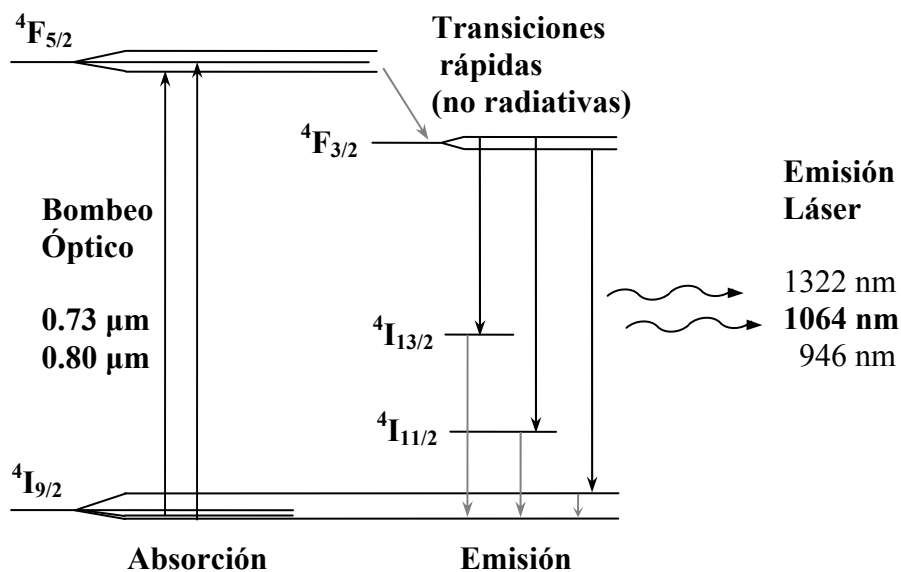


Figura 3.3 Esquema de transición del láser de granate de aluminio e itrio dopado con neodimio (Nd:YAG).

3.3 Fuente de haces moleculares pulsada

La adecuada preparación de una muestra (átomos o moléculas neutros) y su introducción a la región de interacción son aspectos fundamentales en espectrometría de masas. Las fuentes de haces moleculares permiten la obtención de una muestra ideal para su análisis espectroscópico, ya que es posible un enfriamiento considerable de sus moléculas, por lo que éstas poseen únicamente un número pequeño y bien definido de estados vibracionales y rotacionales; además la densidad que se alcanza es lo suficientemente baja, haciendo despreciable sus interacciones moleculares.

Un haz molecular consiste en un cúmulo de gas en expansión extraído desde un reservorio de alta presión (P_0) hacia un ambiente de baja presión (P_F) a través de una o varias aperturas colimadoras. Si el diámetro (D) de la apertura colimadora es mayor en varios ordenes de magnitud al camino libre medio (λ_0) de las moléculas del gas del reservorio ($\lambda_0 \ll D$), es posible aumentar su velocidad de expansión, alcanzando el régimen de flujo supersónico.

El sistema de introducción de muestras que se empleó en este trabajo consiste en una válvula electromagnética pulsada (nozzle) y un skimmer (colimador cónico). Con éste dispositivo es posible generar haces moleculares pulsados con la mínima pérdida de vacío en la región de interacción. El nozzle permite el paso de la muestra desde el reservorio hacia la región de interacción a través de un orificio de 0.8 mm de diámetro. La válvula electromagnética está formada por un pistón de cerámica acoplado a un resorte al que magnéticamente se le contrae y expande a un período fijo con el fin de obtener un haz pulsado. El orificio del nozzle se cierra con un tapón de teflón cuando el resorte se expande. La función del skimmer es extraer una fracción de las moléculas procedentes de la expansión y reflejar las restantes, es decir, seleccionar aquellas moléculas con un mayor grado de axialidad respecto a la dirección del orificio de salida del nozzle y dirigir la zona de mayor densidad del haz hacia la región de interacción, que se encuentra 10 cm debajo del nozzle. El inicio de la apertura de la válvula, así como los intervalos de tiempo durante

los cuales permanece cerrada y abierta se controlan a través de un control Iota One (General Valve). El control tiene tres modos de operación: dos internos y uno externo. En el modo externo la apertura de la válvula se inicia mediante un pulso TTL proveniente desde el sistema láser, lo que permite una adecuada sincronía entre los pulsos de radiación láser y los pulsos del haz molecular. Los valores mínimos que pueden elegirse para los tiempos de apertura y de cerrado de la válvula son de 5 μ s y 0.1 ms, respectivamente, los que pueden optimizarse dependiendo de las especies moleculares en estudio.

Los cristales de 23BZT (50mg, 98% de pureza, Aldrich Chemical Co.) se evaporan en una cámara térmica de acero inoxidable, la cual se mantiene a una temperatura de 330°C por medio de una resistencia eléctrica. La medida de la temperatura se lleva a cabo con un termopar situado en la cámara térmica. En un caso, durante la evaporación de los cristales se admite gas Argón a través de un tubo acoplado a la cámara térmica. La presión del reservorio de gas Argón se mantiene a 2 psi. De esta manera una pequeña cantidad de vapor de 23BZT con GP Argón y 23BZT de la cámara térmica ingresa durante el tiempo de apertura (20 μ s) de la válvula y se expande dentro de la cámara de vacío ($P_F \sim 2 \times 10^{-8}$ torr) a través del nozzle, a una frecuencia de 10 Hz. La principal motivación de trabajar con dos muestras (con GP y sin GP) es porque actualmente existen pocos estudios para determinar los efectos que inducen los gases de arrastre en la fragmentación molecular, a pesar de que su uso es común en la producción de haces moleculares.

3.4 Sistema de detección, Registro y Procesamiento de los datos

Un multiplicador de electrones (channeltron, Sjuts-KBL-10RS) constituye el sistema de detección de iones. El detector se encuentra ensamblado en la parte interna del espectrómetro de TOF, al final del tubo de tiempo de vuelo, bajo condiciones de alto vacío. Cuando una diferencia de potencial se aplica entre los extremos del detector, la capa semiconductor de alta resistencia que cubre sus paredes internas forma un dinodo continuo. El dinodo tiene la propiedad de emitir electrones secundarios cuando una

partícula de cierta energía incide sobre él. Los electrones secundarios son acelerados a través del dinodo hacia un ánodo colector por efecto de la diferencia de potencial existente. En su camino hacia el ánodo los electrones golpean las paredes internas del detector, liberando más electrones. El resultado es una avalancha de electrones que se registra como un pulso de corriente a la salida del detector.

Para la operación del channeltron se aplica un voltaje negativo de 2.5 kV en la entrada del detector, ya que bajo estas condiciones se tiene una ganancia típica del orden de 1×10^8 . Los pulsos resultantes son del orden de milivolts, sin embargo, son fácilmente detectados utilizando un preamplificador de pulsos Ortec-VT120 (con ganancia de 200) y un escalador multicanal (Turbo-MCS EG&G Ortec) controlado a través de una computadora.

El escalador multicanal (MCS) cuenta el número de eventos que ocurren durante el intervalo de tiempo Δt como función del tiempo. El tiempo t (ventana de apertura) es cuantizado en canales mediante la relación $t = i \cdot \Delta t$, donde i es el número de canales y Δt es el tiempo de residencia. Cuando se inicia un registro el MCS comienza a contar eventos de entrada¹ en el primer canal de su memoria digital. Al final del tiempo de residencia elegido, el MCS avanza al siguiente canal de memoria para contar los eventos. Este proceso de residencia y avance se repite hasta que el escalador registra en todos sus canales previamente seleccionados. El MCS permite un modo de operación externo, en el cual un registro comienza con la introducción de un pulso TTL (pulso digital) proveniente del láser. De esta manera es posible hacer registros múltiples, los cuales se almacenan y suman en su memoria, disminuyendo la dispersión estadística en el patrón registrado. En este trabajo se llevaron a cabo 5000 registros (equivalentes a 5000 disparos del láser²), eligiendo 1000 canales por registro y un tiempo de residencia por canal de 20 ns.

¹ El MCS acepta señales entre -5 y +5 V, con umbral discriminador ajustable de -2.5 a +2.5 V.

² Para cada muestra (23BZT con GP Argón y sin GP) y para cada valor de energía/pulso del láser se obtiene un espectro de TOF, el cual es resultado de la suma de 5000 registros.

3.5 Sincronía de los eventos

La interacción de los pulsos de radiación láser y del haz molecular es posible únicamente si coinciden simultáneamente en la misma región del espacio. Como se mencionó anteriormente, el haz del láser se enfoca con una lente convexa, mientras el skimmer direcciona el haz molecular, de manera que ambos coinciden en ángulo recto en el centro de la cámara de interacción del espectrómetro. La sincronía se logra utilizando los controles de la válvula pulsada (Iota One), del escalador multicanal (MCS) y del láser Nd:YAG, además es necesario un circuito de retardo (Multivibrador-Monoestable SN74LS123), cuya función es controlar el tiempo exacto en el que el Iota One de inicio al disparo del haz molecular al interior de la cámara de interacción.

Previo al inicio del experimento se elige la duración de los pulsos del haz molecular (tiempo de apertura de la válvula, 20 μ s) desde el panel de control del Iota One. En el programa por computadora del MCS se selecciona el número de registros (5000), número de canales (1000) y el tiempo de residencia por canal (20 ns). Adicionalmente se establece el modo de accionado externo del Iota One y del MCS, con la finalidad de que los pulsos TTL provenientes del láser den inicio a las funciones de apertura de la válvula y de registro del escalador. El disparo del primer pulso del láser genera una señal TTL que se introduce al circuito de retardo, dando inicio a los diferentes eventos del experimento. El circuito genera una segunda señal TTL 99.98 ms después de la primera. Esta señal se introduce al control Iota One, el cual permite la apertura de la válvula e introducción de la muestra. Debido a que se estima un tiempo de 0.02 ms para que la muestra alcance la parte central de la región de ionización, es posible su interacción con el segundo pulso del láser (emitido 100 ms después del primero). A su vez el segundo pulso del láser genera una señal TTL que da inicio al siguiente ciclo. El proceso se repite hasta completar los 5000 disparos del láser.

Capítulo 4

Estudios Previos en la Molécula 2,3-Benzantraceno

El estudio del 2,3-Benzantraceno (23BZT) así como el de diversos hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) es de gran interés debido a su importancia en los procesos de combustión y en la química interestelar. Diversos trabajos experimentales y observacionales indican que los PAH constituyen las moléculas orgánicas de mayor abundancia en el medio interestelar {Allamandola *et al.*, 1989; Allamandola *and* Hudgins, 2003; Ehrenfreund, 1999; Ekern *et al.*, 1997; Hudgins *and* Allamandola, 1997; Hudgins *and* Sandford, 1998; Schlemmer *et al.*, 1994}, además son contaminantes del medioambiente.

El 23BZT es un PAH alternante (posee únicamente anillos de seis carbonos) y pertenece al grupo de los acenos (sus anillos están unidos de manera lineal). Su toxicidad sobre organismos vivos está poco probada, sin embargo, sus isómeros 1,2-Benzantraceno (12BZT) y Criseno están clasificados dentro de los dieciséis principales PAH contaminantes y se consideran potencialmente dañinos para la salud {Díaz *et al.*, 2001; Lesellier, 1999}, por lo que es necesario llevar a cabo estudios experimentales para poder caracterizarlos y diferenciarlos, principalmente en mezclas compuestas de varios PAH.

Así como la mayoría de PAH, el 23BZT presenta propiedades de fluorescencia en medios homogéneos. Sarkar *et al.* {1999} estudiaron la fluorescencia del 23BZT en solución de hexadecano a una longitud de onda de 273 nm (~ 4.5 eV). El 23BZT inicialmente fotoexcitado a su estado singulete 1B_b fluoresce a 273 nm (con una vida media del orden de 120 fs) y a 474, 507 y 546 nm (con vida media $\sim 1-12$ ps). De acuerdo con Sarkar *et al.* la emisión en la región UV (273 nm) corresponde a una transición desde el estado excitado 1B_b al estado base (S_0) del 23BZT; la banda visible localizada entre 474-546 nm se debe a la relajación de la molécula desde su estado singulete 1L_a al estado S_0 . El 23BZT también

posee espectros característicos en la región del infrarrojo, de 5-20 μm . Las frecuencias infrarrojas (IR) e intensidades relativas más sobresalientes que presentan el 23BZT neutro y 23BZT⁺ fueron publicadas recientemente {Hudgins *and* Allamandola, 1997; Hudgins *and* Sandford, 1998}. Los espectros de absorción IR de diversos PAH son la principal evidencia que sustenta la teoría de los PAH como responsables de las emisiones infrarrojas no identificadas (UIR) provenientes de diversos objetos del medio interestelar (Figura 4.1).

Tabla 4.1 Frecuencias Infrarrojas e intensidades relativas del 2,3-Benzantraceno neutro* e ionizado**

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$		$\text{C}_{18}\text{H}_{12}^+$	
ν (cm^{-1})	I. Relativa ^{a,b}	ν (cm^{-1})	I. Relativa ^c
551,6	0,11	929,4	0,05
742,9	1,00	1155,8	0,01
895,3	0,84	1178,5	0,44
953,6	0,08	1302,9	0,01
997,1	0,07	1331,8	0,06
1124,4	0,06	1349,1	0,33
1292,3	0,04	1358,4	1,00
1298,8	0,08	1371,2	0,01
1337,9	0,05	1402,1	0,04
1388,7	0,04	1406,4	0,07
1465,2	0,04	1409,6	0,18
1637,0	0,04	1414,4	0,09
1685,5	0,04	1422,5	0,03
1712,7	0,05	1478,3	0,53
1786,0	0,08	1488,0	0,13
1933,3	0,05	1543,3	0,23

* {Hudgins *and* Sandford, 1998}

** {Hudgins *and* Allamandola, 1997}

^a Sólo se incluyen los valores con intensidades mayores a 0,3.

^b Intensidades Relativas a la línea 742,9 cm^{-1}

^c Intensidades Relativas a la línea 1358,4 cm^{-1}

Sin embargo, a diferencia de los espectros IR de PAH ionizados, los espectros de PAH neutros no concuerdan satisfactoriamente con las observaciones astronómicas. A pesar de coincidir en las frecuencias IR, sus intensidades son poco apropiadas. No por ello deja de ser significativa la contribución de PAH neutros para explicar los espectros de regiones del universo con ambientes menos energéticos. En particular los análisis de las emisiones UIR

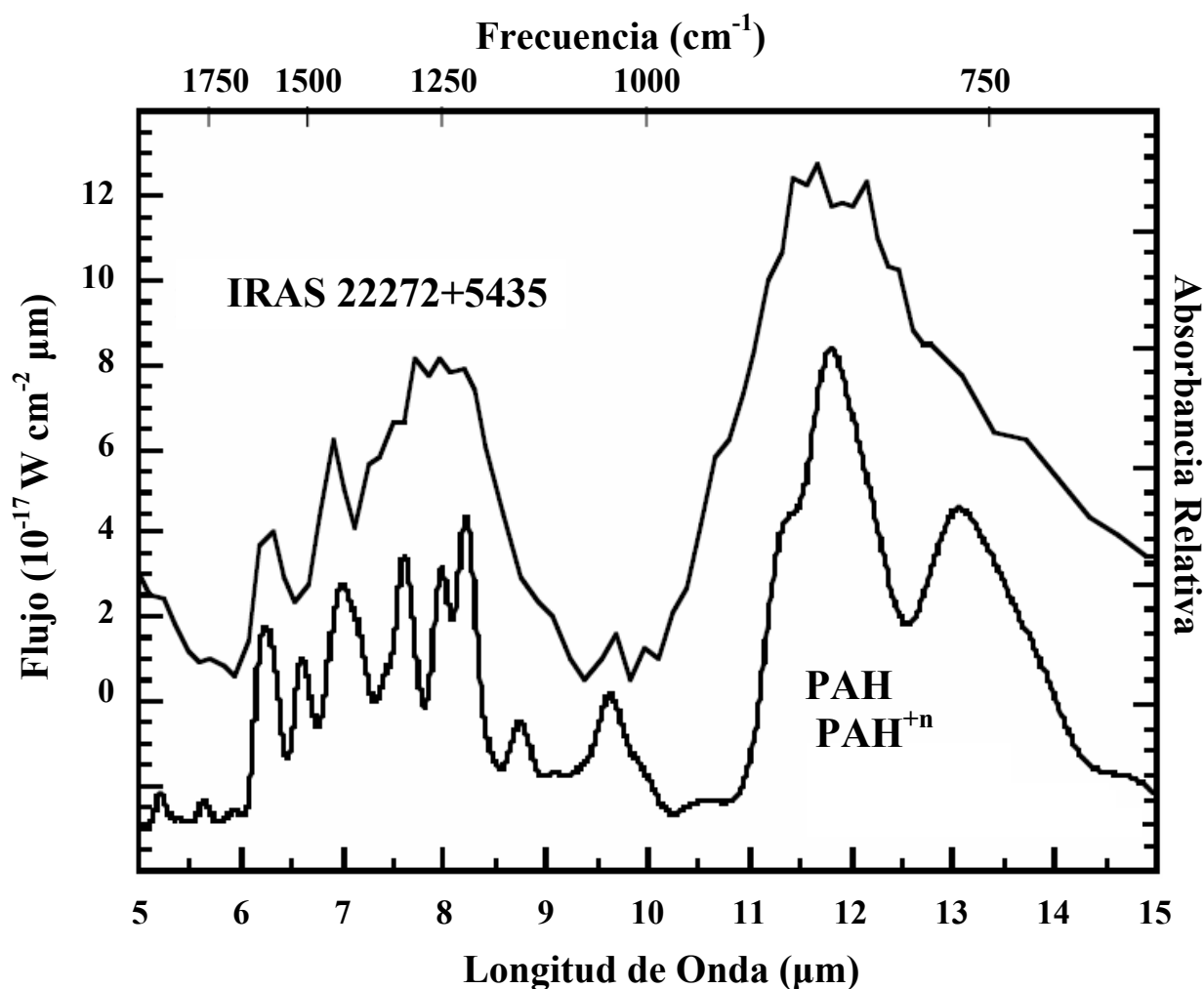


Figura 4.1 Espectro de emisión de la nebulosa protoplanetaria IRAS 22272+5435, comparado al espectro de absorción de una mezcla de diversos PAH neutros e ionizados. Imagen tomada de {Allamandola and Hudgins, 2003}.

del medio interestelar indican que las contribuciones del 23BZT^+ así como las de PAH^+ con aproximadamente 20-40 carbonos son muy relevantes (Figura 4.2). En el Apéndice A pueden consultarse adicionalmente algunas propiedades físicas de la molécula 23BZT .

Los primeros estudios sobre ionización y disociación del 23BZT se remontan a hace varias décadas y se llevaron a cabo por impacto de electrones (EI) de 70 eV {Wacks, 1964; Kingston *et al.*, 1985}. Los procesos más relevantes en la molécula 23BZT y sus isómeros 12BZT , Criseno y Trifenileno que reportó Wacks incluyen la formación del ion molecular padre M^+ , el ion molecular protonado MH^+ , iones doblemente cargados ($m/z \sim 114$) y los iones correspondientes por pérdida de H y acetileno (C_2H_2) a partir de cada PAH. Kingston *et al.* observaron la formación de iones moleculares padre múltiplemente cargados (M^{+2} y M^{+3}) del 23BZT y 12BZT y la subsiguiente fragmentación molecular. Los dicaciones se fragmentaron principalmente en C_3H_3^+ , CH_3^+ y C_2H_2^+ y los tricaciones se fragmentaron en los iones ya mencionados, además de C_4H_n^+ ($n = 2, 3, 4$) y C_5H_3^+ , aunque su abundancia fue inferior.

Trabajos más recientes se llevaron a cabo con fotones de diferentes energías {Jochims *et al.*, 1997; Ekern, 1998; Robson *et al.*, 1999}. El grupo de Jochims estudió diversos PAH en el rango espectral de 8-35 eV con radiación sincrotrónica de ancho de banda de 3 Å, observando en los espectros de masas del 23BZT y 12BZT la formación de los iones M^+ y aquellos con $m/z = 227, 226, 206$ que corresponden a la pérdida de H, H_2 y C_2H_2 a partir del ion molecular padre, indicando la fotoestabilidad molecular de PAH de gran tamaño en el rango espectral utilizado según trabajos previos de los mismos autores. Los estudios de Ekern *et al.* {1997; 1998} sobre una gran variedad de PAH^+ en la región del espectro visible y UV ($\lambda \geq 185$ nm con un flujo del orden de 10^{17} fotones $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{nm}^{-1}$ provenientes de una lámpara de Xe) son de las pocas referencias que se tienen hasta el momento de un proceso de absorción multifotónico implicado en la fragmentación del 23BZT^+ , así como en la de sus isómeros 12BZT^+ y Criseno^+ . Ekern *et al.* {1998} observaron pérdida de H y C a partir de los iones 23BZT^+ y 12BZT^+ , y en el Criseno^+ únicamente reportaron la pérdida de C, mostrando mayor fotoestabilidad que sus isómeros. En el caso particular del ion

23BZT⁺, observaron la formación del ion molecular padre M⁺ y los fragmentos iónicos correspondientes a pérdidas de nH (n = 1 - 4, 11), C, CH_n (n = 1 - 3) y C₂H_n (n = 1 - 6) a partir del ion M⁺. El grupo de Robson *et al.* {1999} obtuvo espectros de masas del 23BZT a dos longitudes de onda (395 nm y 790 nm), con pulsos de radiación láser en el régimen de

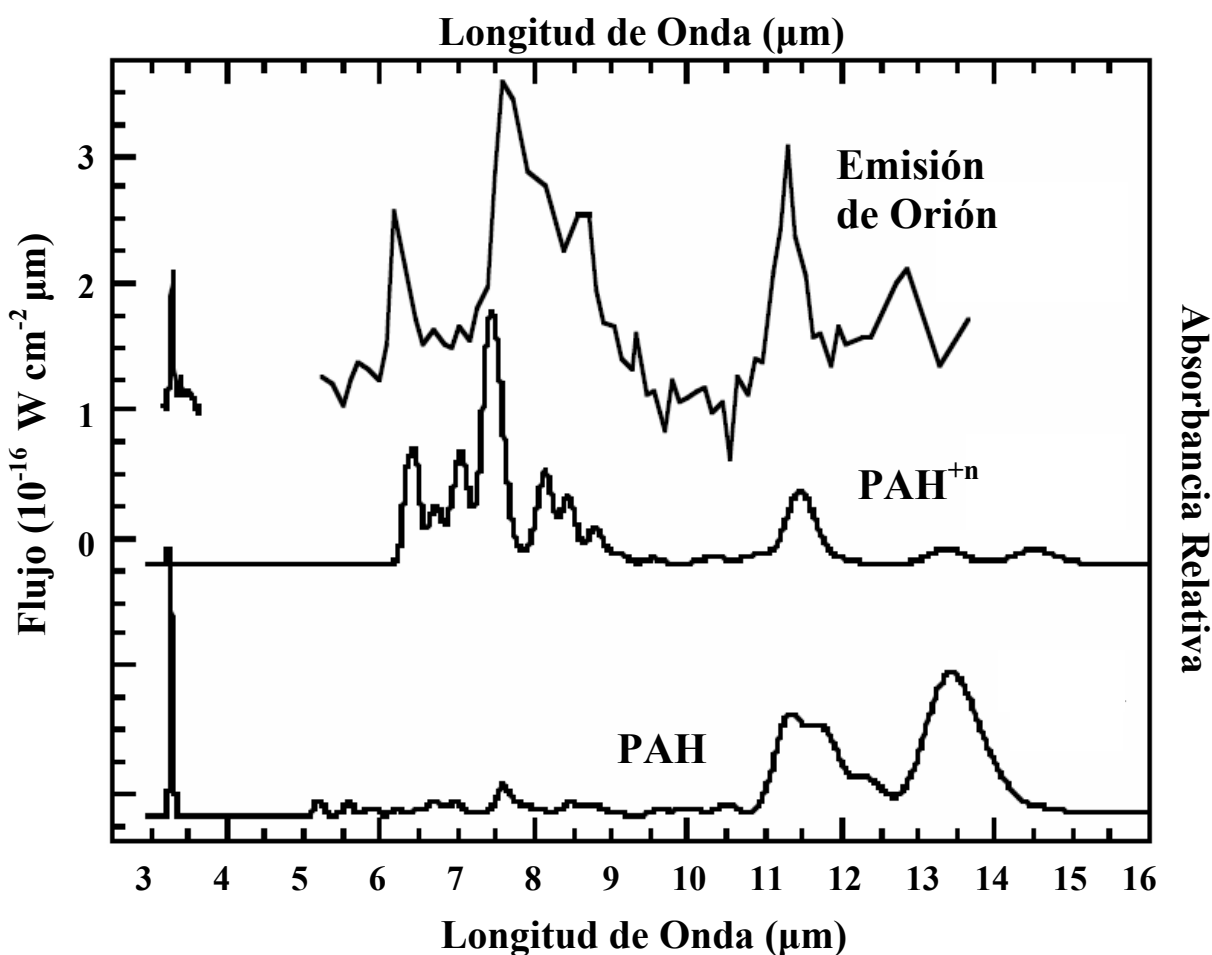


Figura 4.2 Espectros de absorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos neutros (PAH) e ionizados (PAH⁺ⁿ), comparados al espectro de emisión de la Nebulosa de Orión. Los espectros de absorción incluyen los del **2,3-Benzantraceno** neutro e ionizado, así como el de dos de sus isómeros (1,2-Benzantraceno y Criseno), Antraceno (C₁₄H₁₀), Pireno (C₁₆H₁₀) y Coroneno (C₂₄H₁₂). Imagen tomada de {Allamandola and Hudgins, 2003}.

femtosegundos (fs) e intensidades del orden de 10^{14} - 10^{15} W/cm². La fragmentación del 23BZT a 395 nm y 4.6×10^{14} W/cm² fue extensa, reportan la formación de los iones C_n⁺ (n=2-16), sin embargo, el pico base corresponde al ion molecular padre C₁₈H₁₂⁺. A intensidades de 2.7×10^{14} W/cm² únicamente se observó la formación del ion C₁₈H₁₂⁺. Con radiación láser de 790 nm e intensidades de 2.2 - 3.9×10^{15} W/cm² la formación del ion C₁₈H₁₂⁺ disminuye considerablemente y la fragmentación molecular es extensa, además consideran que la ionización de campo es el posible mecanismo de ionización molecular.

Guo *et al.* {1999} llevaron a cabo estudios de disociación por colisiones inducidas (CID) sobre diversos PAH⁺, los cuales fueron generados a partir de PAH neutros por impacto de

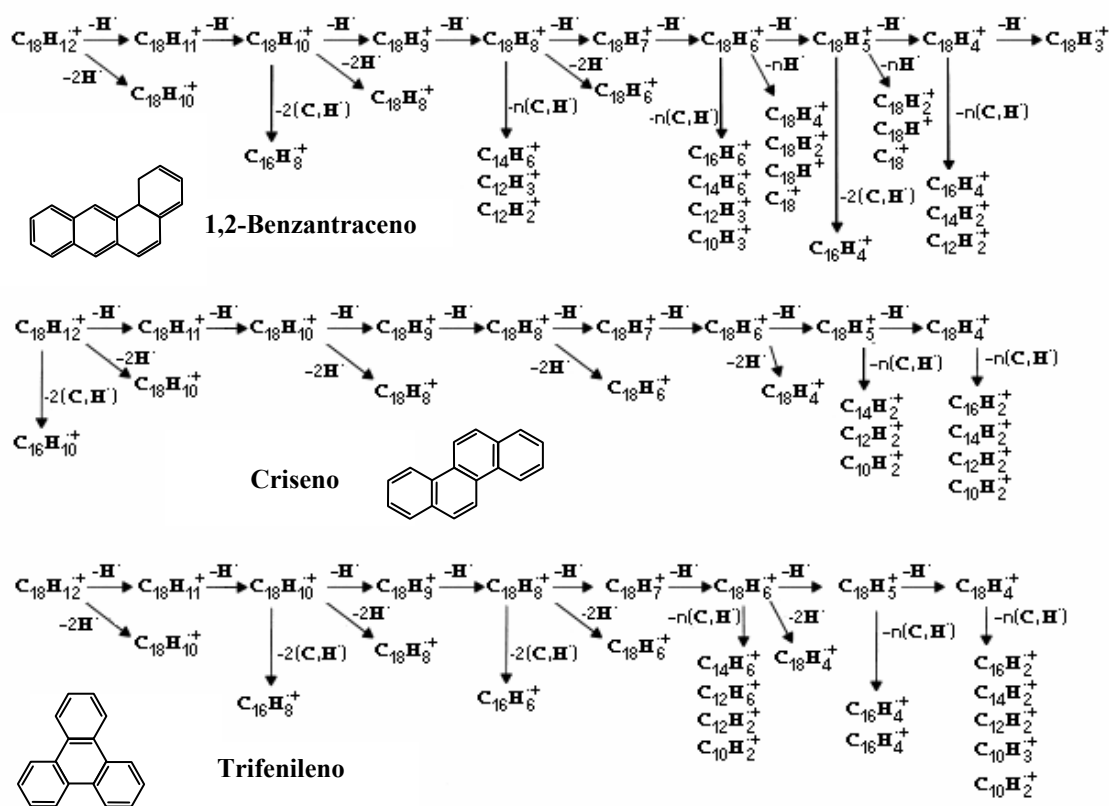


Figura 4.3 Canales de disociación de tres isómeros del 2,3-Benzantraceno (1,2-Benzantraceno, Criseno y Trifenileno) observados por Guo *et al.* {1999}.

electrones, con energías de 25-35 eV. Emplearon gas Argón como blanco para la activación colisional de los iones en estudio. Las energías de colisión promedio fueron cuidadosamente controladas ($V \sim 0.5-0.9$ V). Se observó la pérdida secuencial de H a partir de cada PAH⁺ y eventualmente fue posible la formación de C_nH₅⁺, sin embargo, la formación de C_nH₄⁺ y C_nH₃⁺ por pérdida de 8H se observó únicamente a partir de tres isómeros del 23BZT (1,2-Benzantraceno, Criseno y Trifenileno). En la Figura 4.3 se presentan los canales de fragmentación que experimentaron las moléculas anteriores.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de la fragmentación molecular del hidrocarburo aromático policíclico 2,3-Benzantraceno ($C_{18}H_{12}$) inducida con radiación láser de 355 nm, pulsos de 5-6 ns de duración e intensidades de 2.6×10^9 - 1.3×10^{10} W/cm².

A partir de los espectros de tiempo de vuelo se identifican a los iones que dan origen a los máximos de corriente; se determinan sus corrientes iónicas (CI), corrientes iónicas relativas (CIR) y corrientes iónicas totales (CIT) en función de la energía/pulso del láser.

Se analizan los procesos de absorción, ionización y disociación moleculares dentro del marco de la teoría de procesos multifotónicos, en el cual el número de pares electrón-ion producidos es proporcional a I^n (I es la intensidad del láser y n el número de fotones absorbidos). Se estudia el efecto que tiene el gas portador (GP) Argón en los patrones de fragmentación molecular y en las corrientes iónicas, además se estima el número de fotones absorbidos que inducen la fragmentación molecular. Por último se hace un breve estudio comparativo con resultados experimentales de fotoionización y fotodisociación de su isómero 1,2-Benzantraceno (12BZT). La principal razón por la cual se incluye este análisis es por la falta de estudios en el 2,3-Benzantraceno (23BZT) bajo condiciones similares al del presente trabajo.

5.1 Espectros de Tiempo de Vuelo del 2,3-Benzantraceno

La primera parte del análisis consiste en la identificación de los iones producidos en la fotofragmentación del 23BZT con GP Argón y 23BZT (sin GP), es decir, determinar la relación que permita obtener sus valores de masa/número de carga (m/z) en función de los

tiempos de vuelo (TOF) en los que se generan máximos de corriente en cada espectro. En la Figura 5.1 se presentan los espectros de TOF en función de la energía del láser, en el intervalo de 20-100 mJ/pulso. Es posible observar de manera cualitativa la dependencia en la producción de iones y su intensidad (abundancia) en relación a la energía de los pulsos del láser. El efecto que tiene el GP Argón en los patrones de fragmentación se discute con mayor detalle en las siguientes secciones.

Un problema que surge es la determinación correcta de los TOF en los que están centrados los picos (máximos de corriente) originados por cada fragmento iónico, principalmente en los espectros del 23BZT con GP Argón, en los que se observa un mayor número de máximos de corriente y en donde el perfil de los picos no está bien definido (Figura 5.2). Otro aspecto importante a considerar es que para el análisis de corrientes iónicas es necesario determinar el área bajo cada pico. Una aproximación gaussiana a los datos experimentales permite tener un criterio para determinar el TOF en donde se producen máximos de corriente y poder calcular de forma adecuada su área, así como determinar su anchura a la altura media (FWHM) para estimar su resolución.

Aunque existen diversos programas de cómputo con los cuales hacer aproximaciones gaussianas, algunos presentan limitaciones cuando se requiere un análisis simultáneo sobre todos los picos en cada espectro. Sin embargo, con el programa Powder X¹ es posible hacer los cálculos necesarios de manera semiautomática, simple y rápida, lo cual es recomendable cuando se cuenta con una gran cantidad de espectros. En el Apéndice B se describen brevemente las características de Powder X, así como los criterios y parámetros que se emplearon en el análisis.

En espectrometría de masas un ion que da origen a un máximo de corriente en un espectro puede identificarse comparándolo directamente con el espectro de un compuesto conocido. Para la asignación de los valores m/z de los iones que aparecen en los espectros del 23BZT, se tomó como referencia un estudio desarrollado previamente en el Laboratorio

¹ {Dong C., 1998}

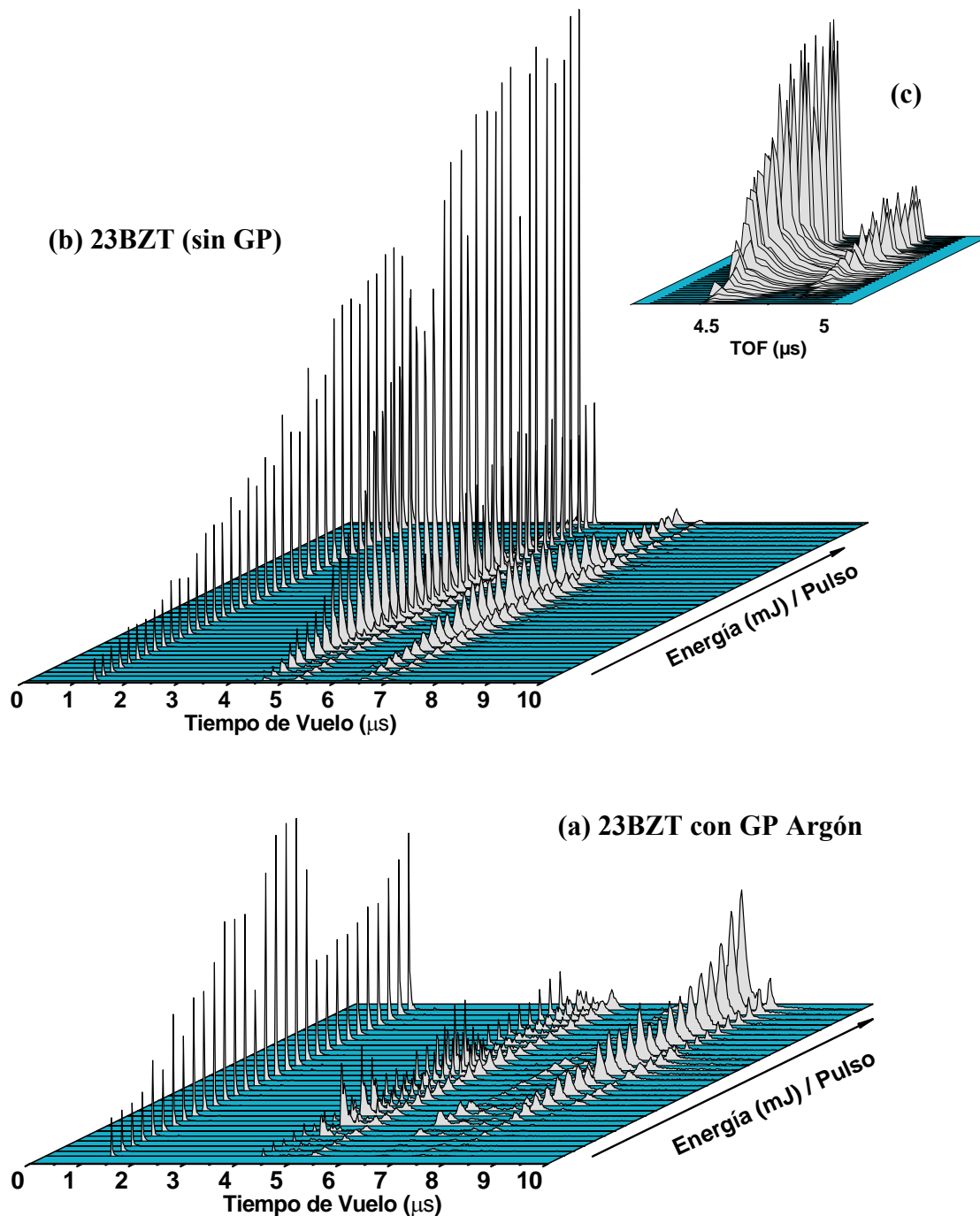


Figura 5.1 Espectros de Tiempo de Vuelo del 23BZT con GP Argón (a) y sin GP (b) a 355nm, 5-6ns e intensidades láser de 2.6×10^9 - 1.3×10^{10} W/cm² (20–100 mJ/ pulso). Los valores del “eje-z” (perpendicular al plano TOF-Energía) corresponden a la corriente iónica (CI), cuyas unidades son arbitrarias (ua). (c) Amplificación de los máximos de CI del 23BZT (sin GP) con tiempos de vuelo 4.5-5 μs. Las CI del 23BZT con GP Argón están multiplicadas por un factor de 2.

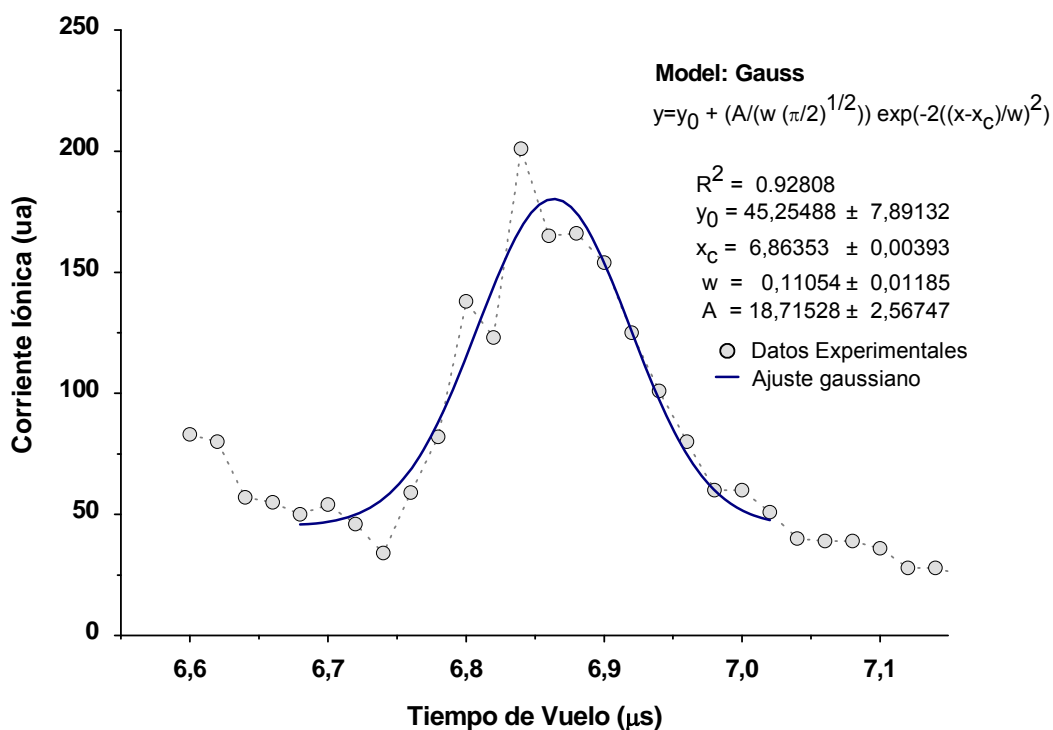


Figura 5.2 Aproximación gaussiana del máximo de corriente centrado en $6.86 \mu\text{s}$ en el espectro de tiempo de vuelo del 23BZT con GP Argón a 355 nm , pulsos de $5\text{-}6 \text{ ns}$ e intensidad láser de $6 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ (46.6 mJ/pulso).

de Colisiones Atómicas, Moleculares y Óptica Experimental del ICF-UNAM sobre diversos sistemas atómicos y moleculares, bajo las mismas condiciones experimentales. Mejía Ospino *et al.* {2004} calibraron el espectrómetro de masas a través del proceso multifotónico REMPI (4+1) del Xenón a 499.05 nm . Eligieron este gas ya que su espectro se conoce bien y presenta un número considerable de isótopos. Ubicaron el máximo de corriente del isótopo Xe^+_{131} ($m/z = 131$) centrado en un tiempo de vuelo TOF= $14.685 \mu\text{s}$. Empleando estos valores como referencia, los TOF del 23BZT que se obtuvieron con

Powder X y la expresión 1.13¹ del Capítulo 1 se identificó con relativo éxito a los iones que dan origen a los picos centrados en 1.281 μs y 4.202 μs , los cuales corresponden a H^+ y C^+ . Sin embargo, es importante mencionar que bajo este criterio se obtuvo un margen de error del orden de 6% entre los valores calculados de masa/carga ($m/z = 0.996831, 10.726$) y los valores $m/z = 1, 12$ correspondientes a los iones H^+ y $^{12}\text{C}^+$. La principal razón del amplio margen de error se debe a que la ecuación 1.13 es una relación aproximada, en la que no se considera la distribución de energía inicial (U_0) de los iones durante su formación, además de que el tiempo (t) corresponde únicamente al tiempo de deriva, es decir, el tiempo que tardan los iones en recorrer el tubo de vuelo libre del espectrómetro, por lo que no necesariamente es el TOF de los fragmentos. Esto sin duda repercute en una acertada identificación de los fragmentos iónicos restantes, principalmente en las regiones de los espectros en donde los picos suelen estar poco espaciados unos de otros, desde el punto de vista temporal.

Un método alternativo consiste en elaborar una curva de calibración para cada uno de los espectros del 23BZT, tomando como referencia los valores² $(\text{TOF}, m/z) = (1.281, 1), (4.202, 12)$ y $(0, 0)$ correspondientes a los iones H^+ y C^+ . De acuerdo a la relación de proporción que existe entre los valores m/z y TOF ($\text{TOF} \propto m/z^{1/2}$) se hizo un ajuste cuadrático con los tres pares ordenados $(\text{TOF}, m/z)$. A partir de la función cuadrática que se obtiene es posible identificar al ion que da origen al siguiente pico en un espectro, simplemente sustituyendo su valor de TOF en el cual está centrado. El resto es un procedimiento iterativo, en donde se hace nuevamente un ajuste cuadrático pero incorporando cada vez los valores $(\text{TOF}, m/z)$ de los iones que van identificándose en cada uno de los espectros.

¹ $\frac{t}{\sqrt{m/z}} = \frac{t_1}{\sqrt{(m/z)_1}}$ ecuación presentada en la sección 1.1.5 del Capítulo 1.

² Para elaborar las curvas de calibración se consideraron las masas isotópicas de los átomos Hidrógeno (1.007895 u) y Carbono 12 (12 u). Por notación, en lo que resta del Capítulo aparecen únicamente los valores de masa/número de carga (m/z) de los iones identificados.

5.2 Fragmentos Iónicos del 2,3-Benzantraceno

Las curvas de calibración que se obtuvieron se muestran en la Figura 5.3 y en las Tablas 5.1 y 5.2 se listan los fragmentos iónicos de mayor abundancia identificados con el método descrito en la sección anterior. El error porcentual de los valores m/z es menor al 1%, excepto para los iones C_3^{+2} ($m/z=18$) y C_2H^+ ($m/z=25$) en la fragmentación del 23BZT sin GP (su desviación porcentual es del orden de 1.5 %), sin embargo, la precisión mejora considerablemente que cuando se emplea directamente la ecuación 1.13.

En ausencia de GP los fragmentos iónicos H^+ , C_m^+ ($m=1, 3$), C_3^{+2} , CH_m^+ ($m=2, 4, 5$), C_2H^+ , $C_2H_4^+$ y $C_5H_4^{+2}$ aparecen en los espectros de TOF en todo el intervalo de energías que se empleó (20-100 mJ/pulso), sin embargo, con GP Argón las corrientes de los iones H^+ , C_m^+ ($m=1, 3$), C_3^{+2} , CH_m^+ ($m=1-5$), $C_2H_4^+$, $C_5H_4^{+2}$, $C_3H_4^+$ y $C_7H_m^{+2}$ ($m=2, 8$) son apreciables únicamente para energías mayores de 30 mJ/pulso.

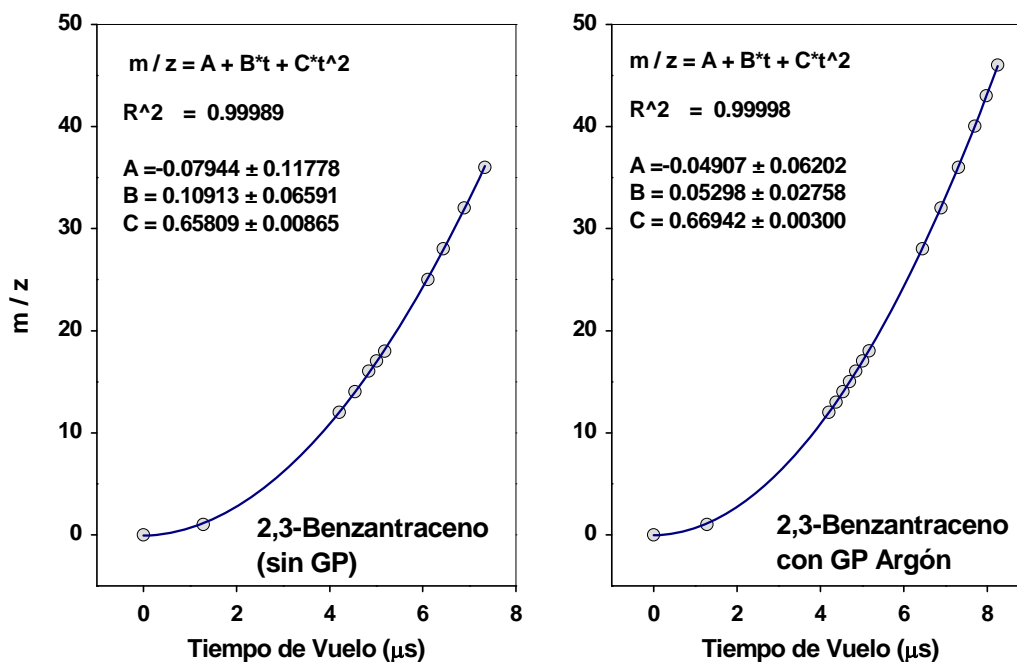


Figura 5.3 Curvas de calibración del 23BZT (sin GP) y 23BZT con GP Argón.

Tabla 5.1 Fragmentación del 23BZT (sin GP) en el intervalo de energías de láser 20-90 mJ/pulso.

TOF (μs) \pm Δ TOF		m/z	Ion	m/z \pm Δ m/z	
1,281	0,1 %	1	H ⁺		
4,206	0,4 %	12	C ⁺		
4,541	0,4 %	14	CH ₂ ⁺	14,03	0,1 %
4,841	0,4 %	16	CH ₄ ⁺	15,97	0,4 %
5,008	0,2 %	17	CH ₅ ⁺	17,15	0,6 %
5,180	0,4 %	18	C ₃ ⁺²	18,31	1,7 %
6,112	0,2 %	25	C ₂ H ⁺	25,32	1,2 %
6,440	0,4 %	28	C ₂ H ₄ ⁺	27,81	0,8 %
6,887	0,4 %	32	C ₅ H ₄ ⁺²	31,92	0,3 %
7,334	0,4 %	36	C ₃ ⁺	36,22	0,6 %

Tabla 5.2 Fragmentación del 23BZT con GP Argón en el intervalo de energías de láser 30-100 mJ/pulso.

TOF (μs) \pm Δ TOF		m/z	Ion	m/z \pm Δ m/z	
1,281	0,1 %	1	H ⁺		
4,202	0,2 %	12	C ⁺		
4,373	0,2 %	13	CH ⁺	13,02	0,1 %
4,537	0,3 %	14	CH ₂ ⁺	14,03	0,1 %
4,699	0,1 %	15	CH ₃ ⁺	15,06	0,3 %
4,846	0,4 %	16	CH ₄ ⁺	16,01	0,1 %
5,010	0,2 %	17	CH ₅ ⁺	17,14	0,6 %
5,170	0,2 %	18	C ₃ ⁺²	18,23	1,0 %
6,443	0,3 %	28	C ₂ H ₄ ⁺	28,22	0,7 %
6,888	0,6 %	32	C ₅ H ₄ ⁺²	32,05	0,1 %
7,309	0,6 %	36	C ₃ ⁺	36,04	0,1 %
7,702	0,3 %	40	C ₃ H ₄ ⁺	39,97	0,2 %
7,976	0,6 %	43	C ₇ H ₂ ⁺²	42,87	0,3 %
8,249	0,5 %	46	C ₇ H ₈ ⁺²	45,90	0,3 %

Un aspecto importante es que la producción de los iones CH_m^+ ($m=1, 3$) y los de mayor masa/carga (C_3H_4^+ , $\text{C}_7\text{H}_m^{+2}$) no se observa en la fragmentación del 23BZT sin GP, y la formación del ion C_2H^+ (6.112 μs) prácticamente desaparece con GP.

Con las curvas de calibración del 23BZT (Figuras 5.3) es posible identificar otros iones que pudiesen aparecer en los espectros, en particular, se calculó el TOF que debería de tener un ion de Argón ($m= 39.948$ u), encontrando un valor de 7.690 μs . La contribución al máximo de corriente centrado en 7.702 μs puede deberse al fragmento C_3H_4^+ y al ion Ar^+ , ambos con $m/z= 40$, sin embargo, de acuerdo al análisis de corrientes iónicas que se presenta en la sección 5.4.2, el fragmento iónico $m/z= 40$ resulta de un proceso de absorción de 11.8 ± 0.8 eV, 4 eV menos que la energía de ionización del Argón (15.8 eV), por lo que es probable que el ion C_3H_4^+ produzca exclusivamente el máximo en 7.702 μs , o bien, su abundancia es considerablemente mayor que la del ion Ar^+ .

Además de los principales fragmentos de la disociación molecular, se identificaron otros iones en los espectros; la razón de no incluirlos en las Tablas 5.1 y 5.2 es que aparecen únicamente a ciertos valores de energía/pulso del láser, además de que sus abundancias relativas representan en conjunto menos del 0.6% de la corriente iónica total (Tabla 5.3). Una posible explicación está relacionada a las características del programa de cómputo (Powder X) empleado en el análisis de los espectros. Powder X detecta únicamente máximos de corriente iónica cuya intensidad es mayor que la intensidad umbral definida por el usuario, la cual se eligió lo más baja posible (0.3 % de la intensidad del pico base de cada espectro), sin embargo, debido a que la intensidad de los iones H_2^+ , CH_m^+ ($m=1, 3$) sin GP y H_2^+ , C_2H^+ , $\text{C}_5\text{H}_8^{+2}$ con GP representan un pequeño porcentaje de la corriente total, resulta imposible diferenciar en la mayoría de casos la corriente que generan del propio ruido en los espectros. Con base a esto es factible que el ion C_2H^+ únicamente aparezca en los espectros sin GP en un amplio intervalo de energías/pulso debido a que las corrientes iónicas (CI) son más intensas y por tanto más fáciles de detectar que cuando se emplea GP. Una explicación alterna está relacionada con posibles contribuciones de ^{13}C y Deuterio (D) a los máximos de corriente en cada espectro. Los fragmentos iónicos $m/z = 2, 13$ y 15 que

Tabla 5.3* Fragmentación del 23BZT

	TOF (μs)	m/z	Ion	Energía (mJ)/pulso
Sin GP <	1,784	2	H_2^+	28, 30, 38, 44, 54, 62, 65, 72-79
	4,380	13	CH^+	23, 25, 27, 32
	4,702	15	CH_3^+	62, 71-79
Con GP <	1,784	2	H_2^+	23, 37, 59, 67, 68, 87-99
	6,108	25	C_2H^+	49, 72-84, 87-99
	7,123	34	$\text{C}_5\text{H}_8^{+2}$	23, 44-68, 84, 87

*Fragmentos iónicos cuya intensidad relativa representa en conjunto ~0.2 % de la corriente iónica total en ausencia de GP y ~0.6 % con GP Argón. Aparentemente su formación es posible a determinados valores de energía/pulso de la radiación láser, indicados en la última columna dentro del intervalo 20-100 mJ.

aparecen en la Tabla 5.3 podrían corresponder a D^+ , $^{13}\text{C}^+$ y $^{13}\text{CH}_2^+$. Las abundancias de los isótopos ^{13}C y D del C e H son de 1.1 y 0.01% respectivamente, en posible consistencia con las pequeñas contribuciones a la CIT de los fragmentos m/z ya mencionados.

De acuerdo con diversos autores {Ledingham *et al.*, 1999; Tzallas *et al.*, 2001} el grado de ionización y disociación molecular que puede alcanzarse con láseres de gran potencia depende de su intensidad, ancho temporal de los pulsos y longitud de onda. Con radiación UV en el régimen de nanosegundos (ns) e intensidades mayores de 10^9 W/cm^2 la fragmentación molecular que se ha estudiado en diversos PAH es extensa y sus espectros consisten de iones de pequeña masa/carga. Si la intensidad de láser es menor de 10^{13} W/cm^2 la excitación y fragmentación molecular ocurren principalmente por absorción multifotónica. La duración relativamente grande de los pulsos de láser en el régimen de nanosegundos favorece ampliamente la fragmentación a través de un proceso de Disociación-Ionización (DI). A partir de estas consideraciones los resultados del presente trabajo con radiación de 355 nm y pulsos láser de 5-6 ns son consistentes con los procesos

de absorción multifotónicas a través del mecanismo DI. Se observó la fragmentación extensa del 23BZT en iones de masa/carga relativamente baja ($1 \leq m/z \leq 46$); no se detectó en ninguno de los espectros de TOF al ion molecular padre ($m/z = 228$); la radiación láser dentro de la cámara de ionización del espectrómetro de masas alcanzó intensidades del orden de 10^9 - 10^{10} W/cm², además el parámetro de Keldysh¹ γ indica un valor del orden de 100 ($\gamma \gg 1$) para la molécula 23BZT en todo el intervalo de energías/pulso que se empleó (20-100 mJ/pulso).

Los espectros de TOF que se presentan en este trabajo difieren con los mencionados en el Capítulo 4 sobre ionización y disociación del 23BZT, ya que se reporta la formación del ion molecular padre {Ekern *et al.*, 1998; Jochims *et al.*, 1997; Robson *et al.*, 1999; Wacks, 1964}, representando en algunos casos hasta la mitad de la corriente total. Además el ion acetileno ($C_2H_2^+$) resulta ser uno de los principales productos de la fragmentación molecular {Ekern, 1998; Jochims *et al.*, 1997; Kingston *et al.*, 1985; Wacks, 1964}, sin embargo, en ninguno de los espectros de TOF se observa al ion $C_2H_2^+$. En este sentido es importante tener en cuenta las diferencias en las condiciones experimentales, por ejemplo, el grupo de Kingston *et al.* observaron al ion acetileno $C_2H_2^+$ en el proceso de fragmentación de los iones $23BZT^{+2}$ y $23BZT^{+3}$, encontrando diferentes canales de fragmentación molecular, por lo que la disociación de iones múltiplemente cargados aparentemente es distinta de la que experimentan iones monocargados o moléculas neutras. Adicionalmente de la producción del ion molecular padre ($C_{18}H_{12}^+$) Robson *et al.* {1999} reportan fragmentos de menor m/z , en aparente coincidencia con los espectros de TOF, sin embargo, las abundancias relativas de los iones H^+ , C_m^+ y $C_mH_n^+$ son mayores que la del ion $C_{18}H_{12}^+$ únicamente para intensidades de láser del orden de 10^{15} W/cm². En las Figuras 5.4 y 5.5 se comparan cuatro espectros de TOF con los espectros de masas que obtuvo el grupo de Robson *et al.* A intensidades del láser de 10^9 - 10^{10} W/cm², 355 nm y 5-6 ns los principales canales de fragmentación del 23BZT son los que conducen a la formación de

¹ El parámetro de Keldysh permite determinar de manera cualitativa el mecanismo de interacción radiación-molécula. Si γ es mucho mayor que la unidad ($\gamma \gg 1$) la interacción está en el límite de ionización multifotónica (ver Capítulo 2).

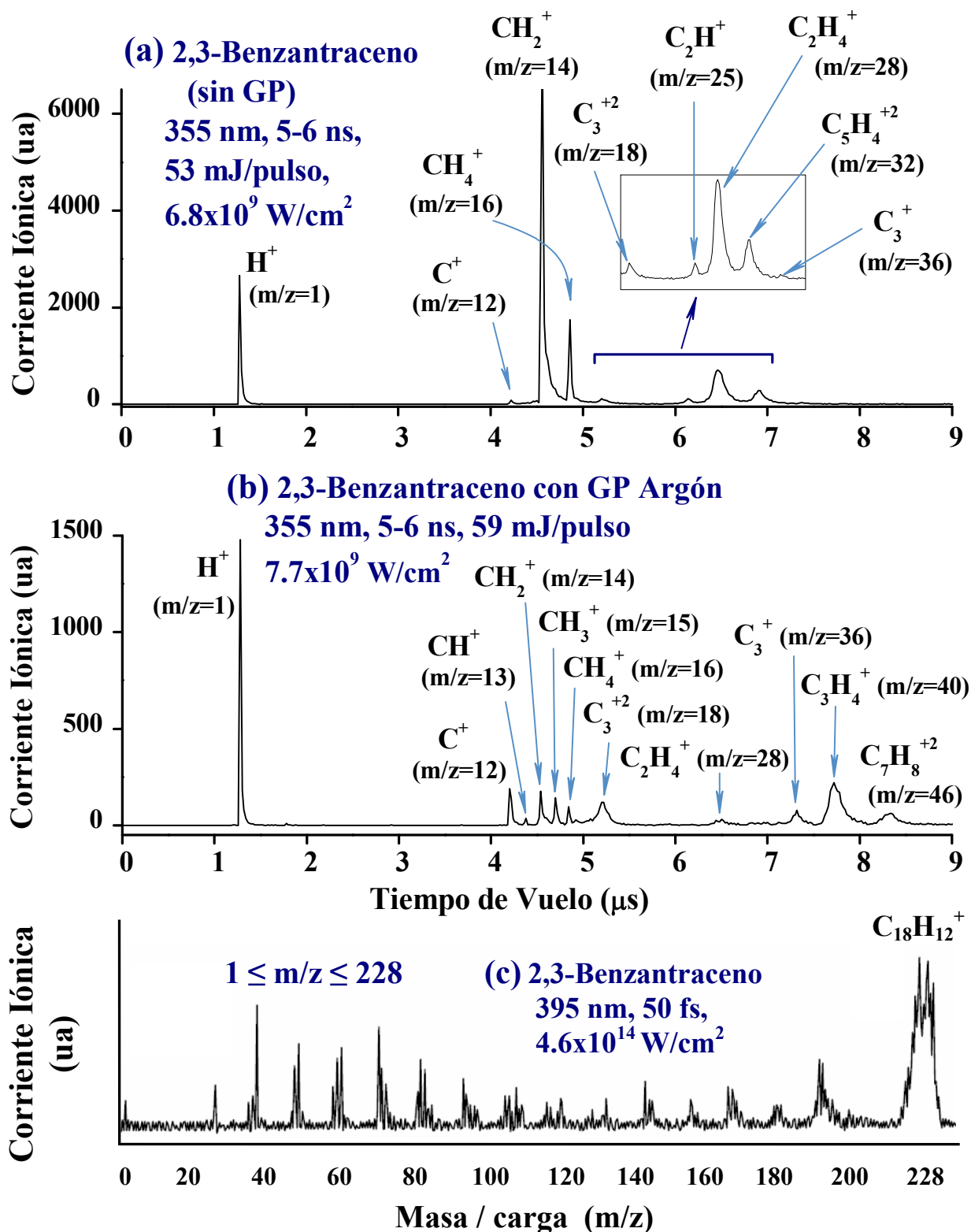


Figura 5.4 Espectros de TOF del 2,3-Benzantraceno sin GP (a) y con GP (b) a 355 nm, 5-6 ns e intensidades de $\sim 10^9 \text{ W/cm}^2$, comparados al espectro de masas (c) que obtuvo el grupo de Robson et al. {1999} con radiación láser de 395 nm, 50 fs y $4.6 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$.

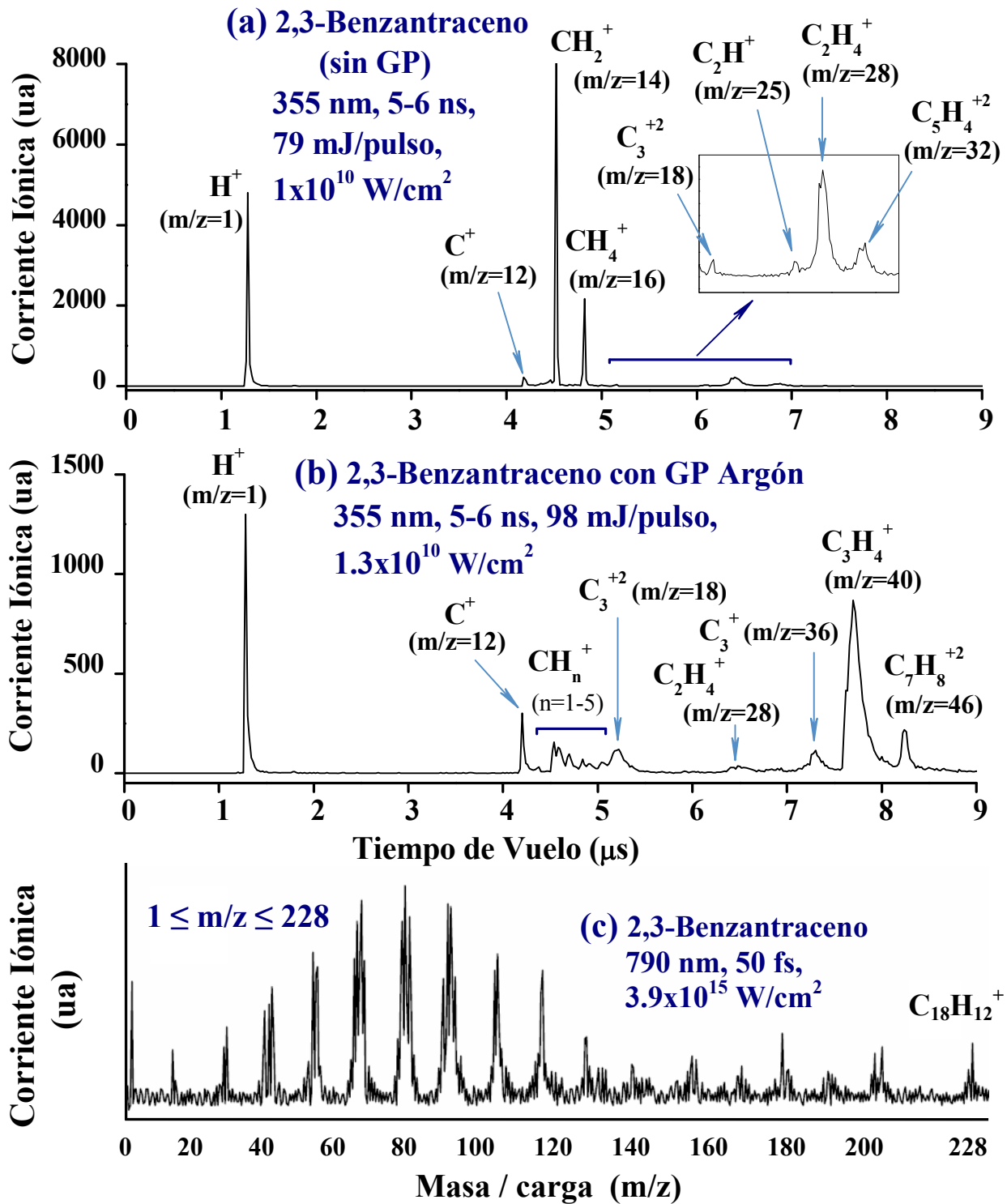


Figura 5.5 Espectros de TOF del 2,3-Benzantraceno sin GP (a) y con GP (b) a 355 nm, 5-6 ns e intensidades de $\sim 10^{10}$ W/cm², comparados al espectro de masas (c) que obtuvo el grupo de Robson et al. {1999} con radiación láser de 790 nm, 50 fs y 3.9×10^{15} W/cm².

los iones H^+ , C^+ , CH_2^+ , CH_4^+ , $C_3H_4^+$ y fragmentos con $m/z \leq 46$; con radiación láser de 395nm, 50 fs e intensidades del orden de 10^{14} W/cm^2 la fotofragmentación es extensa, sin embargo, el ion molecular padre ($m/z=228$) domina los espectros de masas; incrementando la intensidad del láser ($\sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$) en el régimen de 50 fs y longitud de onda de 790 nm los espectros consisten principalmente de los fragmentos C_m^+ y $C_mH_n^+$ con $m/z < 120$. Robson *et al.* consideran además que la ionización de campo es el principal mecanismo de ionización en el 23BZT para intensidades del orden de 10^{15} W/cm^2 .

Un aspecto importante en los espectros de TOF es que se detectó al ion $m/z=17$ (TOF=5.01 μ s), el cual no ha sido reportado en procesos de fragmentación del 23BZT. El máximo de corriente centrado en 5.01 μ s podría ser generado por el ion metano $^{13}CH_4^+$ o metano deuterado CH_3D^+ , sin embargo, a partir del análisis de corrientes iónicas (CI) que se presenta en la sección 5.4, la abundancia relativa del ion $m/z=17$ representa un amplio porcentaje de la corriente del ion CH_4^+ ($m/z=16$), de 4-25% en los espectros del 23BZT sin GP (Tabla 5.5) y 50% en los correspondientes con GP Argón (Tabla 5.7), en desacuerdo con posibles contribuciones de ^{13}C o Deuterio, cuyas abundancias isotópicas son de 1.1 y 0.01% respectivamente. Con base a esta discusión es probable que el fragmento iónico $m/z=17$ corresponda principalmente a metano protonado (CH_5^+). El espectro infrarrojo (IR) del ion CH_5^+ fue reportado recientemente por el grupo de White *et al.* {1999} en el intervalo de frecuencias 2800-3000 cm^{-1} (3.3-3.6 μ m). De acuerdo con los autores los cinco protones del ion CH_5^+ están perfectamente enlazados al átomo C, sin embargo, los ángulos entre los enlaces C-H pueden cambiar libremente.

5.3 Corrientes Iónicas Totales

Al graficar las corrientes iónicas totales (CIT) en función de las energías/pulso láser se observa un corrimiento hacia mayores energías para la formación de iones y la disminución en intensidad de la señal como efectos del GP (ver Figura 5.6.a). La intensidad umbral (I_0) para la fragmentación molecular es de $2.6 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ (20 mJ/pulso) en ausencia de GP y

aproximadamente $3.9 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ (30 mJ/pulso) con GP Argón. Es importante señalar que las CIT del 23BZT sin GP aparentemente tienden hacia un nivel de saturación para intensidades de láser mayores a $7.8 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ (60 mJ/pulso), lo cual no sucede con GP, sin embargo, en este último caso se aprecia una disminución considerable en sus CIT a partir de $8.9 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ (~68 mJ/pulso). Esta fluctuación en las CIT con GP coincide con un incremento importante en la intensidad de las corrientes iónicas (CI) de los fragmentos $\text{C}_7\text{H}_m^{+2}$ y C_3H_4^+ y con el decremento en las abundancias de los principales iones de la disociación molecular del 23BZT, por lo que es probable que a partir de $8.9 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ se abran nuevos canales de fragmentación.

La fragmentación molecular así como la intensidad de las CI están fuertemente influenciadas por el GP. Los efectos que producen distintos gases de arrastre (GP) se conoce desde hace tiempo y se han llevado a cabo una gran variedad de estudios teóricos y experimentales en sistemas moleculares con un número pequeño de átomos. La disociación de las moléculas en ausencia de GP es directa y más rápida que su disociación cuando forma agregados de Van der Walls¹ con el GP {Schröder *et al.*, 1995; Segall *et al.*, 1993; Zdánská *et al.*, 2000}. A la fecha no se tienen reportes sobre los efectos del GP en la dinámica de fragmentación del 23BZT (las únicas observaciones sobre los efectos son las que se reportan en este trabajo). Aparentemente el GP dificulta la fotodisociación molecular o causa que los fotofragmentos se recombinen nuevamente, disminuyendo considerablemente la intensidad de sus CI.

¹ Un agregado de Van der Walls (vdW) es un complejo formado por dos o más átomos y/o moléculas neutros e individualmente estables que se mantienen unidos por interacciones débiles de largo alcance. Debido a que la energía de disociación de los enlaces vdW es relativamente baja (los enlaces son unas 100 veces más débiles que los enlaces químicos), a temperatura ambiente están constantemente rompiéndose y formándose, pues la energía térmica $k_B T$ (k_B es la constante de Boltzman y T la temperatura) es comparable o mayor que su energía de disociación. Por tal razón los agregados de vdW existen principalmente a temperaturas muy bajas (p.ej. en el espacio interestelar y en haces moleculares supersónicos).

5.3.1 Fotones absorbidos que inducen la fragmentación molecular

La saturación y fluctuación de las CIT del 23BZT dificultan la interpretación del orden del proceso (número de fotones absorbidos) a intensidades del láser muy altas. De acuerdo con la teoría de procesos multifotónicos la corriente iónica CI es proporcional a la n-ésima potencia de la intensidad I (o energía E) de la radiación del láser ($CI = \sigma I^n$), así que el análisis se limitó únicamente en los intervalos de energía/pulso en los que puede usarse esta aproximación. Al graficar el logaritmo de las corrientes iónicas totales (Log CIT) en función del logaritmo de las energías del láser (Log E) se observa un comportamiento lineal entre 23-44 mJ/pulso ($\sim 10^9$ W/cm²) sin GP y 32-65 mJ/pulso ($\sim 10^9$ W/cm²) con GP Argón, es decir, en el intervalo de energías más bajas que se emplearon. Las pendientes de las rectas es el número de fotones necesarios para inducir la fragmentación molecular (ver Figura 5.6.b). En ausencia de GP se requiere la absorción de al menos 3.7 ± 0.2 fotones¹ (~ 12.8 eV) para fragmentar al 23BZT. Con GP aparentemente es necesaria la absorción de un menor número de fotones, 2.9 ± 0.1 fotones (~ 10.3 eV).

Actualmente existen pocos reportes con los cuales comparar estos resultados, además los trabajos que existen sobre fotodisociación del 23BZT a menudo implican un proceso de fragmentación a partir del ion molecular padre, dificultando la comparación. Allamandola *et al.* {1989} señalan que la energía de ruptura de los enlaces C-H de diversos PAH es del orden de 3.2-3.7 eV y mayor de 6.8 eV para los enlaces C-C. Considerando estos valores, se requiere la absorción de al menos 1 fotón de 355 nm (3.5 eV) para la ruptura de los enlaces C-H y la absorción simultánea de un mínimo de 2 fotones para la ruptura de los enlaces C-C. De acuerdo al proceso de absorción de 3 y 4 fotones que se estima en la fragmentación del 23BZT con y sin GP Argón (Figura 5.6.b), sus fragmentos absorben dentro del ancho temporal del pulso del láser por lo menos 1 fotón adicional ($n \geq 1$) hasta ionizarse o fragmentarse nuevamente.

¹ La energía de los fotones de 355 nm es de 3.5 eV.

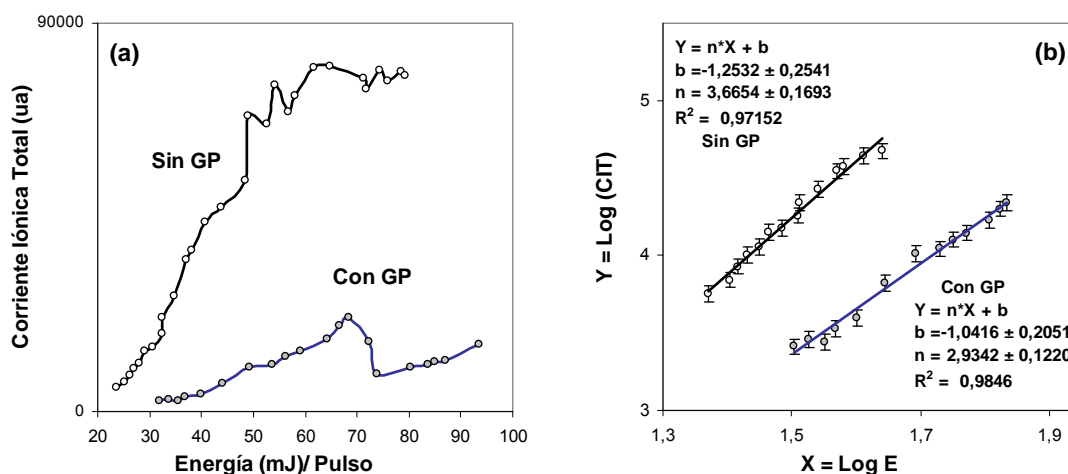


Figura 5.6 Corrientes iónicas totales CIT del 23BZT con GP Argón y sin GP (a). Logaritmos de las CIT en función del logaritmo de la energía del láser en los intervalos 23-44 mJ/pulso ($3-6 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$) sin GP y 32-65 mJ/pulso ($4-8.5 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$) con GP (b). De acuerdo con la teoría de proceso multifotónicos, el número de iones formados (CIT) es proporcional a la n -ésima potencia de la energía por pulso de láser (E^n), en donde n es el número de fotones absorbidos que inducen la disociación molecular.

En estudios relacionados con el ion 23BZT^+ , Ekern *et al.* {1998} demostraron que su disociación es posible a través de un proceso multifotónico con radiación UV de longitud de onda mayor a 185 nm (6.7 eV). Jochims *et al.* {1997} lograron un resultado similar pero a través del proceso de absorción de un solo fotón con energías de 8-35eV.

5.4 Corrientes Iónicas (CI) y Corrientes Iónicas Relativas (CIR)

A partir de los espectros de TOF que se presentan en este trabajo es difícil obtener información acerca del canal a través del cual un fragmento iónico se forma, ni cuantos pasos de fragmentación están involucrados en su formación, debido principalmente a que se cuenta con los productos finales de la fragmentación extensa del 23BZT, además de la carencia de estudios con los cuales comparar los resultados, sin embargo, es posible

determinar a partir de las corrientes iónicas cuáles son los fragmentos iónicos más estables, estimar la energía necesaria para su formación y algunos aspectos sobre la dinámica de fragmentación al variar la intensidad del láser.

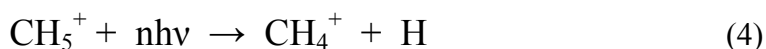
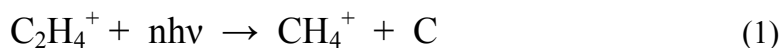
5.4.1 CI y CIR del 2,3-Benzantraceno (sin GP)

Los procesos de fotofragmentación más importantes son aquellos que se derivan en la producción de H^+ , CH_2^+ , CH_4^+ y $C_2H_4^+$, los iones más abundantes y los que tienen un mayor aporte a la corriente iónica total (CIT), representan aproximadamente el 90% de la ionización total en el intervalo de energía 20 – 80 mJ/pulso. Las gráficas de CI y CIR¹ que corresponden a estos fragmentos se muestran en la Figura 5.7. La producción de los iones restantes C_m^+ ($m= 1, 3$), CH_5^+ , C_3^{+2} , C_2H^+ y $C_5H_4^{+2}$ es menos significativa, representan cerca del 10% de la CIT en el mismo intervalo de energía, aunque no por ello deja de ser importante.

Las corrientes iónicas (CI) de todos los fragmentos experimentan un aumento gradual a partir de 20 mJ/pulso (2.6×10^9 W/cm²), sin embargo, al incrementar la intensidad del láser surgen dos patrones de comportamiento: (a) la producción de los iones más abundantes H^+ , CH_2^+ , CH_4^+ (excepto el $C_2H_4^+$) aparentemente se satura para energías/pulso mayores de 60mJ (Figura 5.7), (b) los iones CH_5^+ , C_3^{+2} , C_2H^+ , $C_5H_4^{+2}$ y C_3^+ , alcanzan un valor máximo a partir del cual se da un decremento en sus CI. En la Figura 5.8 se muestran las CI y CIR de tres de los fragmentos iónicos a los que se hace referencia en el inciso (b), las gráficas de los iones restantes pueden consultarse en el Apéndice C. En la Tabla 5.4 se indica el intervalo de energía/pulso en el cual los fragmentos del 23BZT sin GP alcanzan su valor más alto de CI, haciendo la distinción entre los iones (a) y (b). En particular puede notarse que los iones de mayor masa/carga ($17 \leq m/z \leq 36$), son los que después de alcanzar su máximo de corriente (aproximadamente entre 40–50 mJ/pulso) experimentan una disminución considerable en sus CI. A partir de ese mismo intervalo de energía/pulso los

¹ Las CIR representan las CI normalizadas respecto a las CIT (Σc_i)

fragmentos de menor m/z ($1 \leq m/z \leq 16$) experimentan un incremento considerable en sus corrientes iónicas, saturándose únicamente las correspondientes a H^+ , CH_2^+ y CH_4^+ después de 60 mJ. De acuerdo con este resultado, es probable que para intensidades láser del orden de 45 mJ/pulso (5.9×10^9 W/cm²) se abran nuevos canales de fragmentación molecular que contribuyan a la formación de H^+ , C^+ , CH_2^+ y CH_4^+ a través de la disociación de los iones de mayor masa/carga ($17 \leq m/z \leq 36$). A continuación se proponen algunos procesos de fotofragmentación (1-8) a partir de los cuales podrían entenderse las características principales que se observan en las corrientes iónicas del 23BZT sin GP (Figuras 5.7 y 5.8).



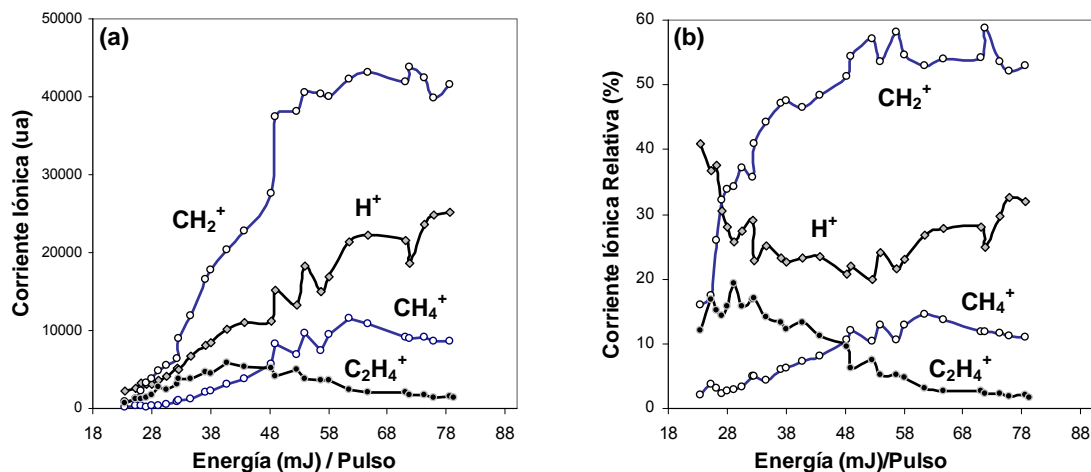


Figura 5.7 Corrientes iónicas (a) y Corrientes Iónicas Relativas (b) de los iones H^+ , CH_2^+ , CH_4^+ y C_2H_4^+ , los más abundantes en el proceso de fotofragmentación del 23BZT en ausencia de GP.

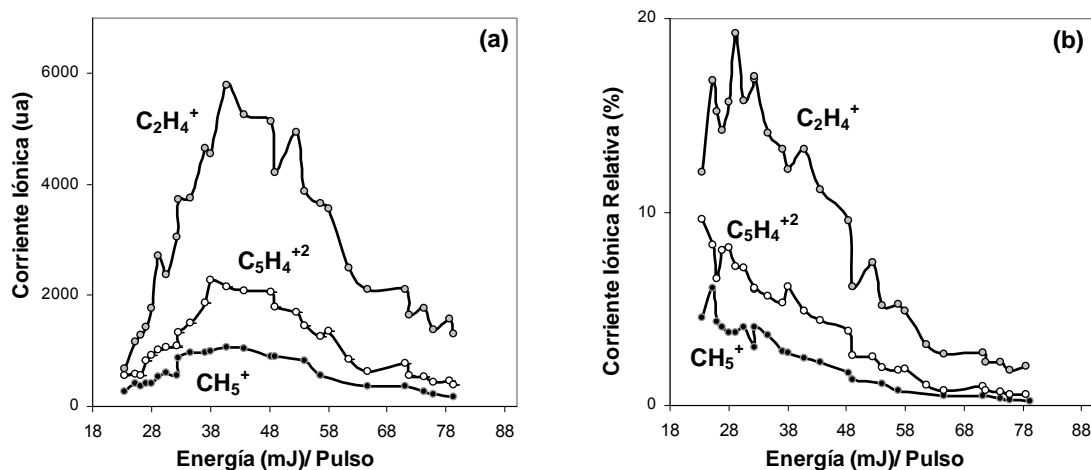


Figura 5.8 Corrientes Iónicas (a) y Corrientes Iónicas Relativas (b) de los iones C_2H_4^+ , $\text{C}_5\text{H}_4^{+2}$ y CH_5^+ . El comportamiento observado en las CI y CIR también es característico de los fragmentos iónicos C_3^{+2} , C_2H^+ y C_3^+ , productos de la fragmentación del 23BZT (sin GP). Sus gráficas pueden consultarse en el Apéndice C. Los valores máximos de sus CI los alcanzan aproximadamente en el intervalo de 40-50 mJ/pulso, a partir del cual experimentan una disminución en su abundancia iónica. Las CIR tienden a decrecer gradualmente hasta que su aporte a la corriente total CIT es inferior al 1%. Ambas gráficas del ion CH_5^+ están multiplicadas por un factor de 3.

Tabla 5.4 Energía de láser en la que los fragmentos del 23BZT (sin GP) alcanzan su máximo valor de CI

m/z	Ion	Grupo		Energía(mJ)/pulso
		a	b	
1	H ⁺	√		> 60
12	C ⁺			≈ 80
14	CH ₂ ⁺	√		> 60
16	CH ₄ ⁺	√		> 60
17	CH ₅ ⁺		√	≈ 40
18	C ₃ ⁺²		√	≈ 43
25	C ₂ H ⁺		√	≈ 50
28	C ₂ H ₄ ⁺		√	≈ 40
32	C ₅ H ₄ ⁺²		√	≈ 43
36	C ₃ ⁺		√	≈ 50

(a) Las CI de los iones aparentemente se saturan.

(b) Los iones alcanzan un valor máximo en sus CI a partir del cual se da un decremento en sus abundancias.

Tabla 5.5 Aporte* a la CIT de los fragmentos del 23BZT (sin GP)

m/z	Ion	Energía (mJ)/pulso		
		20-44	44-80	
1	H ⁺	28	26	%
12	C ⁺	1	1	%
14	CH ₂ ⁺	36	55	%
16	CH ₄ ⁺	4	12	%
17	CH ₅ ⁺	1	0,5	%
18	C ₃ ⁺²	5	1	%
25	C ₂ H ⁺	2	1	%
28	C ₂ H ₄ ⁺	15	4	%
32	C ₅ H ₄ ⁺²	7	1	%
36	C ₃ ⁺	1	0,5	%

* Los % constituyen el valor promedio del aporte de cada ion a la CIT en los intervalos de energía que se indican. Entre 23- 44 mJ/pulso la CIT es proporcional a Eⁿ, donde E es la energía/pulso del láser y n=3.7 fotones.

Con base a la contribución que tienen los fragmentos iónicos a la CIT (ver Tabla 5.5) puede señalarse cuáles de los procesos anteriores (1-8) tienen mayor relevancia en la fragmentación del 23BZT, principalmente para energías > 40 mJ/pulso. El aporte a la CIT del ion $C_2H_4^+$ es de 15% a energías de 20-44mJ/pulso y decrece a 4% en el intervalo 44-80 mJ/pulso; el aporte del ion CH_2^+ aumenta de 36% a 55% en los mismos intervalos de energía/pulso y la contribución del ion metano CH_4^+ crece de 4% a 12%, por lo cual los canales de fragmentación (1) y (2) deben de ser los más probables. El proceso (3) y los que están involucrados en la formación del ion C^+ aparentemente son menos importantes ya que su CIR permanece casi constante ($\sim 1\%$), sin embargo, es posible que ocurran. También es posible la formación de los iones CH_4^+ e H^+ por la fragmentación de CH_5^+ (su aporte a la CIT decrece 0.5%). Otro canal relevante en la producción de los iones CH_2^+ y CH_4^+ podría resultar de la fragmentación del ion $C_5H_4^{+2} \rightarrow C_2H_4^+ + C_3^+$, y a su vez el ion $C_2H_4^+$ se fragmenta de acuerdo con los procesos (1) y (2). Cabe mencionar que los porcentajes que se reportan en la Tabla 5.5 únicamente representan la contribución media de cada ion a la CIT. Un análisis con mayor detalle permitió ver que a energías/pulso entre 20-25 mJ los iones que tienen un mayor aporte a la CIT son H^+ (35%), CH_2^+ (15%), $C_2H_4^+$ (15%), C_3^{+2} (10%) y $C_5H_4^{+2}$ (10%), sin embargo, para energías/pulso mayores de 30 mJ el ion CH_2^+ es el principal producto de la fragmentación molecular con una contribución del orden de 55% a la CIT, seguido por el ion H^+ con 30% de la corriente total.

A partir de las CI fue posible determinar el número de fotones (n) necesarios para la producción de los diversos fragmentos iónicos del 23BZT (análogamente al estudio que se llevó a cabo en la sección 5.3.1 con las CIT en el intervalo de energías 23-44 mJ/pulso). En la Tabla 5.6 se listan los valores estimados para n . Los iones CH_2^+ , CH_4^+ , $C_2H_4^+$ y CH_5^+ resultan de un proceso de absorción de 4.4, 4.5, 3.4 y 3.5 fotones, respectivamente. Estos valores refuerzan la interpretación de los resultados, en particular los mecanismos de fragmentación (1), (2) y (4) propuestos anteriormente. Los principales canales de formación de CH_m^+ ($m=2,4$) son a través de la fragmentación de $C_2H_4^+$ y CH_5^+ por absorción de un fotón adicional de 3.5 eV.

Tabla 5.6 Fotones absorbidos* en el proceso de fragmentación del 23BZT (sin GP)

Ion	n, Fotones absorbidos	Energía (eV) nhv
H ⁺	2,74 ± 0,17	9,6 ± 0,6
C ⁺	2,65 ± 0,16	9,3 ± 0,6
CH ₂ ⁺	4,39 ± 0,23	15,4 ± 0,8
CH ₄ ⁺	4,53 ± 0,31	15,8 ± 1,1
CH ₅ ⁺	3,54 ± 0,35	12,4 ± 1,2
C ₂ H ⁺	2,77 ± 0,27	9,7 ± 0,9
C ₂ H ₄ ⁺	3,42 ± 0,22	11,9 ± 0,8
C ₅ H ₄ ⁺²	3,07 ± 0,26	10,7 ± 0,9
C ₃ ⁺	2,68 ± 0,21	9,4 ± 0,7

* No pudo determinarse el número de fotones absorbidos para producir al ion C₃⁺². En el Apéndice E pueden consultarse las gráficas de Log CI vs Log E. El intervalo de energía considerado para usar la aproximación CI=σEⁿ es 23-44 mJ/pulso (I~10⁹ W/cm²)

La producción de los iones H⁺, C⁺, C₂H⁺ y C₃⁺ requiere aproximadamente la absorción de 2.7 fotones (~9.5 eV) por lo que es probable que su formación sea a través del mismo canal, es decir, desde un precursor común como en el caso de los iones CH_m⁺ (m=2,4), sin embargo, debido al tipo de fragmentación observada en el 23BZT es también probable que muchos canales estén involucrados en su producción, más aún, es difícil saber si en el análisis no se subestimó el número de fotones absorbidos por los fragmentos iónicos. Dentro del marco de la teoría de procesos multifotónicos si n fotones son necesarios para formar un fragmento iónico su dependencia de la intensidad del láser es Iⁿ, pero si durante el proceso los iones se fragmentan extensamente cabe la posibilidad de que el número de fotones calculado a partir de las CI disminuya apreciablemente. Robin M. B. {1980} estudió experimentalmente el proceso de ionización multifotónica de la molécula acetaldehído (CH₃CHO) con radiación láser de 360-370 nm. En el análisis de la corriente del ion molecular padre CH₃CHO⁺ estimó la absorción de 1.7 fotones para su formación,

sin embargo, a partir del espectro de energía del acetaldehído (el cual se conoce bien) se requiere un mínimo de 3 fotones para ionizarlo. Según el autor la discrepancia se debe a la fragmentación extensa del ion molecular padre en fragmentos iónicos y neutros más pequeños. Los fragmentos iónicos del acetaldehído CH_3CO^+ , HCO^+ y CH_4^+ resultan de un proceso de absorción de 4 fotones, por lo que deberían de tener el mismo valor n , excepto que el ion metano se fragmenta adicionalmente en CH_3^+ y CH_2^+ . Robin encontró experimentalmente un número de fotones más pequeño para el ion metano CH_4^+ ($n= 2.24$) y la misma dependencia para los iones CH_3CO^+ ($n= 2.69$) y HCO^+ ($n= 2.7$).

5.4.2 CI y CIR del 2,3-Benzantraceno con GP Argón

Los mecanismos de fragmentación del 23BZT con GP Argón contribuyen principalmente a la formación de los iones H^+ y C_3H_4^+ , representan hasta 68% de la CIT en el intervalo de energías de láser 30-100 mJ/pulso (ver Tabla 5.7), en tanto los fragmentos iónicos C_m^+ ($m=1,3$), C_3^{+2} y $\text{C}_7\text{H}_8^{+2}$ aportan cerca del 20%. La contribución promedio de los iones CH_2^+ , CH_4^+ y C_2H_4^+ es aproximadamente del 10% en el mismo intervalo de energías, lo cual es notable ya que en ausencia de GP tienen un aporte de 55-71% entre 20-80 mJ/pulso (Tabla 5.5).

En la sección previa se observó que al aumentar la intensidad del láser los iones de mayor masa/carga ($17 \leq m/z \leq 36$) se fragmentan y contribuyen principalmente en la producción de H^+ , C^+ y CH_m^+ ($m=2,4$), sin embargo, con GP Argón el comportamiento es muy diferente. Al incrementar la potencia del láser las CI y CIR de los iones C_3^+ , C_3H_4^+ y $\text{C}_7\text{H}_m^{+2}$, los de mayor m/z , aumentan gradualmente hasta que finalmente su aporte conjunto a la CIT se incrementa de un 13% a casi 40% a energías mayores de 68 mJ (Tabla 5.7). Esto tiene mayor relevancia cuando se observa que las corrientes relativas de los iones restantes¹, los

¹ Las gráficas de CI y CIR de los principales productos de la fragmentación del 23BZT con GP se presentan a lo largo de esta sección, las gráficas restantes pueden consultarse en el Apéndice D.

Tabla 5.7 Aporte* a la CIT de los fragmentos del 23BZT con GP Argón.

m/z	Ion	Energía (mJ)/pulso		
		30-68	68-100	
1	H ⁺	56	40	%
12	C ⁺	7	5	%
13	CH ⁺	1	1	%
14	CH ₂ ⁺	6	3	%
15	CH ₃ ⁺	4	2	%
16	CH ₄ ⁺	2	2	%
17	CH ₅ ⁺	1	1	%
18	C ₃ ⁺²	6	5	%
28	C ₂ H ₄ ⁺	2	1	%
32	C ₅ H ₄ ⁺²	1	1	%
36	C ₃ ⁺	3	4	%
40	C ₃ H ₄ ⁺	7	28	%
43	C ₇ H ₂ ⁺²	1	2	%
46	C ₇ H ₈ ⁺²	2	5	%

* Los % constituyen el valor promedio del aporte de cada ion a la CIT en los intervalos de energía que se indican. La contribución de los iones de menor m/z disminuye a partir de energías mayores de 68 mJ y la de los iones restantes C₃⁺, C₃H₄⁺ y C₇H_m⁺² se incrementa a partir de la misma energía.

Entre 32-65 mJ/pulso la CIT es proporcional a Eⁿ, donde E es la energía del láser y n=2.9 fotones

de menor m/z ($m/z \leq 28$), decrecen a partir de la misma energía por pulso (Tabla 5.7, Figuras 5.9 - 5.10). En particular la contribución del ion H⁺, el de mayor abundancia en todo el espectro de energías/pulso láser, disminuye un 16%. Este comportamiento también difiere con el estudio de disociación por colisiones inducidas (CID) en las moléculas 1,2-Benzantraceno, Antraceno y Pireno que llevó a cabo el grupo de Airiau *et al.* {2001} usando Tropilio⁺ ($m/z = 91$) como ion precursor a cinco energías de colisión (25-125 eV) y gas Argón como blanco para la activación colisional. La fragmentación molecular resultó

extensa y bimodal a energías de 100-125 eV, formándose principalmente los iones de masa/carga $C_6H_m^+$ ($m/z \sim 72$) y los iones $C_{16}H_m^+$ ($m/z \sim 192$), sin embargo, a energías de 25-75 eV detectaron únicamente la formación de los iones de mayor masa/carga $C_{16}H_m^+$. El grupo de Robson *et al.* {1999} observaron en los espectros de masas del 23BZT que obtuvieron con pulsos láser de 50 fs de duración a 395 y 790 nm, un aumento gradual en la producción de iones poco masivos (H^+ , C_m^+ y $C_mH_n^+$) al incrementar la intensidad del láser en el intervalo de 10^{14} - 10^{15} W/cm² y aunque detectaron al ion molecular padre ($23BZT^+$) su abundancia relativa y la de los iones de mayor m/z disminuyó apreciablemente con la potencia del láser (Figuras 5.4 y 5.5). En el presente trabajo, aparentemente el GP Argón inhibe diferentes canales implicados en la fragmentación del 23BZT sin GP (como los propuestos en la sección previa), principalmente los que contribuyen a la formación de CH_2^+ y CH_4^+ . La disminución en la producción de los iones de menor m/z ($1 \leq m/z \leq 28$) podría ser el resultado de la escasa fragmentación de los iones masivos C_3^+ , $C_3H_4^+$ y $C_7H_m^{+2}$ por efecto del GP. Al comparar las CI del ion C_3^+ en ambos procesos de fragmentación (Figura 5.11) se observa que la corriente iónica es menor en ausencia de GP (aporta 1% a la CIT, aproximadamente 3% menos que con GP), probablemente se deba a que el ion C_3^+ se fragmenta en C^+ de acuerdo con el proceso (7) sugerido anteriormente, aunque también es probable que el ion C_3^+ se fragmente directamente en C^+ (sin la absorción adicional de más de fotones). La posibilidad del proceso de fragmentación anterior está en acuerdo con el número de fotones ($n \sim 2.7$) requeridos para la producción de los iones C_3^+ y C^+ que se estimó en la sección previa a partir de sus CI (Tabla 5.6). Con GP no hay evidencia de que el ion C_3^+ experimente el tipo de fragmentación, ya que el incremento en la abundancia relativa de C_3^+ coincide con el menor aporte del ion C^+ a la CIT (Tabla 5.7). A partir de este análisis es factible que en ausencia de GP también los iones $C_3H_4^+$ y $C_7H_m^{+2}$ ($m=2, 8$) se fragmenten en iones de menor m/z y fragmentos neutros, desapareciendo por completo en los espectros de TOF. Estos probables canales de fotofragmentación podrían explicar el incremento considerable en las CI en ausencia de GP, principalmente en las correspondientes a los iones CH_2^+ y CH_4^+ (Tabla 5.5). Los iones CH_m^+ ($m=2, 4$) podrían formarse por la fotofragmentación del ion $C_3H_4^+$ mediante los procesos (9) - (12) que se indican en las siguientes páginas. Contribuciones adicionales para

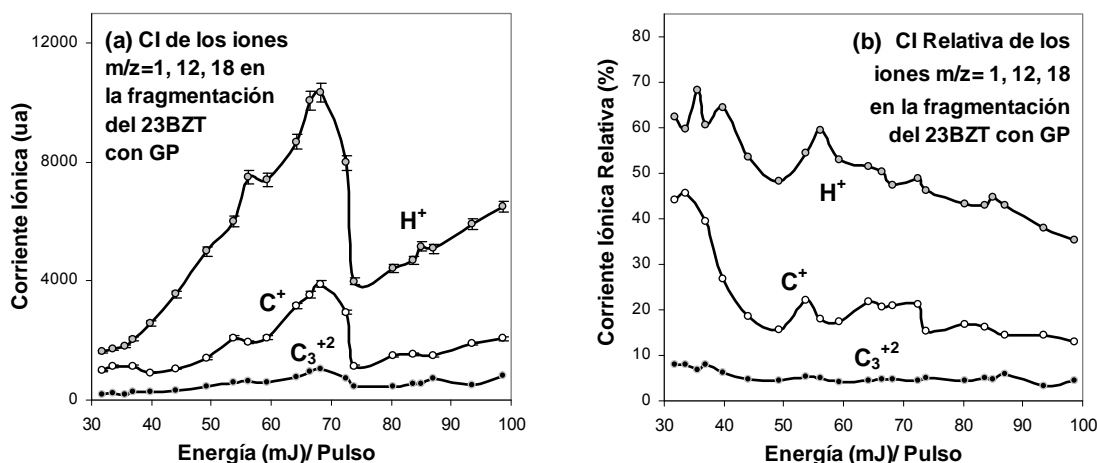


Figura 5.9 Corrientes iónicas (a) y CI relativas (b) de los iones H^+ , C^+ y C_3^{+2} en la fotofragmentación del 23BZT con GP Argón. Las CI decrecen considerablemente a partir de 68mJ/pulso, sin embargo, el aporte del ion H^+ a la CIT es mayor de 40%, constituyendo el principal producto de la fragmentación molecular. Las gráficas del ion C^+ están multiplicadas por un factor de 3.5.

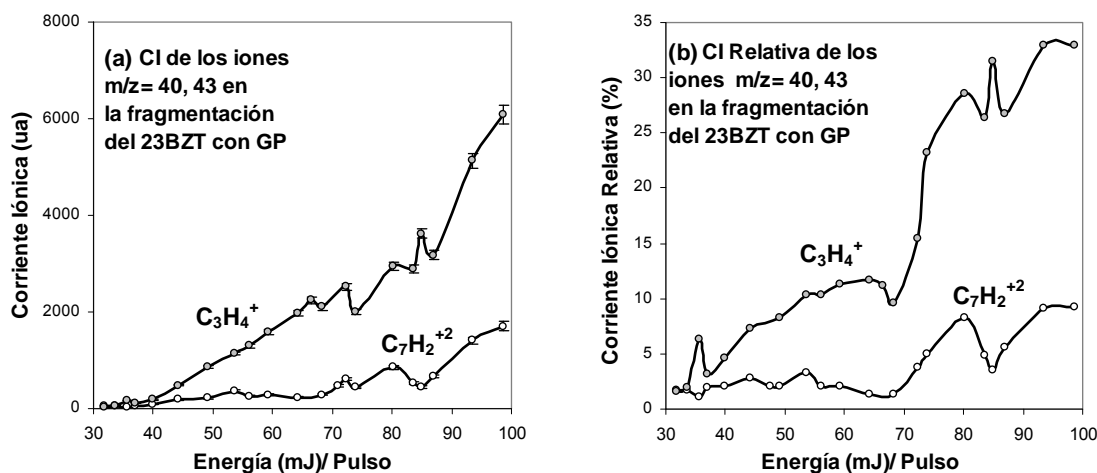


Figura 5.10 Corrientes Iónicas (a) y CI Relativas (b) de los iones $C_3H_4^+$ y $C_7H_2^{+2}$ en la fotofragmentación del 23BZT con GP Argón. La contribución a la CIT del ion $C_3H_4^+$ es inferior del 10% para energías menores de 68 mJ/pulso, sin embargo, su aporte es ~30% para energías mayores de 70 mJ/pulso, constituyendo junto con el ion H^+ los principales productos de la fragmentación molecular. Las gráficas del ion $C_7H_2^{+2}$ están multiplicadas por un factor de 3. El comportamiento en las CI y CIR también es característico del fragmento $C_7H_8^{+2}$ (ver Apéndice D).

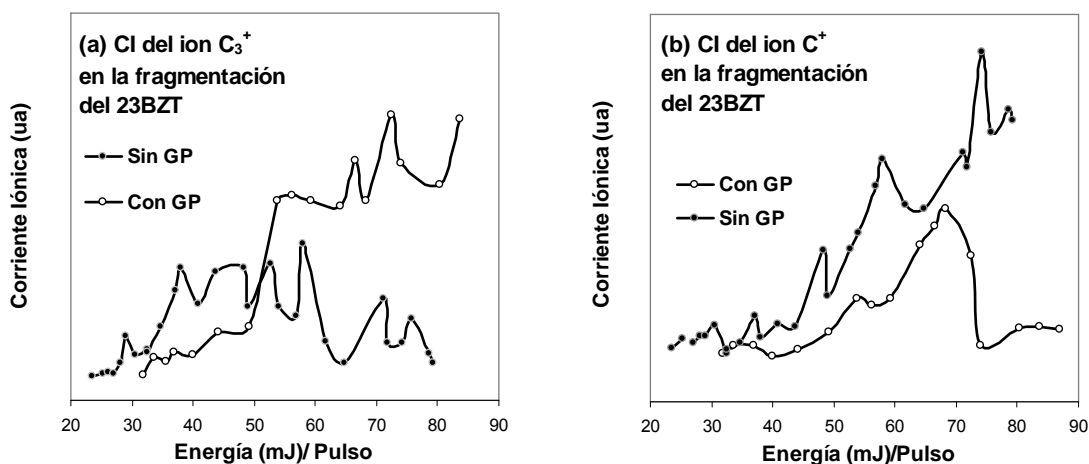
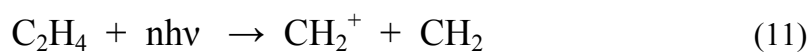
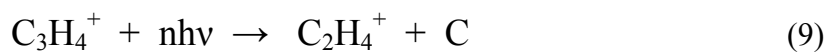


Figura 5.11 Corrientes Iónicas (CI) de los fragmentos C_3^+ (a) y C^+ (b) en los procesos de fragmentación del 23BZT, con Gas portador Argón (GP) y sin GP. El ion C_3^+ representa de 3-4% de la fragmentación molecular con GP y menos del 1% sin GP. La CI del fragmento C_3^+ en ausencia de GP es considerablemente menor que con GP posiblemente porque se fragmenta en C^+ , principalmente para energías mayores de 45 mJ/pulso. Las gráficas de los iones C^+ y C_3^+ en la fragmentación sin GP están multiplicadas por un factor de 2.



la producción de CH_2^+ , H^+ y C^+ podrían deberse a la fragmentación de los iones CH_3^+ y CH^+ , los cuales se detectaron débilmente en los espectros del 23BZT sin GP a ciertos valores de energía/pulso láser (Tabla 5.3). Desafortunadamente comparaciones adicionales entre los dos procesos de fragmentación molecular son difíciles de llevar a cabo, principalmente porque no fue posible determinar el número de fotones absorbidos para producir varios de los fotofragmentos del 23BZT con GP Argón. La principal razón se debe a las fluctuaciones en sus CI, no se observa un comportamiento fácil de interpretar y a partir del cual pueda emplearse la expresión $\text{CI} = \sigma E^n$.

En la Tabla 5.8 se presenta el número de fotones absorbidos para la producción de los fragmentos del 23BZT con GP. Las energías para la formación de iones oscila entre 9.1-19.5 eV, sin embargo, destaca el número de fotones absorbidos $n=2.5-2.7$ (~ 9.2 eV) para producir los fragmentos H^+ , C^+ , C_3^+ y C_3^{+2} , coincidiendo con los fotones requeridos $n=2.7$ (~ 9.5 eV) para su formación¹ en la fragmentación sin GP (Tabla 5.6). Este resultado indica que el GP no afecta considerablemente el proceso de absorción multifotónico en la molécula 23BZT (al menos en la producción de los iones H^+ , C^+ y C_3^+), sin embargo, su efecto es apreciable en las abundancias iónicas relativas (Tablas 5.5 y 5.7) y en la dinámica de fragmentación molecular. La diferencia entre el número de fotones absorbidos ($n=2.9\pm 0.1$ con GP y $n=3.7\pm 0.2$ sin GP) que se estimó a partir de las CIT (sección 5.3.1) se debe a que las principales contribuciones a la CIT la aportan los iones H^+ ($n=2.6$ fotones) y C_3H_4^+ ($n=3.4$) con GP e H^+ ($n=2.7$), CH_2^+ ($n=4.4$), CH_4^+ ($n=4.5$) y C_2H_4^+ ($n=3.4$) en ausencia de GP. Al estimar el número de fotones absorbidos en la muestra con GP considerando las abundancias iónicas relativas² de cada fragmento en el intervalo 32-65 mJ (Tabla 5.7) se encontró un valor $n=2.8$ fotones, que coincide con el valor $n=2.9\pm 0.1$ fotones. Para la muestra de 23BZT sin GP en el intervalo 20-44 mJ (Tabla 5.5) se obtuvo un valor $n=3.6$ fotones, básicamente el que se calculó a partir de su CIT, $n=3.7\pm 0.2$ fotones (Figura 5.6.b).

¹ Excepto para el ion C_3^{+2} , no pudo determinarse el número de fotones requeridos para su producción en la fragmentación del 23BZT sin GP.

² $n = \sum_i (n_i)(\text{CIR})_i / \text{CIT}$

Tabla 5.8 Fotones absorbidos* en el proceso de fragmentación del 23BZT con GP Argón.

Ion	n, Fotones Absorbidos	Energía (eV) nhv
H ⁺	2,61 ± 0,12	9,1 ± 0,4
C ⁺	2,73 ± 0,22	9,6 ± 0,8
CH ⁺	3,44 ± 0,18	12,0 ± 0,6
CH ₃ ⁺	4,56 ± 0,39	15,9 ± 1,4
C ₃ ⁺²	2,53 ± 0,17	8,8 ± 0,6
C ₃ ⁺	2,57 ± 0,13	9,0 ± 0,4
C ₃ H ₄ ⁺	3,37 ± 0,23	11,8 ± 0,8
C ₇ H ₂ ⁺²	4,15 ± 0,24	14,5 ± 0,8
C ₇ H ₈ ⁺²	5,57 ± 0,19	19,5 ± 0,7

* No pudo determinarse el número de fotones absorbidos para la producción de los iones CH_m⁺ (m=2,4,5), C₂H₄⁺ y C₅H₄⁺². En el Apéndice F pueden consultarse las gráficas de Log CI vs Log E. El intervalo de energía considerado para usar la aproximación CI=σEⁿ es 32-65 mJ/pulso (I~10⁹ W/cm²).

5.5 Fragmentación del 1,2-Benzantraceno vs 2,3-Benzantraceno

Actualmente se emplean diferentes técnicas de ionización y separación de mezclas acopladas con espectrometría de masas para el análisis de extractos medioambientales que contienen PAH, sin embargo, con frecuencia se producen únicamente iones moleculares padre y poca fragmentación molecular. Si se dispone de espectros de masas los compuestos pueden identificarse, pero dependiendo de los objetivos del análisis, especialmente cuando se requiere distinguir sistemas moleculares con el mismo peso atómico, sus patrones de fragmentación molecular proporcionan información invaluable y complementaria. Los espectros de masas por impacto de electrones (EI) y disociación por colisiones inducidas (CID) de diferentes grupos de isómeros de PAH presentan similitudes en su diversidad iónica y abundancias relativas, dificultando su identificación {Arakawa *et al.*, 2000}, sin embargo, a través de ionización química ocasionalmente se observan diferencias

importantes en la fragmentación molecular y corrientes iónicas. Daishima *et al.* {1992} analizaron una gran variedad de PAH por ionización química empleando gas metano y pudieron caracterizar al 2,3-Benzantraceno y a sus isómeros 1,2-Benzantraceno (12BZT), Criseno, Trifenileno y Benzo[c]fenantreno comparando las intensidades relativas de sus fragmentos iónicos de mayor abundancia $[M-H]^-$, M^- y MH^- .

Los espectros de TOF del 23BZT con GP Argón que se presentan en este reporte muestran diferencias significativas en relación a los espectros de su isómero 12BZT con GP Argón que se obtuvieron bajo las mismas condiciones experimentales (radiación láser de 355 nm y pulsos de 5-6 ns), las cuales pueden emplearse con fines analíticos (Figuras 5.12 y 5.13). Los iones H^+ , C_m^+ ($m=1-3$), CH_m^+ ($m=1-5$), C_3^{+2} , $C_2H_m^+$ ($m=1,2,4-6$) y $C_3H_3^+$ se observan en la fragmentación molecular del 12BZT, sin embargo, en los espectros del 23BZT no se detectaron los fragmentos C_2^+ y $C_2H_m^+$ ($m=1,2,5,6$). El fragmento $C_7H_8^{+2}$ ($m/z=46$) es el de mayor m/z en los espectros del 23BZT y el ion $C_3H_3^+$ ($m/z=39$) en los correspondientes al 12BZT. En la Tabla 5.9 se indican las intensidades relativas de los fotofragmentos del 23BZT y 12BZT. A intensidades láser del orden de 3×10^9 W/cm² (23.5mJ) el ion H^+ es el pico base (100 %) en la fragmentación del 23BZT, otras contribuciones importantes corresponden a los iones CH_2^+ (15 %), C^+ (14 %) y C_3^{+2} (10 %). A la misma energía/pulso la dinámica de fragmentación del 12BZT es distinta, el pico base corresponde al ion C^+ (100 %), mientras la intensidad relativa del ion H^+ es de 50 %. La corriente relativa del ion C_2^+ constituye el 15 % del pico base, lo cual es importante ya que en la disociación del 23BZT no se detectó su formación. Al incrementar la intensidad de láser a 5.7×10^9 W/cm² (44 mJ/pulso) el pico base corresponde al ion H^+ (100 %) en ambos casos, sin embargo, los patrones de fragmentación de los isómeros son distintos, por lo que todavía es posible su caracterización. En la fragmentación del 12BZT el segundo producto de mayor abundancia corresponde al ion C^+ (39 %) y la contribución de cada uno de los iones restantes es menor del 6 % de la corriente del ion H^+ . En la fragmentación del 23BZT la abundancia del ion CH_2^+ es de 30 % y la de los iones C^+ , $C_2H_4^+$ y $C_3H_4^+$ representa en conjunto cerca del 31 % de la corriente total del ion H^+ .

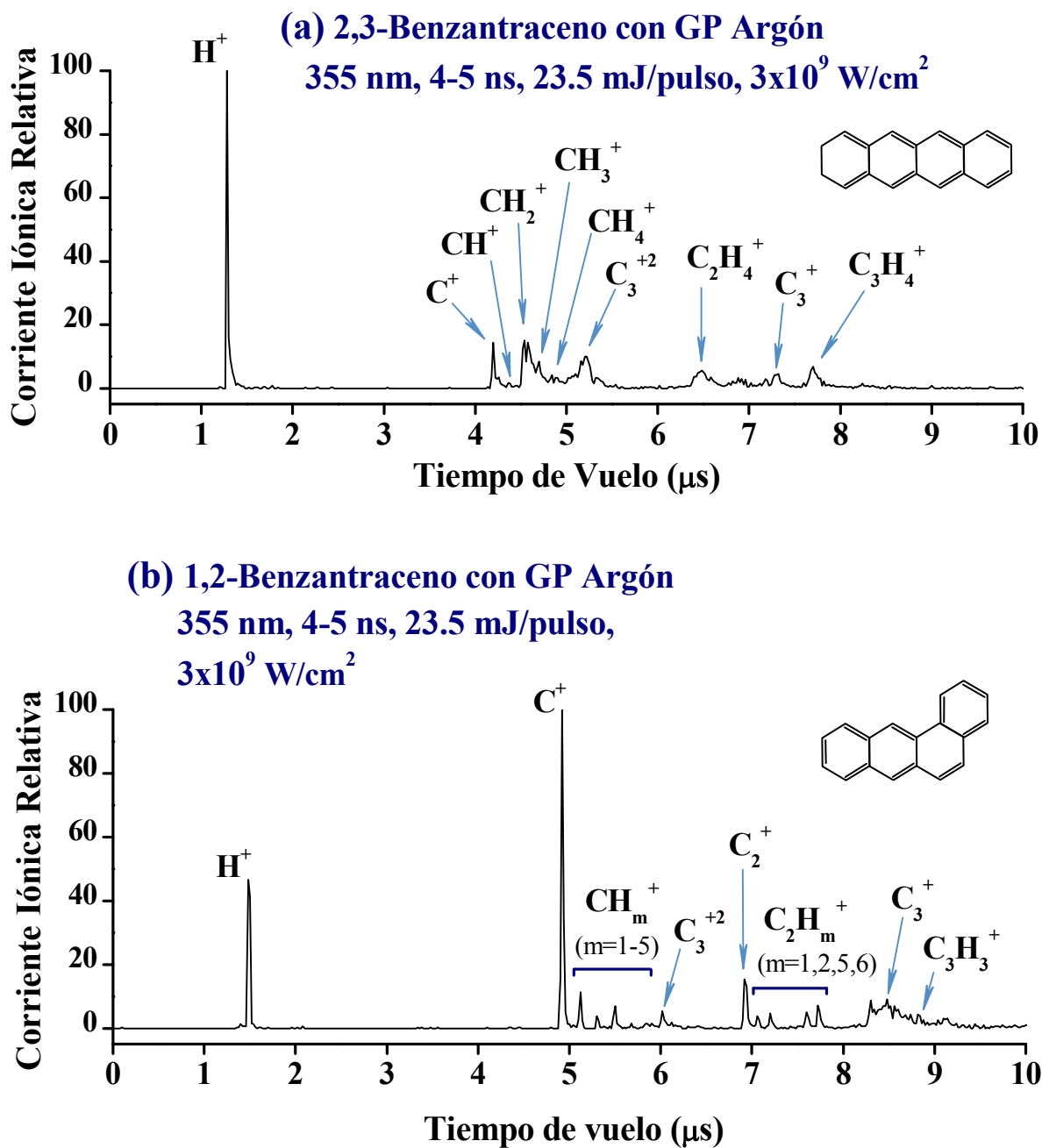


Figura 5.12 Espectros de TOF del 23BZT (a) y su isómero 12BZT (b) con GP Argón a 355nm, pulsos de 5-6ns e intensidades láser de 3×10^9 W/cm² (23.5 mJ/pulso). Las corrientes iónicas están normalizadas respecto a la corriente del pico base de cada espectro, al ion H^+ en el caso del 23BZT y al ion C^+ para el 12BZT.

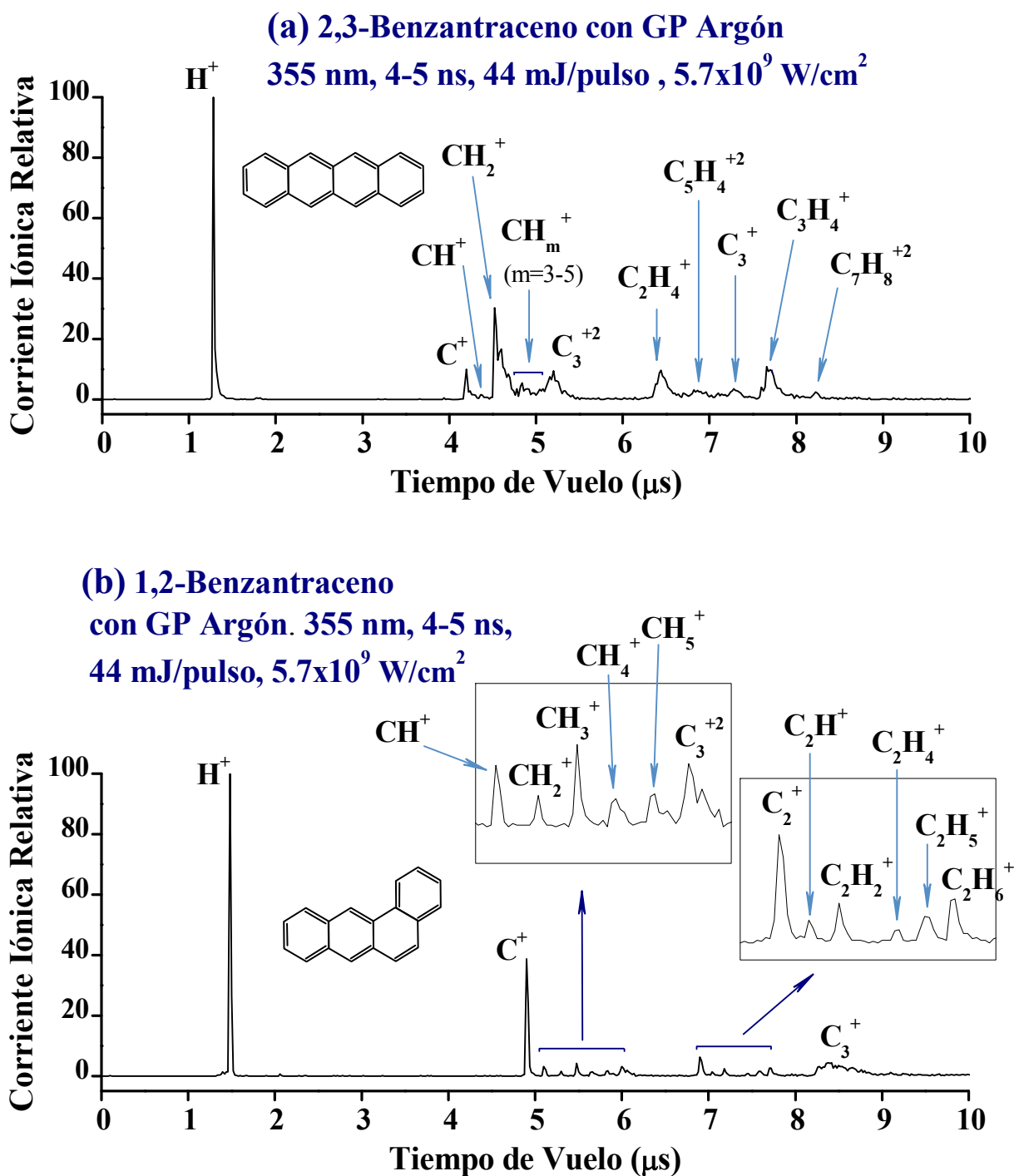


Figura 5.13 Espectros de TOF del 23BZT (a) y su isómero 12BZT (b) con GP Argón a 355nm, pulsos de 5-6ns e intensidades láser de 5.7×10^9 W/cm² (44 mJ/pulso). Las corrientes iónicas están normalizadas respecto a la corriente del pico base de cada espectro, el cual corresponde al ion H⁺ en ambos casos.

Tabla 5.9 Intensidad Relativa* (%) de los fragmentos del 23BZT con GP y su isómero 12BZT con GP.

Ion	2,3-Benzantraceno		1,2-Benzantraceno	
	23.5 mJ	44 mJ	23.5 mJ	44 mJ
H ⁺	100	100	46	100
C ⁺	14	10	100	39
CH ⁺	1	1	11	3
CH ₂ ⁺	15	30	4	2
CH ₃ ⁺	8	3	7	4
CH ₄ ⁺	4	5	2	1
CH ₅ ⁺	3	3	2	1
C ₃ ⁺²	10	9	5	3
C ₂ ⁺	-	-	15	6
C ₂ H ⁺	-	-	4	1
C ₂ H ₂ ⁺	-	-	5	2
C ₂ H ₄ ⁺	5	10	-	1
C ₂ H ₅ ⁺	-	-	5	1
C ₂ H ₆ ⁺	-	-	7	2
C ₃ ⁺	4	3	9	4
C ₃ H ₃ ⁺	-	-	4	-
C ₃ H ₄ ⁺	7	11	-	-
C ₇ H ₈ ⁺²	1	2	-	-

* Las corrientes iónicas de los fragmentos están normalizadas respecto a la corriente del ion H⁺, excepto para el 12BZT a 23.5mJ/pulso, las cuales se normalizaron respecto al ion C⁺.

Conclusiones

Se estudió la dependencia entre la energía/pulso de láser y las abundancias de los iones derivados de la fragmentación molecular del 2,3-Benzantraceno bajo dos condiciones experimentales, con gas Argón como gas portador (GP) y sin GP. Los resultados muestran que la dinámica de fotofragmentación a una longitud de onda de 355 nm, en el régimen de pulsos de 5-6 ns e intensidades láser de 2.6×10^9 - 1.3×10^{10} W/cm² (20-100 mJ/pulso) está fuertemente influenciada por el GP, contribuye principalmente a la producción de un mayor número de fragmentos, de mayor masa/carga y doblemente cargados; tiene un efecto considerable en las corrientes iónicas, en general se aprecia una disminución en sus intensidades y un corrimiento hacia mayores energías/pulso para la formación iónica.

En ausencia de GP los principales canales de fragmentación molecular que se observaron son los que conducen a la formación de H⁺, CH₂⁺, CH₄⁺ y C₂H₄⁺. Con GP Argón los fragmentos más abundantes y estables son H⁺ y C₃H₄⁺. Se estimó la energía necesaria para la producción de los diferentes fragmentos iónicos. A partir del análisis es posible explicar el incremento en las abundancias relativas de los iones H⁺, CH₂⁺ y CH₄⁺ en la disociación del 23BZT sin GP por la fotofragmentación adicional de los iones de mayor masa/carga (CH₅⁺, C₃⁺², C₂H⁺, C₂H₄⁺, C₅H₄⁺² y C₃⁺). El tipo de fragmentación no se observó en los espectros con GP, aparentemente el gas Argón suprime canales de fragmentación involucrados en la producción iónica, principalmente en la formación de CH₂⁺, CH₄⁺ y C₂H₄⁺, o bien, causa que los fotofragmentos se recombinen disminuyendo la intensidad en sus corrientes iónicas.

Los espectros de tiempo de vuelo (TOF) del 2,3-Benzantraceno que se estudiaron consisten fundamentalmente de iones cuya masa/carga es baja ($1 \leq m/z \leq 46$) y no se detectó la formación del ion molecular padre (C₁₈H₁₂⁺). Los resultados están en acuerdo con estudios experimentales que se han llevado a cabo sobre diversos hidrocarburos aromáticos cíclicos y policíclicos en el régimen de nanosegundos e intensidades de radiación láser del

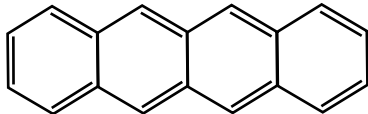
orden de 10^9 - 10^{13} W/cm², en los cuales la duración relativamente grande de los pulsos láser inducen la fragmentación molecular principalmente a través de un mecanismo de disociación-ionización. El análisis de las corrientes iónicas a intensidades láser del orden de 10^9 W/cm² indica que la fragmentación molecular ocurre principalmente por la absorción simultánea de 3 y 4 fotones de 3.5 eV ($\lambda = 355$ nm). Considerando la energía de ruptura de los enlaces C-H (~ 3.2 - 3.7 eV) y enlaces C-C ($E > 6.8$ eV) de diversos PAH, se requiere la absorción de 1 fotón de 3.5 eV para la ruptura C-H y la absorción de un mínimo de 2 fotones para la ruptura C-C, por lo que los fragmentos iónicos o neutros del 23BZT pueden absorber dentro del ancho temporal del pulso láser al menos 1 fotón adicional ($n \geq 1$) hasta ionizarse o fragmentarse nuevamente.

Los espectros de TOF del 2,3-Benzantraceno con GP Argón se compararon con los espectros de su isómero 1,2-Benzantraceno (12BZT) con GP Argón a una longitud de onda de 355 nm, pulsos de 5-6 ns y dos intensidades de radiación láser distintas, 3×10^9 W/cm² y 5.7×10^9 W/cm². Los resultados muestran que la ionización y disociación multifotónica no sólo dependen del flujo de fotones sino también de la estructura molecular. Bajo las mismas condiciones experimentales la fragmentación molecular fue extensa en ambos casos y no se detectó al ion molecular padre, sin embargo, las diferencias en la producción iónica así como en sus intensidades relativas pueden utilizarse con fines analíticos, principalmente en análisis de muestras medioambientales que contengan mezclas de PAH con el mismo peso molecular.

Finalmente, es importante mencionar que los estudios del 23BZT utilizando interacciones multifotónicas con radiación láser son escasos y no concluyentes, por lo que se requieren experimentos y tratamientos teóricos adicionales. De particular interés es el estudio de su fragmentación empleando fotones de diferente longitud de onda en el régimen de nanosegundos, o bien con pulsos en el régimen de pico y femtosegundos, ya que bajo esta última condición es posible alcanzar intensidades superiores en varios órdenes de magnitud de las que se emplearon en este trabajo.

Apéndice A

Propiedades Físicas del 2,3-Benzantraceno

Sinónimos	Naftaceno, Tetraceno
Fórmula Química	$C_{18}H_{12}$
Peso Molecular (MW)	228.29 u
Isómeros	Benzo[c]fenantreno, Criseno, Trifenileno y 1,2-Benzantraceno
Estructura	
Simetría ¹	D_{2h}
Potencial de Ionización ² (eV)	
<i>(Impacto Electrónico)</i> ^a	7.15 6.95
<i>(Transferencia de Carga)</i> ^b	7.00 6.98
<i>(Espectro UV)</i> ^b	6.64
<i>(Grupo Equivalente)</i> ^b	7.02
Afinidad Electrónica ³ (eV)	1.18 1.04
Afinidad Protónica ⁴ (kCal/mol)	201 199
Estado Físico y Color	Sólido, cristales anaranjados
Punto de Fusión	~ 350 ° C
Densidad	0.45 g/mL
Disolventes en los que es Soluble	Ácido Clorhídrico

¹ {Ekern *et al.*, 1998}.

² Las leyendas en paréntesis indican los métodos a través de los cuales se obtuvieron los valores: método experimental (a), método semiempírico y/o teórico (b). {Hedges *and* Matsen, 1958; Wacks, 1964}.

³ {Rienstra-Kiracofe *et al.*, 2001}.

⁴ {Strouk-Pointet *et al.*, 1995}.

Apéndice B

Powder X

El programa de cómputo Powder X se desarrolló como una herramienta para el procesamiento de datos de difracción de rayos X {Dong C., 1998}. Sus funciones permitieron procesar de manera eficiente los espectros de tiempo de vuelo que se obtuvieron en éste trabajo.

Como se mencionó en la sección 5.1 del capítulo 5, para el análisis de los espectros multifotónicos es necesario el conocimiento de TOF de sus máximos de corriente iónica, así como el área bajo cada pico y el valor de su anchura a la altura media (FWHM) para estimar su resolución. Con la función *peak search* de Powder X fue posible obtener la información requerida de manera simultánea para todos los máximos de corriente en cada espectro.

De acuerdo a las características de los espectros, se eligió la función *peak search/2nd Derivative*, la cual resulta confiable cuando se tienen máximos con perfil como el que se muestra en la Figura 1B. Su principio de trabajo consiste en que la derivada de segundo orden muestra un mínimo en la posición del pico. Los picos son localizados en la posición que satisface las siguientes condiciones:

1. Intensidad mayor que la intensidad umbral definida por el usuario.
2. Un mínimo en la derivada de segundo orden de la curva.
3. Valor absoluto del mínimo mayor que la derivada umbral.

El valor que se eligió como intensidad umbral fue de 0.3 (% de la intensidad máxima en cada espectro) y el límite umbral de la derivada se tomó como cero. Los cálculos que lleva a cabo Powder X se despliegan en una ventana secundaria, donde se incluyen los valores de TOF (2θ), Altura del Pico, Área y FWHM (Tabla 1B). Adicionalmente aparece en el gráfico del espectro una barra vertical sobre los máximos, facilitando así su identificación (Fig. 1B).

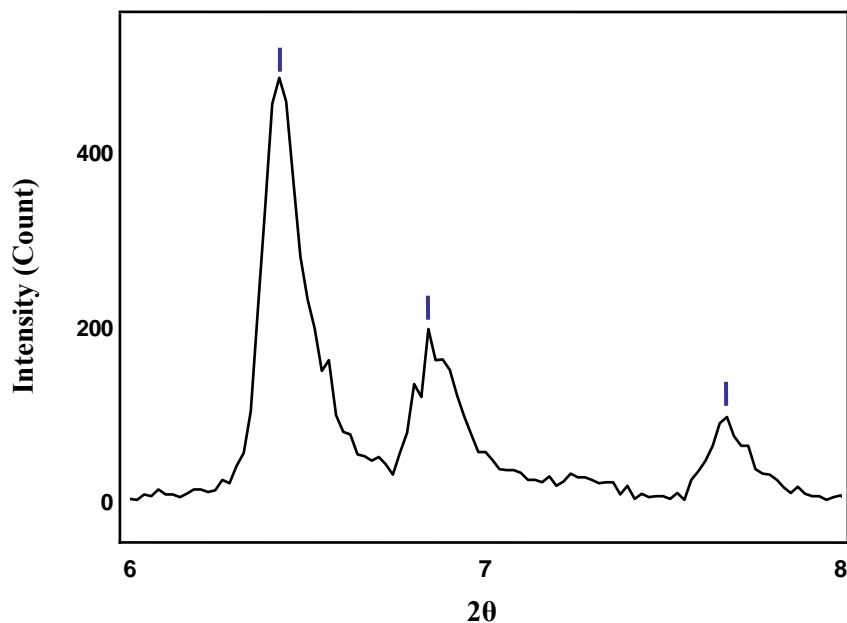


Figura 1B. Máximos de corriente iónica para tiempos de vuelo (2θ) entre 6-8 μ s en el espectro de TOF del 2,3-Benzantraceno con GP a 355 nm, 5-6 ns y 46.6 mJ/pulso láser.

2Theta	d (A)	Height	Area	FWHM
1,280	68,95864	1816,0	9080	0,10
4,185	21,09663	154,1	495	0,10
4,521	19,52900	3549,0	17710	0,10
4,822	18,31287	630,2	3140	0,10
5,027	17,56360	60,0	232	0,08
5,167	17,08806	119,0	791	0,14
6,421	13,75525	489,0	2934	0,12
6,844	12,90566	202,9	1328	0,16
7,244	12,19360	35,2	124	0,08
7,675	11,50981	101,0	558	0,12
8,196	10,77857	30,4	115	0,10

Tabla 1B. Valores calculados en Powder X con uso de la función peak search/2nd derivative para los máximos del espectro del 2,3-Benzantraceno con GP a 46.6 mJ/Pulso.

En los máximos de corriente iónica que presentan irregularidades como las que se observan en el espectro de TOF a 39.5 mJ/ pulso (Figura 2B), Powder X proporciona únicamente el valor de TOF (2θ) correspondiente al punto de máxima intensidad. Para resolver el problema de encontrar el TOF en el cuál están centrados los máximos de corriente, es posible llevar a cabo aproximaciones gaussianas a los datos experimentales. La función *fourier filtering* de Powder X emplea la transformada de Fourier para ajustar los valores experimentales, además reduce ruido en la señal manteniendo la forma de los picos. Simultáneamente se emplea la función *peak search/2nd Derivative* para obtener los valores de TOF, Área y FWHM de los máximos de corriente gaussianos. En la Figura 3B se muestran los ajustes gaussianos del espectro de TOF del 2,3-Benzantraceno a 355 nm, 5-6 ns y 46.6 mJ/Pulso, es decir, las aproximaciones gaussianas correspondientes al espectro de la Figura 1B. En la Tabla 2B se listan los valores de TOF, Área y FWHM de los máximos gaussianos, encontrando un error porcentual entre los valores de TOF de las Tablas 1B y 2B menor al 0.1 % y en los valores de Área un error porcentual ~5%.

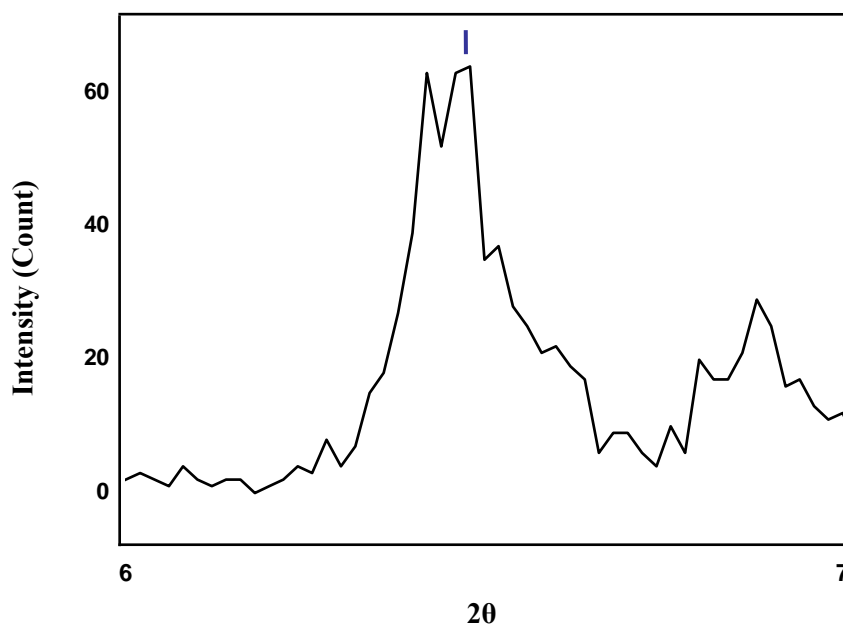


Figura 2B. Máximo de corriente en el espectro de TOF del 2,3-Benzantraceno con GP a 355 nm, 5-6 ns y 39.5 mJ/Pulso.

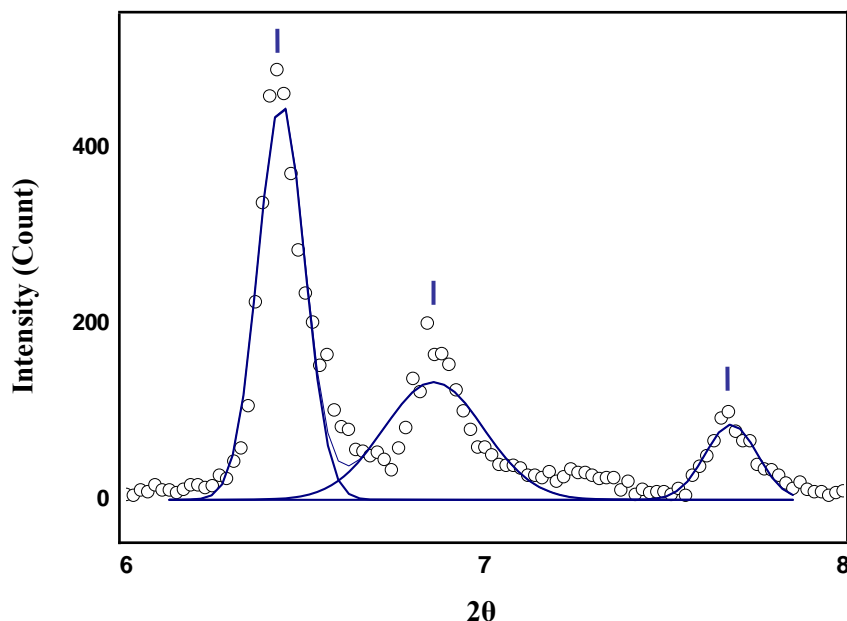


Figura 3B. Aproximación gaussiana de los máximos de corriente iónica con TOF en el intervalo 6-8 μ s en el espectro del 23BZT con GP a 355 nm, 5-6 ns y 46.6 mJ/Pulso.

2Theta	d (A)	Height	Area	FWHM
6,421	13,75326	481,2	2886,3	0,12
6,850	12,89400	179,8	1406,7	0,16
7,674	11,51076	95,6	568,6	0,12

Tabla 2B. Valores calculados con uso de la función 2nd derivative/peak search de los máximos “gaussianos” (Fig. 3B) del espectro del 23BZT con GP a 46.6 mJ/Pulso láser.

Para determinar la resolución¹ (R) de los espectros se eligieron los máximos de CI centrados en 4.841 μ s ($m/z=16$) en la muestra sin GP (Figura 4B) y 8.249 μ s ($m/z=46$) en la muestra con GP Argón (Figura 5B). La elección de los máximos se debe a que los picos son simétricos, su intensidad relativa es adecuada y los picos adyacentes están separados por varias unidades de m/z . La resolución en ambos casos es del orden de 100.

¹ La resolución se define como $R = TOF / \Delta TOF$, en donde ΔTOF es la anchura del pico a su altura media (FWHM). En las Figuras 4B y 5B el valor 2θ corresponde al TOF de los iones.

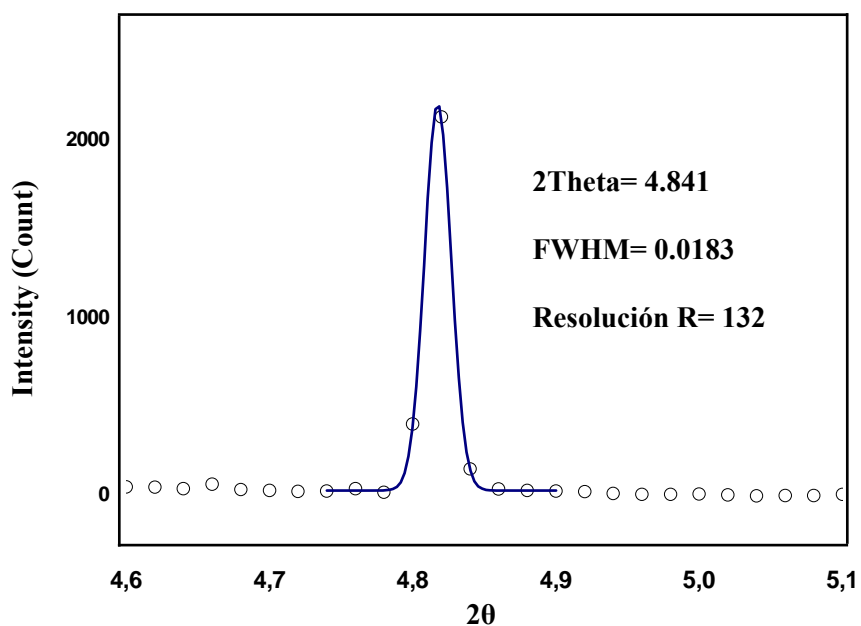


Figura 4B. Aproximación gaussiana del máximo de corriente $m/z = 16$ ($TOF = 4.841 \mu s$) en el espectro del 2,3-Benzantraceno (Sin GP) a 355 nm, 5-6 ns y 85.5 mJ/pulso láser.

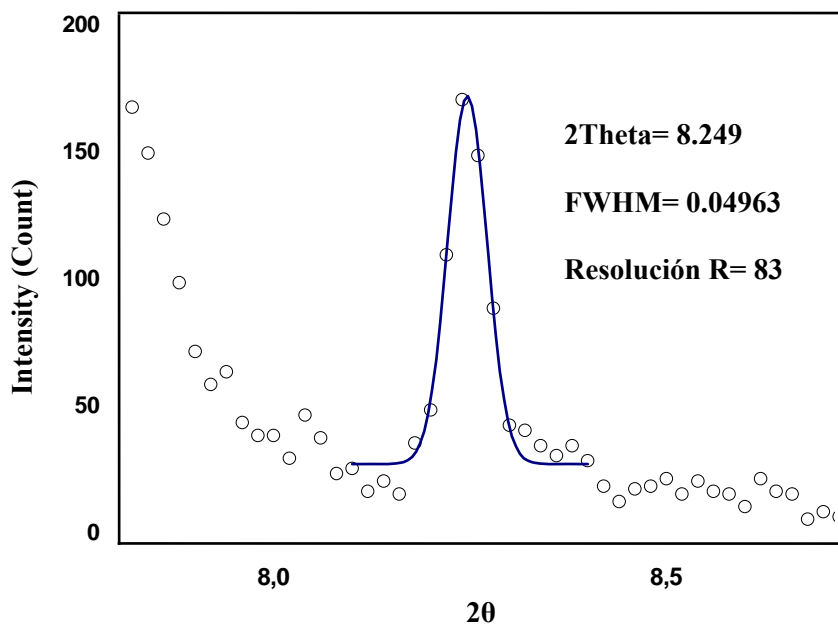
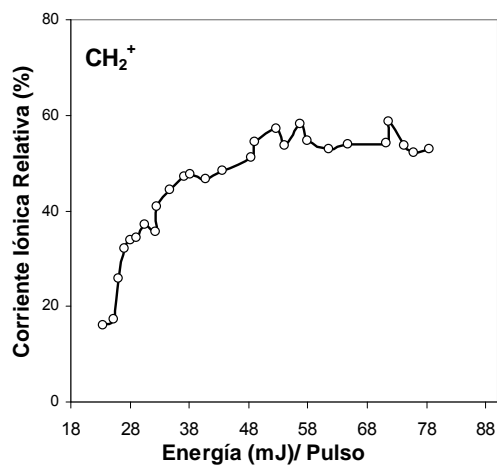
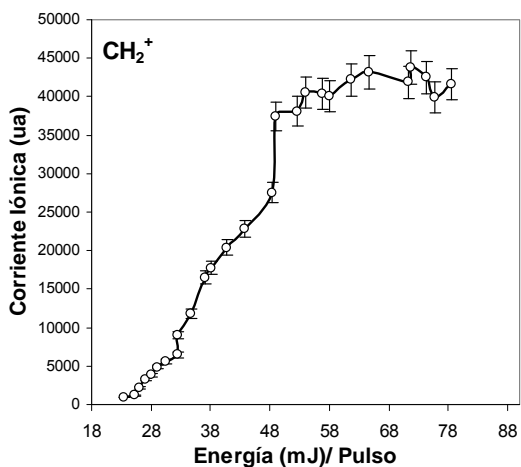
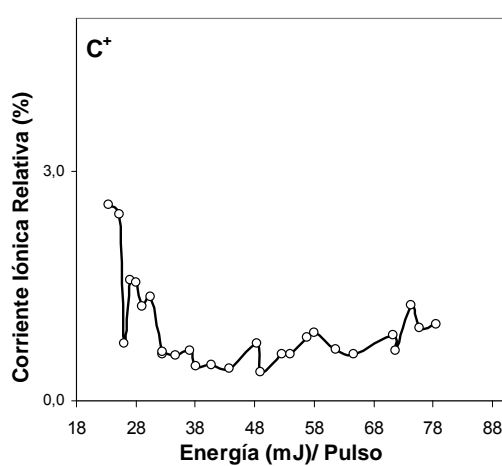
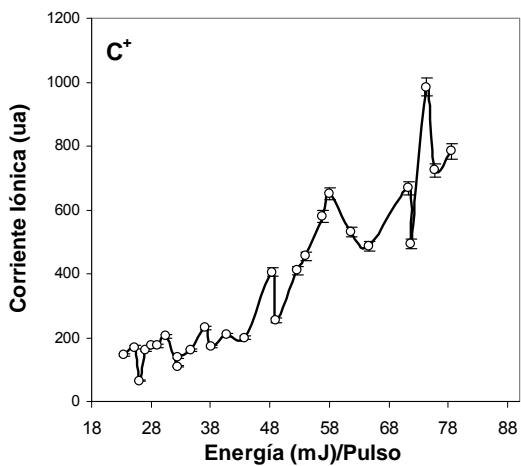
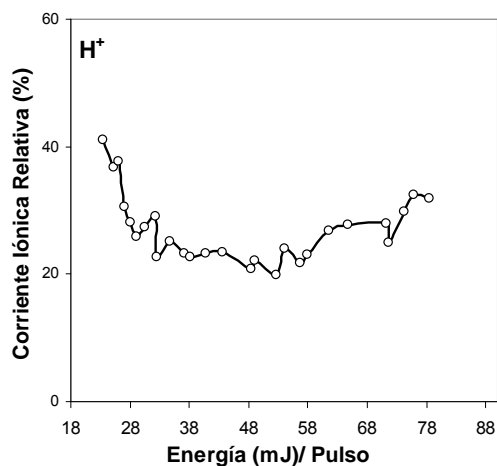
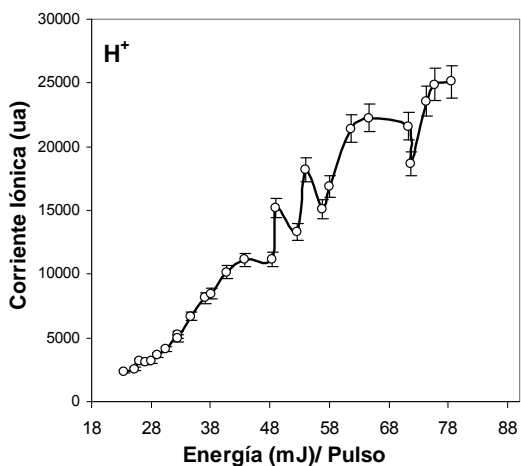
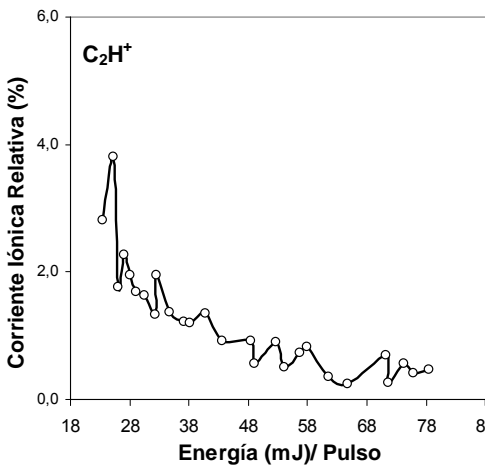
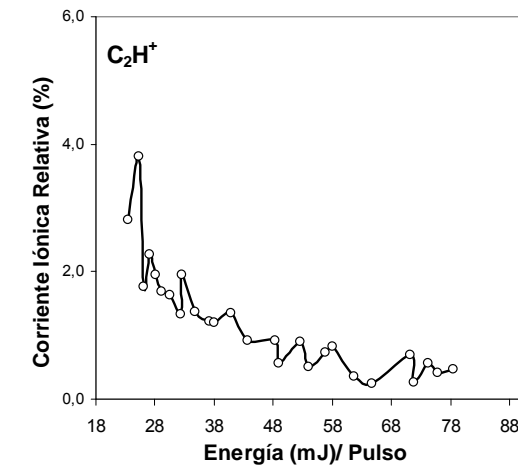
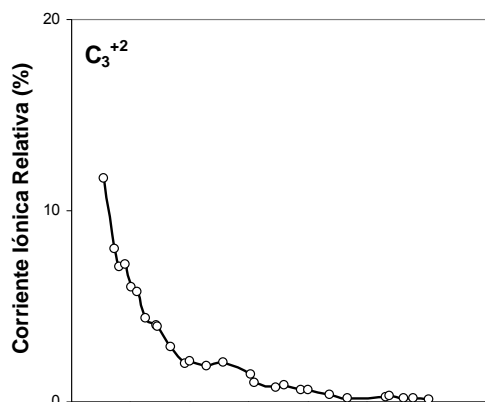
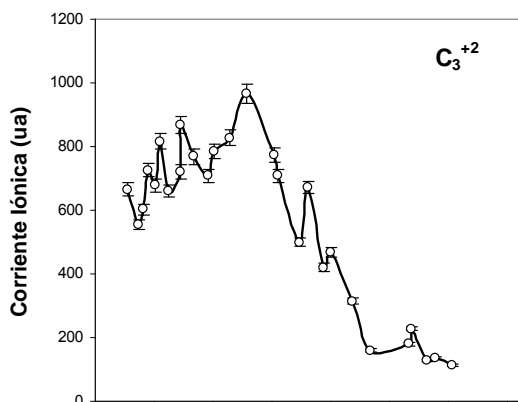
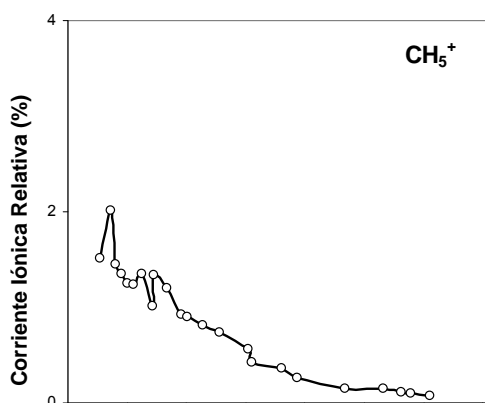
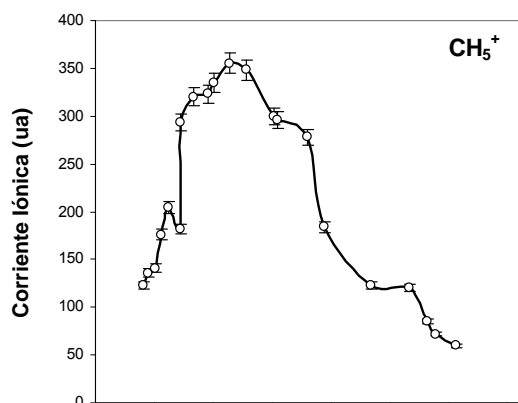
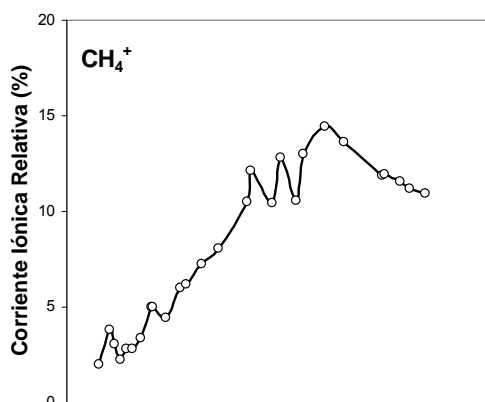
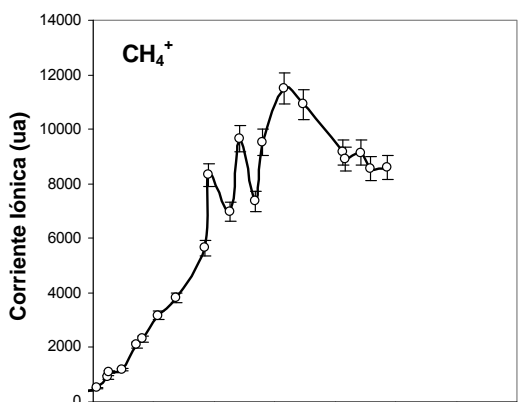


Figura 5B. Aproximación gaussiana del máximo de corriente $m/z = 46$ ($TOF = 8.249 \mu s$) en el espectro del 2,3-Benzantraceno con GP Argón a 355 nm, 5-6 ns y 75.9 mJ/pulso láser.

Apéndice C

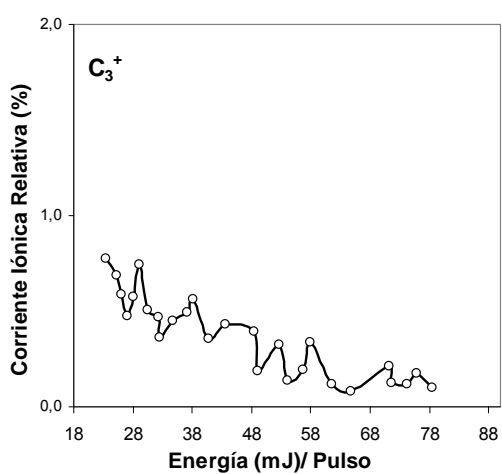
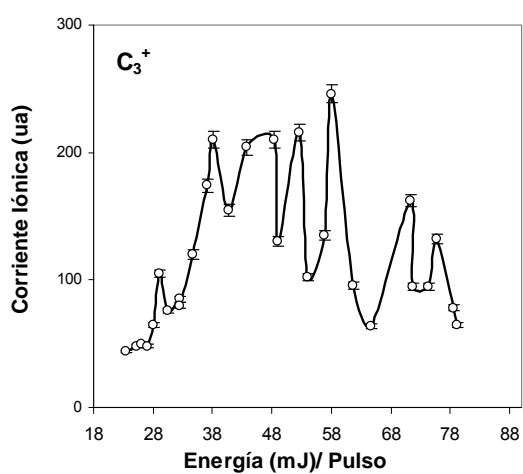
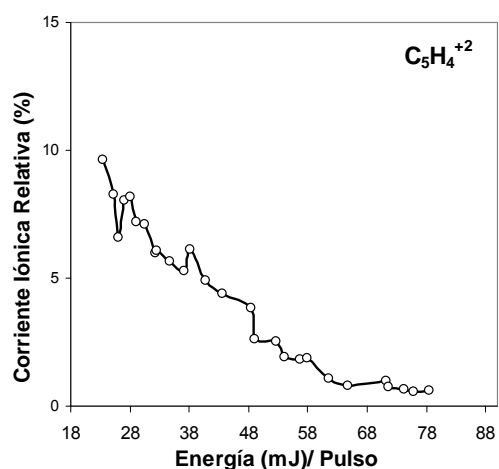
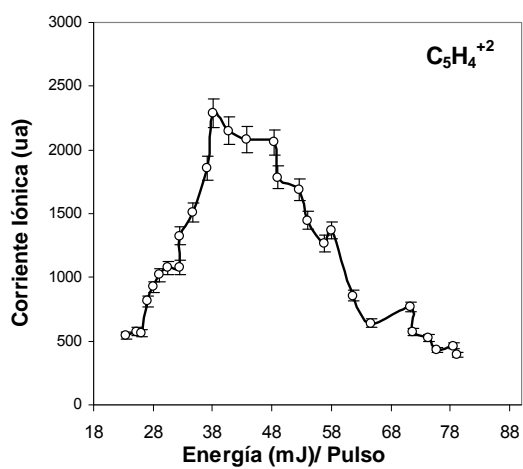
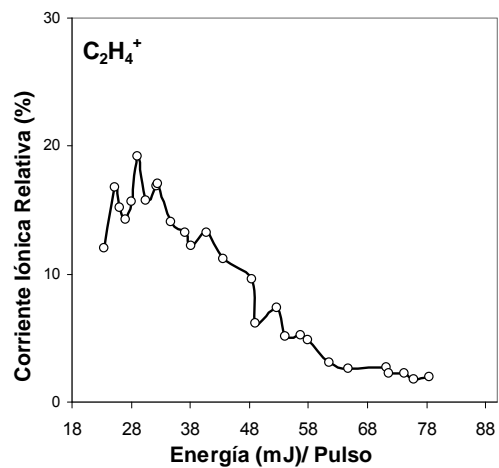
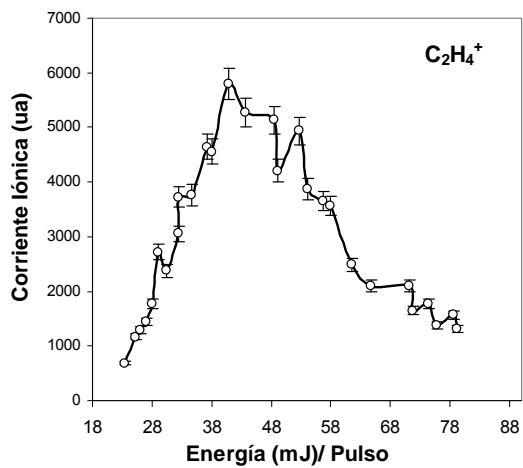
Corrientes Iónicas (CI) y CI Relativas del 2,3-Benzantraceno (sin GP)





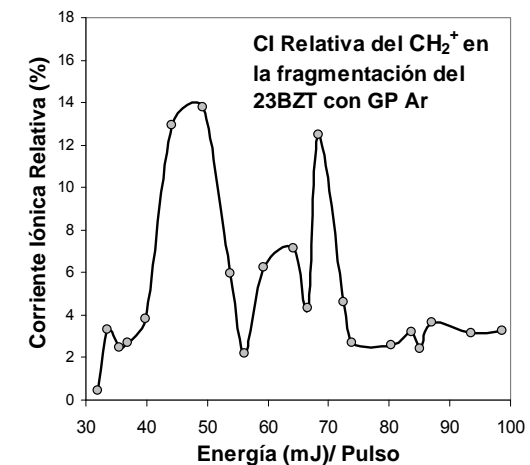
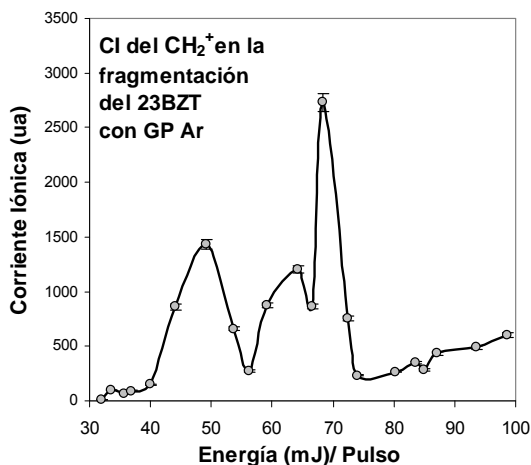
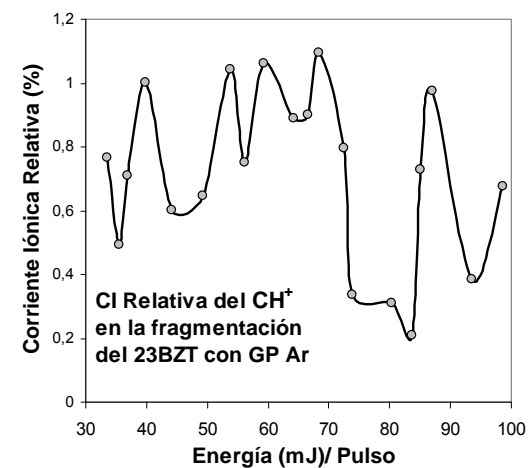
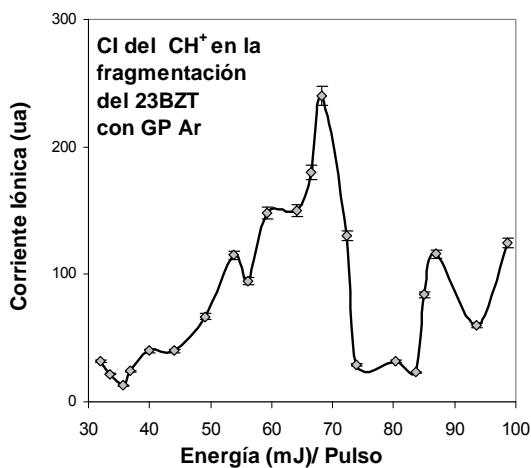
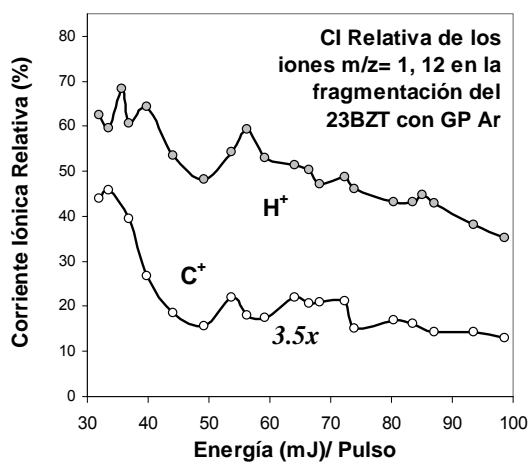
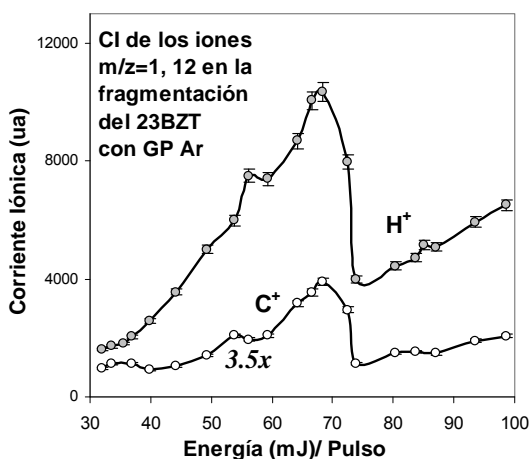
Energía (mJ)/ Pulso

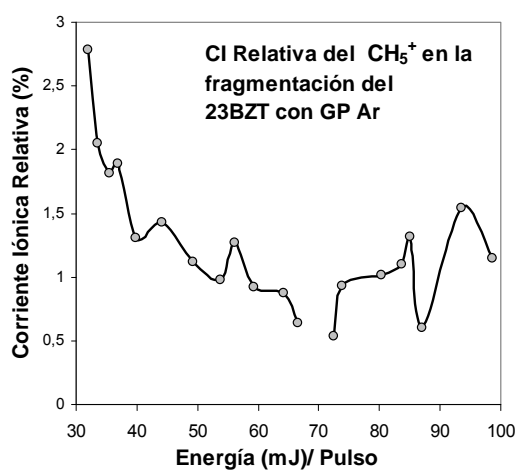
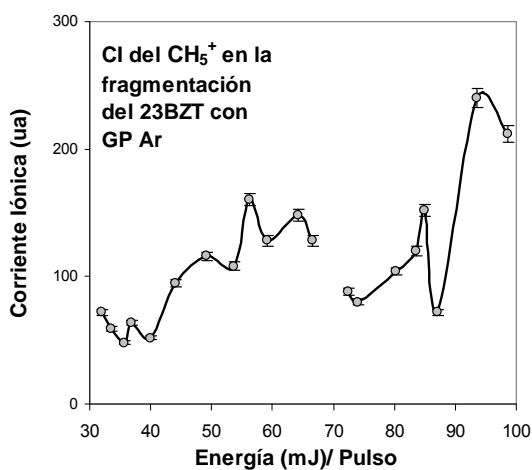
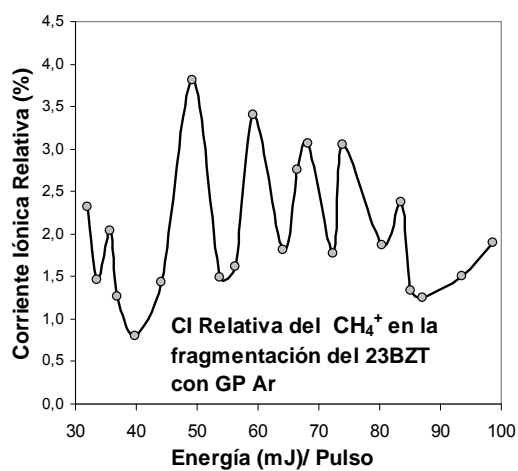
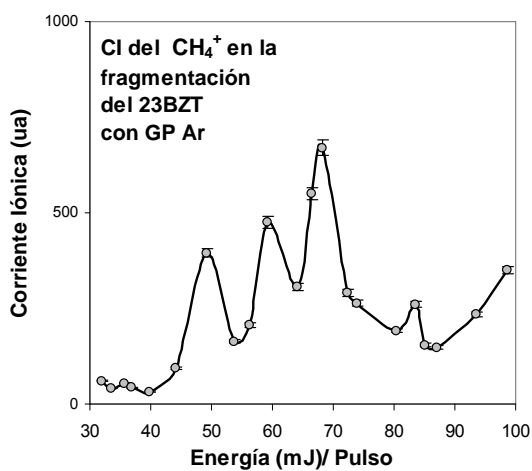
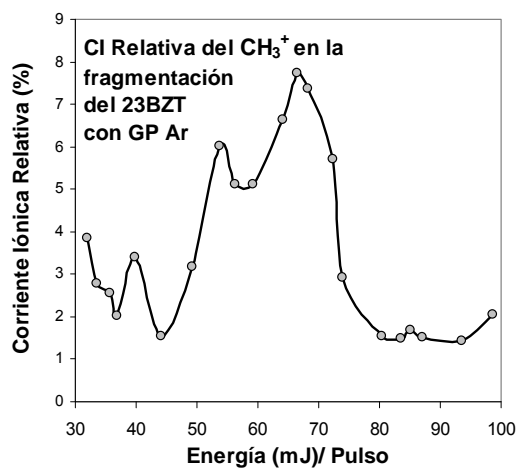
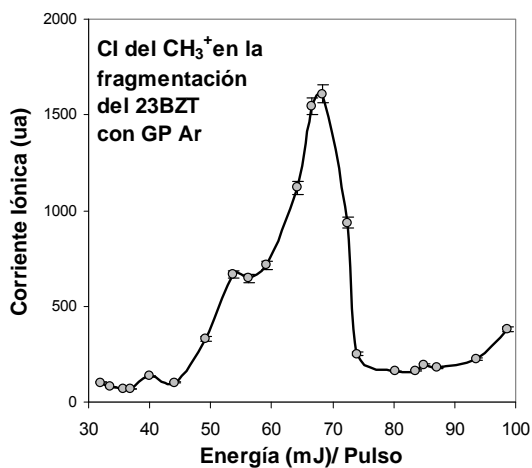
Energía (mJ)/ Pulso

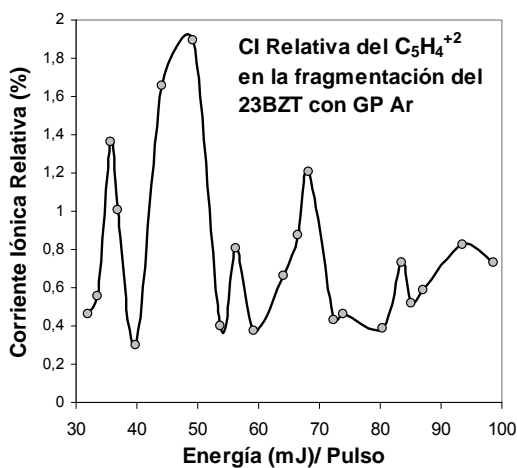
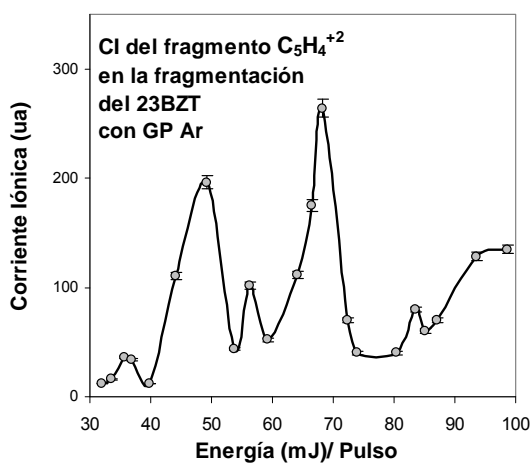
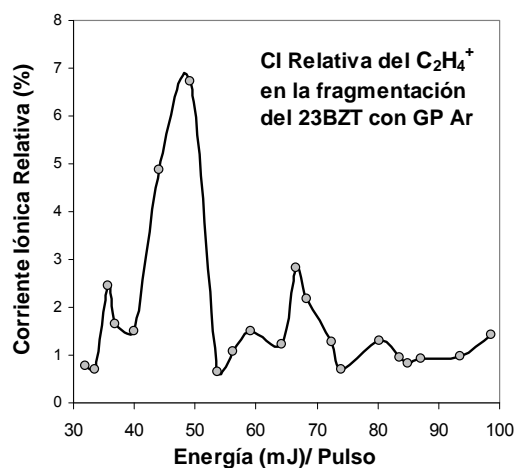
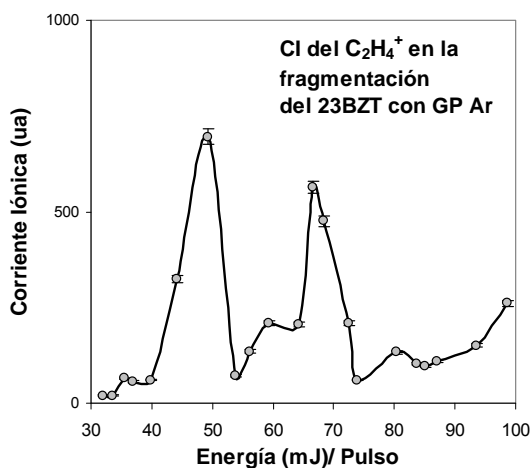
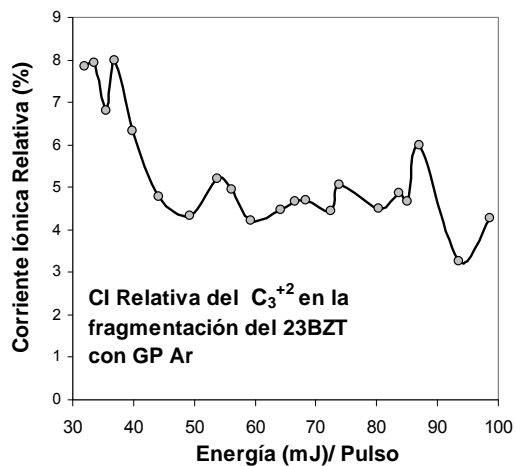
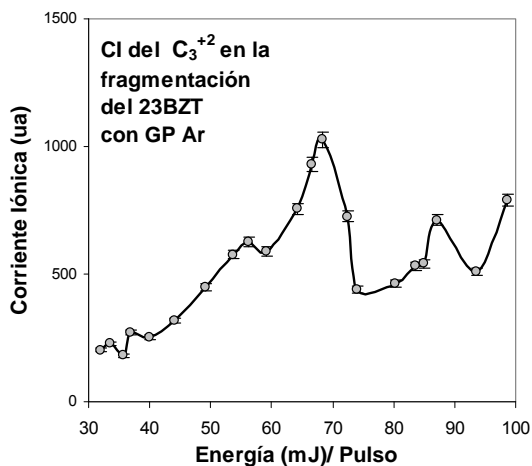


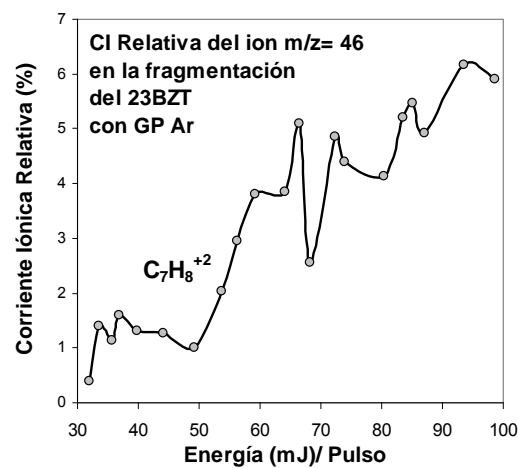
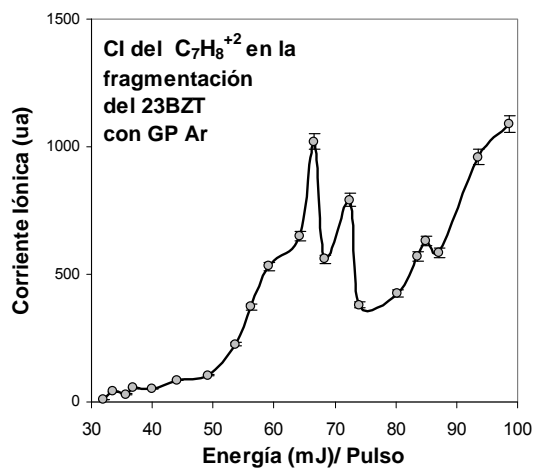
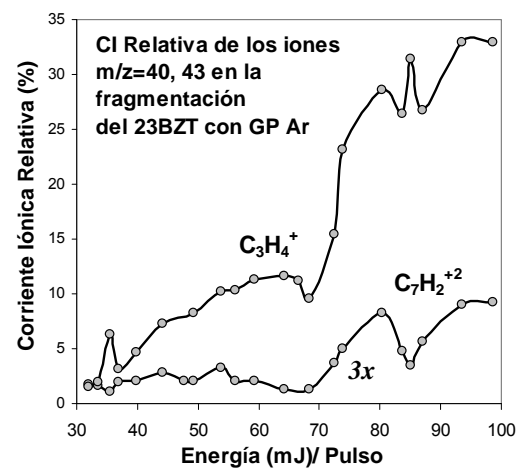
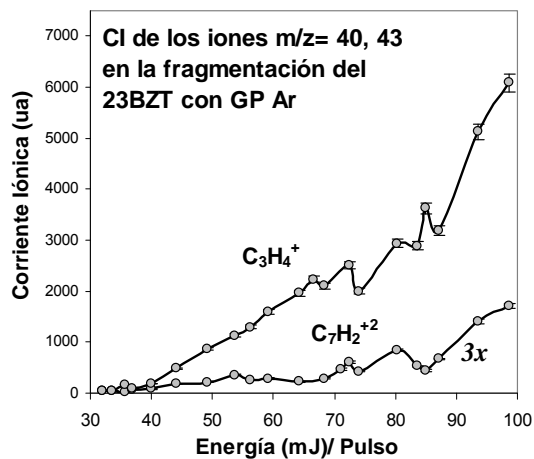
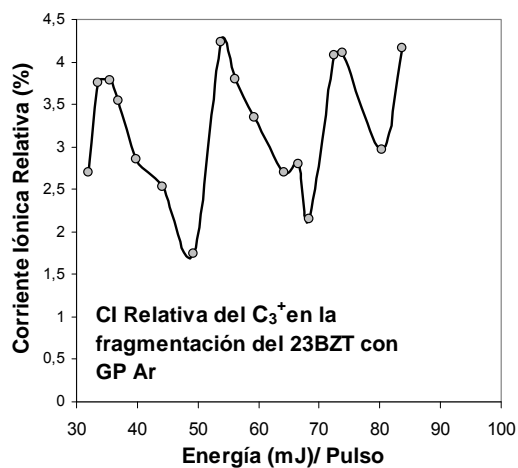
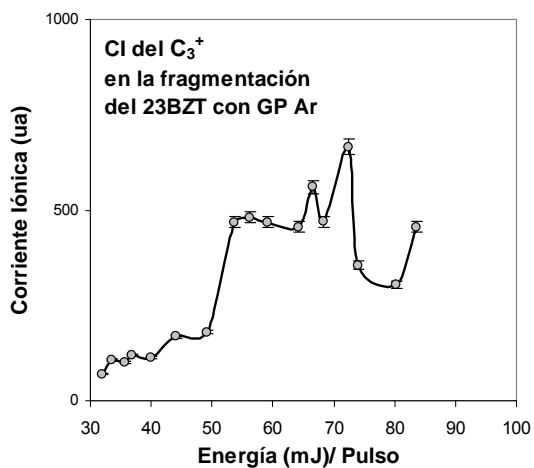
Apéndice D

Corrientes Iónicas (CI) y CI Relativas del 2,3-Benzantraceno con GP



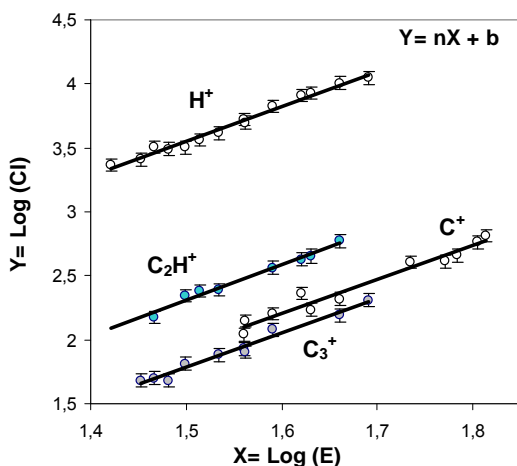






Apéndice E

Fotones Absorbidos (2,3-Benzantraceno)

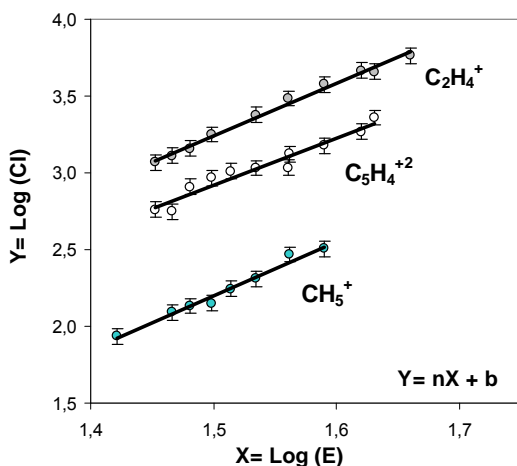


$$CI = \sigma E^n \Rightarrow \text{Log } CI = n \text{Log } E + \text{Log } \sigma$$

CI es la corriente iónica, E la energía/pulso láser y n el número de fotones absorbidos en la fragmentación del 2,3-Benzantraceno (sin GP). La energía de los fotones de 355 nm es de 3.5 eV.

$$\begin{aligned} H^+ \\ n = 2,741 \pm 0,169 \\ b = -0,424 \pm 0,254 \\ r^2 = 0,9844 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C^+ \\ n = 2,641 \pm 0,160 \\ b = -1,896 \pm 0,262 \\ r^2 = 0,9602 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} CH_2^+ \\ n = 4,392 \pm 0,232 \\ b = -2,750 \pm 0,355 \\ r^2 = 0,9652 \end{aligned}$$

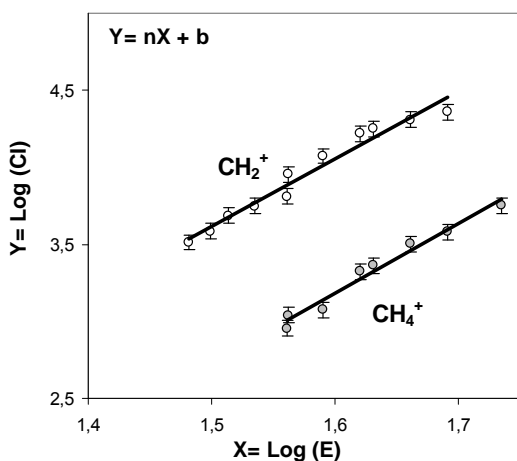
$$\begin{aligned} CH_4^+ \\ n = 4,529 \pm 0,306 \\ b = -3,838 \pm 0,484 \\ r^2 = 0,9729 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} CH_5^+ \\ n = 3,541 \pm 0,350 \\ b = -2,936 \pm 0,510 \\ r^2 = 0,9802 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_2H^+ \\ n = 2,770 \pm 0,268 \\ b = -1,706 \pm 0,406 \\ r^2 = 0,9811 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_2H_4^+ \\ n = 3,416 \pm 0,225 \\ b = -1,713 \pm 0,338 \\ r^2 = 0,99913 \end{aligned}$$

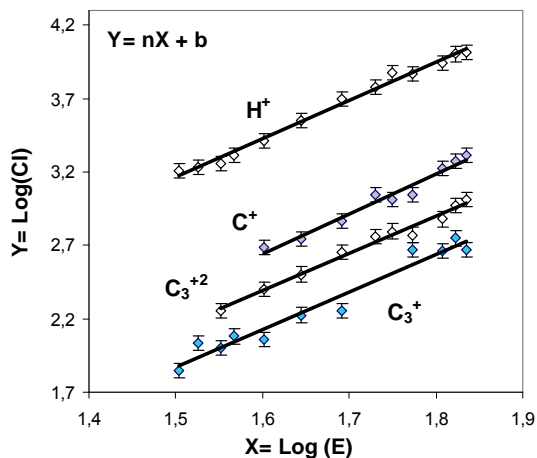
$$\begin{aligned} C_5H_4^{+2} \\ n = 3,066 \pm 0,260 \\ b = -1,526 \pm 0,387 \\ r^2 = 0,9464 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} C_3^+ \\ n = 2,683 \pm 0,208 \\ b = -2,107 \pm 0,312 \\ r^2 = 0,9754 \end{aligned}$$

Apéndice F

Fotones Absorbidos (2,3-Benzantraceno con GP Argón)



$$\begin{aligned} \text{H}^+ \\ n &= 2,612 \pm 0,122 \\ b &= -0,754 \pm 0,205 \\ r^2 &= 0,9911 \end{aligned}$$

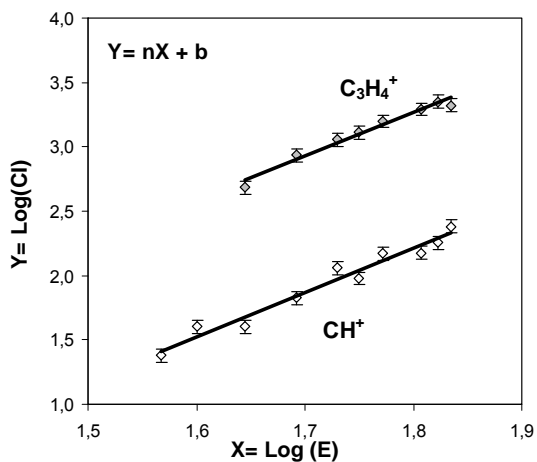
$$\begin{aligned} \text{C}^+ \\ n &= 2,735 \pm 0,219 \\ b &= -1,935 \pm 0,381 \\ r^2 &= 0,9685 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CH}^+ \\ n &= 3,445 \pm 0,178 \\ b &= -3,989 \pm 0,307 \\ r^2 &= 0,9645 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CH}_3^+ \\ n &= 4,560 \pm 0,390 \\ b &= -3,989 \pm 0,692 \\ r^2 &= 0,9518 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{C}_3^{+2} \\ n &= 2,529 \pm 0,172 \\ b &= -1,652 \pm 0,297 \\ r^2 &= 0,9839 \end{aligned}$$

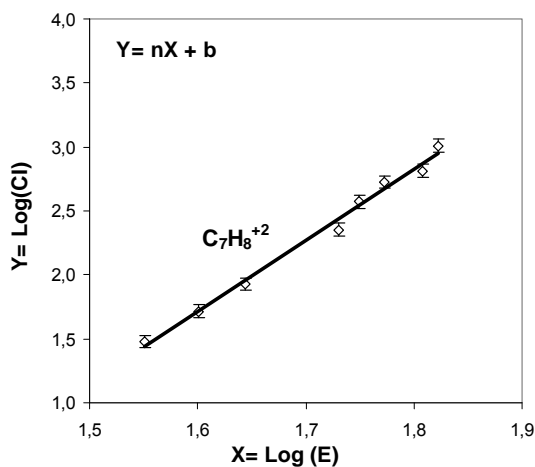
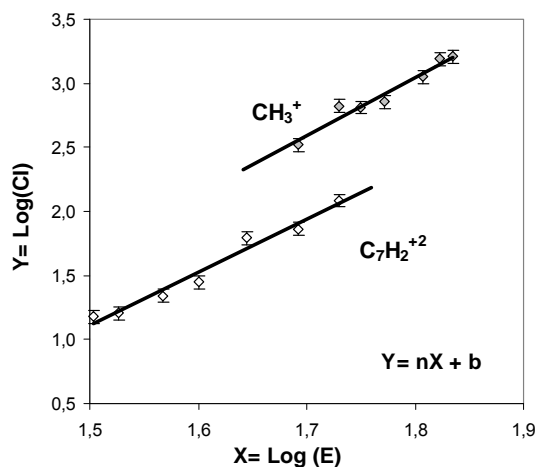
$$\begin{aligned} \text{C}_3^+ \\ n &= 2,567 \pm 0,126 \\ b &= -1,981 \pm 0,210 \\ r^2 &= 0,9590 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \text{C}_3\text{H}_4^+ \\ n &= 3,369 \pm 0,228 \\ b &= -2,800 \pm 0,400 \\ r^2 &= 0,9733 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{C}_7\text{H}_2^{+2} \\ n &= 4,153 \pm 0,243 \\ b &= -5,124 \pm 0,391 \\ r^2 &= 0,9728 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{C}_7\text{H}_8^{+2} \\ n &= 5,568 \pm 0,190 \\ b &= -7,197 \pm 0,325 \\ r^2 &= 0,9913 \end{aligned}$$



Bibliografía

1. Airiau C. Y., Brereton R. G. and Crosby J., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2001**, 15, 135-140.
2. Allamandola L. J. and Hudgins D. M., "From Interstellar PAH and Ice to Astrobiology", **2003**, In Pirronello V. and Krelowski J. (eds.), Solid State Astrochemistry, Kluwer Academic Pub., Dordrecht.
3. Allamandola L. J., Tielens A. G. G. M. and Barker J. R., *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **1989**, 71, 733-755.
4. Arakawa R., Kobayashi M. and Nishimura T., *J. Mass Spectrom.* **2000**, 35, 178-182.
5. Badman E. R. and Cooks R. G., *J. Mass Spectrom.* **2000**, 35, 659-671.
6. Bebb H.B. and Gold A., *Phys. Rev.* **1966**, 143(1), 1-24.
7. Daishima S., Iida Y., Shibata A. and Kanda F., *Org. Mass Spectrom.* **1992**, 27, 571-577.
8. DeWitt M. J. and Levis R. J., *J. Chem. Phys.* **1999**, 110(23), 11378-11375.
9. DeWitt M. J. and Levis R. J., *J. Chem. Phys.* **1995**, 102(21), 8670-8673.
10. Díaz N. E., Alfaro J. M. y Garza H., *Ciencia UANL*, **2001**, VOL. IV, No 4, 420-425.
11. Disdier B., Arfi C., Pastor J., Pauli A. M. and Portugal H., *Analuis*, **1999**, 27, 235-241.
12. Dong C., "PowderX User's Manual", **1998**, Institute of Physics, National Lab. for Superconductivity.
13. Ekern S. P., Marshall A. G., Szczepanski J. and Vala M., *The Astrophysical Journal*, **1997**, 488, L39-L41.
14. Ekern S. P., Marshall A. G., Szczepanski J. and Vala M., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 3498-3504.
15. Ehrenfreund P., *Science*, **1999**, 283, 1123-1124.
16. Flores del Villar J. P., "Procesos multifotónicos en el monóxido de carbono", Tesis de Licenciatura, **2001**, Facultad de Ciencias, UNAM, México.
17. Guilhaus M., *J. Mass Spectrom.* **1995**, 30, 1519-1532.
18. Guo X., Sievers H. L. and Grützmacher H. F., *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, 185, 1-10.
19. Hedges R. M. and Matsen F. A., *J. Chem. Phys.* **1958**, 28(5), 950-953.

20. Hudgins D. M. and Allamandola L. J., *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 3472-3477.
21. Hudgins D. M. and Sandford S. A., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 329-343.
22. Jochims H. W., Ruhl E., Baumgärtel H., Tobita S. and Leach S., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1997**, 167, 35-53.
23. Karas M., *J. Mass Spectrom.* **1997**, 32, 1-3.
24. Kingston R. G., Guilhaus M., Brenton A. G. and Beyon J. H., *Org. Mass Spectrom.* **1985**, 20(6), 406-412.
25. Lambropoulos P., *Applied Optics*, **1980**, 19 (23), 3926-3933.
26. Lecompte C., Mainfray G., Manus C. and Sanchez F., *Phys. Rev. A*, **1975**, 11(3), 1009-1015.
27. Ledingham K.W.D., Smith D.J., Singhal R.P., McCanny T., Graham P., Kilic H.S., Peng W.X., Langley A.J., Taday P.F. and Kosmidis C., *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 2952-2963.
28. Lesellier E., *Analisis*, **1999**, 27, 241-249.
29. Mamyrin B. A., *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, 206, 251-266.
30. Mejía Ospino E., Álvarez I. and Cisneros C., *Revista Mexicana de Física*, **2004**, 50(2), 170-178.
31. Prieto M. C., Kovtoun V. V. and Cotter R. J., *J. Mass Spectrom.* **2000**, 37, 1158-1162.
32. Porter C. J., Beyon J. H. and Ast T., *Org. Mass. Spectrom.* **1981**, 16(3), 101-114.
33. Rienstra-Kiracofe J. C., Barden C. J., Brown S. T. and Schaefer H. F., *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 524-528.
34. Robson L., Tasker A.D., Hankin S.M., Ledingham K.W.D., Singhal R.P., Fang X., McCanny T., Langley A.J., Taday P.F., Divall E.J., Kosmidis C. and Tzallas P., *Central Laser Facility Annual Report*, **1999/2000**, Science-Astra Laser Programme, 98-99.
35. Robin M. B., *Applied Optics*, **1980**, 19(23), 3941-3946.
36. Sarkar N., Takeuchi S. and Tahara T., *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 4808-4814.
37. Schlemmer S., Cook D. J., Harrison J. A., Wurfel B., Chapman W. and Saykally R. J., *Science*, **1994**, 265, 1686-1689.
38. Schröder T., Schinke R., Liu S., Bacic Z. and Moskowitz J. W., *J. Chem. Phys.* **1995**, 103(21), 9228-9241.

-
39. Segall J., Wen Y., Singer R., Witting C., García-Vela A. and Gerber R. B., *Chem. Phys. Letters*, **1993**, 207, 504-509.
 40. Strouk-Pointet K., Milliet A. and Renou-Gonnord M., *J. Mass Spectrom.* **1995**, 30, 1495-1504.
 41. Tzallas P., Kosmidis C., Ledingham K. W. D., Singhal R. P., McCanny T., Graham P., Hankin S. M., Taday P. F. and Langley A. J., *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 529-536.
 42. Wacks M. E., *J. Chem. Phys.* **1964**, 41(6), 1661–1666.
 43. White E. T., Tang J. and Oka T., *Science*, **1999**, 284, 135-137.
 44. Wiley W. C. and McLaren I. H., *J. Mass Spectrom.* **1997**, 32, 4-11.
 45. Wollnik H., *J. Mass Spectrom.* **1999**, 34, 991-1006.
 46. Yépez Martínez T. C., “*Aplicaciones del Láser: Ionización y Disociación Multifotónica del Fluoreno*”, Tesis de Licenciatura, **2006**, Facultad de Ciencias, UNAM, México.
 47. Zdánská P., Slavíček P. and Jungwirth P., *J. Chem. Phys.* **2000**, 112(24), 10761-10766.

Abreviaturas

23BZT	2,3-Benzantraceno (C ₁₈ H ₁₂)
23BZT ⁺	Ion 2,3-Benzantraceno (C ₁₈ H ₁₂ ⁺)
12BZT	1,2-Benzantraceno (C ₁₈ H ₁₂)
Agregados vdW	Agregados de Van der Walls
CI	Corriente Iónica
CID	Disociación por Colisiones Inducidas
CIR	Corriente Iónica Relativa (% Σ CI)
CIT	Corriente Iónica Total
DI	Proceso de Disociación-Ionización
EI	Impacto de Electrones
Emisiones UIR	Emisiones Infrarrojas No-Identificadas
GP	Gas Portador
ID	Proceso de Ionización - Disociación
IP	Potencial de Ionización
IR	Infrarrojo
ISM	Medio Interestelar
Láser Nd:YAG	Láser de Granate de Aluminio e Itrio dopado con Neodimio
M ⁺	Ion Molecular Padre
MS	Espectrometría de Masas
MW	Peso Molecular
PAH	Hidrocarbano(s) Aromático(s) Policíclico(s)
PAH ⁺	Hidrocarbano(s) Aromático(s) Policíclico(s) Ionizado(s)
REMPI	Ionización Multifotónica Resonante
m / z	masa / número de carga
TOF	Tiempo de Vuelo
TOF-MS	Espectrometría de Masas por Tiempo de Vuelo