



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

IONIZACIÓN Y DISOCIACIÓN DEL FLUORENO, CARBAZOL Y
DIBENZOFURANO INDUCIDA POR ABSORCIÓN
MULTIFOTONICA

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

JUAN PABLO VILLABONA MONSALVE



TUTOR: Dra. MARIA DEL CARMEN CISNEROS GUDIÑO
AÑO: 2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

A mis padres Luis Alberto y María Josefa con todo mi aprecio

El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Colisiones atómicas y moleculares del Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM, Cuernavaca, Morelos bajo la dirección de la Dra. María del Carmen Cisneros Gudiño.

AGRADECIMIENTOS

Primero que todo quiero dar gracias a Dios por permitirme cumplir con este objetivo, por todas las cosas buenas que nos da día a día, y por darme una gran familia incluida mi novia Diana Patricia que ya hace parte de ella, porque me apoyaron constantemente en esta etapa y nunca sentí lejos su cariño.

También quiero mostrar agradecimiento hacia todas las personas que contribuyeron de una u otra forma a mi formación como Maestro en Ciencias Químicas, de manera especial a:

La Dra. María del Carmen Cisneros Gudiño por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación y por dirigir mi trabajo siempre con agrado y confianza.

Al M en C. Juan Carlos Poveda Jaramillo por todas sus enseñanzas en el manejo de los equipos y porque todos los días aprendí de el algo nuevo relacionado con la química y la espectroscopia.

A los miembros del jurado: Dr. Manuel Jiménez Estrada, Dra. Alicia Negrón Mendoza, Dr. Mayo Villagrán Muniz, Dra. Sandra Ignacia Ramírez Jiménez y Dr. Jorge Peón Peralta por su disponibilidad, comentarios y sugerencias.

Al Dr. Ignacio Álvarez Torres por sus sugerencias y apoyo.

Al M. en C. Alfonso Guerrero Tapias por toda su ayuda en los aspectos técnicos y de laboratorio.

A la Universidad Nacional Autónoma de México representada en el Posgrado de Ciencias Químicas y el Instituto de Ciencias Físicas, por permitirme pertenecer a esta gran casa de estudios.

La realización de este proyecto fue posible y debo dar gracias al apoyo económico de: CONACYT Proyectos: 82521 y 24929. DGAPA-UNAM Proyectos: IN105406 y IN109407. PAPIIT Proyecto IN10809.

A México por acogerme y brindarme la beca para mis estudios de Maestría a través del CONACYT, agradezco sobremanera tal estímulo.

Finalmente al Dr. Enrique Mejía Ospino, quien incentivó mi pasión por el estudio de las ciencias experimentales.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	xii
ABSTRACT	xiii
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	5

CAPÍTULO 1

Marco Teórico

1.1 Energía de ionización y localización de carga	6
1.2 Transiciones verticales	8
1.3 Teoría de quasi equilibrio	10
1.3.1 Consideraciones básicas de la teoría de quasi equilibrio	11
1.4 Interacción radiación láser - materia	12
1.4.1 Radiación láser.....	13
1.4.2 Emisión y absorción de la luz.....	14
1.4.3 Inversión de la población.....	15
1.4.4 Generación de un haz láser	17
1.4.5 Nd:YAG como medio activo.....	18
1.5 Absorción múltiple de fotones.....	19
1.6 Procesos de interacción de fotones con moléculas en fase gaseosa	22
1.6.1 Mecanismo “ <i>ladder-climbing</i> ”	23
1.6.2 Mecanismo “ <i>ladder-switching</i> ”	24
1.7 Ionización por absorción múltiple de fotones	24
1.7.1 Multifotoionización no resonante.....	27
1.7.2 Sección eficaz de absorción múltiple de fotones.....	28
1.8 Aspectos generales de los procesos de multifotoionización y multifotodisociación.	28

1.8.1 Multifotoionización y características espectrales de compuestos seleccionados	30
1.9 Dependencia del proceso de ionización multifotónica con la longitud de onda de la radiación y su intensidad	33
1.10 Ionización de haces moleculares usando radiación láser	35
1.10.1 Los haces moleculares como método de introducción de la muestra neutra en experimentos de ionización multifotónica	36
1.10.2 Fotoionización de moléculas enfriadas en <i>jets</i> supersónicos	37
1.10.3 Descripción de un haz supersónico	42
1.11 Espectrómetros de masas de tiempo de vuelo	46
1.12 Espectrómetros de masas de tiempo de vuelo lineales	46
1.12.1 Enfoque espacial de tipo Wiley-McLaren	47

CAPÍTULO 2

Diseño Experimental

2.1 Arreglo experimental	50
2.1.1 Óptica iónica, deflexión X-Y y lentes de iones	53
2.1.2 Calibración del tubo de vuelo como analizador de masas	53
2.2 Propiedades de los compuestos analizados	55
2.3 Obtención de los espectros de masas por ionización multifotónica	55
2.4 Tratamiento de los espectros	57
2.5 Experimentos a 266 nm	60
2.6 Experimentos a 355 nm	61

CAPÍTULO 3

Análisis de Resultados

3.1 Fluoreno (C ₁₃ H ₁₀)	63
3.1.1 Estados electrónicos del fluoreno y absorción múltiple de fotones	64

3. 1.2 Iones generados a partir del fluoreno por absorción múltiple de fotones de 266 y 355 nm	65
3.1.3 Dependencia de los procesos de ionización – disociación con la intensidad de la radiación para el fluoreno y posibles canales disociativos.....	73
3.2. Carbazol ($C_{12}H_9N$)	78
3.2.1 Estados electrónicos del carbazol y absorción múltiple de fotones	78
3.2.2 Iones generados a partir del carbazol por la absorción múltiple de fotones de 266 y 355 nm	80
3.2.3 Dependencia de los procesos de ionización – disociación con la intensidad de la radiación para el carbazol y canales disociativos	90
3.3 Dibenzofurano ($C_{12}H_8O$)	94
3.3.1 Estados electrónicos del dibenzofurano y absorción múltiple de fotones	95
3.3.2 Iones generados a partir del dibenzofurano por la absorción múltiple de fotones de 266 y 355 nm.....	97
3.3.3 Dependencia de los procesos de ionización – disociación con la intensidad de la radiación para el dibenzofurano y posibles rutas disociativas.....	100
3.4 Iones generados por el fluoreno, carbazol y dibenzofurano a las mismas condiciones	107
3.5 Implicaciones en procesos de interés astrofísico y atmosférico.....	114
CONCLUSIONES	115
Recomendaciones	118
BIBLIOGRAFÍA	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	
Principio de Franck-Condon para las transiciones electrónicas al formarse un ión.	9
Figura 1.2	
Esquema de cuatro niveles de energía donde puede ocurrir inversión de la población.....	16
Figura 1.3	
Esquema de un sistema láser	17
Figura 1.4	
Niveles de energía para el Nd^{+3}	18
Figura 1.5	
Distribucion de probabilidad con la misma intensidad media para radiación caótica y coherente....	20
Figura 1.6	
Esquema de MFI resonante ν_2 y no resonante ν_1 y ν_3	21
Figura 1.7	
Esquema del proceso de multifotoionización con dos fotones.	22
Figura 1.8	
Mecanismos generales para la formación de iones en MFI.	23
Figura 1.9	
Procesos de MFI	25
Figura 1.10	
Comparación de la ionización del triptófano a 292 nm.	26
Figura 1.11	
Procesos de MFI y mecanismos que pueden reducir su eficiencia.....	31
Figura 1.12	
Mecanismos de MFI propuestos por Gedanken y colaboradores.	32
Figura 1.13	
Esquema propuesto por Bernstein para sistematizar el comportamiento observado en procesos de ionización y/o disociación por absorción multifotónica.	34
Figura 1.14	
Sistemas de introducción de muestra en MFI-EM.....	36

Figura 1.15	
Distribución de velocidades en el eje de propagación del haz, para una expansión de He	39
Figura 1.16	
Formación de un <i>jet</i> molecular a partir de un gradiente de presión.	40
Figura 1.17	
Espectros de fluorescencia inducida por láser de I ₂	41
Figura 1.18	
Parámetros críticos de un <i>jet</i> molecular.	42
Figura 1.19	
Temperatura traslacional terminal como función del número de Mach.....	43
Figura 1.20	
<i>Jet</i> colimado usando un <i>skimmer</i>	43
Figura 1.21	
Esquema general de un tubo de vuelo lineal.....	48
Figura 2.1	
Esquema del equipo de IL-EM usado en este trabajo.....	50
Figura 2.2	
Región de interacción del haz molecular con el haz láser.	52
Figura 2.3	
Sincronización entre la apertura de la válvula, el láser y el sistema de adquisición.	52
Figura 2.4	
Esquema del tubo de vuelo usado en este trabajo (sin escala).	54
Figura 2.5	
Estructura química del fluoreno, carbazol y dibenzofurano	55
Figura 2.6	
Potencia de salida del haz láser (Nd:YAG) a 266 y 355 nm como función del tiempo de retardo del Q-Switch.	56
Figura 2.7	
Espectro de tiempo de vuelo del fluoreno a 266 nm, usando Ar como gas portador, E= 24.2 mJ/pulso, I= 3.24 x 10 ¹⁰ W/cm ²	57

Figura 2. 8	
Espectro de masas normalizado del fluoreno a 266 nm usando Ar como gas portador, E= 24.2 mJ/pulso, I= 3.24 x 10 ¹⁰ W/cm ²	59
Figura 2.9	
Estudio de los espectros de tiempo de vuelo a intensidad variable	60
Figura 2.10	
Espectros de tiempo de vuelo obtenidos para el fluoreno y carbazol a alta y baja intensidad.....	61
Figura 3.1	
Corrientes iónicas totales en la ionización multifotónica del fluoreno a 266 y 355 nm.....	64
Figura 3.2	
Niveles de energía del fluoreno y su catión.	65
Figura 3.3	
Espectros de masas normalizados obtenidos para el FLN a 266 nm	66
Figura 3.4	
Espectros de masas normalizados obtenidos para el FLN a 355 nm	67
Figura 3.5	
Corrientes iónicas de los iones más abundantes en la ionización multifotónica del fluoreno 266 nm sin gas portador.....	69
Figura 3.6	
Corrientes iónicas de algunos de los iones más abundantes en la ionización multifotónica del fluoreno a 266 nm usando Ar como gas portador.....	70
Figura 3.7	
Rutas de fotodescomposición del catión fluoreno al excitar con radiación UV-V 250-1100 nm	71
Figura 3.8	
Espectro de masas del fluoreno obtenido mediante ionización por impacto electrónico (70 eV). .	72
Figura 3.9	
Ajuste potencial de la curva de corriente iónica para el CH ⁺ y el C ₂ ⁺ formados en la absorción multifotónica del fluoreno a 266 nm.	73
Figura 3.10	
Canales disociativos en la absorción multifotónica del fluoreno a 266 nm.....	75
Figura 3.11	
Canales disociativos en la absorción multifotónica del fluoreno a 355 nm.....	77

Figura 3.12	
Corrientes iónicas totales para el carbazol a 266 y 355 nm.....	78
Figura 3.13	
Niveles de energía del carbazol.....	79
Figura 3.14	
Espectros de masas normalizados obtenidos para el carbazol a 266 nm.....	80
Figura 3.15	
Espectros de masas normalizados obtenidos para el carbazol a 355 nm.....	82
Figura 3.16	
Comparación de espectros de tiempo de vuelo obtenidos para el carbazol a 266 nm, 20.2 mJ/pulso.....	84
Figura 3.17	
Enlaces disociados en la formación de iones con $m/z = 26$ para el carbazol.....	86
Figura 3.18	
Posibles disociaciones en la formación de iones con $m/z = 39$ para el carbazol.....	87
Figura 3.19	
Espectro de masas obtenido por MFI no resonante de la pirrolidina con fotones de 355 nm.	89
Figura 3.20	
Canales disociativos en la absorción multifotónica del carbazol a 266 nm.....	92
Figura 3.21	
Posibles rutas disociativas en la absorción multifotónica del carbazol a 355 nm.	93
Figura 3.22	
Espectro de masas de impacto electrónico (70 eV) del carabazol.....	94
Figura 3.23	
Corrientes iónicas para el dibenzofurano a 266 y 355 nm.....	95
Figura 3.24	
Niveles de energía del dibenzofurano.	96
Figura 3.25	
Espectros de masas normalizados obtenidos para el dibenzofurano a 266 nm.....	97
Figura 3.26	
Espectros de masas normalizados obtenidos para el dibenzofurano a 355 nm.....	98

Figura 3.27	
Posibles rutas disociativas del dibenzofurano a 266 nm.	103
Figura 3.28	
Espectro de tiempo de vuelo obtenido para el dibenzofurano a 266 nm y 23.3 mJ/pulso.	104
Figura 3.29	
Espectros de tiempo de vuelo de los iones generados en la MFI del dibenzofurano, con y sin gas portador a 355 nm.	106
Figura 3.30	
Iones formados en la fotoionización del dibenzofurano a 355 nm sin gas portador	107
Figura 3.31	
Espectro de ionización por impacto electrónico (70 eV) del dibenzofurano.	107
Figura 3.32	
Espectros de tiempo de vuelo obtenidos para el fluoreno, carbazol y dibenzofurano a 266 nm, $I \approx 3.02 \cdot 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ sin gas portador.	109
Figura 3.33	
Espectros de tiempo de vuelo obtenidos para el fluoreno, carbazol y dibenzofurano a 266 nm, $I \approx 3.02 \cdot 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ con gas portador Ar.	110
Figura 3.34	
Espectros de tiempo de vuelo obtenidos para el fluoreno, carbazol y dibenzofurano a 355 nm, $I \approx 4 \cdot 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ sin gas portador.	112
Figura 3.35	
Espectros de tiempo de vuelo obtenidos para el fluoreno, carbazol y dibenzofurano a 355 nm, $I \approx 4 \cdot 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ con gas portador Ar.	113

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1	
Energías de ionización (Vertical) de algunas moléculas y átomos de interés.....	7
Tabla 2.1	
Propiedades fisicoquímicas del fluoreno (FLN), carbazol (CBZ) y dibenzofurano (DBF).....	55
Tabla 2.2	
Señales de un espectro de masas obtenido para el fluoreno	58
Tabla 2.3	
Corrientes iónicas relativas, calculadas a partir del espectro de masas del fluoreno mostrado en la Figura 2.7.....	59
Tabla 2.4	
Características de los experimentos a 266 nm	62
Tabla 2.5	
Características de los experimentos a 355 nm.	62
Tabla 3.1	
Valores de energía para distintos niveles electrónicos del fluoreno.	64
Tabla 3.2	
Corrientes iónicas relativas a alta y (baja) intensidad para los iones detectados en la absorción multifotónica del fluoreno.	69
Tabla 3.3	
Número de fotones absorbidos en la ionización multifotónica del fluoreno.	74
Tabla 3.4	
Valores de energía para distintos niveles electrónicos del carbazol.	79
Tabla 3.5	
Corrientes iónica relativas a alta y (baja) intensidad para los iones detectados en la absorción multifotónica del carbazol.....	83
Tabla 3.6	
Energías de disociación de enlaces de interés.	86

Tabla 3.7	
Energías de formación calculadas y determinadas experimentalmente a partir del número de fotones absorbidos para iones con igual m/z formados en la absorción MF del carbazol.....	88
Tabla 3.8	
Número de fotones absorbidos para la formación de iones en el carbazol.	91
Tabla 3.9	
Valores de energía para distintos niveles electrónicos en el dibenzofurano.	95
Tabla 3.10	
Corrientes iónicas relativas a alta y (baja) intensidad para los fragmentos detectados en la MFI del dibenzofurano.	100
Tabla 3.11	
Energías de formación calculadas y determinadas experimentalmente a partir del número de fotones absorbidos para iones con igual m/z formados en la absorción multifotónica del dibenzofurano.	101
Tabla 3.12	
Número de fotones calculados para la formación de iones en la ionización multifotónica del dibenzofurano	102
Tabla 3.13.	
Resumen de los procesos de ionización y/o disociación multifotónica del fluoreno, carbazol y dibenzofurano, con fotones de 266 y 355 nm.	117

IONIZACIÓN Y DISOCIACIÓN DEL FLUORENO, CARBAZOL Y DIBENZOFURANO INDUCIDA POR ABSORCIÓN MULTIFOTÓNICA

Palabras claves: Ionización y disociación multifotónica, láser, fluoreno, carbazol, dibenzofurano, espectrometría de masas de tiempo de vuelo.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se estudió la ionización y disociación del fluoreno (FLN), carbazol (CBZ) y dibenzofurano (DBF) inducida por absorción múltiple de fotones. Se utilizó radiación láser de 266 y 355 nm, a intensidades del orden de 10^{10} W*cm⁻².

La muestra se expandió adiabáticamente para producir un haz molecular, que se hizo interactuar ortogonalmente con la radiación. Se analizó el efecto del argón como gas portador y los resultados se compararon con los obtenidos cuando este no fue utilizado. Los iones formados mediante los procesos de ionización y disociación fueron analizados usando un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo lineal tipo Wiley & McLaren.

El análisis de los niveles de energía de las moléculas de interés permitió determinar que todos los procesos de absorción multifotónica fueron no resonantes. De acuerdo con la identificación de los iones formados, el ión molecular solo fue observado en la ionización multifotónica de fluoreno a 266 nm y en presencia de argón. Para las tres moléculas estudiadas se observó la formación de los iones: CH_x, C₂H_x y C₃H_x (con x = 0 – 6), además del ión H⁺ que se detectó en todos los procesos.

De los resultados experimentales, corrientes iónicas en función de la intensidad de la radiación, se pudieron establecer los posibles canales disociativos. Se observó que bajo las condiciones experimentales utilizadas los procesos de absorción múltiple de fotones son favorables, se determinó que procesos que involucran energías equivalentes a las suministradas por la absorción de fotones se llevan a cabo.

IONIZATION AND DISSOCIATION OF FLUORENE, CARBAZOLE AND DIBENZOFURAN INDUCED BY MULTIPLE PHOTON ABSORPTION

Keywords: Multiphoton ionization and dissociation, laser, fluorine, carbazole, dibenzofuran, time of flight mass spectrometry.

ABSTRACT

In the present work we study the ionization and dissociation of fluorene (FLN), carbazole (CBZ) and dibenzofuran (DBF) induced by multiple photon absorption. Laser radiation at 266 and 355 nm and intensities about 10^{10} W.cm⁻² were used.

The sample was expanded by an adiabatic process in order to produce a molecular beam, which interacts with radiation orthogonally. The effect of argon was analysed too, and the results were compared with and without the use of argon. The ions formed by the process of ionization and dissociation were analysed with a lineal time of flight mass spectrometry, Wiley & McLaren.

The study of the energy levels from the target molecules allow to determine that all the processes of multiphoton absorption were non resonant. According with the ions identification, the molecular ion was just observed in the multiphoton ionization of fluorene at 266 nm and in the presence of argon. The formed ions: CH_x, C₂H_x y C₃H_x (x = 0 – 6) were observed for the three molecules studied, along with the ion H⁺ detected in all the processes.

The possible dissociative channels could be established from experimental results, ionic current based on radiation's intensity. According with the experiment, the multiphoton absorption processes are favourable and those involving energies equivalent to the supplied by the photon absorption are present.

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se estudió la ionización inducida por láser del fluoreno **FLN** ($C_{13}H_{10}$), y dos de sus heteroanálogos carbazol **CBZ** ($C_{12}H_9N$) y dibenzofurano **DBF** ($C_{12}H_8O$), con el propósito de identificar las rutas disociativas que se dan cuando estas moléculas interactúan con radiación láser UV de alta intensidad. El conocimiento de dichas rutas es de interés en el campo de la astrofísica, la química de combustibles, química ambiental y física de procesos fotoinducidos, por ejemplo.

Con el propósito de estudiar la formación de iones cuando las moléculas de nuestro interés interactúan con radiación láser de 266 y 355 nm se usó espectrometría de masas de tiempo de vuelo ya que esta herramienta facilita el estudio de iones en fase gaseosa además que permite obtener información de las moléculas para propósitos analíticos.

Con esta técnica es posible examinar las vías de fragmentación de moléculas o iones, estudiar reacciones ión-molécula y en general explorar la química de iones. Entre las áreas de investigación más activas de la técnica está el desarrollo de nuevos y más versátiles métodos de ionización.

En varios campos de investigación química se desea una ionización suave es decir usando un método de ionización por el cual se forme el ión molecular y muy pocos o preferiblemente ningún ión de masa más baja. Entre los métodos de ionización suave se encuentran: la ionización química, el bombardeo con átomos rápidos, la desorción por plasma y la ionización por campo.

Por el contrario con técnicas de ionización fuerte se obtiene una mayor cantidad de iones, la ionización por impacto electrónico convencional (70 eV) se considera un método de ionización fuerte.

El hecho de obtener un espectro de masas rico en iones fragmento, se puede emplear como un parámetro adicional para la identificación y el análisis estructural de una molécula. Uno de los pocos métodos que puede ofrecer tanto ionización suave como ionización fuerte, es la ionización inducida por absorción múltiple de fotones, también conocida como multifotoionización **MFI**.

La ionización por absorción múltiple de fotones ocurre cuando una molécula absorbe dos o más fotones y alcanza estados electrónicos excitados a partir de los cuales la molécula puede ionizarse y/o disociarse, esta técnica nos permite:

- La identificación única y discriminación de los componentes de una mezcla compleja, ya que los iones se pueden generar de manera selectiva.
- La MFI usando radiación láser, es una forma de ionización versátil en la que se puede lograr tanto ionización suave como fragmentación extensiva, controlando solamente la intensidad y la frecuencia de la radiación láser.
- La multifotoionización acoplada a espectrometría de masas se emplea en el estudio de dinámicas químicas fotoinducidas.

Los primeros experimentos de MFI acoplada a espectrometría de masas **MFI-EM** se remontan a 1970, el hidrógeno (H_2) fue la primera molécula ionizada usando radiación láser y detectada usando un analizador de masas, un año después se hicieron los mismos experimentos con yodo (I_2), agua pesada (D_2O) y tetracloruro de carbono (CCl_4).

Todos estos experimentos correspondían a procesos de ionización no resonante, usando láseres de frecuencia fija. En 1978, se obtuvieron los primeros espectros de masas de moléculas poliatómicas usando MFI [Boesl *et al*, 1994].

Hoy en día podemos señalar entre las múltiples aplicaciones de MFI-EM, el estudio de la dinámica química de isomerización de cationes radicales alquilamida, la dinámica de fragmentación de compuestos organometálicos y la fotoionización de moléculas cíclicas pequeñas, entre ellas heterociclos y compuestos aromáticos [Bel Bruno & Christophy, 1992].

La técnica de MFI-EM por ejemplo ha sido usada en estudios de la dinámica de MFI de compuestos organometálicos [Chaiken, 1993], la isomerización de radicales de hidrocarburos en un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo con reflectrón usando MFI [Kühlewind *et al*, 1985], la dinámica de cationes radicales de moléculas orgánicas pequeñas como son azirinas [Optiz *et al*, 1992], propinal, anilina, hidrocarburos pequeños y nitro-aromáticos.

En todos los casos el efecto de la intensidad de la radiación láser en el patrón de fragmentación se usó con el fin de obtener posibles vías de reacción de los iones moleculares.

En el campo de la astrofísica es importante el estudio de los productos y las vías de fotodisociación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos **HAP's**, para entender los factores críticos que llevan a un ion molecular o a los fragmentos de este tipo de moléculas a tener gran estabilidad, los altos flujos fotónicos emitidos por fuentes estelares llevan a la deshidrogenación y posterior fragmentación de este tipo de moléculas [Dibben *et al*, 2001]

Actualmente los espectrómetros de masas con ionización inducida por láser, consisten principalmente en:

- Un sistema de radiación láser pulsado, típicamente con anchos de pulso de nanosegundo y longitud de onda en la region del UV.
- Un analizador de masas de tiempo de vuelo, lineal o reflectrón.
- Un sistema de introducción de la muestra, que permita llevar a la región de ionización moléculas neutras, preferiblemente este sistema también debe ser pulsado.

En el primer capítulo de este trabajo se esboza el referente teórico de los procesos de absorción múltiple de fotones, revisando los aspectos concernientes a la radiación láser y su interacción con la materia. Se han propuesto diversos mecanismos para explicar los procesos de ionización y disociación inducida por láser, estos mecanismos se revisan en este capítulo, además de los

fundamentos de la generación de *jets* moleculares y el uso de analizadores de tiempo de vuelo aplicados al estudio de iones en fase gaseosa y sus procesos de disociación.

En el capítulo dos se describe el arreglo experimental usado para el análisis de los procesos de ionización y disociación multifotónica del fluoreno, el carbazol y el dibenzofurano usando fotones de 266 y 355 nm, este arreglo consta principalmente de sistemas de alto vacío, una fuente de radiación láser, una región de aceleración de iones usando altos voltajes, un tubo de vuelo y el sistema de detección y adquisición de datos. Al final de este capítulo se describen las condiciones experimentales para la obtención de los espectros de tiempo de vuelo y el tratamiento de datos.

El análisis para concluir que los procesos multifotónicos de estas moléculas bajo las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo son no resonantes, en base a datos espectroscópicos de las moléculas estudiadas; las posibles rutas disociativas, a partir de los iones identificados en cada experimento, y las comparaciones que puedan tener lugar entre los procesos que ocurren para cada sistema estudiado, se desarrollan en el capítulo tres.

OBJETIVOS

General

Estudiar los procesos que ocurren cuando las moléculas de interés (fluoreno, carbazol y dibenzofurano) interaccionan con radiación láser UV de alta intensidad.

Específicos

- Usar la técnica de generación de un jet molecular junto con la espectrometría de masas de tiempo de vuelo para explorar los procesos de fotoionización y fotodisociación de las moléculas de interés.
- Identificar los iones que se forman a partir de estas moléculas en procesos de absorción multifotónica.
- Reconocer para cada uno de los sistemas estudiados cuales de los mecanismos propuestos para la formación de iones en procesos multifotónicos pueden tomar lugar.
- Analizar el efecto del gas portador en los procesos observados.

CAPÍTULO 1

Marco Teórico

La ionización de un átomo o molécula neutra sólo puede ocurrir cuando la energía suministrada al sistema, ya sea por la colisión con partículas o por radiación, como en este trabajo por absorción múltiple de fotones; es igual o mayor que la energía de ionización **E_I** de la molécula neutra, formalmente la energía de ionización se llama potencial de ionización **PI**.

“La energía de ionización se define como el mínimo de energía que debe ser absorbida por un átomo o molécula en su estado electrónico y vibracional base para perder un electrón y así formar un ión que está también en su estado base” [Gross, 2004].

1.1 Energía de ionización y localización de carga

La pérdida de un electrón de una molécula formalmente puede considerarse, que ocurre en un enlace σ , un enlace π , o a partir de un par de electrones libres, siendo el primero menos favorable y el último más favorable para la localización de la carga generada en la molécula. Esto se refleja directamente en la energía de ionización de los átomos y moléculas, ver Tabla 1.1

Tabla 1.1. Energías de ionización (Vertical) de algunas moléculas y átomos de interés¹

Especie	EI(eV)	Especie	EI(eV)
Hidrógeno, H ₂	15.4		
		Helio, He	24.6
Metano, CH ₄	12.6	Neon, Ne	21.6
Etano, C ₂ H ₆	11.5	Argón, Ar	15.8
Propano, C ₃ H ₈	10.9	Krypton, Kr	14.0
Butano, n-C ₄ H ₁₀	10.5	Xenón, Xe	12.1
Pentano, n- C ₅ H ₁₂	10.3		
Eteno, C ₂ H ₄	10.5	Nitrógeno, N ₂	15.6
Propeno, C ₃ H ₆	9.7	Oxígeno, O ₂	12.1
(E)-2-Buteno, C ₄ H ₈	9.1	Monóxido de carbono, CO	14.0
		Dióxido de carbono, CO ₂	13.8
Benceno, C ₆ H ₆	9.2		
Tolueno, C ₆ H ₈	8.8	Flúor, F ₂	15.7
Indeno, C ₉ H ₈	8.6	Cloro, Cl ₂	11.5
Naftaleno, C ₁₀ H ₈	8.1	Bromo, Br ₂	10.5
Anilina, C ₆ H ₇ N	7.7	Iodo, I ₂	9.3
Trifenilamina, C ₁₈ H ₁₅ N	6.8		
		Etanol, C ₂ H ₆ O	10.5
Fluoreno, C ₁₃ H ₁₀	7.91	Dimetileter, C ₂ H ₆ O	10.0
Dibenzotiofeno, C ₁₂ H ₈ S	7.93	Etanotiol, C ₂ H ₆ S	9.3
Dibenzofurano, C ₁₂ H ₈ O	8.09	Dimetilsulfuro, C ₂ H ₆ S	8.7
Carbazol, C ₁₂ H ₉ N	7.50	Dimetilamina, C ₂ H ₇ N	8.2

Los gases nobles existen en forma atómica y tienen capas electrónicas cerradas, por lo tanto estos presentan los valores de EI más altos, seguidos por las moléculas diatómicas. La energía de ionización del metano es menor que la del hidrógeno, pero mayor que la del etano. Siguiendo esta tendencia, la energía de ionización de los hidrocarburos lineales va disminuyendo hasta un valor muy bajo para los alcanos de cadena larga.

De manera general entre más átomos tenga una molécula, mas fácil es estabilizar la carga por efectos electrónicos como inducción, hiperconjugación, resonancia o deslocalización entre otros, y por lo tanto su EI es menor.

¹ Tomado de: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Las moléculas con enlaces π , tienen energías de ionización bajas, esto se ve por ejemplo al comparar el eteno con el etano y el propeno con el propano. A medida que aumenta la longitud de la cadena del alqueno, la energía de ionización disminuye. Un anillo aromático como el benceno puede estabilizar la carga por resonancia. A medida que se aumenta el número de anillos aromáticos en una molécula la energía de ionización disminuye.

Aunque la carga electrónica no se localiza sobre un orbital específico esta hipótesis se maneja a menudo como una buena aproximación para predecir los procesos de disociación de enlaces subsecuentes y por lo tanto los iones que se pueden formar. Adicionalmente la simetría de la molécula ionizada no es la misma que la simetría de la molécula neutra.

Cuando existen pares de electrones libres, la molécula al ionizarse pierde fácilmente uno de estos electrones, esto permite explicar el hecho de que el etanol y el dimetil éter tengan una energía de ionización menor que la del etano. Las energías de ionización más bajas se alcanzan cuando en la molécula existen sistemas electrónicos π y heteroátomos, esto se observa para el fluoreno y sus heteroanálogos. Para moléculas orgánicas como las estudiadas en este trabajo la energía de ionización se encuentra en el intervalo de 7 a 15 eV.

1.2 Transiciones verticales

La vibración de una molécula es del orden de 10^{-14} s, la vibración (estiramiento) más rápida de un enlace C – H es 1.1×10^{-14} s, esto se puede calcular a partir de la absorbancia alrededor de 3000 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo. De acuerdo con la aproximación de Born-Oppenheimer, los movimientos electrónicos y nucleares en una molécula se pueden considerar por separado, es decir las posiciones de los átomos y por tanto las distancias de enlace no cambian mientras la ionización toma lugar.

Otro principio que se aplica en los procesos de ionización, es el de Franck-Condon: la probabilidad de una transición electrónica es mayor donde las funciones de onda electrónicas tanto del estado base como del estado ionizado, tienen sus máximos. Esto da lugar a las transiciones verticales, la probabilidad de una transición vertical desde el estado neutro a cierto nivel vibracional del ión se expresa por su factor de Franck-Condon f_{FC} .

La distribución de estos factores describe la distribución de los estados vibracionales de un ión excitado. Considerando la Figura 1.1 ya que r_1 es mayor que r_0 , lo más probable es la formación de iones en estados vibracionales excitados, incluso por encima de la energía de disociación. La espectroscopia de fotoelectrones permite, la determinación de las energías de ionización adiabáticas y de los factores de Franck-Condon.

La contraparte de la ionización vertical es la ionización adiabática, en este proceso la ionización se da desde el estado vibracional más bajo del estado base de la molécula neutra al estado vibracional más bajo del ión es decir la transición es de tipo $0 \leftarrow 0$, esta se representa en la Figura 1.1 como una línea diagonal. La diferencia $E_{\text{vert}} - E_{\text{adiab}}$, introduce errores entre 0.1 - 0.7 eV en los valores de las energías de ionización [Beynon & Gilbert, 1985].

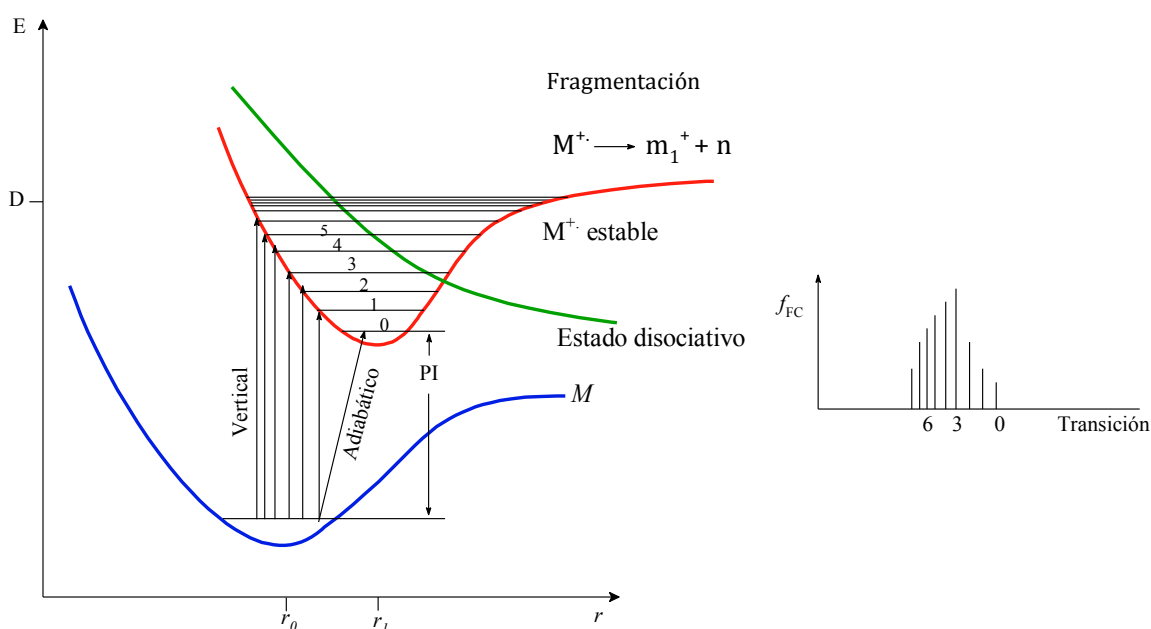


Figura 1.1. Principio de Franck-Condon para las transiciones electrónicas al formarse un ión.

Independientemente del orbital molecular de donde ha sido removido el electrón, es obvio que la ionización causa un debilitamiento de los enlaces del ión comparados con la molécula neutra, este debilitamiento causa que las longitudes de los enlaces en la molécula se alarguen y por lo tanto hay una tendencia hacia los procesos disociativos.

Consideremos el caso simple de una molécula diatómica cuando se ioniza; como se esquematiza en la Figura 1.1 el mínimo de la curva de energía potencial esta a una distancia r_0 , que es la que consideramos como la longitud de enlace, cuando la molécula pierde un electrón el mínimo de la curva de potencial del ión, se encuentra a una distancia r_1 . La especie se forma en un estado vibracional excitado, si se considera que las posiciones de los átomos se mantienen fijas durante el corto periodo de tiempo que tarda la ionización, es decir si se considera una transición vertical.

El estado final del ion depende de las características de la superficie de potencial, si esta tiene un mínimo y la energía de excitación es menor que la barrera de disociación D el ion tendrá un tiempo de vida largo, los iones que se formen con una energía interna igual o mayor a D , disociarán dando fragmentos. En algunos casos desfavorables los iones no tienen un mínimo en su superficie de energía potencial, y se disocian directamente, esta es la causa de que en algunos procesos de ionización no se observe el ión molecular.

1.3 Teoría de quasi equilibrio

La teoría de quasi equilibrio **TQE**, es una aproximación teórica para describir las descomposiciones unimoleculares de los iones, y por lo tanto permite interpretar los espectros de masas. Esta teoría se desarrolló en principio para explicar los mecanismos de fragmentación de iones obtenidos por impacto de electrones y es una adaptación de la teoría de Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus **RRKM**, formulada para modelar las condiciones de un experimento de espectrometría de masas convencional.

En un espectrómetro de masas la mayoría de los procesos que se estudian ocurren bajo condiciones de alto vacío es decir altamente diluidos, por lo tanto los mecanismos de reacción convencionales no son aplicables, y se debe tener en cuenta que al no tratarse de reacciones en fase condensada los procesos bimoleculares son poco probables, de esta manera la química de estos procesos se enmarca en el estudio de iones aislados.

En la teoría RRKM se asume que los iones aislados no están en equilibrio térmico con sus alrededores, y ya que se encuentran aislados, estos sólo pueden redistribuir su energía

internamente, es decir únicamente a través de reacciones unimoleculares como por ejemplo isomerización y disociación, o relajándose a través de estados vibracionales.

A partir de los fundamentos de la teoría del quasi-equilibrio podemos explicar cómo una molécula alcanza su estado ionizado, explicar cualitativamente las velocidades de los procesos de disociación, y por lo tanto, interpretar un espectro de masas.

1.3.1 Consideraciones básicas de la teoría de quasi equilibrio

La constante de velocidad de una reacción unimolecular es básicamente una función del exceso de energía de los reactivos en el estado de transición y por lo tanto está fuertemente influenciada por la distribución de energía de los iones bajo estudio, de esta manera:

1. El proceso de ionización inicial es vertical, es decir sin cambio en la posición y energía cinética de los núcleos.
2. El ión molecular es de baja simetría y tiene un electrón desapareado, este debe tener varios estados excitados electrónicos virtuales necesarios para formar esencialmente un continuo. Las transiciones no radiativas permiten una transferencia de energía electrónica dentro de energía vibracional en periodos de tiempo comparables a las vibraciones nucleares.
3. Los estados electrónicos virtuales excitados son en general no repulsivos, por lo tanto el ión molecular no se disocia inmediatamente, es decir permanece un tiempo como tal, suficiente para que el exceso de energía electrónica se vaya distribuyendo en los estados vibracionales del ión.
4. Las velocidades de disociación del ión molecular están determinadas por las probabilidades de que la energía distribuida al azar se concentre en la configuración de complejos activados que posteriormente disociarán.

5. Si el ión molecular inicial tiene suficiente energía, el fragmento puede conservar parte de esa energía y sufrir nuevos procesos disociativos.

1.4 Interacción radiación láser - materia

Los fenómenos que se presentan al interaccionar una muestra con la radiación dependen de las características tanto de la radiación láser como de la muestra, es decir longitud de onda, potencia, número de pulsos, ángulo de incidencia del haz, etc. Así como del estado de agregación, composición química y estructura interna, es decir la organización a nivel atómico o molecular de la muestra. Estos parámetros influyen directamente en si la radiación es absorbida o no y los procesos subsecuentes a la absorción de la misma.

Hacer un seguimiento muy sensible del proceso de interacción de la radiación con la materia es más difícil cuando se trata de moléculas que de átomos. El hecho que un sistema molecular conste de más partículas es una fuente obvia de complejidad, y las propiedades espectroscópicas y dinámicas (derivadas de la vibración y rotación) de la molécula son las que realmente introducen complicaciones.

Consecuencia directa de lo anterior es que las transiciones electrónicas tienen un aspecto de bandas y no de líneas, esto puede facilitar la excitación de moléculas usando láseres de excimer de longitud de onda fija, ya que la población se distribuye sobre un espectro amplio de estados cuánticos, sin embargo existen reglas de selección para los procesos de excitación en las moléculas y estas absorben solamente ciertas longitudes de onda.

La radiación de longitud de onda corta puede usarse como medio de ionización de moléculas en fase gaseosa, siempre que la energía por fotón sea suficientemente alta para que ocurra la ionización, la energía de un fotón se expresa en electrón-volts de acuerdo con la expresión:

$$E(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239.84}{\lambda(\text{nm})} \quad (1.1)$$

Donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda.

Entre el espectro de radiación electromagnética es de nuestro interés la radiación ultravioleta con longitudes de onda entre los 390 y 10 nm (≈ 3.2 a 120 eV). Se divide a su vez en:

- Radiación ultravioleta de vacío (10-100 nm) VUV: llamada de esta manera ya que no se transmite en el aire debido a su alta absorbancia. Este tipo de radiación puede ionizar directamente una molécula en un proceso donde interviene un sólo fotón.
- UV lejano: comprende la radiación con longitud de onda entre los 100 y 200 nm.
- UV cercano: con longitudes de onda entre los 200 y 390 nm.

Con radiación UV lejana y cercana se logra la excitación de los niveles electrónicos de una molécula y si es de alta intensidad causa la ionización y/o disociación de la misma a través de procesos multifotónicos.

La absorción multifotónica, forma parte de la inmensa variedad de fenómenos que se dan por la interacción de la radiación con la materia y la espectroscopia es la encargada de estudiar las transiciones que se dan entre los estados cuánticos de un sistema atómico o molecular, inducidas por la radiación electromagnética.

Antes de entrar a describir más a fondo los procesos de interacción radiación láser-materia es conveniente revisar las características de la radiación láser y como se genera; específicamente en el láser Nd-YAG, como el que se usó en este trabajo.

1.4.1 Radiación láser

Láser es el acrónimo en inglés de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, la luz se considera como la porción del espectro electromagnético entre la radiación infrarroja y la radiación ultravioleta, sin embargo encontramos láseres que trabajan en otras regiones del espectro electromagnético, como en IR, UV y Rayos-X.

La radiación láser se caracteriza por su monocromaticidad, direccionalidad y coherencia estas tres propiedades hacen de un haz láser una fuente de radiación muy intensa, tales características se describen a continuación:

Monocromaticidad: monocromático significa de un sólo color, en el caso del láser la monocromaticidad se refiere a que la radiación que emite el elemento activo es de una sola longitud de onda.

Direccionalidad: las fuentes de luz corrientes como un bombillo o el sol emiten radiación en todas las direcciones, en un haz láser la radiación esta colimada y viaja en una sección de área transversal reducida.

Coherencia: todas las ondas de un haz de radiación láser presentan interferencia en fase, éste fenómeno es el responsable directo de la alta intensidad del haz.

1.4.2 Emisión y absorción de la luz

Una forma de describir el átomo es como un sistema neutro compuesto de un núcleo y uno o más electrones girando alrededor, estos electrones ocupan cada uno un orbital distinto, los cuales según la teoría cuántica representan la probabilidad de encontrar al electrón en alguna posición relativa al núcleo.

La energía de cada electrón depende del orbital que ocupa, y a su vez la energía total del átomo, es decir el nivel de energía depende de la distribución de los electrones en los orbitales disponibles. De esta forma se concibe el átomo como un arreglo de niveles de energía, donde el arreglo con la menor energía es llamado el estado fundamental y los estados de energía superior se denominan estados excitados los cuales se pueden alcanzar por la interacción con fuentes externas de energía.

Las transiciones de un estado a otro ocurren cuando el átomo emite o absorbe energía, las transiciones a un nivel mayor pueden ser causadas por la colisión del átomo ya sea con un electrón

libre o con un átomo excitado. Las transiciones a un nivel mayor o un nivel menor de energía, pueden ocurrir por la absorción o emisión de un fotón respectivamente.

La diferencia de energía entre dos estados cuando hay una transición estimulada por fotones es:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1.2)$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia asociada al fotón, y E_2 y E_1 son respectivamente las energías del estado final e inicial.

A partir de (1.2) se calcula la frecuencia del fotón emitido cuando el átomo pasa de un estado de mayor a uno de menor energía espontáneamente:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (1.3)$$

El paso de E_2 a E_1 (con $E_2 > E_1$) se puede dar por transferencia de la energía cinética del átomo excitado a otro átomo, o por la emisión de un fotón.

El principio de emisión estimulada se basa en la emisión de un fotón de frecuencia ν , al interaccionar un fotón de ésta misma frecuencia con un átomo excitado, el resultado final es la emisión de un par de fotones con la misma frecuencia, dirección y en fase. La radiación láser es el resultado de la mezcla de los fenómenos de emisión espontánea y estimulada bajo las condiciones adecuadas para producir la amplificación de la radiación. A continuación se describen tales condiciones.

1.4.3 Inversión de la población

Cuando excitamos un sistema atómico o molecular con radiación de determinada frecuencia, llamémosla ν_1 , la absorción neta de dicha radiación está dada por la diferencia entre las velocidades de absorción, V_A , y la velocidad de emisión espontánea, V_E .

V_A es proporcional al número de átomos en el estado basal N_1 , y a la probabilidad de que ocurra la transición P_1 . De igual manera V_E es proporcional al número de átomos en el estado excitado N_2 , y a la probabilidad de que ocurra la transición P_2 . El coeficiente de absorción depende de la diferencia entre N_1 y N_2 , y el flujo de la radiación.

Si un material está en equilibrio térmico, existe una distribución de Boltzman de los niveles de energía y la mayoría de los átomos se encuentran en el estado base, en este caso la velocidad de absorción de todas las frecuencias excede la de emisión y el coeficiente de absorción de una cierta frecuencia es positivo.

En un sistema con tres o más niveles de energía y si la relación entre estos niveles cumple ciertas condiciones, que describiremos a continuación, es posible que a través de una transición adicional se de la inversión de la población es decir que N_2 sea mayor que N_1 , vamos a explicar esto a partir de la Figura 1.2 donde se muestra un sistema con cuatro niveles de energía, cuando un fotón de frecuencia ν_1 excita un átomo de E_1 a E_4 , y si se cumple lo siguiente:

- Que la probabilidad de transición de E_4 a E_3 , $P_{E_3 \leftarrow E_4}$, sea mayor que $P_{E_1 \leftarrow E_4}$.
- E_4 es muy inestable con un tiempo de vida muy corto luego el átomo decae casi inmediatamente al estado E_3 .
- E_3 es un estado metaestable por lo tanto la población de éste aumenta rápidamente desde E_4 .

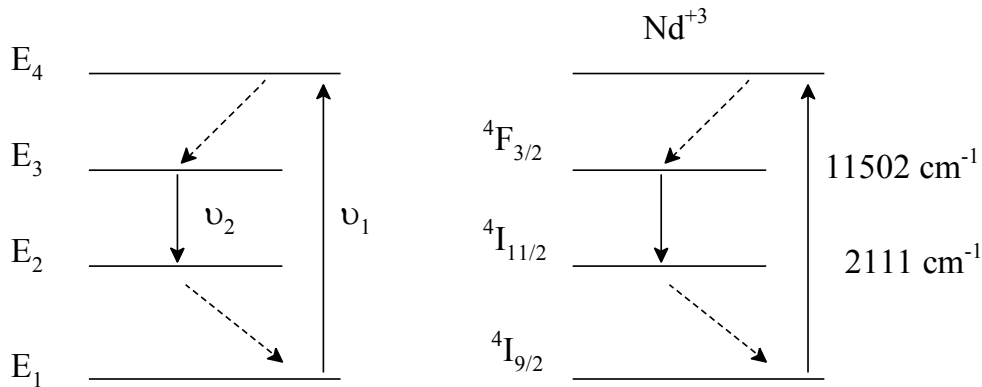


Figura 1.2. Esquema de cuatro niveles de energía donde puede ocurrir inversión de la población.

El átomo puede pasar del estado E_3 al estado E_2 emitiendo un fotón de frecuencia ν_2 , si E_2 es inestable los átomos decaen rápidamente al estado E_1 , manteniéndose así baja la población en E_2 y por tanto decae la velocidad de absorción de ν_2 , de esta forma la población de E_3 es mayor que la de E_2 . Se dice que ha ocurrido una inversión de la población.

Cuando ocurre la inversión de la población del sistema descrito el coeficiente de absorción de ν_2 es negativo y por lo tanto la luz con frecuencia ν_2 que pase por este medio activo será amplificada y a mayor inversión de la población mayor será el factor de amplificación.

1.4.4 Generación de un haz láser

En la Figura 1.3 se muestra el esquema de un sistema láser, el medio activo se escoge de manera que sus niveles de energía proporcionen radiación en la frecuencia de interés. Por ejemplo, se usan gases como la mezcla de helio-neón, de dióxido de carbono, etc. La inversión de la población se logra usando un excitador externo.

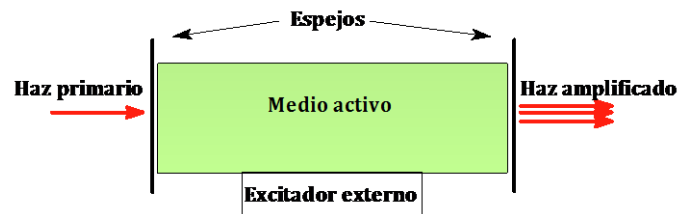


Figura 1.3. Esquema de un sistema láser.

Para lograr fotones con la misma fase se hace lo siguiente: en cada extremo del tubo se coloca un espejo, si hay dos fotones que tengan una diferencia de fase no nula, cuando interfieren dan lugar a una radiación de intensidad menor. A medida que los fotones se van reflejando, esta radiación va interfiriendo una con otra, también desfasada, hasta que después de cierto tiempo su intensidad es prácticamente nula. Así quedan sólo aquellos fotones que están precisamente en fase.

Una vez que los átomos empiezan a emitir por inducción, la intensidad de la radiación aumenta porque únicamente interfieren fotones que tienen la misma fase. Los espejos reflejan la luz de regreso a la muestra con el fin de que la intensidad de radiación presente sea grande y así aumente la probabilidad de la emisión estimulada por otros átomos excitados en la sustancia, de hecho éste es un mecanismo de retroalimentación. De esta manera, la luz generada alcanza intensidades muy altas. El láser que se usó en este trabajo es un Nd:YAG a continuación describiremos en qué consiste éste medio activo.

1.4.5 Nd:YAG como medio activo

El medio activo de un láser Nd:YAG es un granate de Itrio y Aluminio dopado con Neodimio (Nd^{+3}), en la Figura 1.4, se muestran los niveles de energía comparados con los mostrados en la Figura 1.2. El medio activo es el Nd^{+3} que es bombeado ópticamente con una lámpara flash.

Los electrones excitados rápidamente caen al nivel $F_{3/2}$ (nivel superior de la transición) donde permanecen un tiempo relativamente largo (cerca de $230 \mu\text{s}$), la transición más probable es al estado $I_{11/2}$ emitiendo un fotón de 1064 nm . Los electrones en el estado $I_{11/2}$ pasan rápidamente al estado fundamental por lo tanto el número de electrones en este estado es bajo entonces se cumple que $N_{F_{3/2}} > N_{I_{11/2}}$ logrando fácilmente la inversión de la población. El láser Nd:YAG en si comprende el medio activo y un resonador que emite un pulso cada vez que la lámpara se dispara.

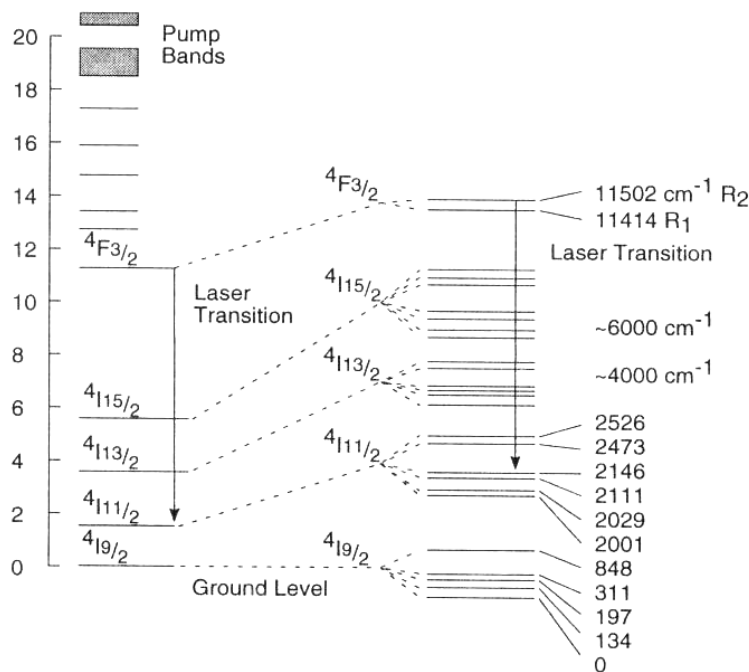


Figura 1.4. Niveles de energía para el Nd^{+3} .

La duración del pulso puede ser larga, casi igual que la duración del flash de la lámpara, causando una baja potencia del haz, cuando se adiciona un interruptor de ganancia(Q-Switch) al resonador para cortar el pulso, la potencia del pico de salida se aumenta drásticamente ya que la energía se almacena y se emite en un tiempo muy corto. Se puede usar un interruptor electro-óptico como Q-Switch.

Cuando no se aplica un voltaje a la celda Pockels, no cambia la polarización del haz de luz que pasa por ella, en ese caso el interruptor funciona de la siguiente manera: la luz pasa a través de un polarizador y luego por la celda Pockels sin sufrir cambio en su polarización, seguidamente una placa de cuarto de onda polariza el haz circularmente, este haz es reflejado usando un espejo de alta reflectividad y pasa nuevamente por la placa de cuarto de onda de donde sale polarizado verticalmente, y ya que el polarizador solo transmite luz polarizada horizontalmente esta es reflejada fuera del resonador.

Cuando se aplica un voltaje alto (4 KV) durante un tiempo muy corto ($\approx 5 \mu\text{s}$) a la celda Pockels el haz que entra al resonador es transmitido desde el polarizador hacia la cámara de bombeo. Lo anterior permite que en un tiempo muy corto (del orden de 10 ns) se emitan todos los fotones almacenados durante dos pulsos consecutivos de las lámparas.

1.5 Absorción múltiple de fotones

De interés particular en este trabajo son los aspectos experimentales de la absorción de fotones por parte de una molécula, suponiendo una absorción concertada de dos o más fotones, se requiere la presencia simultánea de estos en la zona del espacio en la que se encuentra la molécula, lo que significa que la radiación debe ser lo suficientemente intensa para concentrar los fotones necesarios y que el volumen molar de la muestra sea el adecuado.

La densidad fotónica, ϕ , viene dada por:

$$\phi = \frac{n_f}{V} \quad (1.4)$$

Donde n_f es el número de fotones que hay en el volumen V , la densidad de energía del haz ρ , está relacionada con la intensidad, I , mediante:

$$\rho = \frac{I}{c_{medio}} \quad (1.5)$$

Donde la velocidad de la luz en el medio c_{medio} , depende de su índice de refracción n , y se relacionan de la siguiente forma:

$$c_{medio} = \frac{c}{n} \quad (1.6)$$

La densidad fotónica viene dada en función de la intensidad del haz, por la siguiente expresión, teniendo en cuenta que $h\nu$ es la energía por fotón:

$$\phi = \frac{n_f}{V} = \frac{I}{h\nu c_{medio}} \quad (1.7)$$

Para determinar la probabilidad de que dos o más fotones interaccionen simultáneamente con una misma molécula, es necesario conocer la probabilidad de encontrar n_f fotones en un volumen determinado, se debe tener en cuenta que la radiación láser es coherente, ya que las propiedades estadísticas de este tipo de radiación son diferentes de la radiación térmica (caótica).

Las diferencias entre estos tipos de radiación se muestran en la Figura 1.5, en la que se representa la probabilidad de encontrar n_f fotones en un volumen que en promedio tiene \bar{n}_f fotones.

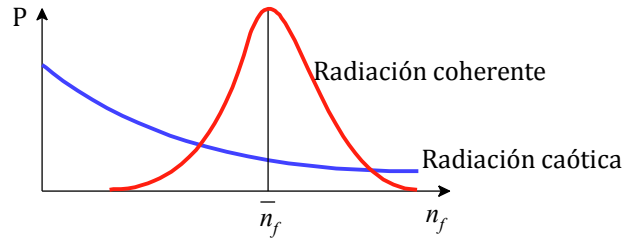


Figura 1.5. Distribucion de probabilidad con la misma intensidad media para radiación caótica y coherente.

En la mayoría de procesos de interacción radiación-materia no hay diferencias entre fotones caóticos o coherentes, siempre que tengan la misma intensidad promedio, en este caso el número de fotones que tenemos durante un tiempo promedio \bar{n}_f , es:

$$\bar{n}_f = \frac{I \cdot V}{h\nu c_{medio}} \quad (1.8)$$

En los procesos multifotónicos, la probabilidad de que n_f fotones interaccionen simultáneamente con una molécula, se calcula como:

$$P_{n_f}^{coherente} = \frac{\bar{n}_f^{n_f} \cdot e^{-\bar{n}_f}}{n_f!} \quad (1.9)$$

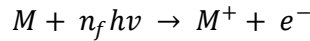
En este punto es importante analizar la dependencia de la absorción multifotónica con la intensidad de la radiación. Por ejemplo aún cuando una molécula posea niveles de energía dispuestos convenientemente para absorber la radiación, la probabilidad de que se absorban dos o más fotones usando radiación de 10^4 W/cm^2 es muy baja, en cambio si la intensidad se aumenta hasta 10^{11} W/cm^2 se obtiene una probabilidad casi 10^{16} veces mayor.

En general usando láseres pulsados a intensidades que superen los 10^{11} W/cm², es mucho más probable que se den procesos de absorción multifotónica. La probabilidad de que ocurra excitación inducida por radiación láser es proporcional a dos factores: la sección eficaz para la interacción (que es un parámetro atómico o molecular) y la intensidad de la radiación, la ley formal de potencia se escribe:

$$P = \frac{1}{n} \times \sigma_n \times I^n \quad (1.10)$$

Donde P es la probabilidad de que ocurra un proceso de orden n -ésimo, σ_n es la sección eficaz de absorción de n fotones, y I es la intensidad de la radiación en fotones por segundo. El coeficiente $1/n$ toma en cuenta el hecho de que se requieren n fotones para la excitación n -fotónica.

La ionización multifotónica (ó multifotoionización), **MFI**, es un proceso que conduce a la ionización de una molécula como consecuencia de la absorción de más de un fotón de frecuencia ν ; por ahora sin considerar la disociación, de manera general podemos describir este proceso como:



La energía correspondiente a $n_f h\nu$ debe ser igual o mayor que la energía de ionización de la molécula, M .

Como se discutirá adelante el proceso de multifotoionización es más eficiente si la energía $n_f h\nu$ es equivalente a la energía de un estado excitado real de la molécula, este proceso se conoce como multifotoionización ampliada por resonancia **REMPI** (de sus siglas en inglés), en la Figura 1.6, se muestra un ejemplo de este proceso, con fotones de frecuencia ν_2 el proceso de ionización es más eficiente que con fotones de frecuencia ν_1 o ν_3 .

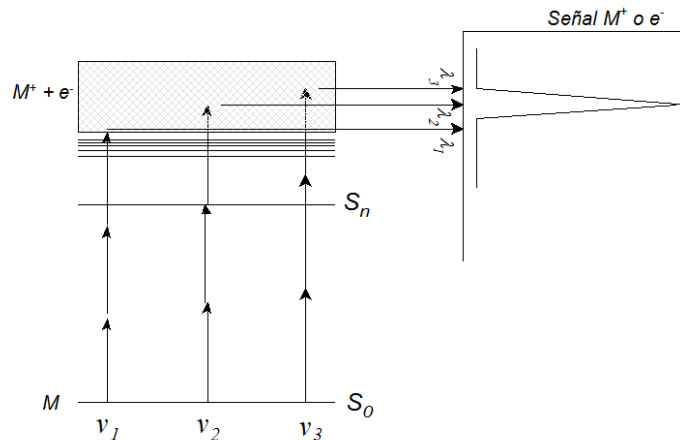


Figura 1.6. Esquema de MFI resonante ν_2 y no resonante ν_1 y ν_3 .

1.6 Procesos de interacción de fotones con moléculas en fase gaseosa

En la Figura 1.7 se ejemplifica un diagrama de niveles de energía electrónica y vibracional de una molécula y un mecanismo estándar de ionización multifotónica en dos pasos, inicialmente una molécula en su estado base S_0 , es excitada electrónicamente al estado S_1 , usando un pulso láser de alta intensidad, la molécula continua sumergida en los fotones de tal frecuencia hasta que el pulso termina o hasta que esta se mueve fuera del haz láser.

Si la molécula no se relaja desde el primer estado excitado y si el potencial de ionización se puede alcanzar por la absorción de un segundo fotón de la misma energía, esta se ioniza de forma eficiente. Es claro como se muestra en la figura que un fotón de longitud de onda corta puede ionizar la molécula desde el estado S_1 .

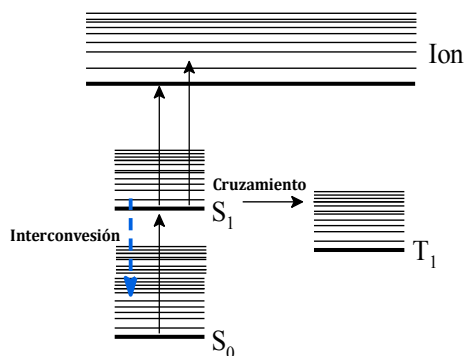


Figura 1.7. Esquema del proceso de multifotoionización con dos fotones.

Por otra parte, si el sistema se relaja a un estado electrónico más bajo, una parte de la energía del fotón se convierte en energía vibracional, como se muestra en la Figura 1.7; la molécula en el estado S_1 se puede relajar al estado S_0 (interconversión) o al estado triplete T_1 (cruzamiento), aunque puede conservar la energía suministrada inicialmente, la ionización no ocurre fácilmente desde el estado T_1 .

Se han propuesto varios mecanismos para explicar la formación de iones en procesos multifotónicos, dos de ellos se esquematizan en la Figura 1.8. Uno propone la formación de iones por etapas sucesivas (*ladder-climbing*) en tanto que el otro propone la formación de iones a partir de la disociación desde un estado superexcitado de la molécula neutra (*ladder-switching*). A continuación describiremos dichos mecanismos.

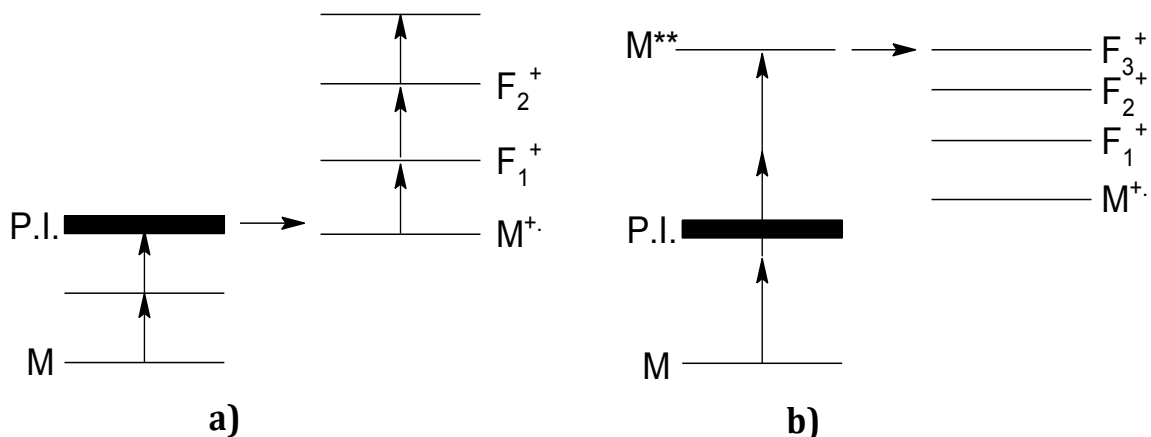


Figura 1.8. Mecanismos generales para la formación de iones en MFI. a) Mecanismo "ladder-climbing". b) Mecanismo "ladder-switching".

1.6.1 Mecanismo "ladder-climbing"

Si el ión molecular se forma inicialmente por la absorción múltiple de fotones, al aumentar la intensidad de la radiación, la molécula puede absorber uno o más fotones adicionales, alcanzando estados disociativos a partir de los cuales se generan fragmentos iónicos o neutros.

Los fragmentos iónicos pueden a su vez absorber fotones, dando iones aún más pequeños, este mecanismo fue propuesto por Boesl *et al* [1994] a través de un experimento donde se usó radiación láser de 241.6 nm para inducir un proceso de fotoionización resonante con dos fotones en el benceno.

Después de un cierto tiempo de retardo, un segundo haz láser visible (483.2 nm) indujo la fragmentación. Usando solamente el haz de radiación visible no fue posible generar iones fragmento.

De acuerdo a lo anterior se llegó a la conclusión de que la absorción de la luz visible de alta intensidad no tomaba lugar desde el nivel basal de la molécula neutra sino que se abrían otros canales disociativos desde el nivel basal del ión molecular.

En el caso anterior entonces la absorción de fotones desde el estado fundamental llevaba a la fragmentación del ión molecular, que pudo explicarse solamente considerando la absorción de tres o más fotones en promedio. Por este mecanismo sucede la ionización y fragmentación

inducida por láser de la mayoría de moléculas orgánicas cuando se usan pulsos láser del orden de 10 ns.

1.6.2 Mecanismo “*ladder-switching*”

Este mecanismo propone la formación de iones a partir de un estado superexcitado, el cual se alcanza absorbiendo un número de fotones, cuya suma de energía es mayor que el potencial de ionización, a partir de este estado la molécula se autoioniza para generar fragmentos iónicos o especies neutras.

El análisis de la energía cinética de fotoelectrones, cationes, y aniones de moléculas como el benceno muestra que los electrones que acompañan el proceso de fragmentación son de baja energía; por lo tanto este mecanismo no procede. Es decir, la formación de iones no ocurre desde un estado superexcitado como se pensaba. Sin embargo, se ha demostrado que algunos procesos fotodisociativos al usar pulsos del orden de *ps* pueden ocurrir por medio de este mecanismo.

1.7 Ionización por absorción múltiple de fotones

Con las altas intensidades de los láseres pulsados de los que se dispone en la actualidad, se puede ionizar y disociar moléculas resonante y no resonantemente, la MFI depende de la absorción de varios fotones por parte de una molécula bajo irradiación con una fuente de luz visible o UV. Si la frecuencia de la radiación es equivalente a la energía de un estado electrónico intermedio real la sección eficaz del proceso de ionización aumenta considerablemente.

Cuando la energía de los fotones equivale a la de un nivel de energía de la molécula, la probabilidad de que se dé el proceso de ionización por absorción múltiple de fotones es pequeña. Sin embargo, si se aumenta la intensidad de la radiación, se puede dar la ionización de la molécula y/o la formación de fragmentos, a pesar que sea por un proceso no resonante.

Existen varias formas de inducir la ionización por absorción múltiple de fotones como se muestra en la Figura 1.9. El método de MFI que ha tenido una mayor aplicación en química analítica es la ionización por absorción de dos fotones resonantemente REMPI (1+1), en este proceso un fotón

Lleva a la molécula a un estado electrónico excitado intermedio, generalmente el S_1 y un segundo fotón ioniza la molécula.

De esta manera para un proceso REMPI (1+1) la suma de la energía de los dos fotones debe ser mayor que el potencial de ionización de la molécula, aunque los dos fotones no necesariamente sean de la misma frecuencia.

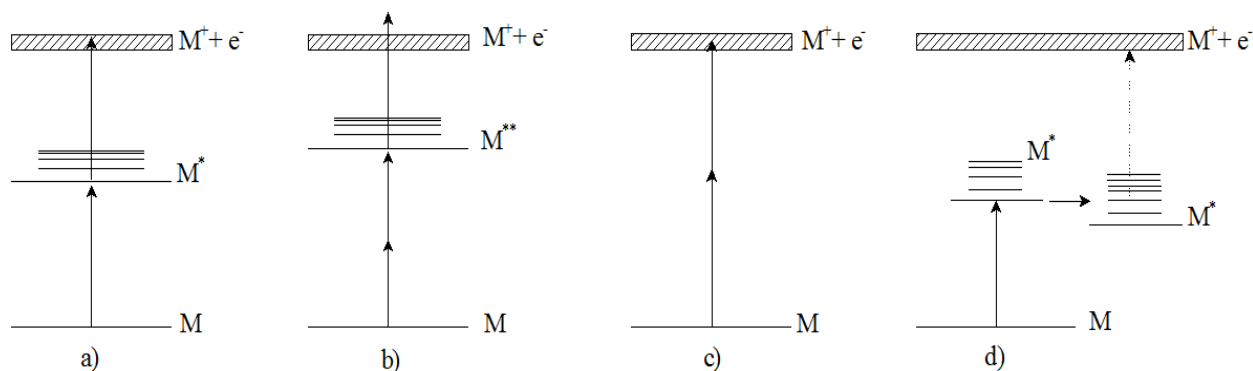


Figura 1.9. Procesos de MFI: a. REMPI (1+1). b. REMPI (2+1). c. 2-REMPI. d. (1+1)-MFI evitando la relajación intramolecular.

Ya que la mayoría de las moléculas orgánicas tienen potenciales de ionización entre 7 y 13 eV, este proceso se puede lograr usando láseres de UV-cercano (200 – 390 nm), por ejemplo una molécula con potencial de ionización de 7 eV requiere de dos fotones de 354 nm para la ionización, mientras que si este es de 13 eV requiere dos fotones de 191 nm; de esta manera entre las fuentes versátiles encontramos las fuentes de poder de picos altos, los láseres Nd:YAG (sintonizables y de frecuencia fija) y los láseres de colorantes en la región de UV, por ejemplo.

Como se dijo en el proceso de REMPI (1+1) el primer fotón absorbido por la molécula excita un estado electrónico intermedio, y el segundo fotón lleva a la molécula al estado ionizado. Al limitar la intensidad de la radiación entre $10^4 - 10^5 \text{ W/cm}^2$ se puede detener el proceso de fotoabsorción en este punto, y solamente ocurrirá la formación del ión molecular. Al incrementar la intensidad de la radiación se pueden dar distintos procesos de fragmentación debido a la absorción de fotones por parte del ión molecular.

Para visualizar esto observemos el ejemplo de una molécula orgánica, el aminoácido triptófano, en la Figura 1.10, se muestran los espectros de ionización a diferentes intensidades así como el espectro de masas obtenido con ionización inducida por impacto electrónico (70 eV), los espectros de MFI se obtuvieron con fotones de 292 nm [Grottemeyer *et al*, 1990]. Se observa claramente la influencia de la intensidad de la radiación en el espectro de masas, un comportamiento similar se observó para las moléculas estudiadas en el presente trabajo.

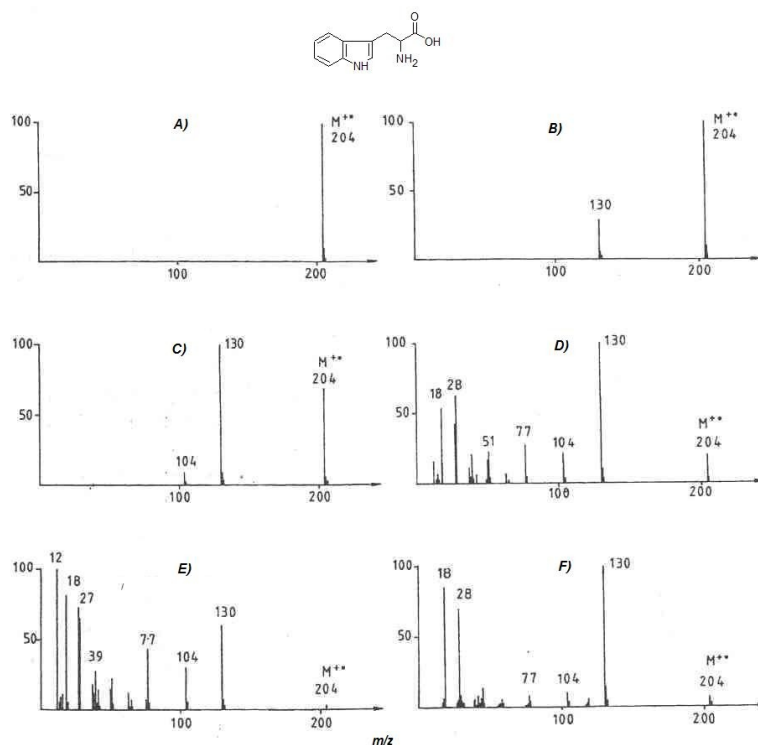


Figura 1.10. Comparación de la ionización del triptófano a 292 nm: A) 5×10^4 W/cm², B) 5×10^5 W/cm², C) 5×10^6 W/cm², D) 5×10^7 W/cm², E) $> 10^8$ W/cm², F) MS-EI 70 eV.

Respecto a la Figura 1.10, a bajas intensidades se obtiene solamente el ión molecular ($m/z = 204$), sin embargo al aumentar la intensidad cerca a 5×10^5 W/cm² el ión molecular puede absorber uno o más fotones dando lugar a procesos de fragmentación, esto se observa para el ión a $m/z = 130$. Cuando la intensidad es del orden de 10^7 W/cm², la señal del ión molecular ha disminuido significativamente.

Con intensidad del orden de 10^8 W/cm² o mayor predominan los fragmentos de masa pequeña, se podría decir que la molécula fue fragmentada completamente, en este punto se pueden formar iones tan pequeños como C⁺ ($m/z = 12$). El espectro de masas obtenido con ionización por impacto

electrónico muestra una señal del ión molecular baja y fragmentos típicos de moléculas aromáticas como son los de $m/z = 77, 43, 41$ y 39 .

En general se puede lograr la ionización de una molécula por absorción de n -fotones, en este caso al menos dos fotones son necesarios para alcanzar el primer estado resonante, el primer fotón excita un estado virtual de vida media muy corta ($<10^{-5}$ s), este proceso es no resonante y su eficiencia es menor que la alcanzada en REMPI (1+1).

El método de absorción de n -fotones es particularmente útil para explorar estados electrónicos que son prohibidos en procesos de absorción de un solo fotón debido a restricciones de simetría pero que son permitidos en transiciones alcanzadas por absorción de dos o más fotones.

1.7.1 Multifotoionización no resonante

Como se mencionó anteriormente es posible un proceso de ionización no resonante usando fuentes de radiación láser de alta potencia. En algunas situaciones la multifotoionización no resonante es más adecuada que REMPI, como es el caso de moléculas obtenidas por evaporación láser, también cuando conocemos muy poco acerca de las características espectroscópicas de la molécula [Boesl *et al*, 1994].

Un ejemplo de lo anterior es la ionización del furano; a 370 nm por REMPI (2+1). A una intensidad de 6×10^9 W/cm² con una longitud del pulso de 5 ns y un ancho de 1 cm⁻¹ se alcanzó un rendimiento iónico de $\approx 10^{-8}$, en contraste cuando la ionización se realizó a una longitud de onda de 260 nm con una intensidad de 10^8 W/cm², se logró un rendimiento iónico de $\approx 10^{-5}$, a pesar de que la intensidad usada a 370 nm fue considerablemente mayor, el proceso de MFI no resonante a 260 nm fue más eficiente.

Cuando la frecuencia ν de la radiación láser está lejos de ser resonante con algún estado de la molécula, con intensidades moderadas, la probabilidad de ionización P_{n_f} para un proceso n_f - fotónico no resonante donde $n_f h\nu > IP > (n_f - 1)h\nu$ es [Paisner & Richard, 1987]:

$$P_{n_f} = \sigma_{n_f} \phi^{n_f} \quad (1.11)$$

Donde ϕ es la densidad fotónica y σ_{n_f} es la sección eficaz de la ionización n_f - fotónica.

1.7.2 Sección eficaz de absorción múltiple de fotones

Usando un analizador de masas de tiempo de vuelo es posible medir las corrientes iónicas generadas en el proceso de ionización/disociación multifotónica, es decir las correspondientes al ión molecular CI_{M^+} , y los demás fragmentos iónicos.

La suma de todas las corrientes es la corriente iónica total CIT, esta se relaciona con CI_{M^+} de acuerdo con la expresión [Bréchnignac *et al*, 2001]:

$$\frac{CI_{M^+}}{CIT} = e^{-\left(\frac{\lambda}{hc\pi R^2}\sigma(\lambda)E\right)} \quad (1.12)$$

Donde E es la energía por pulso, πR^2 es el área de interacción del haz láser con la muestra en fase gaseosa (es decir el área del punto focal del haz) y $\sigma(\lambda)$ es la sección eficaz de absorción a una longitud de onda fija λ , nótese que $\frac{\lambda}{hc}$, es el inverso de la energía por fotón.

La fotoionización directa se ha usado como método de ionización en espectrometría de masas ya hace algún tiempo. El proceso de ionización ocurre si la energía de un fotón es mayor o igual que el PI de la molécula. La radiación requerida para este proceso es VUV, debido a que las fuentes de VUV son de baja intensidad los rendimientos iónicos y por lo tanto la sensibilidad en experimentos de espectrometría de masas usando este tipo de radiación también es baja.

1.8 Aspectos generales de los procesos de multifotoionización y multifotodisociación.

El desarrollo de fuentes de radiación UV contribuyó enormemente al aumento de los rendimientos iónicos en procesos de multifotoionización, las fuentes de radiación láser usadas se encuentran generalmente en el intervalo entre el visible y UV cercano y los potenciales de ionización de las moléculas se alcanzan por procesos de absorción múltiple de fotones.

De esta manera los procesos multifotónicos son selectivos en el sentido de que la longitud de onda de la radiación puede ser resonante con la energía de un estado electrónico real, en tanto

que en la fotoionización directa dicha selectividad no es posible ya que este proceso no se da a través de un estado intermedio.

Otra ventaja es que la radiación usada en los procesos de MFI se transmite en el aire contrario a las fuentes de VUV que deben operar en vacío. Esto permite que el láser se encuentre fuera del espectrómetro de masas y se ubique según la conveniencia del experimento a diferentes distancias de la fuente de iones sin pérdidas significativas de la intensidad del haz.

En general, la técnica de MFI hace innecesario el uso de sistemas muy bombeados y el uso de un monocromador de radiación VUV necesario para la fotoionización directa.

La ionización suave ocurre a bajas intensidades del láser generando el ión molecular con muy poca o incluso sin fragmentación, los estudios muestran que la ionización suave se da a intensidades moderadas $< 10^6 \text{ W/cm}^2$, para una amplia variedad de moléculas orgánicas, por ejemplo para moléculas aromáticas pequeñas como la anilina, el benceno y el naftaleno es común que se forme en gran proporción el ión molecular y la formación de fragmentos iónicos sea baja.

Para varios casos entre ellos la anilina y el naftaleno se han estimado rendimientos iónicos entre 10 y 100%, la alta eficiencia de los procesos multifotónicos contrasta fuertemente con la de los procesos de ionización por impacto electrónico donde típicamente se ioniza cerca del 0.01% del total de moléculas que entran en la cámara de ionización.

Si tenemos en cuenta que las secciones eficaces de absorción de la molécula a una longitud de onda particular y las transiciones por pérdidas radiativas o la velocidad de conversión interna, es decir la velocidad a la que la energía se libera desde un estado excitado, afectan los procesos de absorción multifotónica, las moléculas con grupos que inducen transiciones por pérdidas radiativas como por ejemplo anillos aromáticos clorados o bromados generalmente tienen rendimientos iónicos más bajos que sus análogos sin estos grupos.

En los procesos de MFI, las rutas de fragmentación se pueden aumentar incrementando la intensidad de la radiación o variando la longitud de onda usada para la ionización. Por ejemplo se demostró que el C^+ es predominante en el proceso de MFI a 391.4 nm en el benceno cuando la

densidad de potencia es de $\approx 10^9$ W/cm² [Zandee *et al*, 1979]. A medida que la potencia varió, el patrón de fragmentación se alteró, y se observaron fragmentos como C₆H_n⁺, C₅H_n⁺, C₄H_n⁺, C₃H_n⁺, C₂H_n⁺ y CH_n⁺, se han obtenido resultados similares en la MFI al variar la potencia del láser en el UV cercano (300 - 260 nm).

Para las moléculas estudiadas en el presente trabajo, con radiación de 266 y 355 nm de intensidad del orden de 10¹⁰ W/cm² también se detectaron iones de las series (CH_n)⁺, (C₂H_n)⁺ y (C₃H_n)⁺.

1.8.1 Multifotoionización y características espectrales de compuestos seleccionados

La excitación de moléculas cuando existen varios estados ro-vibracionales de un estado electrónico excitado incrementa el rendimiento iónico en varios órdenes de magnitud en comparación con la excitación no resonante, por el contrario los procesos de relajación, por ejemplo pasar del estado S₁ al estado T₁, agotan la población en el nivel inicial intermedio S₁, y pueden reducir considerablemente la eficiencia del proceso resonante.

Lo anterior se ilustra en la Figura 1. 11, el caso a) ya se ha discutido como también la parte baja del caso b), en el caso a) la densidad de fotones es menor que en el caso b), obteniéndose únicamente el ión molecular.

Al aumentar la densidad fotónica (con la intensidad del haz láser) es claro que el número de fotones que interacciona por unidad de tiempo con la molécula también aumenta. Bajo estas condiciones de alta densidad de fotones, no se puede descartar que la molécula una vez ionizada continúe absorbiendo fotones, por el contrario la densidad de estados iónicos disponibles es bastante alta y la molécula puede absorber uno o varios fotones más.

La energía total adquirida a través de la absorción multifotónica sucesiva eventualmente lleva a la disociación del ión molecular (Figura 1.11 b) las constantes de decaimiento unimolecular de iones en estados electrónicos superexcitados tienen tiempos de vida media del orden de ps.

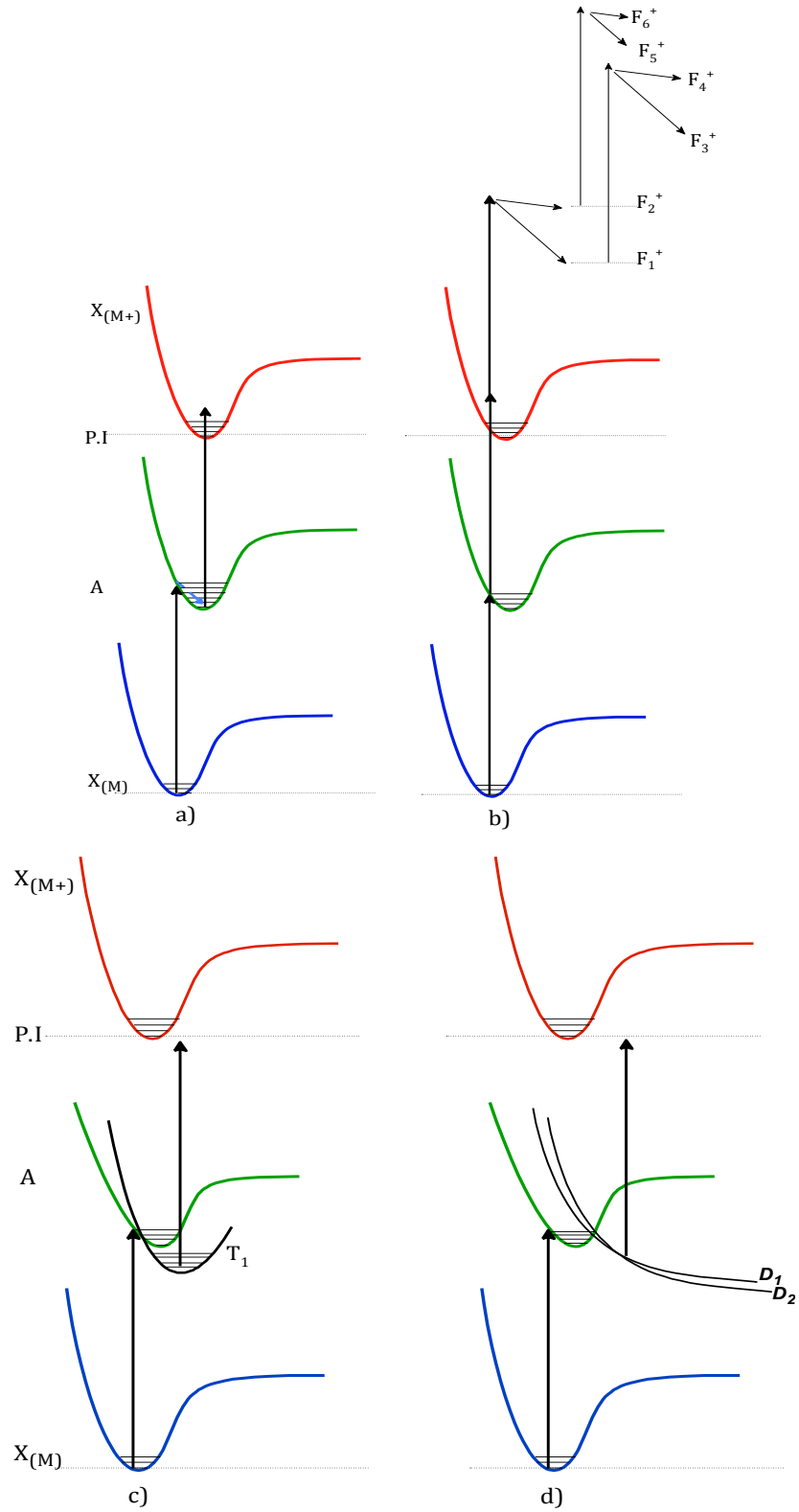


Figura 1.11. Procesos de MFI y mecanismos que pueden reducir su eficiencia²

² Tomado de: M. Gross & R.M. Caprioli, 2006

Si el pulso láser es de varios ns, los fragmentos generados pueden también absorber fotones, fragmentarse nuevamente y así sucesivamente, de acuerdo a lo anterior las moléculas fuertemente absorbentes pueden fragmentarse casi hasta generar iones atómicos.

Para el caso c) de la Figura 1.11, el sistema tiene una vía de relajación rápida a través de un mecanismo $S_1 \rightarrow T_1$, como se indica por la posición de las curvas de potencial. Debido a factores de Franck - Condon y las reglas de selección del sistema, este proceso es desfavorable y es difícil que se dé la transición hacia el estado base del ión.

Incluso cuando la energía del segundo fotón se incrementa para alcanzar la brecha de energía (es decir a través de un proceso REMPI 1+1) se observan señales muy débiles. El caso d) de la Figura 1.11 se ha observado en experimentos de REMPI de moléculas no aromáticas con grupos funcionales que actúan como cromóforos en el UV cercano.

Los mecanismos de fragmentación cambian de acuerdo a la intensidad y la longitud de onda de la radiación, y es posible que no correspondan a los descritos anteriormente o que sean una combinación de ellos. Estos mecanismos también se pueden clasificar en tres categorías [Gedanken *et al*, 1982] como se muestra en la Figura 1.12.

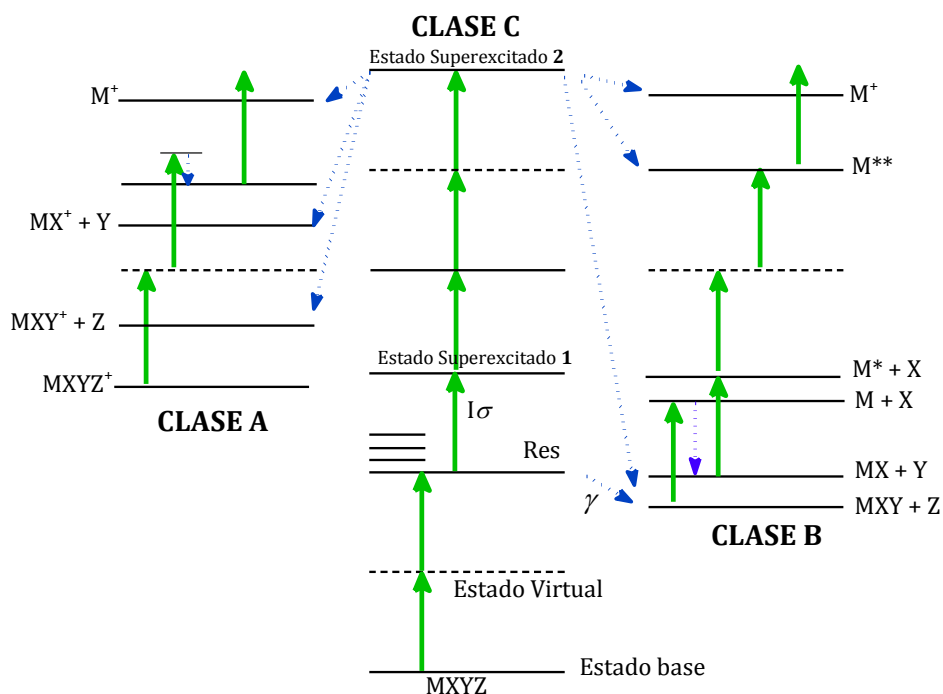


Figura 1.12. Mecanismos de MFI propuestos por Gedanken y colaboradores.

Considerando que el proceso de ionización y posterior disociación da principio con la formación de un estado superexcitado de la molécula, puede ocurrir que:

- Desde este estado la molécula se autoioniza y por lo tanto se forma el ión molecular y a partir de este se generan fragmentos iónicos más pequeños por la absorción de fotones adicionales, este mecanismo se conoce como clase A.
- Si la molécula se fragmenta sin que se forme el ión molecular y los fragmentos neutros generados posteriormente son ionizados, se habla de un mecanismo clase B.
- Alternativamente si la densidad de fotones es relativamente grande, la molécula excitada puede absorber energía adicional y poblar un estado neutro superexcitado más alto, desde el cual se dan simultáneamente los procesos de ionización y fragmentación, este mecanismo se conoce como clase C.

En general cuando la formación de fragmentos iónicos se da por un mecanismo clase C las relaciones entre las corrientes iónicas son independientes de la intensidad de la radiación láser. La formación de iones a través de un mecanismo tipo B da fragmentos iónicos estables.

Las moléculas cíclicas muestran un comportamiento similar, típicamente en procesos de MFI de moléculas orgánicas se espera que la formación de fragmentos de peso molecular alto vaya decreciendo al aumentar la intensidad de la radiación láser en tanto que se supone un comportamiento opuesto para los fragmentos de peso molecular bajo. Este incremento en la fragmentación es típico de sistemas clase A y es muy probable que los iones de moléculas orgánicas se encuentren dentro de esta categoría.

1.9 Dependencia del proceso de ionización multifotónica con la longitud de onda de la radiación y su intensidad

Los diferentes estados excitados intermedios afectan la velocidad de ionización y por lo tanto los procesos subsecuentes de disociación de iones debido a las diferencias en las configuraciones de estados excitados. Además es un hecho que los patrones de fragmentación resultantes de la

ionización y disociación multifotónica inducida por radiación láser, de moléculas grandes varía con la longitud de onda e intensidad del haz láser.

Bernstein [1982] propuso que la ionización y/o disociación inducida por absorción multifotónica ocurre en etapas sucesivas las cuales son:

1. Excitación $M + n_f h\nu \rightarrow M^*$
2. Ionización $M^* + q_f h\nu \rightarrow M^+ + e^-$
3. Fotodisociación $M^* + r_f h\nu \rightarrow F^+ + n + e^-$

Como se ha dicho, la molécula excitada puede absorber fotones y ionizarse. El ión molecular y los fragmentos (ya sean neutros o cargados) que se formen pueden también absorber fotones y dar iones adicionales. De hecho, es la capacidad de los fragmentos iónicos de absorber fotones lo que complica la interpretación de la información obtenida en experimentos de ionización multifotónica. En la Figura 1.13 se muestra un esquema propuesto por Bernstein para mostrar la diversidad de procesos que pueden ocurrir.

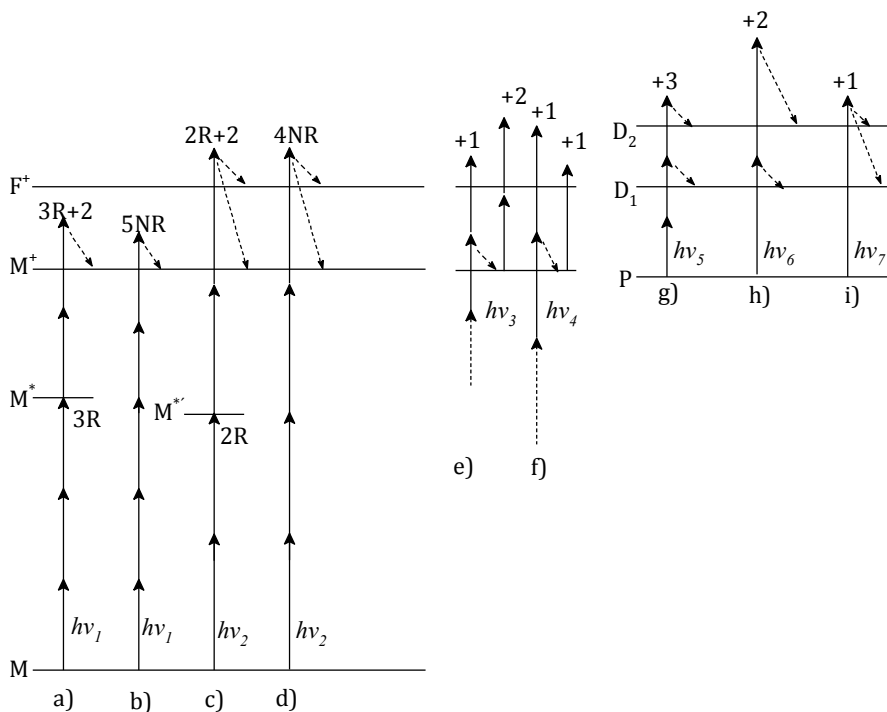


Figura 1.13. Esquema propuesto por Bernstein para sistematizar el comportamiento observado en procesos de ionización y/o disociación por absorción multifotónica.

El caso c) de la Figura 1.13 es un ejemplo interesante de la riqueza de los procesos de absorción multifotónica, con referencia a los pasos sistemáticos propuestos tanto n_f , q_f y r_f son dos, el último fotón en ser absorbido lleva a la molécula a un estado energético desde el cual no solo se puede formar el ión molecular si no que se puede generar el fragmento F^+ , es de esperar que la relación entre la fragmentación y la ionización F^+/M^+ , depende de la frecuencia de la radiación.

Las etapas de fragmentación o disociación pueden variar, en e) se muestra el caso en el que el ión molecular M^+ puede absorber un fotón adicional para formar el ion F^+ o relajarse rápidamente y absorber dos fotones de frecuencia ν_3 para formar F^+ , de esta forma la relación entre el ión padre P y el ión derivado D, D/P , depende marcadamente de la intensidad de la radiación.

En la Figura 1.13- f) se observa el comportamiento opuesto, la absorción de un solo fotón, ya sea que ocurran o no procesos de relajación rápidos, conduce a la formación de F^+ . En el esquema P representa también al ión M^+ , D_1 y D_2 son iones fragmento que se forman en el proceso.

1.10 Ionización de haces moleculares usando radiación láser

La ionización usando radiación láser ofrece gran variedad de esquemas de excitación, ionización y disociación; además de ser un método de ionización muy eficiente que puede usarse como técnica de preselección de iones en espectrometría de masas. La fotoionización a altas intensidades o con un segundo láser (usualmente retardado respecto al primero) permite obtener fragmentos característicos de las moléculas para su análisis estructural, esta técnica es muy sensible y se convierte en una herramienta poderosa cuando la introducción de muestra se hace usando *jets* moleculares.

Los haces moleculares son ideales para estudios espectroscópicos ya que se aprovecha el hecho de que la expansión de una determinada cantidad de moléculas al generar un *jet* supersónico, enfría extraordinariamente los grados de libertad internos de las moléculas y disminuye la congestión de las líneas espectrales, en el siguiente apartado profundizaremos al respecto.

En los casos más relevantes, el uso de la espectrometría de masas con ionización multifotónica puede diferenciar isómeros tautoméricos y conformacionales. Además los mecanismos de

fragmentación en MFI difieren de los observados con otros métodos de ionización, dando nueva información estructural. Para explotar completamente las ventajas de la ionización multifotónica, las temperaturas rotacionales y vibracionales del conjunto de moléculas a analizar deben enfriarse, esto es posible usando *jets* supersónicos.

1.10.1 Los haces moleculares como método de introducción de la muestra neutra en experimentos de ionización multifotónica.

Una de las etapas críticas en MFI-EM es el método de introducción de la muestra, ya que la manipulación de la misma afecta el número de estados desde los cuales la molécula puede absorber radiación. Existen dos métodos comunes de introducción de muestra en los experimentos de MFI son los haces moleculares efusivos y los *jets* moleculares supersónicos.

Los sistemas como las boquillas efusivas, permiten manejar grandes concentraciones de muestra y son fáciles de operar pero no se adaptan fácilmente a los equipos de ionización y detección pulsada, una alternativa interesante es el uso de *jets* supersónicos, generalmente en esta forma de introducción de moléculas neutras la muestra se mezcla con un gas portador (por ejemplo 1:100 con Ar) su ventaja es la posibilidad de enfriar los grados de libertad traslacionales y internos (rotacionales y vibracionales) de las moléculas.

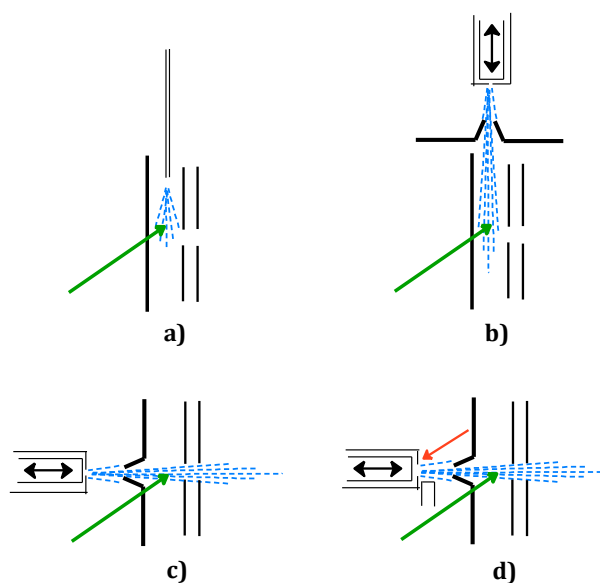


Figura 1.14. Sistemas de introducción de muestra en MFI-EM. a. Haz efusivo desde una cánula. b. Haz molecular supersónico orientado verticalmente. c. igual que b. pero paralelo al tubo de vuelo. d. Combinación de desorción láser y haz molecular supersónico.

En la Figura 1.14 se muestran formas de introducción de la muestra usando haces moleculares efusivos y *jets* supersónicos, con algunas variantes.

Para haces efusivos, el diámetro del orificio, D , es muchísimo menor que el camino libre medio de las moléculas, λ_0 , a la presión del reservorio, P_0 , de hecho no ocurren colisiones en el orificio y el haz de salida refleja la distribución térmica de las moléculas en el reservorio.

Los espectros de UV-visible en fase gaseosa de moléculas poliatómicas grandes generalmente son amplios y poco estructurados a temperatura ambiente; esta amplia distribución resulta de la población térmica de los múltiples estados internos, debido a rotaciones y vibraciones de la molécula, lo que causa que se observen líneas muy juntas y/o poco resueltas en el espectro.

Entonces se hace necesario el uso de un sistema de introducción de muestra, que permita que la absorción de radiación por parte de las moléculas sea desde un solo estado inicial, en nuestro trabajo se logró esto usando un sistema de *jet* molecular pulsado, como se describe a continuación.

1.10.2 Fotoionización de moléculas enfriadas en *jets* supersónicos

En el caso de un *jet* supersónico, $D \gg \lambda_0$, de modo que habrá un gran número de colisiones, mientras las moléculas pasan por el orificio y antes de pasar por él. Este régimen de flujo se conoce como hidrodinámico. Para un gas monoatómico la expansión del flujo hidrodinámico convierte la entalpía asociada a los movimientos atómicos aleatorios en un flujo de masa directo, esto hace que la velocidad de flujo u , aumente.

Al aumentar la velocidad de flujo disminuye la temperatura. La velocidad del sonido en un gas se define como:

$$a = \left(\frac{\gamma RT}{m} \right)^{1/2} \quad (1.13)$$

Donde γ es la relación entre la capacidad calorífica a presión constante y la capacidad calorífica a volumen constante, C_p/C_v , del gas, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura del

gas y m es su masa molar, de acuerdo con (1.13) al disminuir la temperatura disminuye la velocidad del sonido a , y el número de Mach que se define como (1.14) aumenta.

$$M \stackrel{\text{def}}{=} \frac{u}{a} \quad (1.14)$$

Si el gas que se expande se considera un medio continuo, se puede determinar el número de Mach en función de la distancia a la boquilla como:

$$M = A(X/D)^{\gamma-1} \quad (1.15)$$

Donde A es una constante que depende de γ , y es igual a 3.26 para gases monoatómicos. De acuerdo con la expresión anterior, a medida que las partículas se alejan del orificio luego de pasar por el, aumenta el número de Mach; a la vez que la presión, temperatura y densidad disminuyen.

Como Anderson y Fenn [1965] mostraron este proceso no puede continuar indefinidamente, la ecuación (1.15) considera que el gas es un sistema continuo, en realidad este se conforma de partículas discretas ya sean átomos o moléculas. Eventualmente la densidad disminuye al punto donde la velocidad de colisión entre dos partículas no permite mantener la redistribución de velocidad. El número total de colisiones posibles es finito y por lo tanto el número de Mach y también la temperatura alcanzan asintóticamente valores terminales.

Anderson y Fenn propusieron un modelo en el que las partículas se consideraron como esferas y concluyeron que el valor terminal del número de Mach es:

$$M_T = 2.05 \epsilon^{-(1-\gamma)/\gamma} (\lambda_0/D)^{(\gamma-1)/\gamma} \quad (1.16)$$

ϵ es una constante de efectividad de las colisiones. Para el argón esta expresión equivale a:

$$M_T = 133(P_0 D)^{0.4} \quad (1.17)$$

Donde la presión está dada en atmósferas y el diámetro de la boquilla en centímetros.

Al expandir un gas que se encuentra a alta presión, a través de un orificio pequeño ó boquilla³, hacia una región de baja presión, su temperatura interna disminuye. La temperatura traslacional decrece debido a que la distribución de velocidad (y por lo tanto la distribución de energía cinética) se estrecha, aunque la velocidad más probable de las moléculas se incrementa, como se muestra en la Figura 1.15.

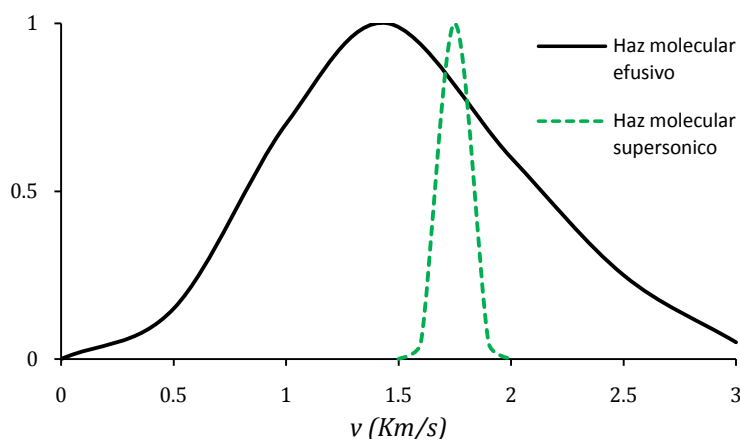


Figura 1.15. Distribución de velocidades en el eje de propagación del haz, para una expansión de He con una temperatura del reservorio de 300 K, la curva del haz molecular supersónico es para $M = 30$.⁴

El incremento en la energía cinética promedio es a expensas de la energía rotacional y vibracional; cuando una molécula pesada se mezcla en bajas concentraciones o se siembra en un gas portador ligero (generalmente un gas monoatómico) el componente más pesado alcanza casi la misma distribución de velocidad del componente más liviano.

Las ventajas del enfriamiento con *jets* son:

- Mejora la resolución espectroscópica.
- Reduce la fragmentación.
- Provee una vía para la formación de agregados.
- Se acopla a sistemas de ionización pulsados, usando válvulas magnéticas o piezoeléctricas.

³ Es común encontrar el término "nozzle" en lugar de boquilla, en todo caso se refiere a un orificio muy pequeño por el que se expande un gas.

⁴ Tomado de: Smalley et al, 1977.

- El haz es lo suficientemente colimado por lo tanto ofrece una alta densidad del gas.

La técnica de haces supersónicos se usa para aumentar la selectividad de multifoionización en sistemas moleculares ya que la amplia distribución de estados iniciales a condiciones de temperatura ambiente se reduce a tal punto que la estructura colapsa a unos cuantos estados bien definidos.

En este método una pequeña cantidad de moléculas se mezcla con un gas ligero por ejemplo argón y la mezcla se expande a través de un orificio, donde λ es muchísimo menor que D , hacia una región con presión del orden de 10^{-5} Torr o menor.

El resultado es un gran gradiente de presión al cruzar el orificio ($\approx 10^9$ x) este gradiente proporciona la fuerza que debe ser ejercida para expandir las moléculas a través del orificio, como se muestra en la Figura 1.16.

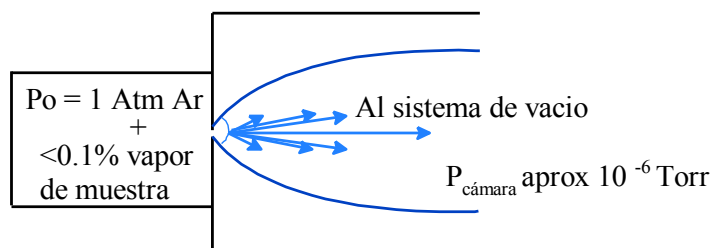


Figura 1.16. Formación de un *jet* molecular a partir de un gradiente de presión.

Entonces en un haz molecular ideal, todas las moléculas viajan en la misma dirección con la misma velocidad, y la temperatura traslacional es igual a 0 K. Esta expansión adiabática e idealmente isoentrópica se conoce como expansión hidrodinámica. En una expansión real la temperatura traslacional alcanzada depende del ancho de la distribución de velocidad, que a su vez depende de las condiciones de expansión.

El grado de enfriamiento puede ser calculado bajo distintas condiciones a partir de ecuaciones que han sido ampliamente revisadas en la literatura. Un punto clave es que en los *jets* moleculares el flujo de masa se propaga en una dirección preferente y de esta manera se hace más sensible la interacción con el haz láser.

En una expansión típica de argón como gas portador, la densidad de moléculas en el eje de propagación es de 10^{14} - 10^{15} moléculas/cm³. Si la concentración de la muestra en Ar es de 1 ppm, al menos 10^8 moléculas/cm³ tienen la posibilidad de interactuar con el haz láser.

En el enfriamiento ro-vibracional alcanzado en los *jets* supersónicos, como producto de la expansión, hay un gran número de colisiones entre el gas portador y las moléculas, en estos choques la energía interna de las moléculas se convierte en energía traslacional del gas.

El resultado es que sólo se pueblan un número limitado de estados ro-vibracionales bajos del nivel electrónico basal, de modo que existe un número limitado de líneas espectrales correspondientes a la transición $S_0 \rightarrow S_1$, esto se ejemplifica en la Figura 1.17, donde se muestran los espectros de fluorescencia inducida por láser de I₂.

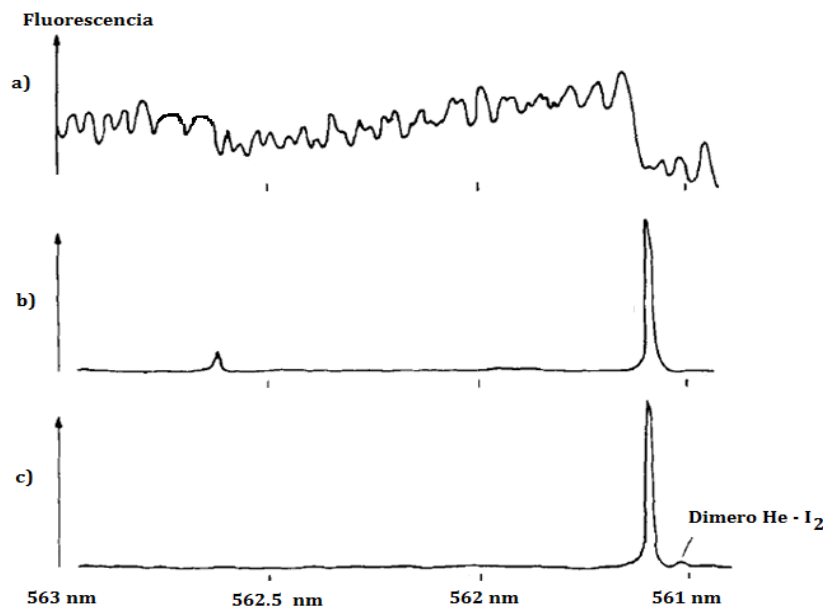


Figura 1.17. Espectros de FIL de I₂. a) Temperatura ambiente, haz efusivo de I₂. b) Haz enfriado supersónicamente usando una válvula pulsada con He 1 Atm y I₂ y I₂ a 0.3 Torr. c) igual que b) pero con He a 10 Atm.

A temperatura ambiente se observa un espectro rico en bandas ro-vibracionales; cuando el espectro se obtiene usando expansiones supersónicas las bandas ro-vibracionales disminuyen notablemente, y como resultado se observan bandas vibracionales bien definidas en las cuales los contornos rotacionales se han eliminado.

Generalmente en las expansiones supersónicas cuando se usa un *skimer* (colimador cónico) después de la boquilla se genera un haz molecular bien colimado, en el que se han enfriado los grados de libertad interna. Las temperaturas ro-vibracionales que se pueden alcanzar dependen en gran proporción del arreglo experimental y se pueden lograr valores menores de 10 K fácilmente.

1.10.3 Descripción de un haz supersónico

La Figura 1.18 muestra un esquema de una expansión supersónica. Hay tres factores críticos, la presión de fondo de la muestra, la presión en la cámara de ionización, y el diámetro del orificio.

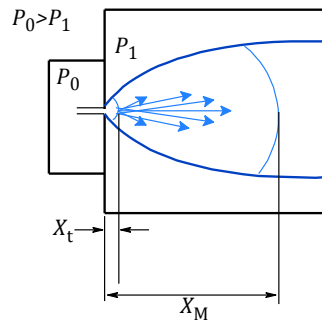


Figura 1.18. Parámetros críticos de un *jet* molecular.

Estas cantidades influyen directamente en las propiedades del *Jet* supersónico. Los parámetros más importantes son la distancia desde la boquilla hasta donde empieza la expansión del *jet* (ó superficie de enfriamiento repentino) X_t , la localización del disco Mach X_M , y la temperatura traslacional de las moléculas en la región de ionización.

Las siguientes ecuaciones permiten calcular estos valores suponiendo un comportamiento ideal de la expansión del gas, M_t es el número de Mach terminal, T_t es la temperatura traslacional mínima que se puede alcanzar a distancias $\geq X_t$. Las constantes A y γ son características de cada gas, por ejemplo para gases monoatómicos $A = 3.26$ y $\gamma = 5/3$, y para gases diatómicos $A = 3.65$ y $\gamma = 7/5$.

$$X_t = D \left(\frac{M_t}{A} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (1.18)$$

$$X_M = (\gamma - 1)D \sqrt{\frac{P_0}{P_1}} \quad (1.19)$$

$$T_t \cong \frac{2T_0}{2 + (\gamma - 1)M_t^2} \quad (1.20)$$

En la Figura 1.19 se muestra como cambia la temperatura mínima de enfriamiento que se puede alcanzar para un gas monoatómico y otro diatómico en función del número de Mach, de acuerdo con la expresión (1.20).

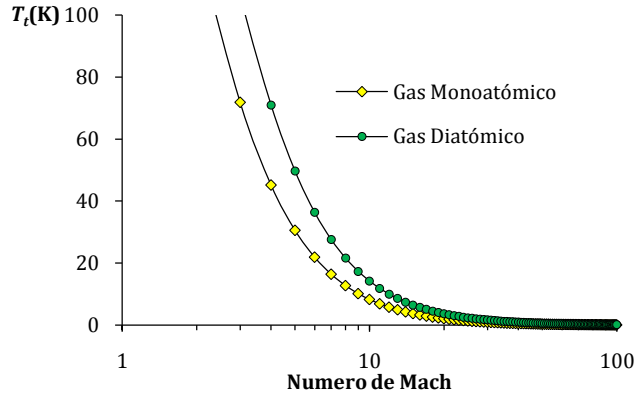


Figura 1.19. Temperatura translacional terminal como función del número de Mach.

En la región continua, las moléculas pueden colisionar unas con otras, la distribución de velocidad se hace cada vez más angosta, esto sucede a una temperatura translacional tan baja que las velocidades relativas alcanzan valores extremadamente pequeños. En algún punto X_t ya no hay colisiones, se dice que se ha alcanzado la temperatura mínima T_t .

La Figura 1.20 muestra una forma clásica de introducción de muestra, para colimar el haz molecular se coloca un *skimmer* dentro de la región definida por X_M , cortando la parte central y más densa de la expansión.

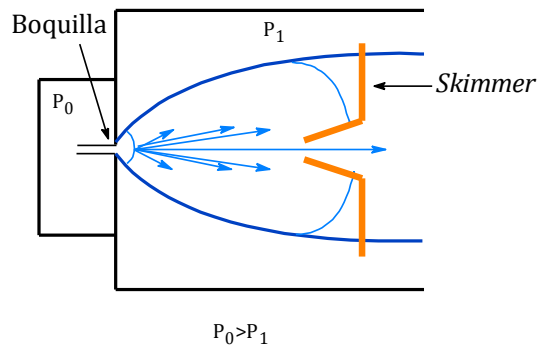


Figura 1.20. Jet colimado usando un skimmer.

Para generar el *jet* se debe mantener una diferencia de presión entre P_0 y P_1 de varios órdenes de magnitud, que depende en gran medida de la velocidad de bombeo, el diámetro de la boquilla, y la presión de fondo. La velocidad de bombeo se puede reducir considerablemente si la entrada de gas se hace de forma pulsada, sincronizada con el sistema láser (que opera a frecuencias típicas de 10 - 100 Hz).

1.11 Espectrómetros de masas de tiempo de vuelo

La multifotoionización combinada con la espectrometría de masas es una excelente técnica de análisis ya que se pueden variar la longitud de onda y la intensidad de la radiación lo que permite más opciones de ionización selectiva, no sólo de ciertas clases de compuestos, sino de isómeros estructurales, que son difíciles de distinguir por espectrometría de masas cuando se usa ionización por impacto electrónico.

El espectrómetro de masas de tiempo de vuelo se ha empleado en espectrometría de masas por más de 30 años, su uso se ha extendido con la aparición de fuentes láser pulsadas en procesos de ionización, generadores de pulsos rápidos y digitalizadores.

El desarrollo de láseres pulsados de alta potencia es uno de los hechos que más ha contribuido al renacimiento del uso de equipos de espectrometría de masas con analizadores de tiempo de vuelo. Existen numerosos métodos para el análisis de iones en espectrometría de masas, podemos encontrar analizadores de tipo electrostático, magnético, de doble sector, cuádruplos, trampas de iones etc. Algunas de las ventajas que ofrece la espectrometría de masas de tiempo de vuelo sobre otras técnicas de análisis de masas son:

- La eficiencia en la recolección de los iones generados es cerca del 80%.
- Se puede obtener un espectro entero en unas pocas decenas de microsegundos.
- El intervalo de masas está limitado solamente por la sensibilidad del sistema de detección de los iones en el rango de masas altas.
- Se puede detectar especies iónicas de vida corta ($\approx 1 \mu\text{s}$).
- Es posible observar y estudiar fácilmente la descomposición de iones metaestables durante su vuelo.

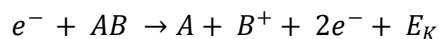
- El instrumento no requiere la utilización de campos magnéticos.
- Se acopla a experimentos con distintas fuentes de ionización y es especialmente conveniente cuando los iones se generan de forma pulsada, como son decaimientos nucleares, ionización láser pulsada, etc.

Su principal desventaja, en la mayoría de los diseños, es la baja resolución de masa. La principal causa de la baja resolución en espectrometría de masas de tiempo de vuelo es la distribución de la velocidad inicial de los iones formados.

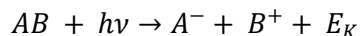
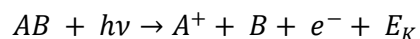
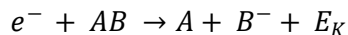
La energía cinética inicial de un ion depende mucho del método de ionización, es decir tanto de la forma de generar los iones como de las condiciones en las que estos se forman. Por ejemplo las moléculas a temperatura ambiente tienen una distribución de energía tipo Maxwell al azar, cuando se forma el ión molecular, la población de estos también presenta una distribución de los tiempos de vuelo que refleja la distribución inicial de velocidades.

A temperatura ambiente la energía se distribuye alrededor de un valor medio de aproximadamente 0.25 eV, aunque esta energía es pequeña en comparación con la del ión luego de ser acelerado (unos cuantos KeV) su dispersión representa la mayor contribución a la pérdida de resolución.

Si consideramos que los iones se forman por un mecanismo disociativo, es decir:



ó



La energía cinética de estos puede estar por encima de unos cuantos eV; ya que la distribución de energía contribuye en gran proporción a la pérdida de resolución, en algunos casos como la ionización en superficie o por plasma, la distribución de energía inicial, puede ser unas decenas de eV.

Existen varias formas para reducir los efectos de la distribución de energía inicial sobre la resolución. Una de ellas es usar un analizador de energía electrostático para seleccionar los iones de igual energía cinética antes de pasar por el tubo de vuelo, con este método se reduce la eficiencia en la colección de iones, pero se obtiene información acerca de la energía cinética de los iones.

Otra forma de reducir la distribución inicial de velocidades de los iones es el uso de *jets* supersónicos ya que la distribución de la velocidad a lo largo de la dirección de flujo se estrecha y a la vez se reduce la velocidad (a un valor cercano a cero) en las otras dos direcciones, finalmente otra forma de mejorar la resolución de los espectrómetros de masas es conducir los iones por una zona de gradiente de voltaje, estos equipos son conocidos como reflectrones.

1.12 Espectrómetros de masas de tiempo de vuelo lineales

El uso de un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo permite determinar indirectamente la masa M de un ión, a partir del tiempo de vuelo t , requerido por este para viajar una distancia L , con una energía cinética E , estas variables se relacionan de la siguiente manera:

$$t = \frac{L}{v} \quad (1.21)$$

$$E = \frac{1}{2} Mv^2 \quad (1.22)$$

Luego:

$$t = L \sqrt{\frac{M}{2E}} \quad (1.23)$$

Donde v es la velocidad del ión en la región libre de campo. Por lo tanto la masa de un ión es proporcional al cuadrado del tiempo de vuelo:

$$M = 2E \frac{t^2}{L^2} \quad (1.24)$$

Hasta aquí no se ha considerado la carga. Asumiendo que inicialmente el ión tiene una energía cinética igual a cero, la energía cinética E que gana este se debe a la aceleración que experimenta en el campo eléctrico generado por una diferencia de potencial V , estas variables se relacionan con su masa y carga q de acuerdo con:

$$E = \frac{1}{2} Mv^2 = qV \quad (1.25)$$

De esta manera el tiempo de vuelo de un ión se relaciona con su masa y carga así:

$$\frac{M}{q} = 2V \frac{t^2}{L^2} \quad (1.26)$$

Se puede obtener la resolución para un determinado ión tomando la primera derivada de (1.24):

$$dM = \frac{4E}{L^2} t dt \quad (1.27)$$

Ya que la resolución R se define como $M/\Delta M$, de (1.24) y (1.27):

$$R = \frac{M}{\Delta M} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (1.28)$$

Por lo tanto para valores fijos de V y L , la resolución de masas se determina por la capacidad de medir exactamente t y Δt .

Suponiendo que al formarse los iones estos se encuentran inicialmente en reposo, el tiempo de vuelo debe ser el mismo para todos los iones con la misma relación masa carga, al menos en un caso ideal. Sin embargo debido a dispersiones energéticas y espaciales esto no es así, La resolución de masa depende de la anchura del pulso de salida del ión, la cual a su vez en el caso de ionización por radiación láser, depende de la duración del pulso láser y su ancho espacial, así como de la temperatura de las moléculas, la velocidad de flujo, y su distribución de energía.

La resolución temporal de los detectores electrónicos, también afecta la resolución de masas del instrumento. Algunos de estos factores y como disminuir sus efectos en la resolución se discuten a continuación.

1.12.1 Enfoque espacial de tipo Wiley-McLaren

Las dos principales contribuciones a la dispersión en el tiempo de vuelo de un paquete de iones son:

- La distribución inicial de velocidades como se discutió.
- El hecho de que los iones creados en distintos volúmenes de la región de aceleración del tubo de vuelo adquieren diferente energía.

Wiley & McLaren [1955] propusieron las condiciones necesarias para enfocar espacialmente los iones en un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo y así minimizar la pérdida de resolución a causa del ancho espacial inicial del paquete de iones.

Considerando la geometría lineal básica de un tubo de vuelo, donde la fuente de iones se divide en una región de ionización I, una región de aceleración II, y una región de deriva III, como se muestra en la Figura 1.21.

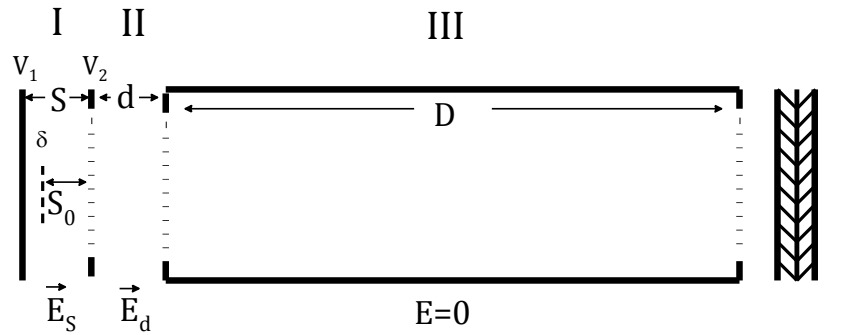


Figura 1.21. Esquema general de un tubo de vuelo lineal.

Suponiendo que dos iones de la misma masa con energía cinética inicial igual a cero, se forman en puntos diferentes $S_0 \pm \delta$ de la región I del tubo de vuelo. En la Figura 1.21 el ión que se forma en la posición $S_0 + \delta$ ganara más energía que el formado en $S_0 - \delta$, por lo tanto en algún punto del tubo de vuelo el ión que empieza en la posición $S_0 + \delta$ supera al que empezó en $S_0 - \delta$, si el detector se ubica en dicha posición se alcanzaría una resolución optima.

En la práctica es mejor ajustar la relación de voltajes de la placa de repulsión y la malla de aceleración, V_1 y V_2 respectivamente. Wiley & McLaren encontraron una relación simple, entre los campos eléctricos en la región I, E_s , y la región II, E_d , y las distancias entre estas regiones que cumplen esta condición. Considerando $K_0 = 0$ y $S = S_0$, el tiempo total de vuelo a través de las tres regiones esta dado por:

$$t_{(0,S_0)} = 1.02 \frac{M^{1/2}}{2K_T^{1/2}} \left(2k_0^{1/2} S_0 + \frac{2k_0^{1/2}}{k_0^{1/2}} d + D \right) \quad (1.29)$$

$$k_0 = \frac{S_0 E_s + d E_d}{S_0 E_s} \quad (1.30)$$

La posición a la cual un ión cuya posición inicial se encuentra entre $S_0 \pm \delta$, pasa a otro se obtiene a

$\left(\frac{dt}{dS}\right)_{0,S_0} = 0$, derivando con respecto a S la ecuación (1.29), igualando a 0 y remplazando la

energía cinética total por:

$$K_T = qS_0 E_S + qdE_d \quad (1.31)$$

Obtenemos:

$$D = 2S_0 k_0^{3/2} \left[1 - \frac{d}{S_0} \left(\frac{1}{k_0 + k_0^{1/2}} \right) \right] \quad (1.32)$$

Hay situaciones en las que los iones formados tienen una energía cinética inicial alta (de unos cuantos eV), y con gran dispersión de la energía; sin embargo los iones generados en expansiones supersónicas muestran una dispersión de energía pequeña, en este caso a pesar de que la energía cinética de las partículas es grande, la dispersión en la energía es muy pequeña, alrededor de 1K.

Opsal *et al* [1985] y Lubman & Jordan [1985] tomaron ventaja de de los *jets* supersónicos a fin de mejorar la resolución en espectrómetros de masas de tiempo de vuelo. Si se supone que un ión se forma con una energía cinética inicial diferente de cero, y el vector de velocidad apunta en la dirección del tubo de vuelo, se podría derivar una expresión para el tiempo de vuelo.

En la práctica, es mejor que la dirección de expansión del *jet* sea perpendicular a la dirección del tubo de vuelo y por lo tanto el tiempo de vuelo no se afecta sustancialmente por la velocidad de flujo. En estas condiciones, los iones tienen un componente de velocidad perpendicular a la dirección del tubo de vuelo y por lo tanto es importante usar placas de deflexión X-Y para dirigir los iones nuevamente en la dirección del detector.

CAPÍTULO 2

Diseño Experimental

Muchos de los estudios actuales de procesos de fotoionización y fotodisociación se realizan con un láser pulsado, un sistema de introducción de muestra que enfríe los estados energéticos de las moléculas neutras que se desean estudiar, y un analizador de masas para caracterizar los iones formados, todo esto correctamente sincronizado espacial y temporalmente.

En este capítulo se describen los instrumentos y el sistema experimental implementado en este trabajo para el estudio de la ionización y disociación inducida por absorción multifotónica del fluoreno, carbazol y dibenzofurano.

2.1 Arreglo experimental

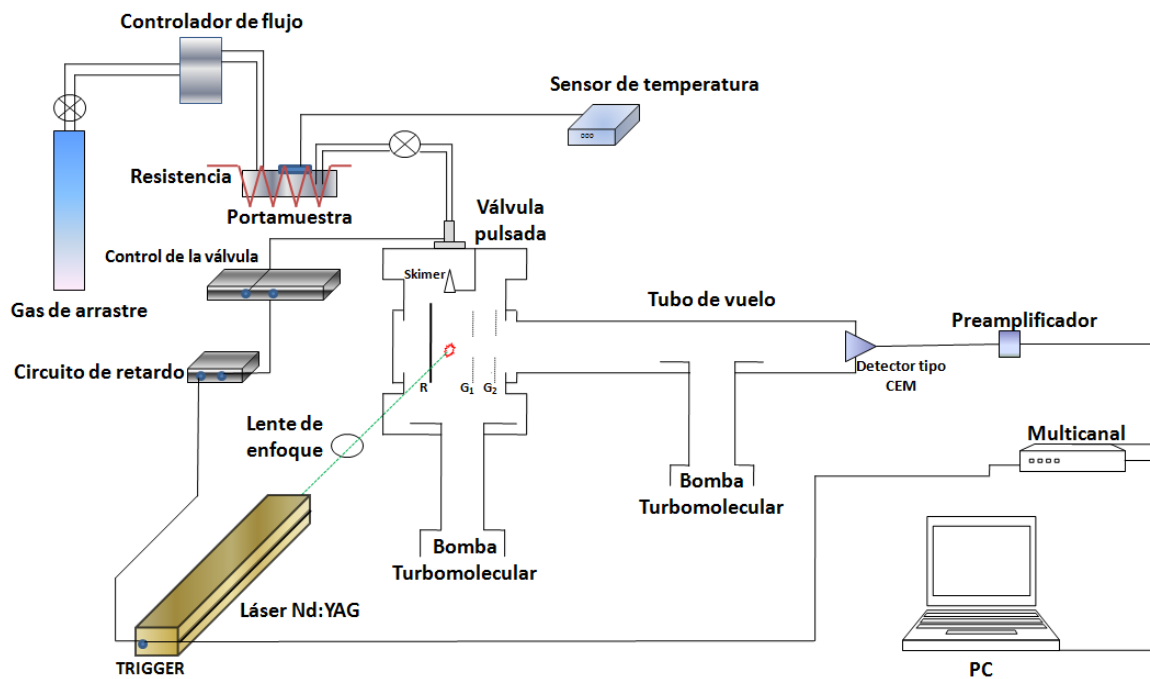


Figura 2.1. Esquema del equipo de IL-EM usado en este trabajo.

Los experimentos aquí descritos fueron realizados en un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo lineal tipo Wiley-McLaren con ionización inducida por láser. En la Figura 2.1 se muestra un esquema general (que no está a escala) del arreglo experimental, en este arreglo la dirección de propagación del *jet* molecular, el haz láser y el tubo de vuelo fueron ortogonales entre sí.

El espectrómetro consiste en una región de ionización - aceleración y una región libre de campo, las dos regiones se mantuvieron siempre a una presión del orden de 10^{-6} Torr, usando un par de bombas turbomoleculares (TURBOVAC 450- LEYBOLD) en ausencia de flujo de muestra la presión fue del orden de 10^{-7} Torr. Para obtener vapores del compuesto a analizar se calentó el portamuestra con una resistencia que rodeaba el mismo, la temperatura de calentamiento se mantuvo en valores cercanos al punto de fusión del compuesto analizado, esta se midió usando un termopar.

Los vapores del compuesto puros o mezclados con argón a $\approx 1.03 \times 10^3$ Torr, se introdujeron en la cámara de ionización por medio de una válvula pulsada (IOTA-ONE GV CORPORATION con una boquilla de 0.8 mm de diámetro, generando un *jet* molecular supersónico, el cual pasaba a través de un *skimmer* de 0.7 mm de diámetro localizado ≈ 1.0 cm por debajo de la boquilla.

Con el controlador de la válvula se ajustó el tiempo de apertura, generalmente este tiempo fue del orden de 200 μ s, con estos valores la presión en la cámara de ionización fue del orden de 10^{-6} Torr. La región de interacción del láser con el *jet* molecular pulsado estaba ubicada a aproximadamente 120 mm por debajo de la boquilla de la válvula pulsada; el haz láser se enfocó en la región de ionización usando una lente de 20 cm de distancia focal, los iones generados fueron acelerados por una placa de extracción **R**, polarizada a +5 kV y un par de rejillas de aceleración **G₁** y **G₂** polarizadas a +4,5 y +1 kV respectivamente, con separación sucesiva de 6 y 8 mm. En la Figura 2.2 se muestra un esquema de la región de interacción del haz láser con el *jet* molecular y la región de aceleración de los iones.

Los iones fueron detectados usando un detector tipo CEM (*Channel Electron Multiplier*), la señal generada se amplificó usando un preamplificador ultrarápido (1 GHz) y se registró por medio de un dispositivo multicanal (M&G-ORTEC) el cual permitió la obtención directa de los espectros de tiempo de vuelo, la resolución del instrumento es de ≈ 250 ($m/z = 166$).

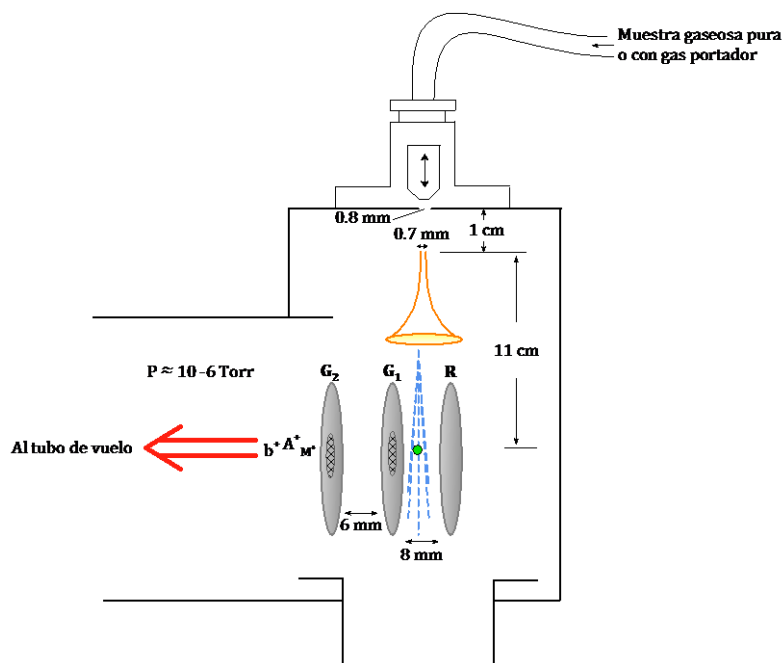


Figura 2.2. Región de interacción del haz molecular con el haz láser (sin escala)

El *jet* molecular se excitó con radiación de 266 y 355 nm, cuarto y tercer armónico respectivamente de un láser Nd:YAG de 8 ns de ancho temporal a 1064 nm y una velocidad de repetición de 30 Hz. La energía del pulso se varió entre 23 y 5 mJ a 266 nm y entre 7 y 2 mJ a 355 nm. La intensidad de la radiación para estos valores de energía fue del orden de $10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Como se dijo anteriormente los experimentos de espectrometría de masas por ionización multifotónica requieren de una correcta sincronización entre los tiempos de apertura de la válvula, el haz láser y los sistemas de detección y adquisición; en la Figura 2.3 se muestra un esquema simplificado de tal sincronización.

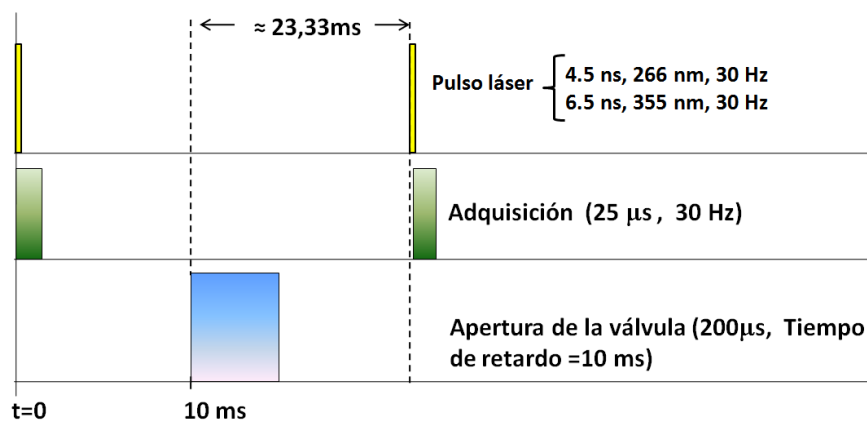


Figura 2.3. Sincronización entre la apertura de la válvula, el láser y el sistema de adquisición.

Fue necesario usar un circuito de retardo, a fin de que:

- El pulso concertara temporalmente con las moléculas de la muestra que eran transportadas en el *jet* supersónico.
- Todos los iones generados fueran discriminados por su tiempo de vuelo y que se lograra registrar la señal del paquete de iones con la misma relación m/z .

2.1.1 Óptica iónica, deflexión X-Y y lentes electrostáticas

La óptica iónica en los tubos de vuelo de tipo Wiley-McLaren, se ha diseñado para una óptima transmisión del haz iónico. Por ejemplo, los deflectores X-Y que se muestran en la Figura 2.4 son polarizados con voltajes positivos y negativos sobre el voltaje del tubo de vuelo de tal forma que los iones que viajan axialmente no pierden ni ganan energía. Esto permite una transmisión óptima y una dispersión mínima en el tubo de vuelo.

Cuando usamos un haz molecular en el que la velocidad de éste es perpendicular al tubo de vuelo, se debe asegurar que el juego de placas de deflexión X-Y sea perpendicular a la velocidad del haz, esto permite la compensación de esta componente de velocidad

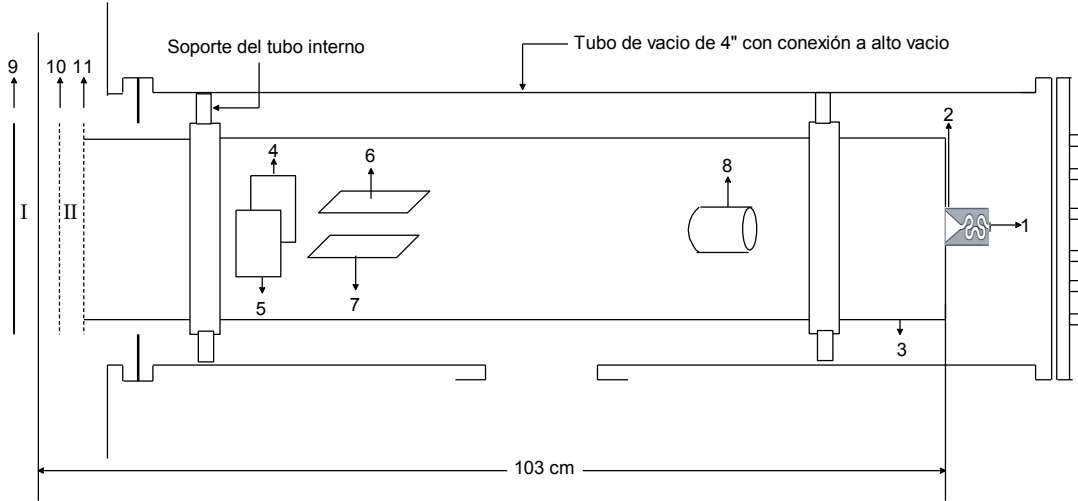
Las lentes electrostáticas (Figura 2.4 – 8) actúan para enfocar los iones hacia el detector al final del tubo de vuelo, la lente se puede imaginar como una lente Einzel de tres elementos en la que el tubo de vuelo es el primer y tercer elemento. Las lentes de iones también pueden actuar como una herramienta poderosa para el entendimiento de la descomposición de iones metaestables.

En la Figura 2.4 se muestra un esquema del tubo de vuelo usado en este trabajo. Se usó un potencial de extracción constante (Figura 2.4 - 9), la señal para empezar la detección de los iones que atravesaron el tubo de vuelo fue el mismo pulso láser.

2.1.2 Calibración del tubo de vuelo como analizador de masas.

La masa de un ión puede ser calculada por la medida del tiempo de vuelo y de varias distancias de las regiones y los campos de aceleración empleados, sin embargo muchas veces es mejor calcular

masas desconocidas de forma exacta haciendo una calibración con iones de masa conocida, usando un espectro de fondo que por ejemplo puede contener los picos de masas correspondientes a los iones H^+ , O^+ , OH^+ , H_2O^+ , N_2^+ , CO_2^+ etc.



I. Región de ionización, II. Región de aceleración, 1. Salida de la Señal del CEM, 2. Conexión de alto voltaje del CEM, 3. Conexión de voltaje del tubo de vuelo, 4. Placa de deflexión X^+ , 5. Placa de deflexión X^- , 6. Placa de deflexión Y^+ , 7. Placa de deflexión Y^- , 8. Conexión de voltaje de la lente iónica, 9. Conexión de alto voltaje de la placa de extracción, 10. Conexión de alto voltaje de la primera placa de aceleración, 11. Conexión de alto voltaje de la segunda placa de aceleración.

Figura 2.4. Esquema del tubo de vuelo usado en este trabajo (sin escala).

La calibración se puede hacer de la siguiente forma, si se asume que el tiempo de vuelo de un ión es:

$$t = t_{\text{exp}} - t_c = \alpha\sqrt{M} \quad (2.1)$$

Donde t_c es una corrección desconocida al tiempo de vuelo experimental, t_{exp} , y t es el tiempo de vuelo que debería tardar un ion en alcanzar el detector de acuerdo con la ecuación (1.23), α es una constante de proporcionalidad determinada midiendo el tiempo de vuelo de dos masas conocidas, sean M_1 y M_2 :

$$\alpha = \frac{T_1 - T_2}{\sqrt{M_1} - \sqrt{M_2}} \quad (2.2)$$

De (2.1) podemos derivar una ecuación para ajustar los valores de las masas de los iones en función de t_{exp} :

$$(t_{\text{exp}} - t_c)^2 = \alpha^2 M \quad (2.3)$$

$$M = \frac{1}{\alpha^2} t_{\text{exp}}^2 - \frac{2}{\alpha^2} t_c t_{\text{exp}} + \frac{t_c^2}{\alpha^2} \quad (2.4)$$

A partir de (2.4) y conociendo la masa de algunos iones se logró calcular la masa de todos los demás usando un método iterativo, ya que la masa de los iones es una función polinómica de segundo orden con respecto al tiempo de vuelo.

2.2 Propiedades de los compuestos analizados

En la Figura 2.5 se muestra la estructura química de las moléculas analizadas, el fluoreno se clasifica como un HAP, en tanto que el carbazol y el dibenzofurano se clasifican como heteroanálogos del fluoreno, ya que el carbono sp^3 , del anillo central del fluoreno se reemplaza por nitrógeno y oxígeno respectivamente.

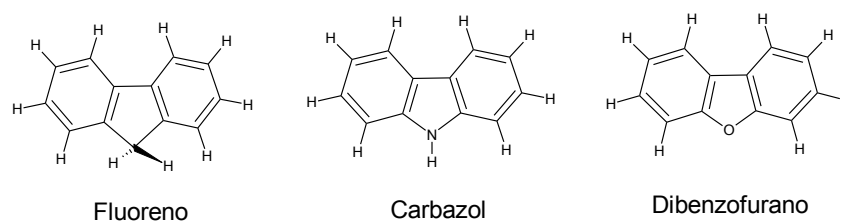


Figura 2.5. Estructura química del fluoreno, carbazol y dibenzofurano.

En la Tabla 2.1 se muestran algunas propiedades fisicoquímicas de interés de estas moléculas.

Tabla 2.1 Propiedades fisicoquímicas del fluoreno (FLN), carbazol (CBZ) y dibenzofurano (DBF)

	Peso molecular (g/mol)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	%Pureza	Presión de vapor (Torr), T(°C)
FLN	166.21	111-114	298	98	10, 146; 40, 185.2; 100, 214.7; 400, 268.6; 295, 760
CBZ	167.2	243-246	355	95	100, 265; 400, 323; 760, 354
DBF	168.19	80-82	154-155	99	760, 285

Todos los reactivos fueron suministrados por Aldrich y no se realizaron procedimientos de purificación adicionales.

2.3 Obtención de los espectros de masas por ionización multifotónica

A fin de analizar cómo afecta la intensidad de la radiación láser los procesos de ionización y disociación, esta se ajustó a diferentes valores cambiando el tiempo de retardo del dispositivo Q-Switch con respecto a la lámpara flash, la potencia del haz se determinó para cada experimento con un medidor de energía NOVA - OPHIR OPTRONICS LTD, con este se determina la potencia promedio P_{prom} , del haz pulsado a una frecuencia de 30 Hz. La energía por pulso se calcula como:

$$E_{pulso} (mJ/pulso) = \frac{P_{Prom} (W)}{30Hz} * 10^3 \quad (2.5)$$

La intensidad se puede calcular como:

$$I \left(\frac{W}{cm^2} \right) = \frac{E_{pulso} \left(\frac{J}{pulso} \right)}{\Delta t_{pulso \ laser} \left(\frac{s}{pulso} \right) * A_{punto \ focal} (cm^2)} \quad (2.6)$$

Donde $\Delta t_{pulso \ laser}$ es el ancho temporal del pulso láser y es 4.5 ns para una longitud de onda de 266 nm y 6.5 ns para 355 nm, el área del punto focal, del haz láser se determinó, en un experimento previo en el que se hizo incidir la radiación láser enfocada sobre una placa metálica, su valor fue $1.6624 \times 10^{-8} m^2$.

En la Figura 2.6 se muestra la variación de la potencia de salida del haz láser, con el tiempo de retardo del dispositivo Q-Switch, para 266 y 355 nm, existe un valor en el que la potencia es máxima, a partir de este el tiempo de retardo se iba aumentando hasta que la potencia era tan baja que no se detectaba ninguna señal.

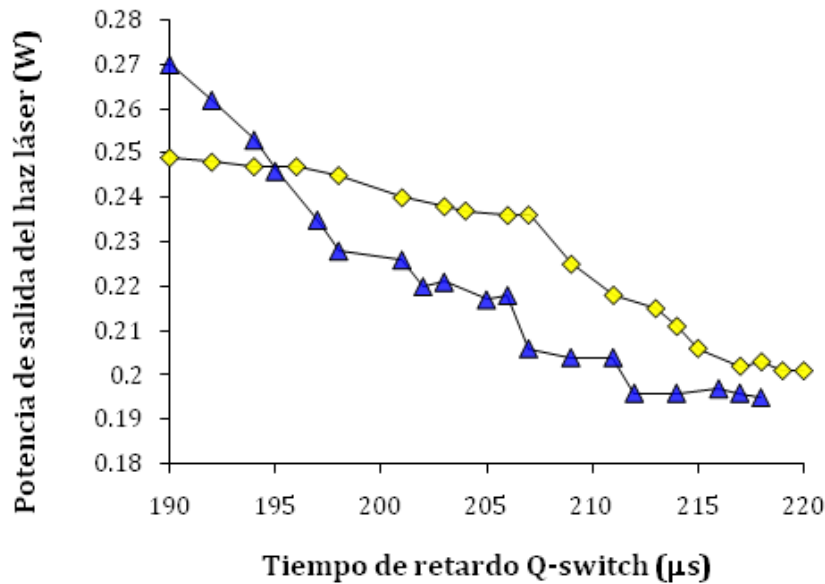


Figura 2.6. Potencia de salida del haz láser (Nd:YAG) a 266 y 355 nm como función del tiempo de retardo del Q-Switch.

Para cada valor de intensidad se obtuvo un espectro de tiempos de vuelo, este espectro es la suma de las señales de 5000 pulsos láser, es decir el resultado de 5000 veces los eventos mostrados en la Figura 2.3 esto se logró gracias a dos dispositivos:

1. Preamplificador ultrarápido (9327 ORTEC) este dispositivo se usa para discriminar señales del orden de ps con amplitudes del orden de mV , como las provenientes de detectores tipo CEM.
2. El dispositivo multicanal (TURBO-MCS – ORTEC) permite almacenar un espectro de tiempo de vuelo vs número de cuentas, por cada pulso láser y sumar sucesivamente estos espectros.

2.4 Tratamiento de los espectros

A fin de mostrar el tratamiento de los espectros, como ejemplo tomaremos una serie de experimentos del fluoreno, en la Figura 2.7 se muestra un espectro de tiempo de vuelo del fluoreno, a 266 nm usando argón como gas portador.

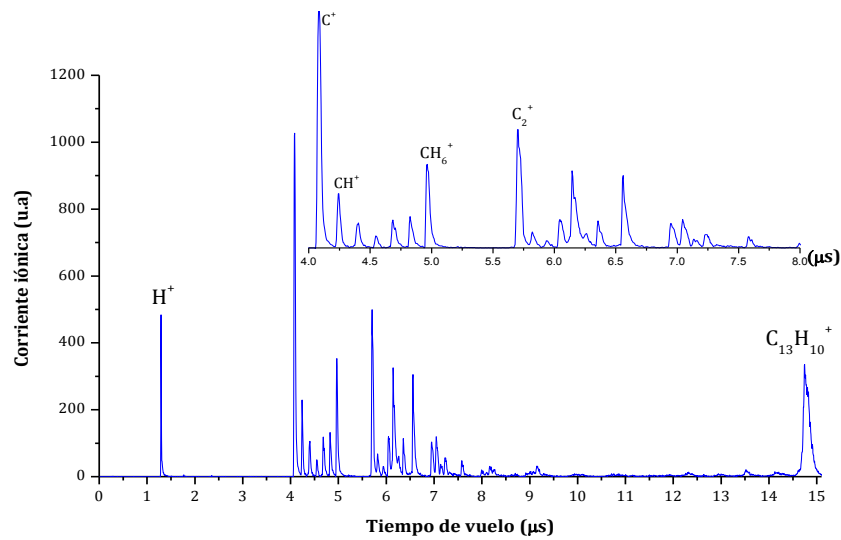


Figura 2.7. Espectro de tiempo de vuelo del fluoreno a 266 nm, usando Ar como gas portador, $E= 24.2$ mJ/pulso, $I= 3.24 \times 10^{10}$ W/cm².

Con la ayuda de un software libre desarrollado anteriormente [Dong, 1999] se determinan los tiempos de vuelo, la intensidad y el área bajo la curva, para la señal de cada uno de los iones generados. Para el espectro de la Figura 2.7, en la Tabla 2.2 se muestran dichos valores las relaciones m/z se asignan de acuerdo con el ajuste del polinomio propuesto en la ecuación (2.4).

Si el área bajo la curva $A_{F_i^+}$, se considera como la corriente iónica de cada ión formado F_i^+ , estas se suman para obtener la corriente iónica total CIT .

$$CIT = \sum_{i=1}^n A_{F_i^+} \quad (2.3)$$

Tabla 2.2 Señales de un espectro de masas obtenido para el fluoreno

Tiempo de vuelo(μs)	Altura	Área	FWHM	m/z	Ion
1.295	531.1	2120	0.02	1	H ⁺
4.082	982.4	6805.8	0.035	12	C ⁺
4.244	196.5	1132.6	0.03	13	CH ⁺
4.401	95.8	764.7	0.04	14	CH ₂ ⁺
4.55	44.4	250.3	0.03	15	CH ₃ ⁺
4.687	100.1	888.5	0.045	16	CH ₄ ⁺
4.829	108.6	734.1	0.035	17	CH ₅ ⁺
4.967	324.1	2559.8	0.04	18	CH ₆ ⁺
5.701	478.2	3776.8	0.04	24	C ₂ ⁺
5.823	58	457.7	0.04	25	C ₂ H ⁺
5.941	27.9	195.4	0.035	26	C ₂ H ₂ ⁺
6.05	111.3	876.3	0.045	27	C ₂ H ₃ ⁺
6.149	263.8	1264.2	0.025	28	C ₂ H ₄ ⁺
6.258	57.2	340.9	0.03	29	C ₂ H ₅ ⁺
6.359	94	456.9	0.025	30	C ₂ H ₆ ⁺ , C ₅ ²⁺
6.934	101.3	818.4	0.055	36	C ₃ ⁺
7.048	105.3	622.9	0.03	37	C ₃ H ⁺
7.153	29	136.9	0.025	38	C ₃ H ₂ ⁺
7.237	54.9	523.9	0.05	39	C ₃ H ₃ ⁺
7.587	38.9	371.4	0.0375	43	C ₃ H ₇ ⁺
14.747	316.4	1892.5	0.03	166	C ₁₃ H ₁₀ ⁺

Luego el porcentaje de corriente iónica (ó corriente relativa) de cada ión será:

$$\%CIT_{F_i^+} = \frac{A_{F_i^+}}{CIT} \quad (2.4)$$

Para el seguimiento de los procesos de ionización y disociación es útil disponer de los espectros de masas con corrientes iónicas normalizadas. La corriente iónica normalizada (CIN) de un ión se calcula como:

$$CIN = \frac{A_{F_i^+}}{A_{pico\ base}} \quad (2.5)$$

Donde el área del pico base es la correspondiente al ión más abundante que para el espectro de la Figura 2.7 es el C⁺, las corrientes iónicas normalizadas se muestran en la Tabla 2.3.

A partir de las corrientes iónicas normalizadas se puede construir un espectro de masas normalizado como el que se muestra en la Figura 2.8.

En la Figura 2.9 se sintetiza el estudio de los espectros de tiempo de vuelo a intensidad variable, en resumen un espectro de masas equivale a la suma de 5000 scans, este espectro de tiempo de vuelo se convierte a m/z usando un ajuste polinómico, el espectro se suaviza y se calcula el área

bajo la curva de cada señal que se consideran como la corriente iónica, estas corrientes se normalizan y se obtiene un espectro de masas normalizado; se disminuye la intensidad y se toma un nuevo espectro, este proceso continua hasta que la energía es tan baja que la resolución de los espectros de tiempo de vuelo disminuye considerablemente.

Tabla 2.3 CIN calculadas a partir del espectro de masas del FLN mostrado en la Figura 2.7.

Especie	m/z	CIN
H ⁺	1	0.31
C ⁺	12	1
CH ⁺	13	0.17
CH ₂ ⁺	14	0.11
CH ₃ ⁺	15	0.037
CH ₄ ⁺	16	0.13
CH ₅ ⁺	17	0.11
CH ₆ ⁺	18	0.38
C ₂ ⁺	24	0.55
C ₂ H ⁺	25	0.067
C ₂ H ₂ ⁺	26	0.029
C ₂ H ₃ ⁺	27	0.13
C ₂ H ₄ ⁺	28	0.18
C ₂ H ₅ ⁺	29	0.05
C ₂ H ₆ ⁺ , C ₅ ²⁺	30	0.067
C ₃ ⁺	36	0.12
C ₃ H ⁺	37	0.09
C ₃ H ₂ ⁺	38	0.020
C ₃ H ₃ ⁺	39	0.077
C ₃ H ₇ ⁺	43	0.054
C ₁₃ H ₁₀ ⁺	166	0.28

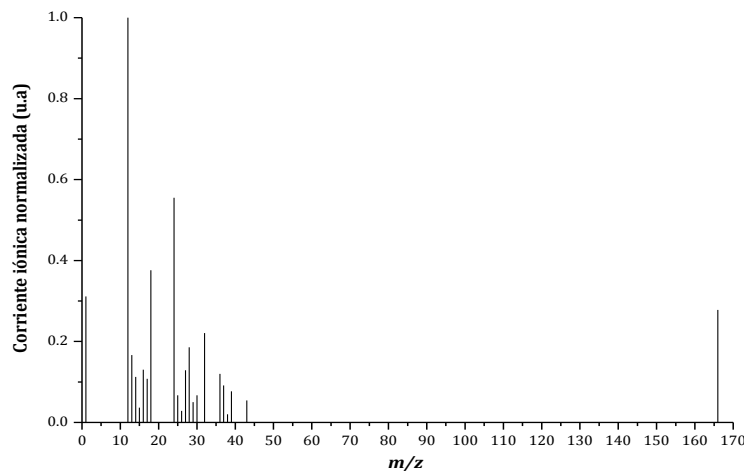


Figura 2. 8. Espectro de masas normalizado del fluoreno a 266 nm usando Ar como gas portador, E= 24.2 mJ/pulso, I= 3.24 x 10¹⁰ W/cm².

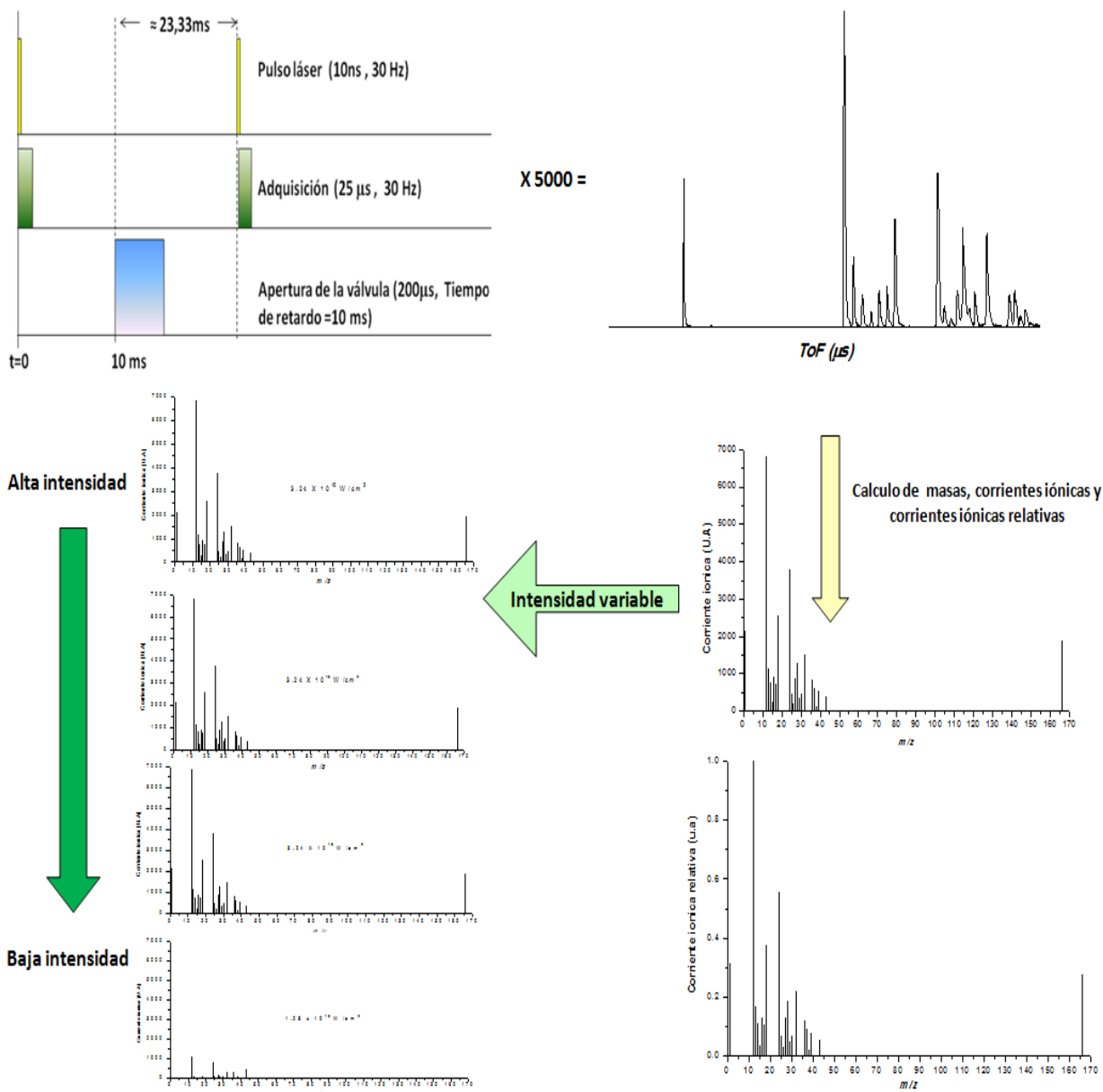


Figura 2.9. Estudio de los espectros de tiempo de vuelo a intensidad variable.

2.5 Experimentos a 266 nm

Para cada uno de los compuestos se tomaron los espectros de tiempo de vuelo, a intensidad variable. Se introdujo a la cámara de ionización solamente vapor de la muestra o con argón como gas portador. Los espectros se obtuvieron haciendo un barrido de intensidad alta a intensidad baja. En la Figura 2.10 se muestran algunos ejemplos de cómo cambia la corriente iónica de un ión con la intensidad de la radiación. Ya que el H^+ fue siempre uno de los iones más abundantes, se obtenían espectros hasta que la señal de este era muy baja o ya no se detectaba.

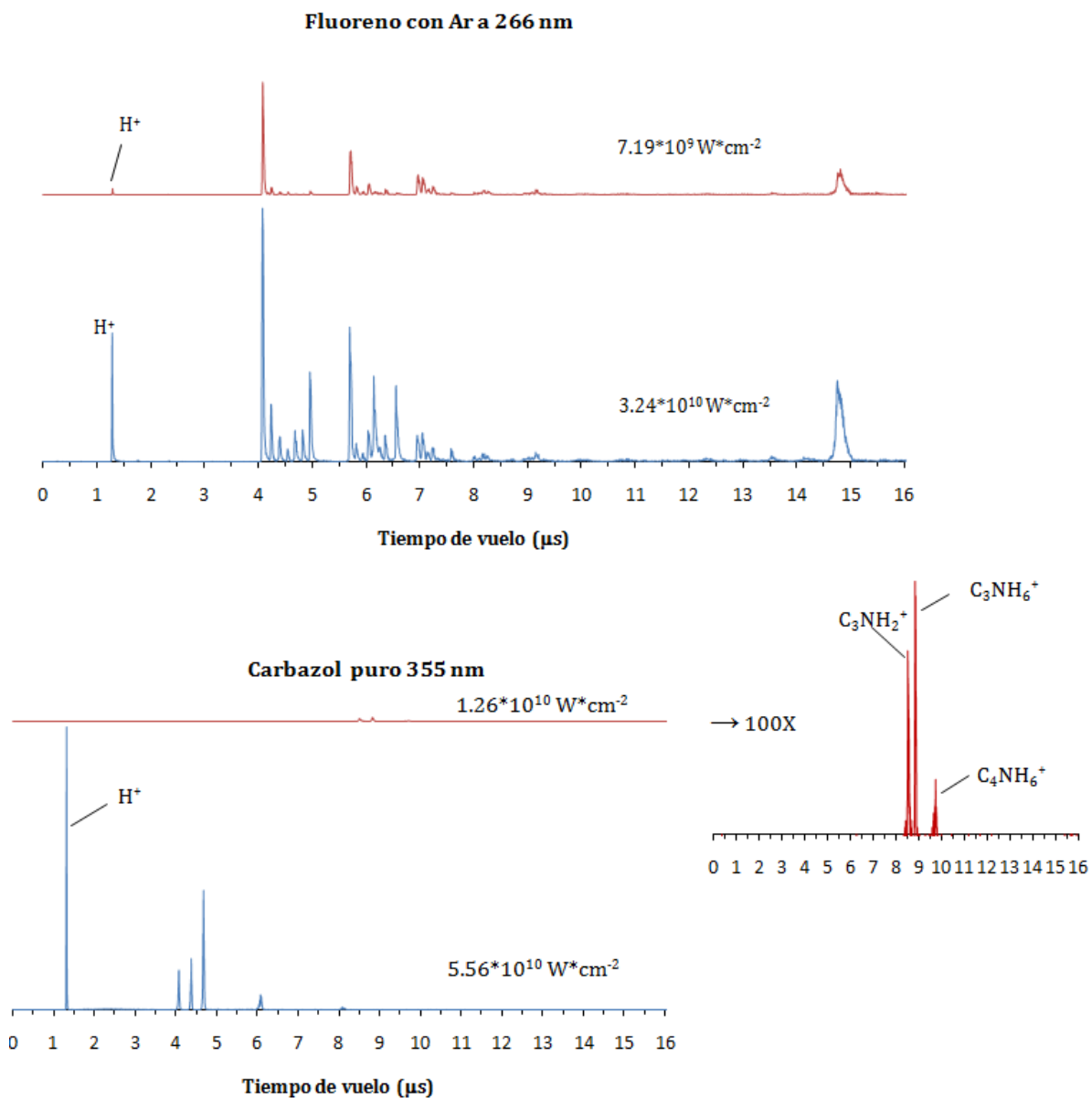


Figura 2.10. Espectros de tiempo de vuelo obtenidos para el fluoreno y carbazol a alta y baja intensidad.

En la Tabla 2.4 se muestran las condiciones experimentales bajo las cuales se obtuvieron los espectros de multifotoionización y multifotodisociación a 266 nm.

2.6 Experimentos a 355 nm

Al igual que a 266 nm, se tomaron espectros de tiempo de vuelo de cada uno de los compuestos. Se introdujo a la cámara de ionización solo vapor del compuesto o este con Ar como gas portador,

variando la intensidad, en la Tabla 2.5 se muestran las condiciones a las que se realizaron los experimentos a 355 nm.

Tabla 2.4 Características de los experimentos a 266 nm

	Temperatura de desorción (°C)		Intensidad de la radiación ($W \cdot cm^{-2} / 10^{10}$)		Presión en la región de ionización (Torr $\times 10^{-6}$)	
	Sin gas portador	Con gas portador	Sin gas portador	Con gas portador	Sin gas portador	Con gas portador
FLN	101.7 - 105.2	101.5 - 104.3	0.82 - 3.2	0.72 - 3.2	3.9 - 4.3	4.9 - 5.0
CBZ	205.6 - 214.7	210.7 - 220.3	0.76 - 3.1	0.60 - 2.9	1.2 - 1.9	2.1 - 2.7
DBF	61.64 - 75.06	80.27 - 81.60	0.65 - 3.3	0.81 - 3.1	2.9 - 3.4	4.0 - 4.9

Tabla 2.5 Características de los experimentos a 355 nm.

	Temperatura de desorción (°C)		Intensidad de la radiación ($W \cdot cm^{-2} / 10^{10}$)		Presión en la región de ionización (Torr / 10^{-6})	
	Sin gas portador	Con gas portador	Sin gas portador	Con gas portador	Sin gas portador	Con gas portador
FLN	97.05-101.3	82.46 - 83.44	1.8 - 6.2	2.1 - 6.5	2.16-2.40	5.25 - 5.69
CBZ	111.2 - 113.0	113.3 - 114.7	1.6 - 6.5	2.1 - 6.2	1.05 - 1.54	1.16 - 1.46
DBF	63.80 - 67.43	55.46 - 57.62	1.1 - 6.6	2.2 - 6.4	2.01 - 2.91	5.84 - 6.40

Debido a que la potencia de salida del haz cambia de acuerdo a la longitud de onda de salida del láser los experimentos a 355 nm se realizaron a energías por pulso menores que los experimentos a 266 nm, sin embargo la intensidad de la radiación siempre fue del orden de $10^{10} W/cm^2$.

CAPÍTULO 3

Análisis de Resultados

Como se mencionó en la Introducción, el objetivo principal de este trabajo fue estudiar el comportamiento de las moléculas de fluoreno, dibenzofurano y carbazol en experimentos donde estas interaccionaban con radiación láser UV de intensidad moderada. Esto se hizo analizando:

- Los patrones de fragmentación al cambiar la longitud de onda de la radiación láser y su intensidad.
- Las rutas de disociación que siguen estas moléculas bajo las mismas condiciones.
- La influencia de la radiación láser y si el proceso de fragmentación ocurría en presencia o no de gas portador.

3.1 Fluoreno ($C_{13}H_{10}$)

En la Figura 3.1 se muestran las curvas de corriente iónica total contra intensidad de la radiación para los experimentos realizados a 266 y 355 nm, con y sin gas portador; se observa que el proceso es mucho más eficiente a 266 nm sin usar gas portador, en tanto que a 355 nm la eficiencia es casi la misma con y sin gas portador, en este caso nos referimos a la eficiencia del proceso como la corriente iónica generada por todos los iones formados, aún sin analizar cuál de ellos predomina en cada experimento.

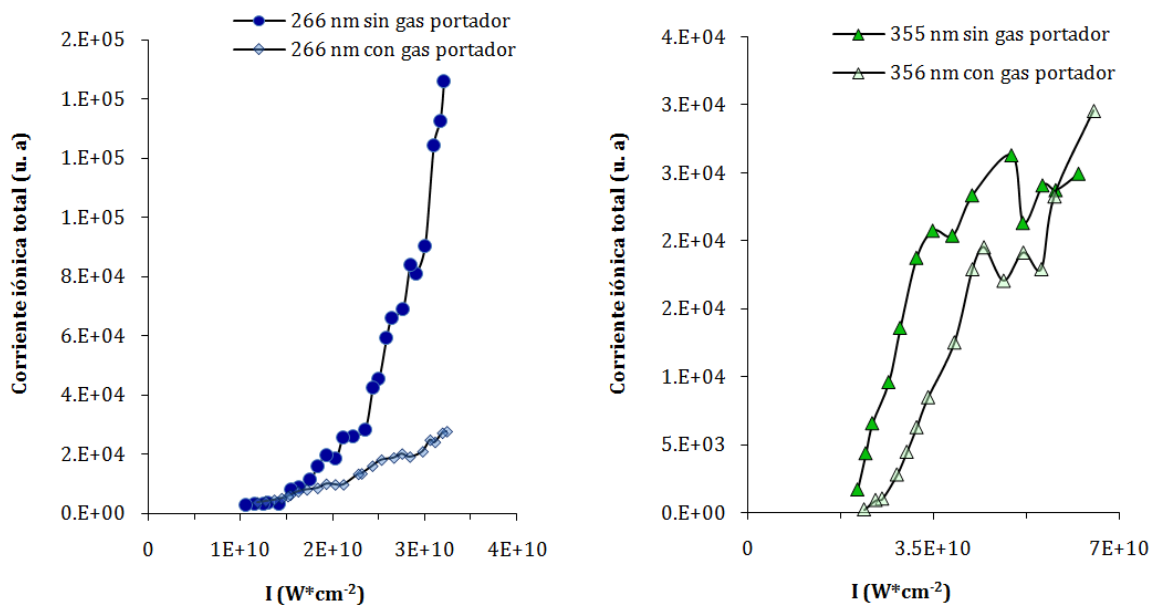


Figura 3.1. Corrientes iónicas totales en la ionización multifotónica del fluoreno a 266 y 355 nm.

3.1.1 Estados electrónicos del fluoreno y absorción múltiple de fotones

En la Tabla 3.1 se muestran los valores de energía necesarios para excitar diferentes estados electrónicos del fluoreno, estos valores se han obtenido en experimentos de fluorescencia inducida con radiación láser y a partir de cálculos con métodos computacionales. De acuerdo con estos valores de energía se puede decir que el proceso de absorción multifotónica en el fluoreno es no resonante tanto para el caso de excitación con fotones de 266 nm (4.661 eV) como con fotones de 355 nm (3.492 eV).

Tabla 3.1 Valores de energía para distintos niveles electrónicos del fluoreno.

Nivel	ΔE (eV) desde el S_0													
S_1	4.19 [Yi <i>et al</i>]; 4.19 (Pino <i>et al</i>); 4.19 (Van-Oanh <i>et al</i>)													
	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9	S_{10}	S_{11}	S_{12}	S_{13}	
	4.40	4.59	4.71	5.32	5.69	5.83	5.95	6.14	6.57	6.94	7.38	7.69	8.307	(d)
$S_n, n \geq 2$	4.38	4.57	5.53	5.63	5.82	5.83	6.23							(e)
	4.32	4.77	5.76	5.88	5.98	5.90	6.19							(f)
T_1	3.03 (g); 2.93 (h)													
D_0 (P.I)	7.90 (b, c)													
D_1	8.80 (b)													
D_2	9.10 (b)													
D_3	9.88 (b)													
D_4	10.92 (b); 11.30 (c)													

a [Yi *et al*, 2006]

b [Pino *et al*, 2001]

c [Van-Oanh *et al*, 2006]

d [Gudipati *et al*, 1994]

e [Boo *et al*, 1996] Calculado por INDO/S-CIS.

f [Marchese *et al*, 1980] Calculado por CNDO/S-CI.

g [Chen *et al*, 2007]

h [Goldacker *et al*, 1979]

Lo anterior se sintetiza en la Figura 3.2 donde se muestra un esquema de los niveles electrónicos del fluoreno ($C_{13}H_{10}$) y su catión ($C_{13}H_{10}^+$); de acuerdo con este esquema la absorción de un fotón de 266 nm lleva al sistema a un estado virtual entre los niveles S_3 y S_4 , la absorción de dos fotones es suficiente para ionizar la molécula y llevarla a un estado virtual entre los niveles D_2 y D_3 de su catión.

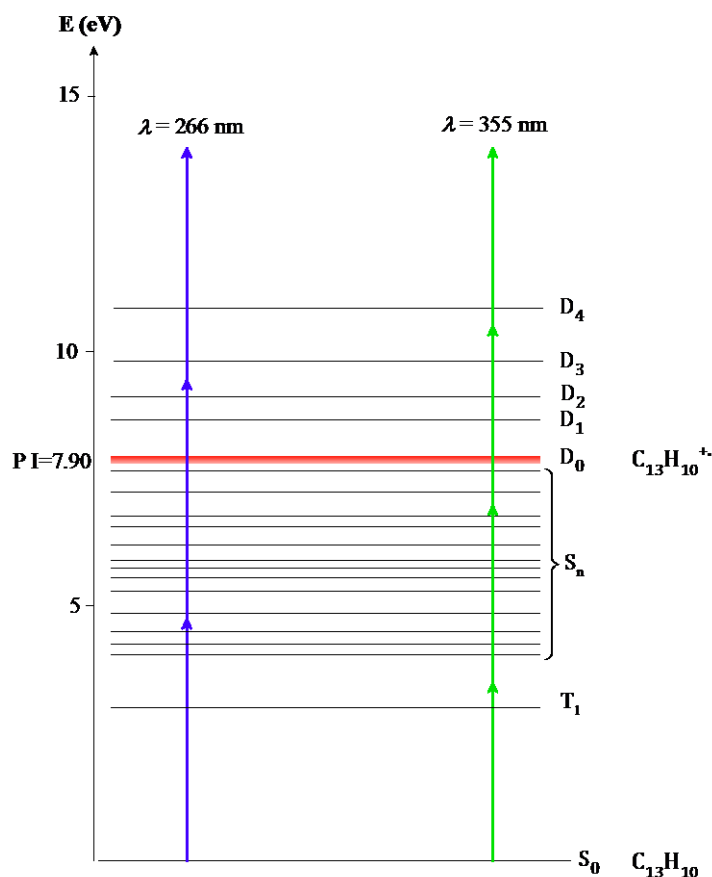


Figura 3.2. Niveles de energía del fluoreno y su catión.

En la Figura 3.3 se muestran los espectros de masas normalizados obtenidos para el fluoreno a 266 nm con y sin gas portador a diferentes valores de energía por pulso, la principal diferencia es que con gas portador se observa el ión molecular mientras que sin gas portador el ión de masa más grande es el de $m/z = 154$, correspondiente a la pérdida de un átomo de C por parte del ión molecular. Para estos dos iones su corriente iónica decae al aumentar la energía por pulso, la formación de H^+ es más pronunciada en los experimentos sin gas portador. En ambos casos el ión C^+ , es uno de los más abundantes, en los experimentos realizados con gas portador es el pico base

para los espectros obtenidos a todos los valores de energía, seguido en abundancia por los iones CH_6^+ ($m/z = 18$), C_2^+ ($m/z = 24$) y $\text{C}_5\text{H}_4^{2+}$ ($m/z = 32$).

3.1.2 Iones generados a partir del fluoreno por absorción múltiple de fotones de 266 y 355 nm

En los experimentos sin gas portador se observa que: la abundancia de C^+ varía con la energía de una forma tal que no es posible hacer una generalización de este comportamiento, a baja energía predomina el ión $\text{C}_{12}\text{H}_{10}^+$ ($m/z = 154$), seguido por C_2H_4^+ ($m/z = 28$), al aumentar la energía se hacen más abundantes los fragmentos pequeños, como son los de la serie CH_n ($n = 1-6$) y C_2^+ ($m/z = 24$).

Se observa claramente que siempre aumenta el número de fragmentos pequeños al aumentar la energía como se espera que suceda ya que aumenta la densidad de fotones y se abren nuevos canales disociativos.

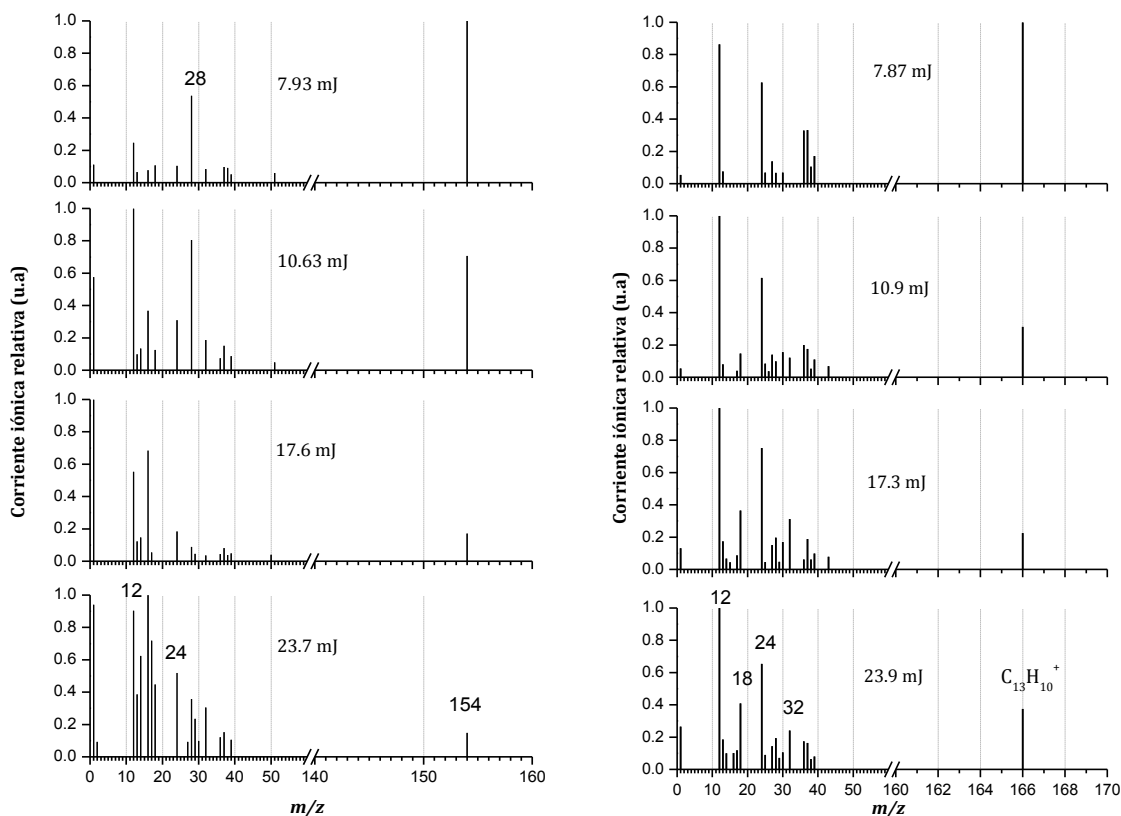


Figura 3.3. Espectros de masas normalizados obtenidos para el FLN a 266 nm sin gas portador (izquierda) y con gas portador (derecha).

La absorción múltiple de fotones a 355 nm, genera una cantidad de iones bastante menor en comparación con el proceso a 266 nm. En la Figura 3.4 se muestran los espectros de masas normalizados obtenidos para el fluoreno a 355 nm obtenidos con y sin gas portador. En ambos casos, dos de los iones más abundantes son C_2^+ y $C_3H_3^+$, $m/z = 24$ y 39 respectivamente. No existen diferencias significativas entre los espectros obtenidos con y sin gas portador. Se destaca que solo se forma el H^+ a altas energías (especialmente con gas portador) y no se observa el ión molecular ya sea con o sin gas portador.

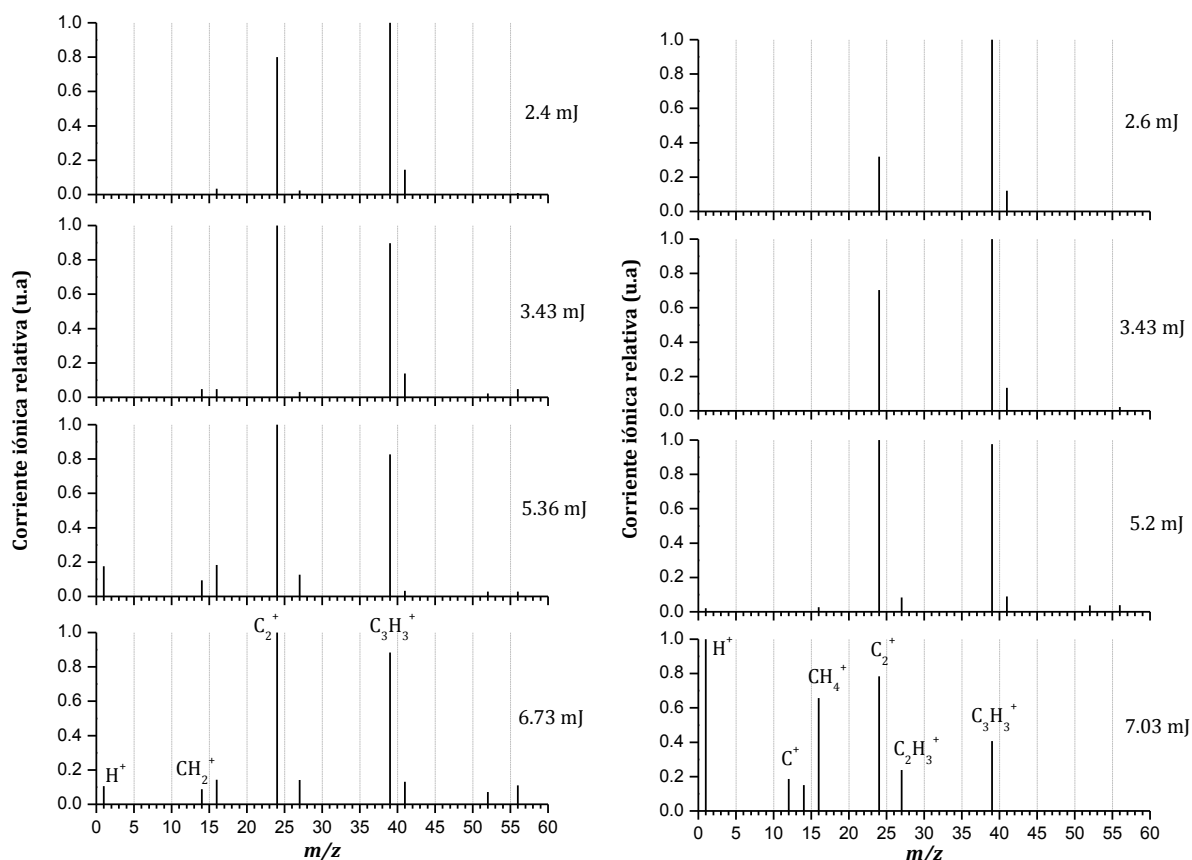


Figura 3.4 Espectros de masas normalizados obtenidos para el FLN a 355 nm sin gas portador (izquierda) y con gas portador (derecha).

Se ha considerado durante mucho tiempo que los HAP's son muy resistentes a la disociación, debido a las altas energías de enlace C—C y C—H [Gotkis *et al*, 1993]. En vista de sus abundantes grados de libertad vibracionales se esperaría que este tipo de moléculas puedan redistribuir fácilmente la energía absorbida a través de los modos vibracionales intramoleculares [Ekern *et al*, 1998].

Sin embargo como muestra este trabajo y muchos otros realizados anteriormente - p.ej [Boissel *et al*, 1997] y [Pachuta *et al*, 1988] - el ion molecular e incluso la molécula neutra de muchos HAP's son susceptibles a sufrir fotodisociación aún con energías por fotón menores que las energías de enlace C—C y C—H.

La fotodisociación de una molécula depende entre otros factores de que:

- La energía de la radiación usada permita alcanzar estados excitados.
- Los tiempos de vida de los estados excitados sean lo suficientemente largos para garantizar un proceso de absorción multifotónica.
- Exista una alta densidad de niveles excitados para que la absorción multifotónica pueda ocurrir.

Además de lo anterior como se ha discutido ampliamente los procesos de disociación multifotónica dependen no solo de la estructura de la molécula sino también de la densidad fotónica.

En este trabajo se comprueba indirectamente que se cumplen estas condiciones para los sistemas estudiados (sobre todo para los experimentos a 266 nm) por la variedad de iones observados, lo que a su vez refleja la riqueza de canales disociativos que en nuestro caso solo pueden activarse por absorción multifotónica.

En la Tabla 3.2 se muestran los porcentajes de corriente iónica, correspondientes a cada fragmento detectado en los experimentos con fluoreno, esta tabla resume lo discutido acerca de los iones más abundantes que corresponden a los valores resaltados en negrita y por tanto son los productos de los canales disociativos predominantes en el sistema bajo las condiciones indicadas.

En el intervalo de intensidad estudiado para todos los iones detectados la corriente iónica de estos decae al disminuir la intensidad y el número de fragmentos de masas bajas aumenta al aumentar la intensidad como se muestra en la Figura 3.5.

Tabla 3.2 Corrientes iónicas relativas a alta y (baja) intensidad para los iones detectados

Especie	m/z	266 nm		355 nm	
		Sin gas portador	Con gas portador	Sin gas portador	Con gas portador
H ⁺	1	12.98	5.86	3.95	(0)
H ₂ ⁺	2	1.29	(0)	-	-
C ⁺	12	12.46	(9.35)	22.06	(21.65)
CH ⁺	13	5.34	(2.47)	4.10	(2.00)
CH ₂ ⁺	14	8.62	(0)	2.19	(0)
CH ₃ ⁺	15	-	-	-	-
CH ₄ ⁺	16	13.80	(2.93)	2.24	(0)
CH ₅ ⁺	17	9.91	(0)	2.59	(0)
CH ₆ ⁺ , C ₃ ²⁺	18	6.18	(4.05)	9.03	(1.06)
C ₂ ⁺	24	7.16	(3.95)	14.43	(18.56)
C ₂ H ⁺	25	-	-	1.97	(2.74)
C ₂ H ₂ ⁺	26	-	-	0	(1.35)
C ₂ H ₃ ⁺	27	1.27	(0)	3.17	(4.21)
C ₂ H ₄ ⁺	28	4.94	(20.44)	4.28	(1.01)
C ₂ H ₅ ⁺	29	3.24	(0)	1.56	(0)
C ₂ H ₆ ⁺ , C ₅ ²⁺	30	1.35	(0)	2.32	(2.12)
C ₅ H ₄ ²⁺	32	4.22	(3.19)	5.32	(0.00)
C ₃ ⁺	36	1.67	(0)	3.83	(8.58)
C ₃ H ⁺	37	2.10	(3.69)	3.61	(9.13)
C ₃ H ₂ ⁺	38	0	(3.49)	1.40	(2.67)
C ₃ H ₃ ⁺	39	1.46	(1.93)	1.75	(4.07)
C ₃ H ₅ ⁺	41	-	-	-	-
C ₃ H ₇ ⁺	43	-	-	0	(0.73)
C ₄ H ₂ ⁺	50	<1%	<1%	-	-
C ₄ H ₃ ⁺	51	0	(2.29)	-	-
C ₄ H ₄ ⁺	52	-	-	-	-
C ₄ H ₈ ⁺	56	-	-	-	-
C ₁₂ H ₁₀ ⁺	154	2.04	(38.02)	-	-
C ₁₃ H ₁₀ ⁺	166	-	-	8.28	(19.09)

- No se detectó el ión.

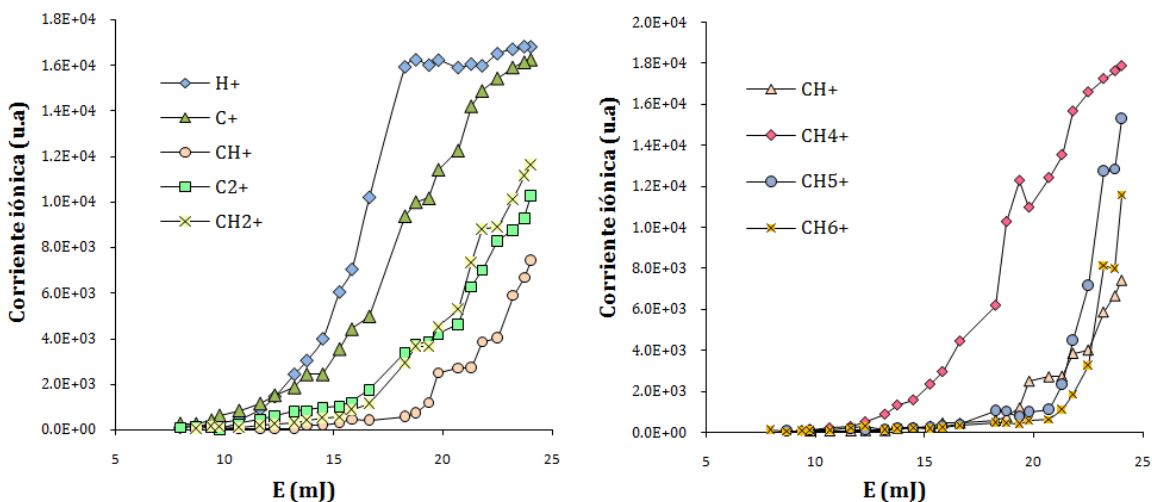


Figura 3.5 Corrientes iónicas de los iones más abundantes en la ionización multifotónica del fluoreno 266 nm sin gas portador.

Esto es típico de moléculas que fragmentan por un mecanismo tipo B (fragmentación seguida de ionización) lo cual se cumple en la multifotoionización del fluoreno a 266 nm sin gas portador.

Cuando se excita la molécula con $\lambda = 266$ nm y usando gas portador se detecta el ión molecular. La corriente iónica de éste presenta una tendencia a aumentar respectivamente con la intensidad de la radiación (ver Figura 3.6), esto es típico de moléculas que siguen un mecanismo clase A - ionización seguida de fragmentación - donde la molécula llega a un estado superexcitado a partir del cual se autoioniza.

En el caso anterior el argón puede actuar como un gas amortiguador, permitiendo que el ión molecular se relaje a un estado ionizado estable, y a partir de este estado puedan absorber más fotones lo que conduce a la formación de fragmentos iónicos más pequeños. El comportamiento anterior se muestra en la curvas de corriente iónica de la Figura 3.6.

Las moléculas orgánicas son más propensas a estar dentro del mecanismo tipo A, sin embargo a altas intensidades puede suceder que los dos procesos se combinen haciendo más complicado interpretar la dinámica de disociación de una molécula [Gedanken *et al*, 1982].

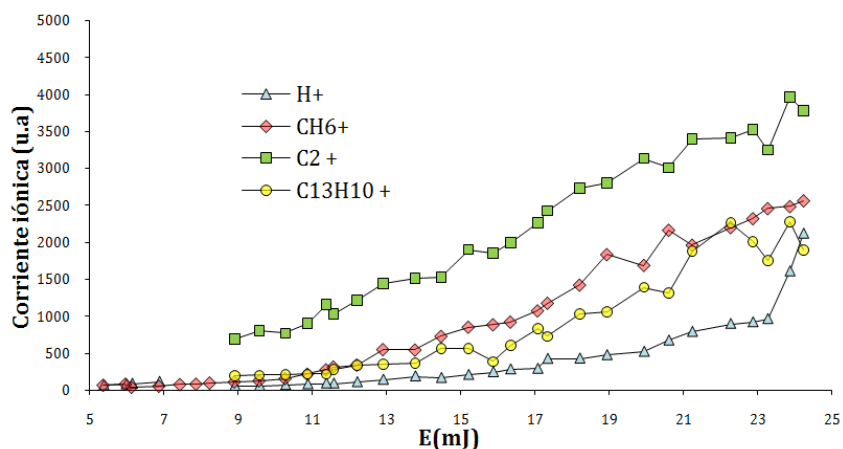


Figura 3.6. Corrientes iónicas de algunos de los iones más abundantes en la ionización multifotónica del fluoreno a 266 nm usando Ar como gas portador.

Al comparar la fotoionización del fluoreno con otros métodos no se observan características similares en cuanto a los fragmentos obtenidos. Por ejemplo en el trabajo de Dibben la fotodisociación del catión fluoreno se indujo usando radiación proveniente de una lámpara de

arco de xenón (300 W) con salida continua entre 250 y 1100 nm (1.1 – 5 eV) la radiación fue enfocada usando una lente de sílice fundida, y los iones formados se analizaron usando espectrometría de masas de resonancia de ión ciclotrón por transformada de Fourier; en la Figura 3.7 se muestran las rutas disociativas del catión fluoreno propuestas en este trabajo [Dibben *et al*, 2001].

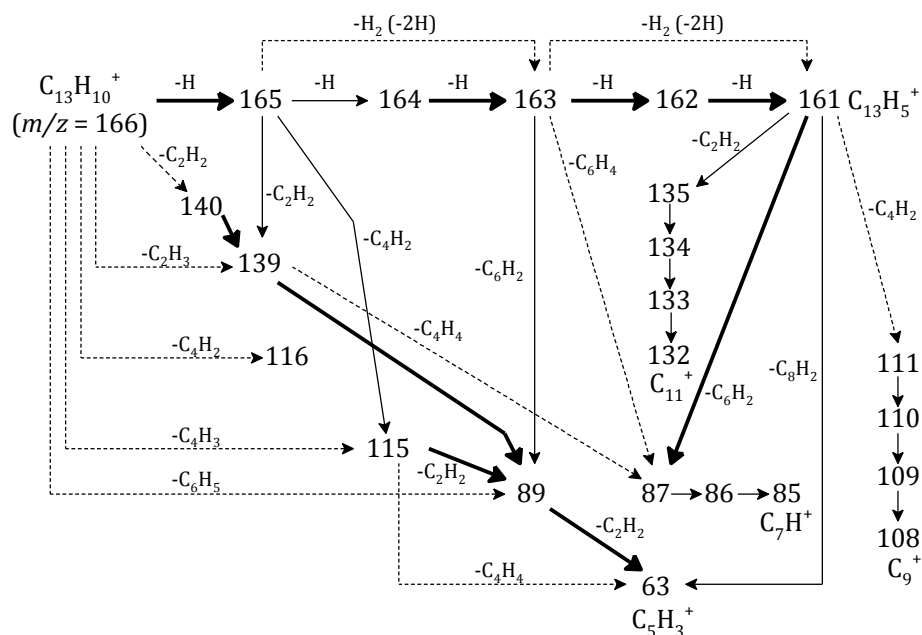


Figura 3.7 Rutas de fotodisociación del catión fluoreno al excitar con radiación UV-V 250-1100 nm, rendimiento $\geq 50\%$: —, 15-49%: — y $< 15\%$: ---.⁵

La fotodisociación se asemeja a la observada en este trabajo respecto a algunos de los fragmentos neutros que se van perdiendo, son comunes las pérdidas de H, C₂H₂ y C₃H₃. En los HAP's uno de los canales disociativos es la pérdida de unidades (CH)_n con un valor de n de hasta 5 además de la disociación de enlaces C-H para dar H [Pino *et al*, 2001].

Ekern *et al* [1998] estudiaron la fotodisociación de 24 HAP's (entre ellos el fluoreno) usando espectrometría de masas de resonancia ión ciclotrón con transformada de Fourier. Luego de que las moléculas eran ionizadas por impacto electrónico se inducía la fotodisociación usando radiación proveniente de una lámpara de xenón (300 W, $\lambda > 185$ nm).

⁵ Tomado de *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, p 6027.

Bajo estas condiciones el fluoreno presentó solamente disociación de enlaces C—H, se detectaron los iones correspondientes a la pérdida de 1 a 5 átomos de hidrógeno. El naftaleno ($C_{10}H_8$) presentó un patrón de fragmentación mucho más rico, los iones detectados correspondían a la pérdida de hasta cuatro moléculas de acetileno (C_2H_2) es decir la especie más pequeña detectada fue C_2^+ . Este comportamiento es similar al observado para el fluoreno, ya que en nuestros experimentos se detectaron iones tan pequeños como H^+ y C^+ .

El patrón de fragmentación obtenido usando ionización por impacto electrónico (70 eV) tampoco se asemeja al obtenido en nuestros experimentos de fotoionización (ver Figura 3.8), la principal diferencia es que el ión más abundante que se obtiene por impacto electrónico es el ión molecular, y se dan muy pocos procesos disociativos, se observan iones como $C_{11}H_7^+$ y $C_6H_{10}^+$ en menor proporción, los cuales tampoco fueron detectados en los experimentos de MFI a 266 y 355 nm.

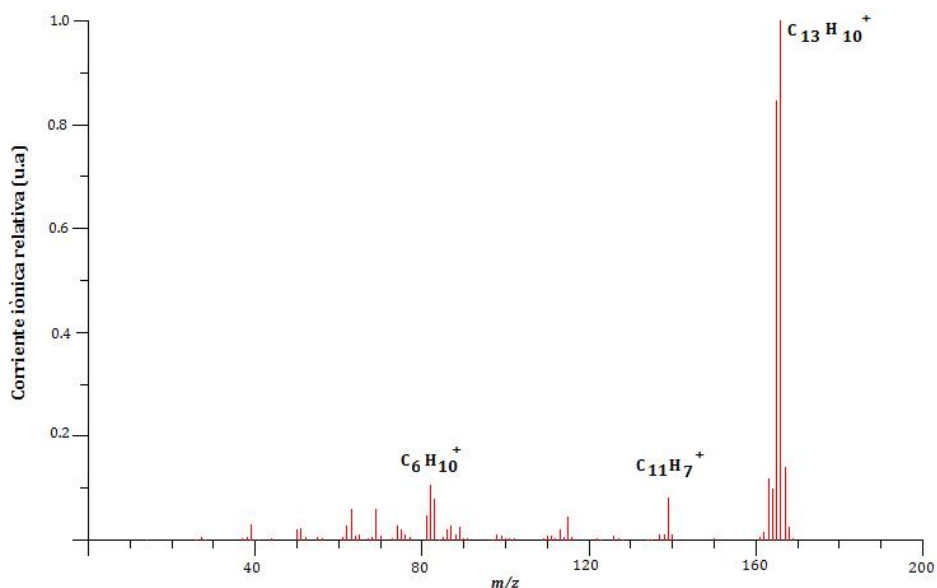


Figura 3.8. Espectro de masas del fluoreno obtenido mediante ionización por impacto electrónico (70 eV)⁶.

Por impacto electrónico se observa que el ión molecular pierde hasta cuatro hidrógenos, este tipo de disociación es común también en procesos de ionización multifotónica. La pérdida de (C_2H_3) se da por la ruptura del anillo central, y la migración de un átomo de hidrógeno, estas migraciones también permiten explicar la formación de otros iones como veremos más adelante.

⁶ Tomado de <http://webbook.nist.gov/chemistry>.

3.1.3 Dependencia de los procesos de ionización – disociación con la intensidad de la radiación para el fluoreno y posibles canales disociativos

Las curvas de corriente iónica contra intensidad de la radiación láser nos permiten obtener el número de fotones involucrados en la formación de un ión, esto se determina a partir de las ecuaciones (1.10) y (1.11) tal como se explicó en los apartados 1.5 y 1.7.1 respectivamente.

Sin embargo, estas expresiones tienen más validez para sistemas atómicos con pocos electrones y son menos cercanas para sistemas mucho más complejos como una molécula poliatómica en la que existe una estructura mecano-cuántica más rica formada por estados electrónicos con subniveles vibracionales y rotacionales. Puesto que puede haber disociación, la formación de nuevas especies moleculares con una estructura igualmente compleja, hace más difícil esta interpretación.

De acuerdo con lo anterior, se determinó el número de fotones involucrados para los iones que mostraron un comportamiento de la corriente iónica con la intensidad que se podía ajustar claramente a una regresión potencial. En la Figura 3.9 se muestra un ejemplo de este ajuste para los iones CH^+ y C_2^+ formados al interactuar radiación láser de 266 nm con un *jet* molecular de fluoreno usando argón como gas portador.

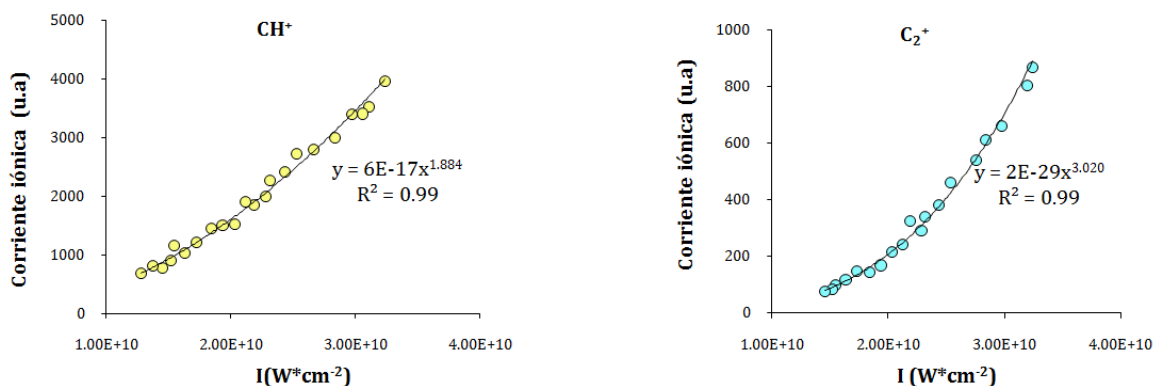


Figura 3.9. Ajuste potencial de la curva de corriente iónica para el CH^+ y el C_2^+ formados en la absorción multifotónica del fluoreno a 266 nm.

El número de fotones calculado por el ajuste potencial se aproxima a un valor entero ya que lógicamente en un proceso de multifotónico la cantidad de fotones involucrados debe ser un

número entero. En la Tabla 3.3 se muestran los iones que fueron detectados en los experimentos de absorción multifotónica del fluoreno a 266 y 355 nm, y para varios de ellos el número de fotones necesarios para su formación.

Tabla 3.3 Número de fotones absorbidos en la ionización multifotónica del fluoreno.

Especie	m/z	266 nm		355 nm	
		Sin gas portador	Con gas portador	Sin gas portador	Con gas portador
H ⁺	1	6	4	◇	◇
H ₂ ⁺	2	5	-	-	-
C ⁺	12	4	3	-	◇
CH ⁺	13	5	3	-	-
CH ₂ ⁺	14	5	3	◇	◇
CH ₃ ⁺	15	-	-	-	-
CH ₄ ⁺	16	5	4	5	◇
CH ₅ ⁺	17	5	4	-	-
CH ₆ ⁺ , C ₃ ²⁺	18	5	4	-	-
C ₂ ⁺	24	5	2	5	7
C ₂ H ⁺	25	5	2	-	-
C ₂ H ₂ ⁺	26	-	-	-	-
C ₂ H ₃ ⁺	27	5	2	5	7
C ₂ H ₄ ⁺	28	◇	◇	-	-
C ₂ H ₅ ⁺	29	◇	-	-	-
C ₂ H ₆ ⁺ , C ₅ ²⁺	30	◇	5	-	-
C ₅ H ₄ ²⁺	32	2	3	-	-
C ₃ ⁺	36	4	◇	-	-
C ₃ H ⁺	37	4	◇	-	-
C ₃ H ₂ ⁺	38	3	◇	-	-
C ₃ H ₃ ⁺	39	3	4	5	6
C ₃ H ₅ ⁺	41	-	-	6	6
C ₃ H ₇ ⁺	43	-	3	-	-
C ₄ H ₂ ⁺	50	◇	-	-	-
C ₄ H ₃ ⁺	51	3	-	-	-
C ₄ H ₄ ⁺	52	-	-	6	◇
C ₄ H ₆ ⁺	54	-	-	◇	◇
C ₁₂ H ₁₀ ⁺	154	◇	-	-	-
C ₁₃ H ₁₀ ⁺	166	-	2	-	-

◇ No se pudo determinar n debido a la dispersión. - No se detecto el ión

A partir del número de fotones determinados se pueden establecer los canales disociativos de la molécula. En la Figura 3.10 se muestra un esquema donde aparecen los iones en un nivel de energía dado por el número de fotones necesarios para su formación.

Para los iones encerrados con líneas punteadas no se pudo determinar ese valor, sin embargo las curvas de corriente iónica de estos fragmentos muestran la misma dependencia con la energía y por tanto se puede suponer que pertenecen a la misma cadena disociativa.

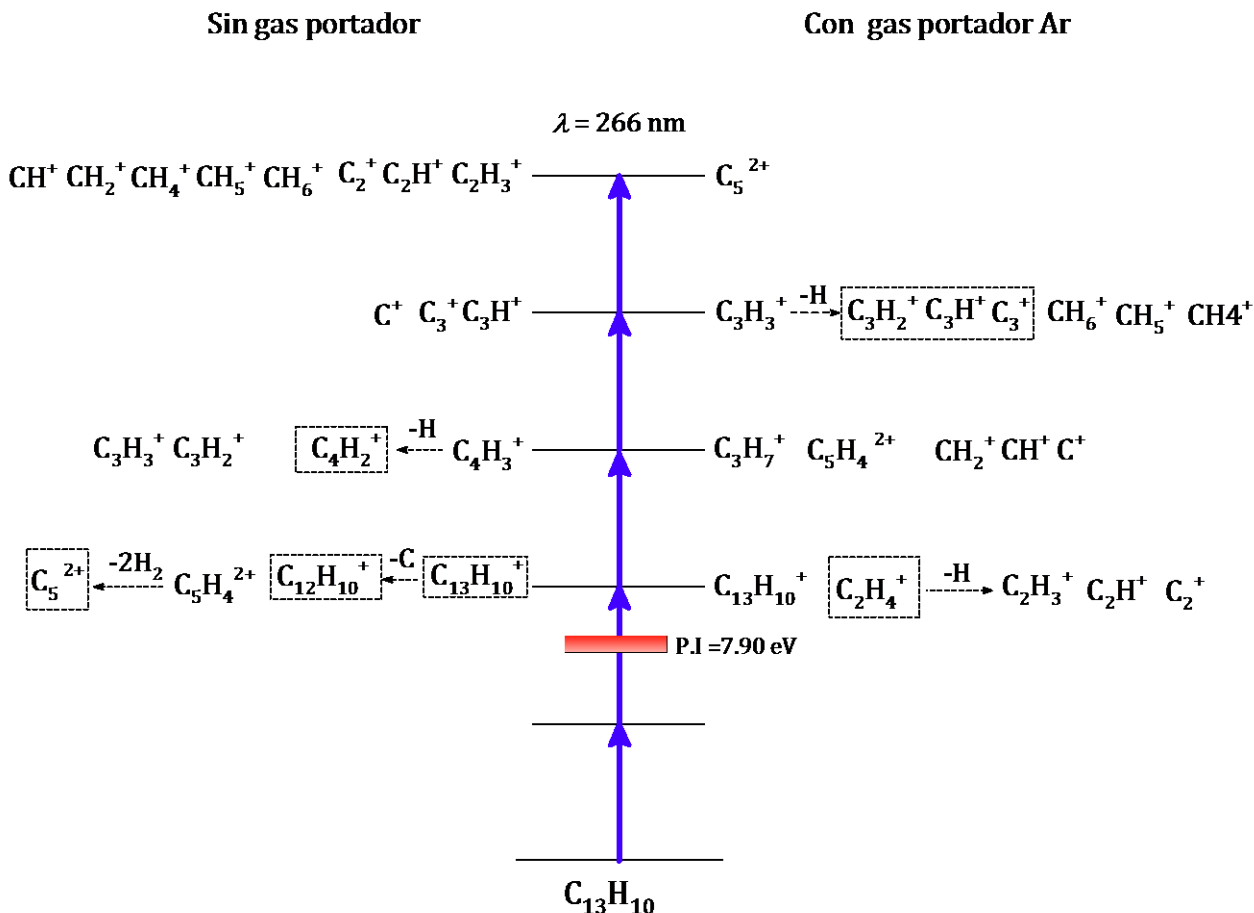


Figura 3.10. Canales disociativos en la absorción multifotónica del fluoreno a 266 nm.

Para la formación de $\text{C}_{12}\text{H}_{10}^+$ en los experimentos a 266 nm sin gas portador, el fluoreno en un estado altamente excitado superior al potencial de ionización pierde un átomo de C y se forma este ión, aunque no se determinó el número de fotones para este proceso; se determinó que se necesitan dos fotones para la formación de $\text{C}_{13}\text{H}_{10}^+$ a la misma longitud de onda con gas portador es por eso que se supone que el $\text{C}_{12}\text{H}_{10}^+$ (detectado en los experimentos a 266 nm sin gas portador) se forma en un proceso donde intervienen dos fotones.

Las pérdidas de H, C, CH, C_2H_2 y CH_2 son comunes en procesos fotodisociativos de HAP's [Dibben *et al*, 2001 y Léger *et al*, 1989]. En los experimentos de Dibben se planteó la isomerización del catión del fluoreno a una estructura de un solo ciclo como una etapa que precede la descomposición a los iones de masas más bajas; similarmente Pachuta *et al* [1988] propusieron la existencia de intermediarios de un solo ciclo o lineales para explicar el patrón observado en los espectros de masas obtenidos por disociación inducida químicamente.

La formación de los iones detectados en la fotodisociación del fluoreno con radiación de 266 nm, es inusual, y se podría proponer que existe un intermediario de un solo ciclo o incluso lineal a partir del cual se forman estos iones, sin embargo se necesita de mucha más información experimental para apoyar esta teoría.

En el trabajo de Pachuta *et al* [1988] se comparó la fragmentación de compuestos poliaromáticos usando fotoionización y probaron el comportamiento inusual en la fragmentación de HAP's concluyendo que los rearrreglos atómicos son muy probables después de la excitación y antes de la fragmentación.

Legger *et al* [1989] propusieron un modelo para calcular el proceso de foto-termo-disociación en el que la energía absorbida proveniente de un fotón UV es transferida a la molécula excitando las vibraciones internas y desde allí se induce la salida de un átomo de H o C, en la misma línea de investigación Boissel *et al* [1997] encontraron que un ión de HAP aislado en una trampa iónica puede disociarse, perdiendo H o C₂H₂ después de la absorción de varios fotones de baja energía y posteriormente para explicar este comportamiento se propuso un modelo teórico basado en la absorción multifotónica secuencial (*ladder climbing*).

Cuando la información obtenida a partir del cálculo del número de fotones involucrados en un proceso multifotónico no es suficiente o es difícil de interpretar, las curvas de corriente iónica contra energía nos permiten establecer relaciones entre los iones formados ya que de éstos, los que se encuentran en la misma cadena disociativa presentan curvas con características similares.

Por ejemplo en la Figura 3.5 se observa que las corrientes iónicas de las series CH₆⁺, CH₅⁺, CH₄⁺, decrecen de forma similar al disminuir la energía por pulso, y por lo tanto se puede suponer la pérdida sucesiva de H a partir del CH₆⁺. Sin embargo, esta dinámica disociativa se debe demostrar a través de un experimento donde una vez formado el CH₆⁺, este se pueda aislar y determinar sus rutas disociativas, tal como se ha hecho en experimentos de espectrometría de masas con resonancia ión ciclotrón.

Respecto al CH_6^+ se ha publicado su estabilidad y su formación en experimentos de ionización multifotónica usando fotones de 355 nm con energías por pulso entre 20 y 50 mJ, a partir de HAP's como el tetraceno, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$, antraceno, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, y coroneno, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, [Poveda *et al*, 2008].

Lifdhitz *et al* [1997] determinaron las energías de enlace y la energía crítica de activación para el rompimiento del enlace C – H de algunos HAP's usando espectrometría de masas con fotoionización, tales energías de disociación del enlace C – H de cationes radicales de HAP's están entre 3.61 y 4.67 eV, la energía crítica de el rompimiento del enlace C – H [3.61 - 3.88 eV; Davico *et al*, 1995] es mucho menor que la del benceno neutro (4.7 eV) debido al efecto de debilitamiento del enlace C – H en las especies ionizadas.

De acuerdo a estos valores con fotones de 266 nm (4.661 eV) se puede lograr la fragmentación del ión molecular de un hidrocarburo aromático, por la disociación de enlaces C – H, lo que se demuestra en nuestros experimentos al detectar H^+ . Además si el proceso involucra más de un fotón (absorción multifotónica) la molécula se fragmenta extensivamente como se muestra en la Figura 3.3.

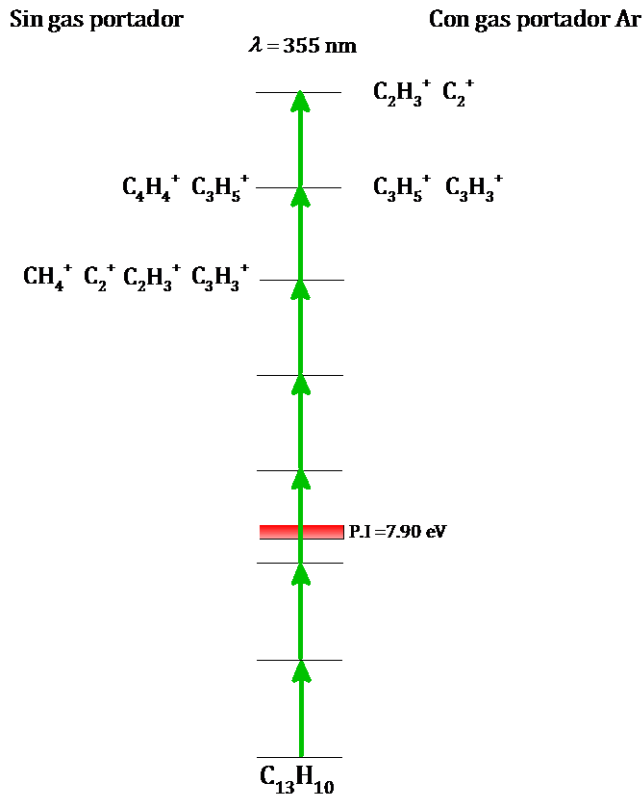


Figura 3.11. Canales disociativos en la absorción multifotónica del fluoreno a 355 nm.

Con fotones de 355 nm se forman menos fragmentos iónicos, al parecer la disociación de los enlaces de la molécula no tiene lugar desde un estado ionizado, probablemente lo que sucede es que sin ionizarse, la molécula alcanza un estado disociativo y se forman fragmentos neutros los cuales absorben fotones adicionales para dar origen a los iones que se detectan, como se muestra en el esquema de la Figura 3.11.

3.2. Carbazol ($C_{12}H_9N$)

En la Figura 3.12 se muestran las curvas de corriente iónica total contra intensidad del haz láser en la ionización multifotónica del carbazol a 266 y 355 nm, el proceso es más eficiente a 266 nm usando gas portador; a 355 nm las corrientes iónicas son del mismo orden, se podría decir que a altas intensidades el proceso es más eficiente cuando no se usa gas portador.

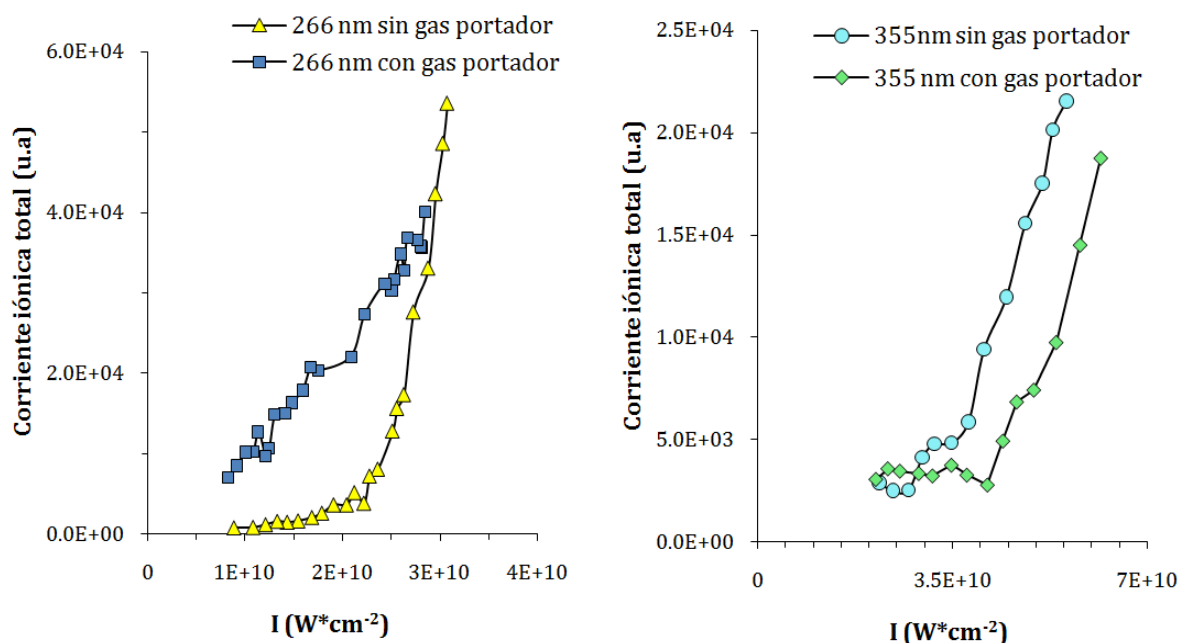


Figura 3.12. Corrientes iónicas totales para el carbazol a 266 y 355 nm

3.2.1 Estados electrónicos del carbazol y absorción múltiple de fotones

En la Tabla 3.4 se muestran los valores de energía necesarios para excitar distintos estados electrónicos del carbazol, de acuerdo con estos valores el proceso de absorción multifotónica es no resonante, ya sea con fotones de 266 o 355 nm.

Tabla 3.4 Valores de energía para distintos niveles electrónicos del carbazol.

Nivel	ΔE (eV) desde S_0												
S_1	3.82 (a); 3.81 (b); 3.72 (c); 3.82 (d)												
$S_n, n \geq 2$	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9	S_{10}	S_{11}	S_{12}	S_{13}	(b)
T_1	3.18 (e); 3.16 (f); 3.18 (a); 3.0 (g); 3.05(h)												
D_0 (P.I.)	7.615 (Grebner <i>et al</i>)												
a [Yi <i>et al</i> , 2006]	d [Lubman <i>et al</i> , 1989]						g [Pina <i>et al</i> , 2004]						
b [Gudipati <i>et al</i> , 1994]	e [Chen <i>et al</i> , 2007] Calculado por el método DFT (B3LYP/6-31 G*)						h [Goldacker <i>et al</i> , 1979]						
c [Taylor <i>et al</i> , 1989]	f [Marsal <i>et al</i> , 2004]						i [Grebner <i>et al</i> , 1997]						

Lo anterior se esquematiza en la Figura 3.13 la absorción de un fotón lleva a la molécula a un estado excitado virtual entre los niveles S_2 y S_3 , la absorción de 2 fotones sería suficiente para ionizar la molécula y que el catión formado tenga un exceso de energía de 1.712 eV, la absorción de 3 o más fotones debería llevar a la molécula a un estado superexcitado ionizado o con una alta energía vibracional.

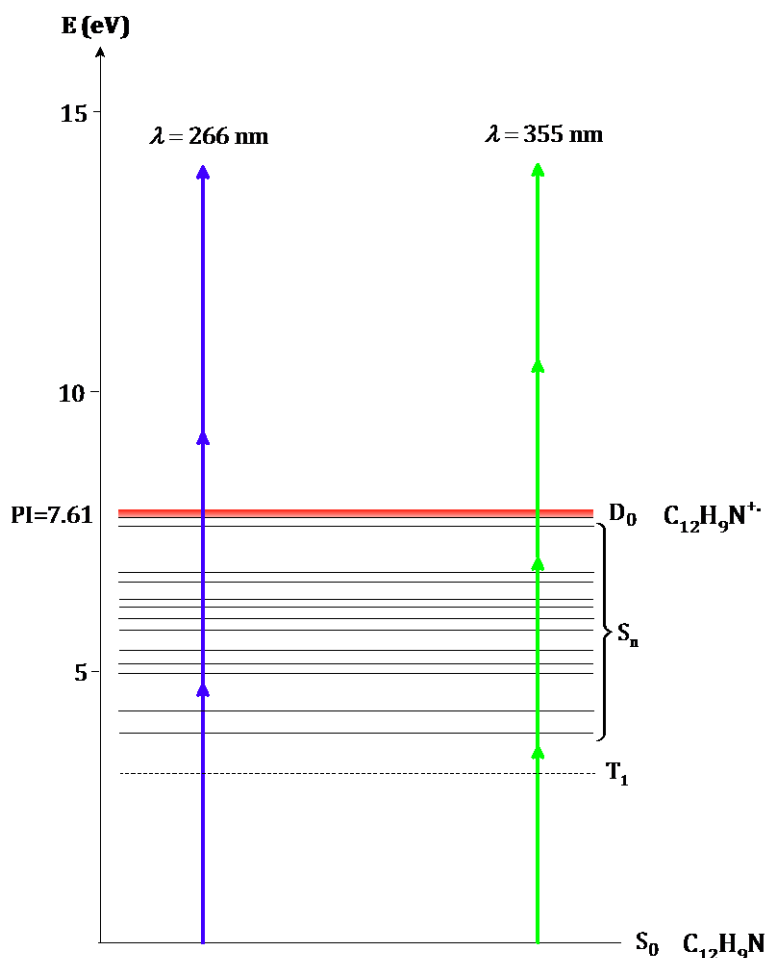


Figura 3.13. Niveles de energía del carbazol.

La absorción de un fotón de 355 nm no es suficiente para llevar a la molécula al estado excitado S_1 , en cambio llevaría a la molécula a un estado virtual entre el T_1 y el S_1 . La absorción de dos fotones no alcanza para ionizar la molécula y la lleva posiblemente a un estado vibracional excitado del nivel S_{11} , la absorción de tres o más fotones sería suficiente para ionizar la molécula. Si se absorben tres fotones y la molécula se ioniza, su catión tendrá un exceso de energía de 2.866 eV.

3.2.2 Iones generados a partir del carbazol por la absorción múltiple de fotones de 266 y 355 nm

En la Figura 3.14 se muestran los espectros de masas normalizados a distintos valores de energía, obtenidos para el carbazol cuando esta molécula interactuó con fotones de 266 nm.

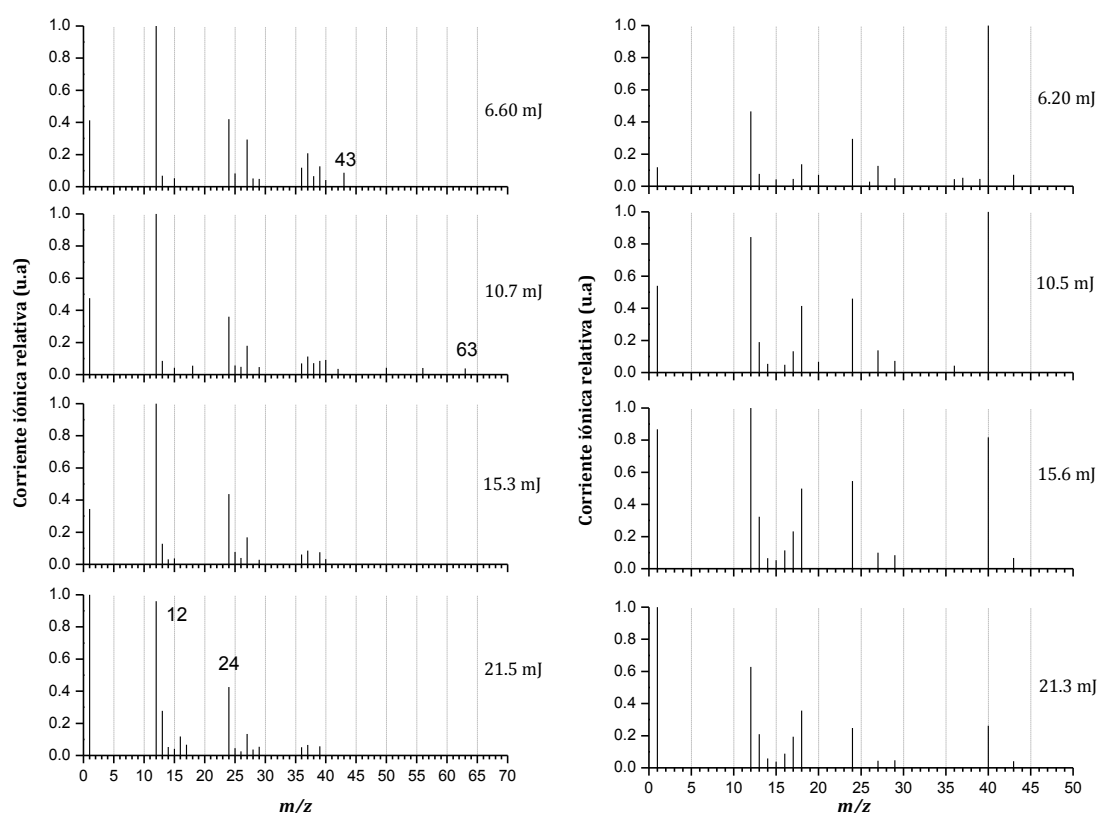


Figura 3.14. Espectros de masas normalizados obtenidos para el carbazol a 266 nm sin gas portador (izquierda) y con gas portador (derecha).

Ya que el carbazol tiene un átomo de nitrógeno, en la composición química de los iones detectados se debe considerar que esta puede incluir un átomo de nitrógeno, es decir es probable

que se formen iones de tipo NH_m^+ ($m = 1, 2, 3 \dots, m/z = 15, 16$ etc), C_nN ($n = 1, 2, 3 \dots, m/z = 26, 38$ etc) y $\text{C}_n\text{H}_m\text{N}^+$ ($n, m = 1, 2, 3 \dots; m/z = 26, 27, 28, 38, 39, 40$ etc).

Teniendo en cuenta que si se forma el ión molecular es factible que la carga se localice en el nitrógeno (ya que los heteroátomos tienen una energía de ionización más baja), en el caso del carbazol es muy probable que el electrón que se pierde se encuentre en uno de los orbitales en los que interviene el nitrógeno y por lo tanto las disociaciones subsecuentes involucren los enlaces C–N y N–H.

La absorción múltiple de fotones en el carbazol a 266 nm conduce principalmente a la formación de iones con $m/z < 40$; sin gas portador los iones más abundantes son H^+ ($m/z = 1$), C^+ ($m/z = 12$), C_2^+ ($m/z = 24$) y C_2H_3^+ (ó HCN^+ $m/z = 27$) éste último es más abundante a alta energía. Otros iones en menor abundancia que se observan a alta energía son los de $m/z = 36, 37$ y 39 . La diferencia más significativa con los espectros obtenidos con gas portador es la mayor abundancia de $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+$ (ó C_3H_4^+ $m/z = 40$), además el ión CH_6^+ (ó NH_4^+ $m/z = 18$) es más abundante en estos experimentos.

La absorción multifotónica del carbazol con fotones de 355 nm muestra una dependencia más marcada de los espectros de masas con la energía por pulso como se puede ver en la Figura 3.15. Al aumentar la energía aumenta la abundancia de los fragmentos iónicos de masa baja, por ejemplo sin gas portador a 6.0 mJ por pulso los iones más abundantes detectados son H^+ y CH_4^+ (ó NH_2^+).

Otros fragmentos observados con y sin gas portador son los de $m/z = 50, 52, 54, 56$ y 59 , correspondientes a los iones C_3N^+ (ó C_4H_2^+), C_3NH_2^+ (ó C_4H_4^+), C_3NH_4^+ (ó C_4H_6^+), $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+$ (ó C_4H_8^+) y $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}^+$ respectivamente. Los iones considerados con composición química de solamente de C y H no fueron detectados en el fluoreno, a la misma longitud de onda, lo cual no necesariamente indica que estos iones sean nitrogenados.

La discusión anterior se resume en la Tabla 3.5 donde se muestran los valores de % *CIT* a alta y baja intensidad, para los iones detectados a 266 y 355 nm, en los experimentos con carbazol, es notable la diferencia en la variedad de iones que se generan a las dos longitudes de onda. Como se

discutió para algunas relaciones de m/z es posible establecer dos composiciones químicas (considerando si el ion contiene o no nitrógeno).

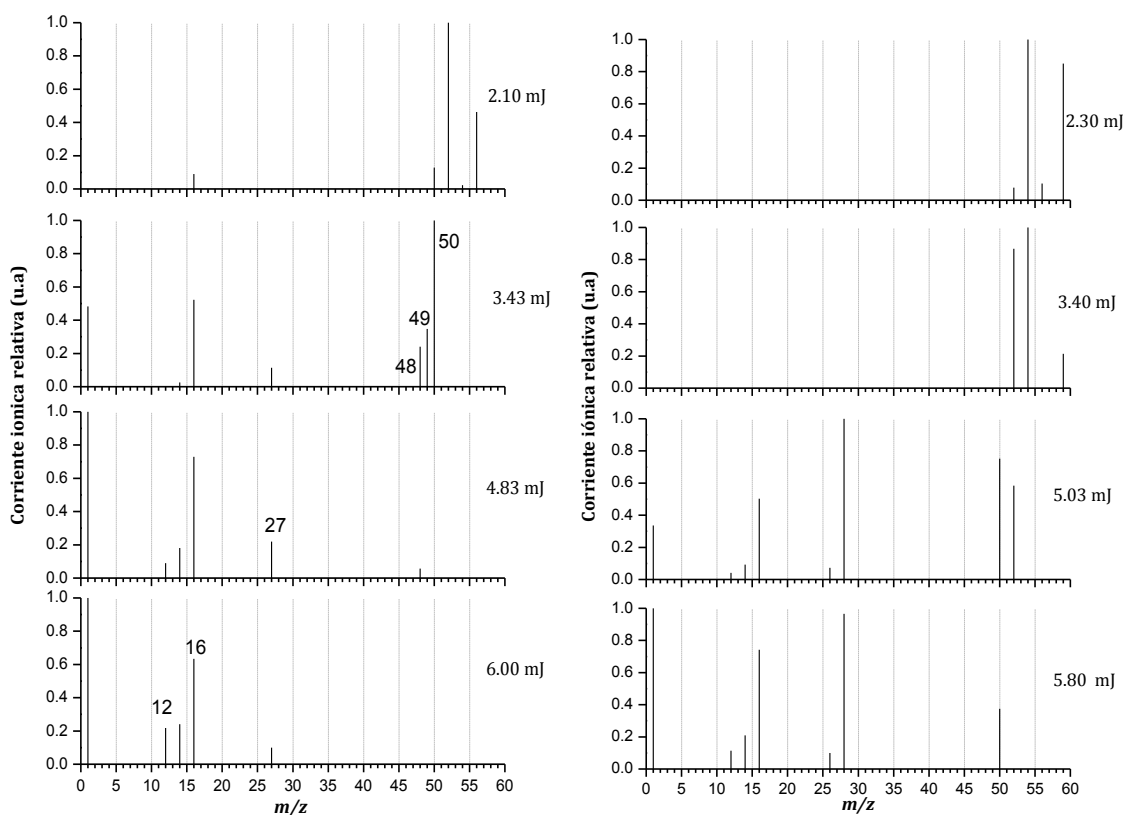


Figura 3.15. Espectros de masas normalizados obtenidos para el carbazol a 355 nm sin gas portador (izquierda) y con gas portador (derecha).

También se puede formar el catión del gas portador; los distintos iones que pueden dar una misma relación masa-carga aparecen en la primera columna de la tabla.

La señal al valor de $m/z = 40$ además de $C_2H_2N^+$, $C_3H_4^+$ podría corresponder también a Ar^+ . El argón tiene una energía de ionización de 17.760 eV^7 para lograr ionizarlo con fotones de 266 nm (4.661 eV) es necesario que absorba al menos 4 fotones.

En los experimentos sin gas portador la señal a $m/z = 40$ fue de baja intensidad, en tanto que para los experimentos con gas portador se observó una señal relativamente intensa tal como se muestra en la Figura 3.16 donde se compara esta señal para un espectro del carbazol obtenido a la

⁷ Tomado de: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/IonEnergy/tblNew.html>

misma energía con y sin gas portador, esto tiene sentido considerando que se pueden formar tres especies con $m/z = 40$, como se muestra en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 CIR a alta y (baja) intensidad para los iones detectados en la MFI del CBZ.

Especie	m/z	266 nm				355 nm			
		Sin gas portador		Con gas portador		Sin gas portador		Con gas portador	
H ⁺	1	30.97	(12.67)	22.63	(5.07)	45.63	(0)	42.97	(0)
C ⁺	12	23.70	(30.71)	22.06	(19.62)	9.94	(0)	7.06	(0)
CH ⁺	13	8.90	(2.10)	9.12	(3.63)	-	-	-	-
CH ₂ ⁺ , N ⁺	14	1.39	(0)	1.85	(0)	10.97	(0)	10.16	(0)
CH ₃ ⁺ , NH ⁺	15	1.12	(1.62)	1.39	(1.04)	-	-	-	-
CH ₄ ⁺ , NH ₂ ⁺	16	3.28	(0)	3.40	(0)	28.94	(0)	26.91	(0)
CH ₅ ⁺ , NH ₃ ⁺	17	2.79	(0)	6.56	(2.07)	-	-	-	-
CH ₆ ⁺ , NH ₄ ⁺	18	2.25	(0)	10.75	(5.78)	-	-	-	-
Ar ²⁺	20	-	-	<1%	(2.35)	-	-	-	-
C ₂ ⁺	24	12.55	(12.90)	9.87	(10.66)	-	-	-	-
C ₂ H ⁺	25	1.29	(2.52)	(0)	(1.44)	-	-	-	-
C ₂ H ₂ ⁺ , CN ⁺	26	0.72	(0)	-	-	-	-	1.09	(0)
C ₂ H ₃ ⁺ , HCN ⁺	27	3.11	(9.00)	1.53	(4.25)	4.52	(0)	-	-
C ₂ H ₄ ⁺ , CH ₂ N ⁺	28	1.23	(1.58)	-	-	-	-	11.81	(0)
C ₂ H ₅ ⁺ , CNH ₃ ⁺	29	2.02	(1.49)	1.17	(1.42)	-	-	-	-
C ₃ ⁺	36	1.36	(3.63)	(0)	(1.22)	-	-	-	-
C ₃ H ⁺	37	1.78	(6.37)	(0)	(1.63)	-	-	-	-
C ₃ H ₂ ⁺ , C ₂ N ⁺	38	0	(1.99)	-	-	-	-	-	-
C ₃ H ₃ ⁺ , C ₂ NH ⁺	39	1.54	(3.91)	(0)	(1.53)	-	-	-	-
C ₂ H ₂ N ⁺ , C ₃ H ₄ ⁺ , Ar ⁺	40	0	(1.28)	7.48	(36.08)	-	-	-	-
C ₃ H ₆ ⁺ , C ₂ H ₄ N ⁺	42	<1%	<1%	-	-	-	-	-	-
C ₃ H ₅ ⁺ , C ₂ H ₅ N ⁺	43	0	(2.68)	1.24	(2.20)	-	-	-	-
C ₄ ⁺	48	-	-	-	-	<1%	<1%	-	-
C ₄ H ⁺	49	-	-	-	-	<1%	<1%	-	-
C ₃ N ⁺ , C ₄ H ₂ ⁺	50	0	(1.20)	-	-	(0)	<1%	-	-
C ₃ NH ₂ ⁺ , C ₄ H ₄ ⁺	52	0	(1.53)	-	-	(0)	(35.67)	(0)	(3.83)
C ₃ NH ₄ ⁺ , C ₄ H ₆ ⁺	54	-	-	-	-	(0)	(2.83)	(0)	(49.21)
C ₃ H ₆ N ⁺ , C ₄ H ₈ ⁺	56	-	-	-	-	(0)	(56.84)	(0)	(5.11)
C ₃ H ₉ N ⁺	59	-	-	-	-	-	-	(0)	(41.85)
C ₅ H ₈ ⁺ , C ₄ H ₆ N ⁺	68	-	-	-	-	(0)	(3.69)	-	-

- No se detecto

Comparando los espectros obtenidos para el fluoreno y el carbazol con y sin gas portador se pueden hacer estimaciones acerca de si se formaron o no iones nitrogenados, sin embargo no es posible determinar si un ión es nitrogenado o no usando el criterio de distribución isotópica. Una de las razones es que si se observan iones con masas sucesivas la señal del ión isotópico estará solapada por la del que tiene una unidad de masa más que el que queremos analizar.

Por ejemplo supongamos que queremos saber si el ión de $m/z = 14$ se trata de N⁺ o CH₂⁺ entonces analizaríamos el ión de $m/z = 15$, la relación de las abundancias isotópicas naturales ¹²C : ¹³C es 100:1.112 y ¹⁴N : ¹⁵N es 100:0.37, entonces si calculamos la relación entre la corriente iónica de las

señales de $m/z = 14$ y 15 esta relación debería dar una de las dos anteriores, para el espectro de masas del carbazol usando argón como gas portador mostrado en la Figura 3.16 nos da la relación 100:99.36 entonces el ión de $m/z = 15$ es una mezcla de $(^{14}\text{NH})^+$, $(^{15}\text{N})^+$ y $(^{12}\text{CH}_3)^+$ debido a esto se debe encontrar otro criterio para determinar la composición química de los iones detectados.

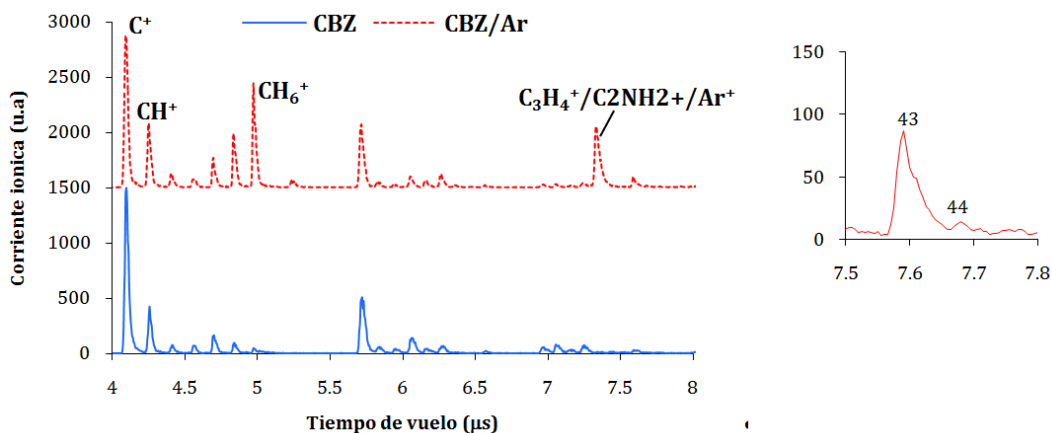


Figura 3.16. Comparación de espectros de tiempo de vuelo obtenidos para el carbazol a 266 nm, 20.2 mJ/pulso.

Otra complicación es la resolución, por ejemplo si quisiéramos calcular la composición química de la especie de $m/z = 43$, miraríamos la relación de la señal entre las señales de $m/z = 43$ y 44 , pero debido a que la señal de $m/z = 43$ es baja y la de $m/z = 44$ no se distingue del ruido de fondo es decir la relación señal/ruido del pico de $m/z = 44$ es muy baja y no se puede determinar la relación entre las corrientes iónicas, en la Figura 3.16 se muestra este hecho.

La relación entre las señales integradas para estos picos es 100:8.74, la relación M:M+1 para el $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$ es 100:2.67, y para el C_3H_7^+ es 100:3.47, ninguna de estas dos relaciones es igual a las calculadas, esta discusión es válida para los demás iones.

Varios de los iones detectados pueden formarse a partir de la disociación simple de enlaces de la molécula neutra o su catión por ejemplo CNH^+ , C_2NH^+ , C_2H_2^+ y C_3H_3^+ la formación de otros iones implica además de la disociación un rearrreglo de la estructura molecular, por ejemplo los iones C_2H_4^+ , CH_2N^+ , C_3H_5^+ y $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$, la ionización - disociación de heterociclos aromáticos inicia usualmente con la ionización del heteroátomo, seguido de una transferencia de carga [Budzikiewicz *et al*, 1967] en ese caso y luego que ocurra la apertura del anillo se pueden formar fragmentos lineales.

En el trabajo realizado por Jiao *et al* [2006] donde se estudió la disociación de la piridina (C_5H_5N) y piridina deuterada (C_5D_5N) con ionización por impacto electrónico usando espectrometría de masas de resonancia ión ciclotrón con transformada de Fourier se demostró que para la mayoría de las masas de los fragmentos detectados predominaba una composición química, la otra era muy pequeña o incluso inexistente.

Entre los iones detectados se encontraban $C_5H_5N^+$, $C_4H_4^+$, $C_4H_3^+$, y $C_4H_2^+$, sin embargo no se pudo hacer una generalización de que fragmento iónico predominaba (con o sin nitrógeno) teniendo en cuenta solamente la estructura de la molécula. Para asignar la composición química de un ión entre dos posibles se determinó las masas exactas obteniendo un espectro de masas de alta resolución y comparando los espectros de la piridina y la piridina deuterada.

De acuerdo con lo anterior no existe un criterio simple para determinar la composición de los iones detectados producto de la fotodisociación del carbazol en nuestros experimentos con fotones de 266 y 355 nm.

Vall-lloresa *et al* [2008] propusieron un balance termodinámico para predecir cual ión es más probable que se forme entre dos posibles con la misma relación m/z (uno nitrogenado y el otro no) por ejemplo CN^+ y $C_2H_2^+$, cuando se hace la ionización con radiación sincrotrón (13.8, 17.7 y 23.0 eV) de moléculas aromáticas nitrogenadas entre ellas el pirrol (C_4H_5N), dicho balance se hizo a partir de las energías de disociación de enlaces.

En nuestro caso a partir de las energías de disociación de enlace mostradas en la Tabla 3.6 se hace un cálculo aproximado de la energía que necesita absorber la molécula para dar origen a la formación de algunos iones propuestos en la Tabla 3.5.

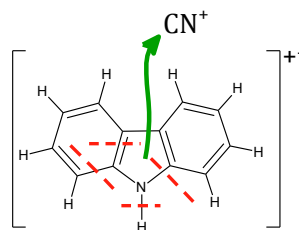
Se tiene en cuenta que en el caso de que se formen nuevos enlaces esta barrera energética disminuye y que la formación de todos los iones se da a partir de ión molecular. Además de la energía necesaria para la disociación de enlaces, para que se forme un fragmento iónico se debe suministrar la energía para que si éste fragmento se forma a partir de una especie neutra pierda un electrón o que una vez formado el ión molecular se de la disociación.

De acuerdo con lo anterior en una primera aproximación se puede asumir que la energía de formación de un ión es suma de la energía necesaria para la disociación de enlaces y el potencial de ionización de la molécula, que en el caso del carbazol es 7.61 eV.

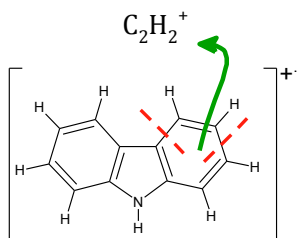
Tabla 3.6. Energías de disociación de enlaces de interés.⁸

Tipo de enlace	Energía de disociación (ED)	
	Kcal/mol	eV
C-C	83	3.6
C=C	146	6.3
C≡C	200	8.7
C-N	73	3.2
C=N	147	6.4
C≡N	213	9.2
C-O	85.5	3.7
C=O	178	7.7
C-H	105	4.6
N-H	93	4.0
O-H	111	4.8

En la Figura 3.17 se muestra un ejemplo para la formación de iones con $m/z = 26$, como muestra el cálculo la molécula necesita menos energía para formar el ión $C_2H_2^+$, el hecho que la formación de este sea menos endotérmica, puede ser un criterio para asignar la composición química del ión de $m/z = 26$ como $C_2H_2^+$.



$$\begin{aligned} \text{Energía de formación} &= -(\text{PI}_{\text{carbazol}} + \text{ED}_{\text{C=C}} + \text{ED}_{\text{C-C}} + \text{ED}_{\text{N-H}} + \text{ED}_{\text{C-N}}) \\ &= -(7.61 + 6.3 + 3.6 + 4 + 3.2) \text{ eV} \\ &= -24.71 \text{ eV} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \text{Energía de formación} &= -(\text{PI}_{\text{Carbazol}} + 2 * \text{ED}_{\text{C-C}}) \\ &= -(7.61 + 2 * 3.6) \text{ eV} \\ &= -14.81 \text{ eV} \end{aligned}$$

Figura 3.17. Enlaces disociados en la formación de iones con $m/z = 26$ para el carbazol.

⁸ Tomadas de Reusch, W, *Virtual textbook of organic chemistry*.

La formación de otros iones de acuerdo con este tipo de mecanismo implicaría un reordenamiento intramolecular si consideramos que el ión molecular se disocia dando un ión más pequeño y un fragmento neutro, por ejemplo la formación del ión C_2NH^+ requiere de la migración de un átomo de H.

Teniendo en cuenta la resonancia del anillo de benceno, existirían dos valores de energía dependiendo de la configuración de partida del ión molecular, una de ellas implica la ruptura de dos enlaces dobles y la otra la ruptura de dos enlaces sencillos, es de esperar que si se forma este ión preferiblemente se disocien los dos enlaces sencillos; en todo caso la energía necesaria es mayor que la calculada para la formación del $C_3H_3^+$, como se muestra en la Figura 3.18.

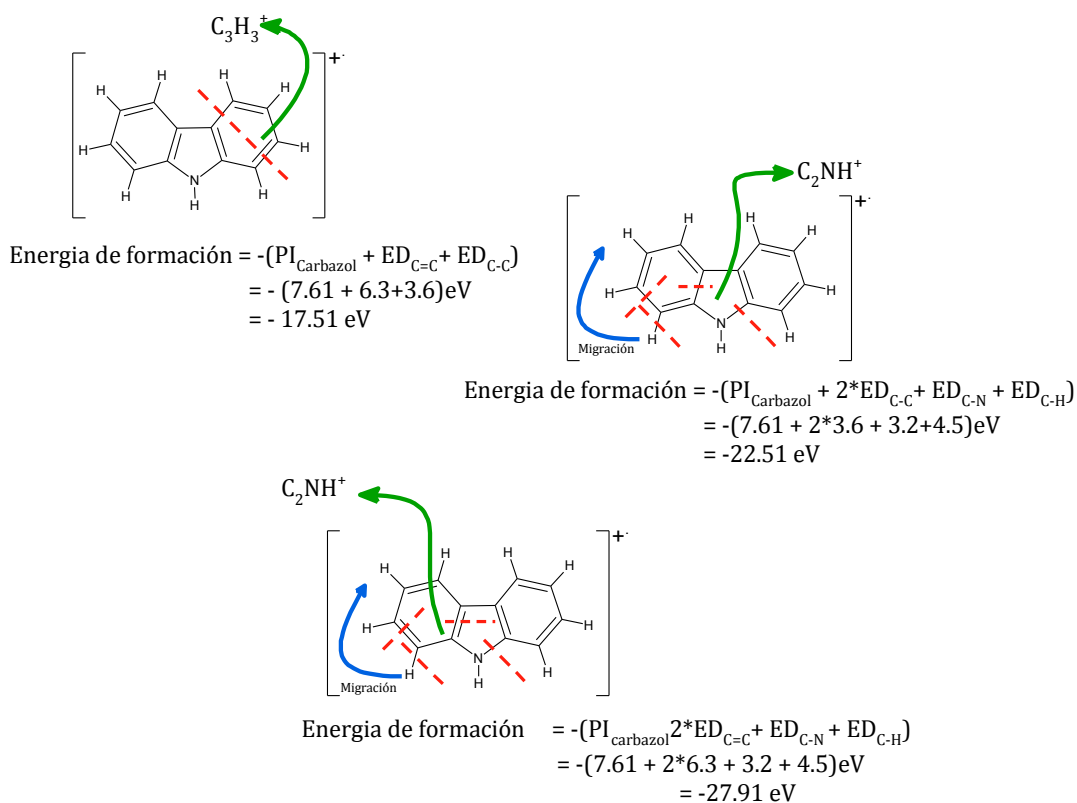


Figura 3.18. Posibles disociaciones en la formación de iones con $m/z = 39$ para el carbazol.

Cuando hay reordenamiento de enlaces consideramos que la energía necesaria es cero, siempre que el enlace disociado sea igual que el que se forma, ya que en el balance energético por un lado se da la ruptura de un enlace, pero se forma otro idéntico, de acuerdo con las energías aproximadas de formación calculadas predominan los fragmentos que contienen C y H solamente, como se muestra en la Tabla 3.7, pero hay que tener en cuenta que la migración de átomos y el

reordenamiento de una estructura incluye superar una barrera energética (adicional a la del balance por rompimiento y formación de enlaces) debido a la torsión y debilitamiento de enlaces, por lo cual este cálculo de energía de formación de iones puede ser aún más refinado.

Tabla 3.7 Energías de formación calculadas y determinadas experimentalmente a partir del número de fotones absorbidos para iones con igual m/z formados en la absorción MF del carbazol.

Especie	- Energía de formación (eV)	Número de fotones calculados (energía equivalente en eV)			
		266 nm		355 nm	
		Sin gas portador	Con gas portador	Sin gas portador	Con gas portador
CH ₂ ⁺ , N ⁺	17.51, 18.01	5 (23.30)	2(9.32)	6(20.95)	8(27.94)
CH ₃ ⁺ , NH ⁺	17.51, 14.01	6(27.97)	2(9.32)	-	-
CH ₄ ⁺ , NH ₂ ⁺	17.51, 14.51	◇	3(13.98)	5(17.46)	6(20.95)
CH ₅ ⁺ , NH ₃ ⁺	17.51, 15.01	◇	3(13.98)	-	-
CH ₆ ⁺ , NH ₄ ⁺	17.51, 14.01	◇	3(13.98)	-	-
C ₂ H ₂ ⁺ , CN ⁺	14.81, 24.71	4(18.64)	-	-	5(17.46)
C ₂ H ₃ ⁺ , HCN ⁺	14.81, 20.71	4(18.64)	4(18.64)	6(20.95)	-
C ₂ H ₄ ⁺ , CH ₂ N ⁺	14.81, 20.71	◇	-	-	◇
C ₂ H ₅ ⁺ , CH ₃ N ⁺	14.81, 20.71	6(27.97)	4(18.64)	-	-
C ₃ H ₂ ⁺ , C ₂ N ⁺	14.81, 21.71	◇	-	-	-
C ₃ H ₃ ⁺ , C ₂ NH ⁺	17.51, 18.01	4(18.64)	◇	-	-
C ₃ H ₆ ⁺ , C ₂ H ₄ N ⁺	17.51, 18.01	◇	-	-	-
C ₃ H ₇ ⁺ , C ₂ H ₅ N ⁺	17.51, 18.01	◇	2(9.32)	-	-
C ₄ H ₂ ⁺ , C ₃ N ⁺	23.81, 34.11	◇	-	◇	◇
C ₄ H ₄ ⁺ , C ₃ NH ₂ ⁺	14.81, 30.11	◇	-	◇	◇
C ₄ H ₆ ⁺ , C ₃ NH ₄ ⁺	14.81, 21.11	-	-	◇	5(17.46)
C ₄ H ₈ ⁺ , C ₃ H ₆ N ⁺	14.81, 21.11	-	-	◇	◇
C ₅ H ₈ ⁺ , C ₄ H ₆ N ⁺	21.11, 18.01	-	-	◇	-

Para hacer una estimación de que tan aproximado fue el cálculo de las energías necesarias para formar un ión se pueden comparar estos valores con los de la energía suministradas en el proceso multifotónico.

Por ejemplo para los posibles iones de $m/z = 27$, HCN⁺ y C₂H₃⁺, la energías necesarias para su formación son 20.71 y 14.81 eV respectivamente, de acuerdo con la Tabla 3.7 la energía necesaria para formar la especie de $m/z = 27$ es la equivalente a cuatro fotones de 266 nm (4.661 eV) es decir 18.644 eV, esta energía es suficiente para formar C₂H₃⁺, para formar HCN⁺ sería necesario que la molécula absorbiera al menos cinco fotones de 266 nm, entonces relacionando los valores aproximados de formación de un ión con el número de fotones absorbidos determinados experimentalmente, se puede suponer que el ión formado es C₂H₃⁺ y no HCN⁺.

Sin embargo a 355 nm (3.492 eV) sin gas portador el número de fotones necesarios para formar el ión de $m/z = 27$ son seis equivalentes a 20.95 eV, entonces es probable que además de formarse $C_2H_3^+$ se forme HCN^+ .

La composición química del ión con $m/z = 27$, se asigna como HCN^+ , a pesar de que los valores calculados para la formación de $C_2H_3^+$ es más favorable que la calculada para el HCN^+ , -14.81 eV contra -20.71 eV, debido a la estabilidad termodinámica del HCN^+ según lo publicado por Jochims *et al* [2005] y Jiao *et al* [2006]. Para los demás iones se asigna la composición más probable de acuerdo al criterio de menor energía de formación, y para las distintas relaciones m/z aparece resaltado en negrita en la Tabla 3.7.

En sentido contrario a lo expuesto por Vall – Llosera *et al* [2008], en el trabajo de BelBruno *et al* [1994] donde se hizo un estudio comparativo de la fotoionización entre moléculas con O y N cíclicas y acíclicas, se asignaron iones nitrogenados considerando que estos se forman por rupturas simples en la molécula cíclica, sin que hayan reordenamientos.

En la Figura 3.19 se muestra el espectro de masas obtenido por MFI no resonante con fotones de 355 nm y energía por pulso de 13 mJ obtenido para la pirrolidina (C_4H_9N) esta molécula se clasifico como clase C debido a que en su patrón de fragmentación no se detectó el ión molecular, el fragmento más grande observado fue $C_4H_8N^+$ y la relación entre las corrientes iónicas fue independiente de la intensidad [BelBruno *et al*, 1994].

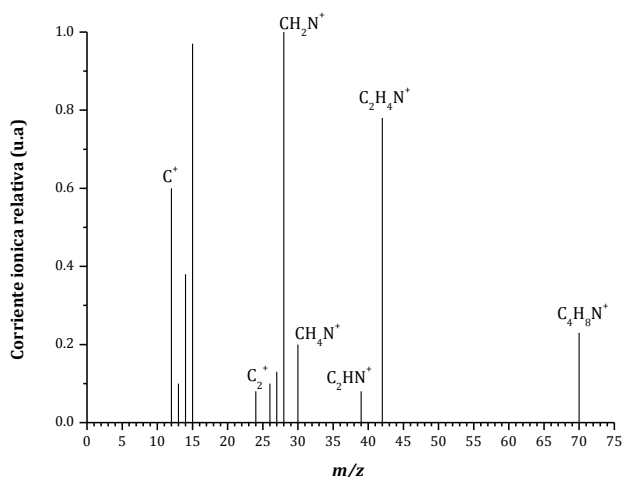


Figura 3.19. Espectro de masas obtenido por MFI no resonante de la pirrolidina con fotones de 355 nm.

Otro ejemplo de fotoionización de moléculas orgánicas nitrogenadas es el trabajo realizado por Itakura *et al* [2008] con los isómeros 2, 3 y 4 – metilanilina (C_7H_9N). Las moléculas transportadas en un haz molecular fueron ionizadas con radiación láser de 266 nm a través de un proceso multifotónico. Los iones moleculares (seleccionados en la primera etapa de un espectrómetro de masas en tándem) interaccionaron con radiación de 395 y 532 nm con anchos de pulso de 50 fs y 6 ns respectivamente.

La asignación de la composición de los iones generados fue: en el intervalo de m/z de 74-77 $C_6H_i^+$ ($i = 2 - 5$) en menor proporción $C_4H_4^+$, y C_2H_6 (ó CNH_4^+). Con respecto a la composición química de los iones se argumentó que por ejemplo para el caso de los iones con $m/z = 74$ y 75 corresponden a fragmentos altamente insaturados como son $C_6H_2^+$ y $C_6H_3^+$, no se consideró que correspondieran a los iones C_5N^+ ó C_5NH^+ debido a que es menos probable que se formen estos fragmentos argumentando que los iones con nitrógeno son menos saturados y menos estables.

3.2.3 Dependencia de los procesos de ionización – disociación con la intensidad de la radiación para el carbazol y canales disociativos

Para el carbazol también se determinó el número de fotones necesarios para la formación de varios iones cuando hay absorción múltiple de fotones de 266 y 355 nm. En la Tabla 3.8 se muestran estos valores. Para varios iones (especialmente en los experimentos a 355 nm) no fue posible determinar el número de fotones absorbidos.

En algunos estudios - p. ej BelBruno *et al* [1994] se discute la utilidad de las curvas de dependencia potencial de la corriente iónica contra la intensidad de la radiación, en este último trabajo se analizó la MFI usando radiación de 355 nm, de moléculas como el dimetil éter (C_2H_6O) y la dimetilamina (C_2H_7N) y sus análogos cíclicos.

Se calculó que para la formación de algunos de los fragmentos detectados se necesitan más de siete fotones y ya que el proceso de MFI es no resonante se debe emplear radiación láser muy intensa por lo cual se satura la población de muchos estados superexcitados permitidos, en general la dependencia de la corriente iónica fue con una potencia fraccionaria indicando un alto nivel de saturación en más de uno de los fragmentos que pueden absorber radiación. En este trabajo se concluyó que la absorción de la radiación láser por parte del ión molecular y de los

fragmentos iónicos es tan rápida que el rendimiento iónico de casi todos los fragmentos iónicos depende solamente de la cinética de formación del ión molecular.

A partir del número de fotones y lo discutido en el apartado anterior se pueden proponer algunos canales disociativos del carbazol, en la Figura 3.20 se muestran dichos canales para los experimentos a 266 nm, se considera que se pueden formar tanto fragmentos nitrogenados como los que contienen solamente carbono e hidrógeno.

Ya que la mayoría de cationes moleculares de compuestos aromáticos tienen una gran banda de absorción en el UV, se espera que la fragmentación aumente considerablemente al usar radiación láser UV de alta intensidad, por ejemplo el catión de anilina sufre fotodescomposición la cual se caracteriza por un rearrreglo del anillo para formar un anillo de cinco átomos $C_5H_6^+$ [Proach *et al*, 1981].

Tabla 3.8 Número de fotones absorbidos para la formación de iones en el carbazol.

Especie	m/z	266 nm		355 nm	
		Sin gas portador	Con gas portador	Sin gas portador	Con gas portador
H ⁺	1	5	2	5	◇
C ⁺	12	5	2	8	◇
CH ⁺	13	6	2	-	-
CH ₂ ⁺ , N ⁺	14	5	2	6	8
CH ₃ ⁺ , NH ⁺	15	6	2	-	-
CH ₄ ⁺ , NH ₂ ⁺	16	◇	3	5	6
CH ₅ ⁺ , NH ₃ ⁺	17	◇	3	-	-
CH ₆ ⁺ , NH ₄ ⁺	18	◇	3	-	-
Ar ²⁺	20	-	◇	-	-
C ₂ ⁺	24	4	2	-	-
C ₂ H ⁺	25	4	◇	-	-
C ₂ H ₂ ⁺ , CN ⁺	26	4	-	-	5
C ₂ H ₃ ⁺ , HCN ⁺	27	4	3	6	-
C ₂ H ₄ ⁺ , CH ₂ N ⁺	28	◇	-	-	◇
C ₂ H ₅ ⁺ , CNH ₃ ⁺	29	6	4	-	-
C ₃ ⁺	36	5	-	-	-
C ₃ H ⁺	37	4	-	-	-
C ₃ H ₂ ⁺ , C ₂ N ⁺	38	◇	-	-	-
C ₃ H ₃ ⁺ , C ₂ HN ⁺	39	4	◇	-	-
Ar ⁺ , C ₂ H ₂ N ⁺ , C ₃ H ₄ ⁺	40	-	◇	-	-
C ₃ H ₆ ⁺ , C ₂ H ₄ N ⁺	42	◇	-	-	-
C ₃ H ₇ ⁺ , C ₂ H ₅ N ⁺	43	◇	2	-	-
C ₄ ⁺	48	-	-	◇	-
C ₄ H ⁺	49	-	-	◇	-
C ₃ N ⁺ , C ₄ H ₂ ⁺	50	◇	-	◇	◇
C ₃ NH ₂ ⁺ , C ₄ H ₄ ⁺	52	◇	-	◇	◇
C ₃ NH ₄ ⁺ , C ₄ H ₆ ⁺	54	-	-	◇	5
C ₃ H ₆ N ⁺ , C ₄ H ₈ ⁺	56	-	-	◇	◇
C ₃ H ₉ N ⁺	59	-	-	-	◇
C ₅ H ₈ ⁺ , C ₄ H ₆ N ⁺	68	-	-	◇	-

◇ No se pudo determinar n debido a la dispersión. - No se detecto el ión

Los iones que se forman a distintos niveles de energía es decir con un número distinto de fotones, se pueden relacionar entre sí, ya que de acuerdo con los mecanismos de disociación, fragmento formado puede absorber uno o más fotones y dar origen a otros más pequeños, por ejemplo el ión $C_2H_3^+$ puede absorber un fotón y formar CH_2^+ por la pérdida de CH, además las pérdidas de H son comunes, una especie se forma en un estado vibracional altamente excitado y pierde sucesivamente H, por ejemplo el ión $C_2H_3^+$ que se forma por la absorción de cuatro fotones puede perder sucesivamente H hasta llegar a C_2^+ .

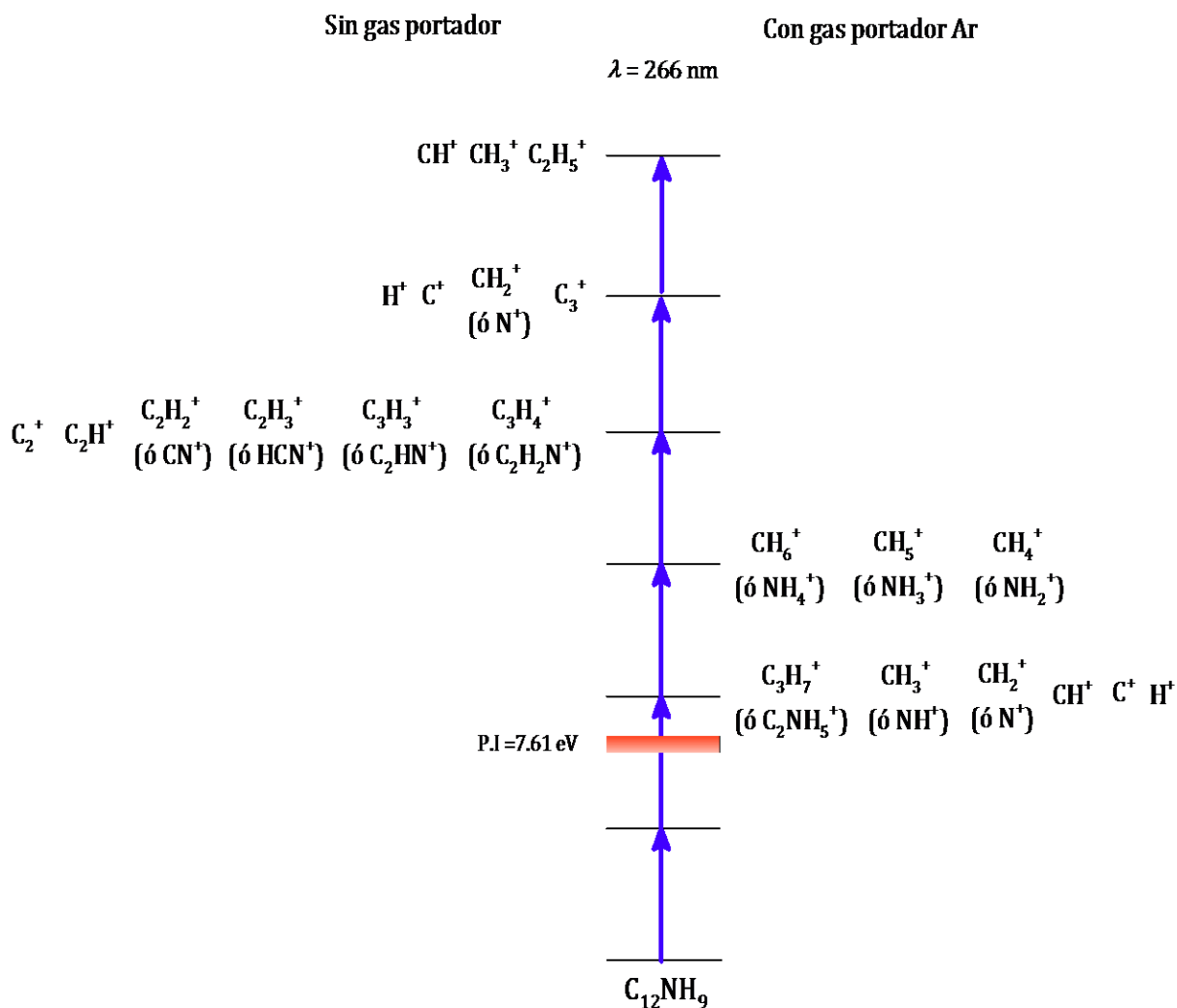


Figura 3.20. Canales disociativos en la absorción multifotónica del carbazol a 266 nm.

Al excitar el carbazol con fotones de 355 nm se abren muchos menos canales disociativos, esto se refleja directamente en la cantidad de iones detectados, además como se muestra en la Tabla 3.8 para muchos de ellos no fue posible determinar el número de fotones absorbidos, por lo cual las

rutas disociativas que se proponen son en base a las pérdidas que se pueden dar en la molécula de fluoreno y para el carbazol a 266 nm, dichas rutas se muestran en la Figura 3.21.

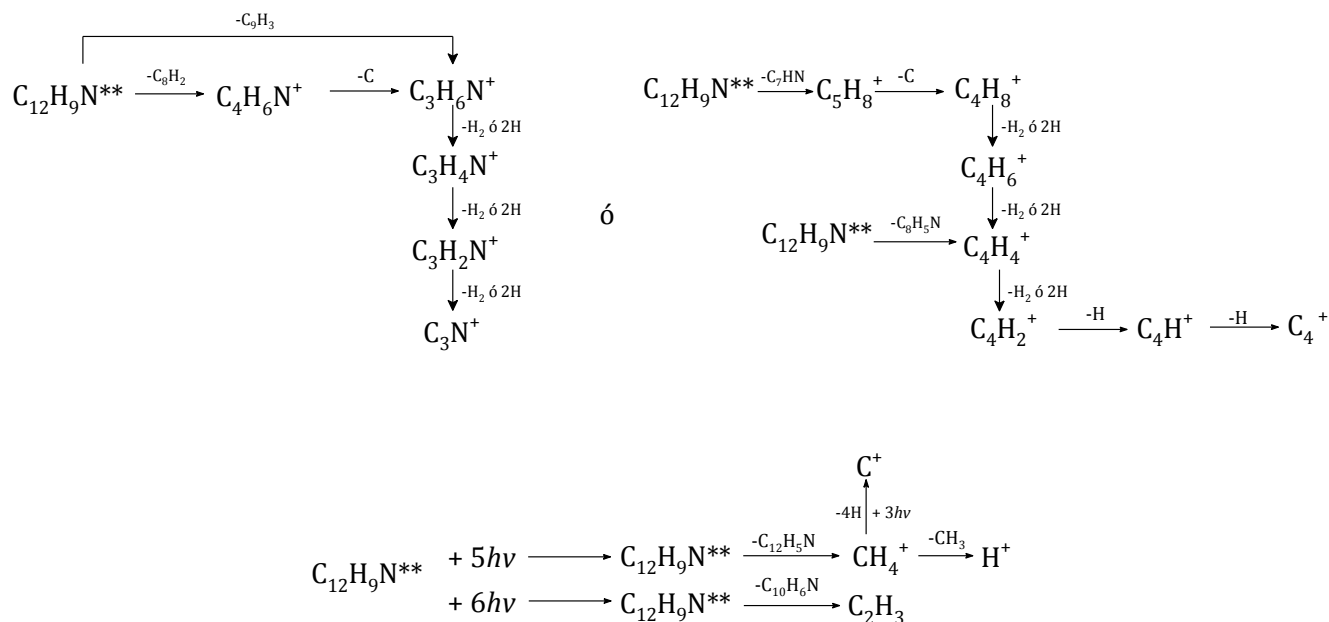


Figura 3.21. Posibles rutas disociativas en la absorción multifotónica del carbazol a 355 nm.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}^{**}$ representa una especie superexcitada del carbazol, que se forma por la absorción de cinco o más fotones de 355 nm, la intensidad de la radiación permite que se alcancen estos estados superexcitados desde los cuales se dan los procesos de disociación de enlaces y por lo tanto la formación de fragmentos iónicos. Este esquema también muestra que las especies iónicas formadas pueden perder H_2 de forma sucesiva y también se propone la pérdida de átomos de C para formar algunas especies.

En la parte superior izquierda de la Figura 3.21 se muestran las rutas disociativas si se tiene en cuenta que se pueden formar fragmentos iónicos con nitrógeno, en tanto que en la parte superior derecha se muestra las rutas disociativas que tendrían lugar si se consideran solamente fragmentos iónicos con C y H.

El espectro de masas obtenido por impacto electrónico del carbazol (Figura 3.22) muestra que la molécula puede perder HCN, para formar $\text{C}_{11}\text{H}_8^+$ o perder H_2CN y formar $\text{C}_{11}\text{H}_7^+$, la principal diferencia entre los espectros de impacto electrónico y de fotoionización a 266 y 355 nm es que con ionización láser no se observa ni el ión molecular ni los iones C_{11}H_8 y $\text{C}_{11}\text{H}_7^+$, además que el

espectro de ionización por impacto electrónico presenta iones en muy baja proporción en la zona de m/z baja, contrario a lo observado al ionizar la molécula con fotones de 266 y 355 nm como es el caso del presente trabajo.

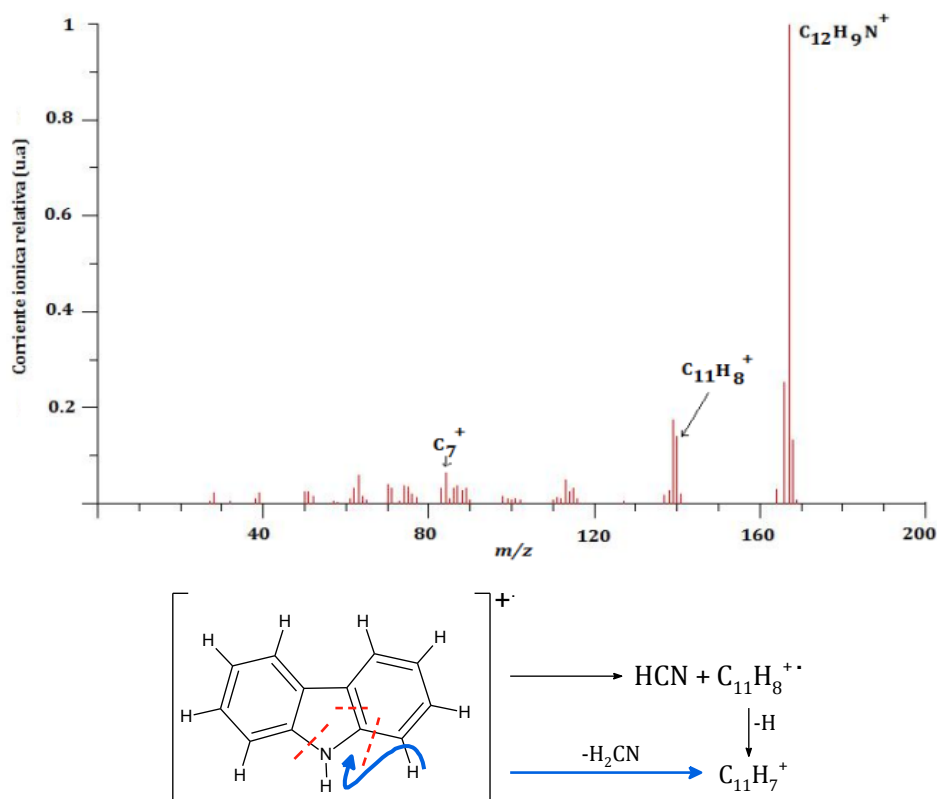


Figura 3.22. Espectro de masas de impacto electrónico (70 eV) del carbazol⁹.

3.3 Dibenzofurano ($C_{12}H_8O$)

Para el caso del dibenzofurano con fotones de 266 nm el proceso es más eficiente, a esta longitud de onda y usando gas portador se logra la mayor eficiencia en el proceso tal como se muestra en la Figura 3.23. A 355 nm no existen diferencias apreciables entre los experimentos con y sin gas portador y la corriente iónica total cambia poco al aumentar la intensidad, comparada con la que se logra a 266 nm, en los experimentos a 266 nm sin gas portador se observa una dependencia potencial de la corriente iónica total con la intensidad de la radiación.

⁹ Tomado de <http://webbook.nist.gov/chemistry>.

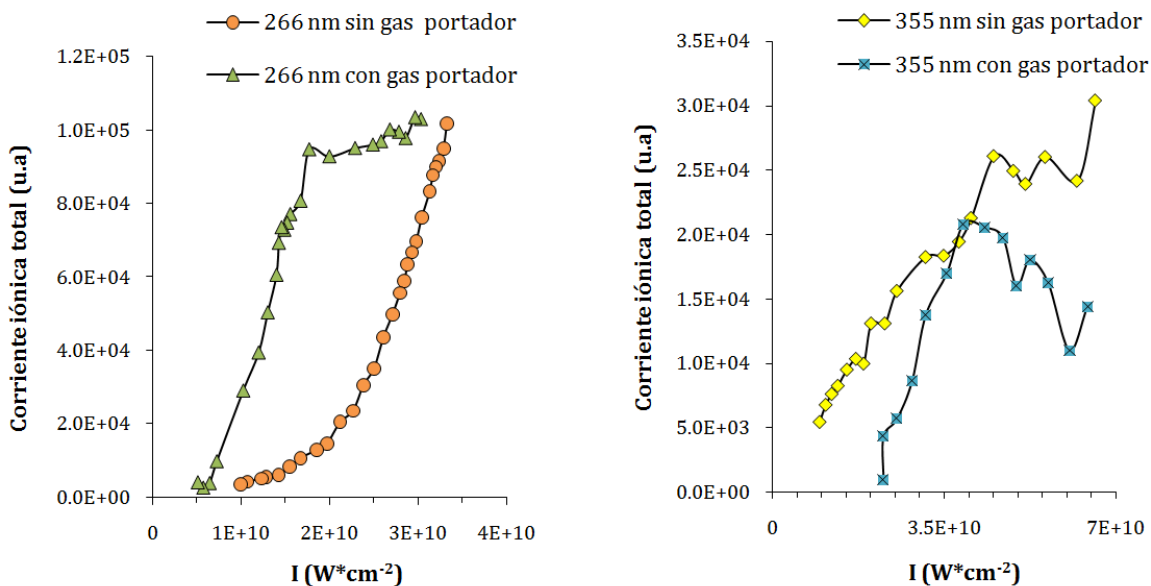


Figura 3.23. Corrientes iónicas para el dibenzofurano a 266 y 355 nm.

3.3.1 Estados electrónicos del dibenzofurano y absorción múltiple de fotones

En la Tabla 3.9 se muestran los valores de energía necesarios para excitar distintos estados electrónicos del dibenzofurano, varias de estas energías han sido calculadas por métodos computacionales.

Tabla 3.9 Valores de energía para distintos niveles electrónicos en el dibenzofurano.

Nivel de energía	ΔE (eV)										
S ₁	4.17 (a, b, c, d)										
S ₂	4.51 [†] , 4.72 [▲] (e)										
S ₃	4.94 [†] , 5.16 [▲] (e)										
S ₄	5.98 [▲] (e)										
D ₀ (P.I)	8.11 (d)										
S _n	S ₉	S ₁₀	S ₁₁	S ₁₂	S ₁₃	S ₁₄	S ₁₅				
	6.40 [▲]	6.41 [▲]	6.55 [▲]	6.58 [▲]	6.71 [▲]	6.34 [▲]	6.54 [▲]	(e)			
T ₁	3.05(f), 2.97(g), 3.23 [†] 3.61 [▲] (e), 3.172 (h), 3.04(i)										
T ₂	3.84 [†] 4.16 [▲] (e)										
T _n	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈	T ₁₃	T ₁₄	T ₁₅	T ₁₆	
	4.38 [▲]	4.39 [▲]	4.78 [▲]	4.85 [▲]	5.01 [▲]	5.56 [▲]	6.39 [▲]	6.82 [▲]	6.90 [▲]	7.12 [▲]	(e)

a [Baba *et al*, 2006]

d [Grebner *et al*, 1997]

g [von Borczyskowski *et al*, 1987]

b [Yi *et al*, 2006]

e [Ljubić & Sabljic, 2007]

h [Chen *et al*, 2007]

c [Matsumoto *et al*, 1999]

f [Khasawneh & Winefordner, 1988]

i [Goldacker *et al*, 1979]

[†] y [▲]: Energías de excitación adiabática y vertical respectivamente calculadas por el método computacional CASPT2

En la Figura 3.24 se muestra un esquema de los niveles de energía del dibenzofurano relacionado con la energía equivalente a la absorción multifotónica de hasta tres y cuatro fotones de 266 y 355 nm respectivamente.

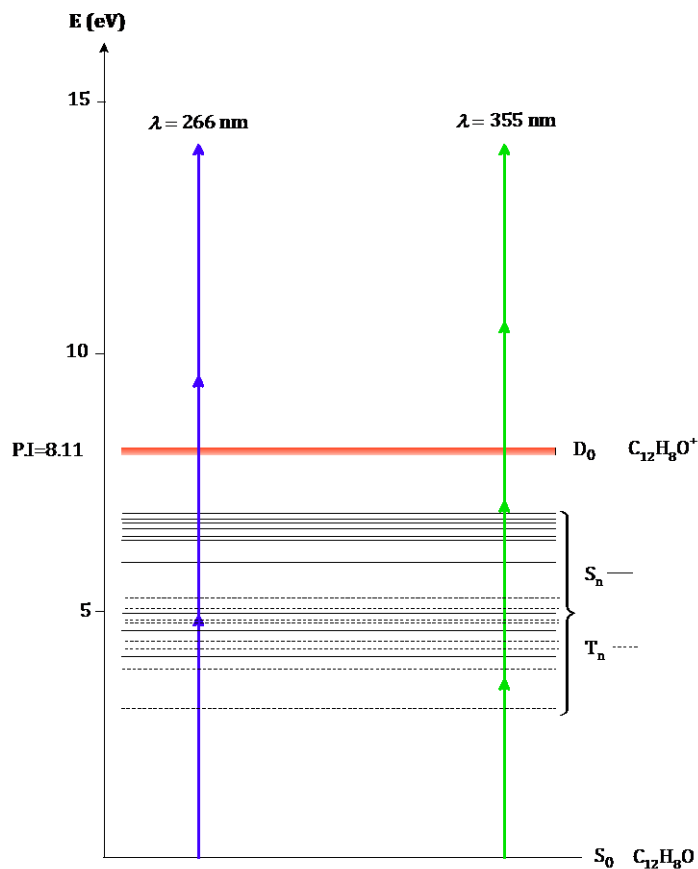


Figura 3.24. Niveles de energía del dibenzofurano.

La absorción multifotónica del dibenzofurano a 266 nm es no resonante; a pesar que la energía de un fotón es casi la necesaria para excitar los estados T_5 ó T_6 , teniendo en cuenta que la transición se da desde el estado S_0 en el nivel vibracional más bajo, por reglas de selección esta transición es prohibida ($S_0 \rightarrow T_n$), y por lo tanto es poco probable que ocurra, además en caso de que sucediera desactivaría el sistema ya que desde el estado T_1 el sistema se relajaría al estado S_0 , esto impediría la formación de iones por absorción multifotónica a 266 nm, lo cual no se observó. La absorción de dos fotones de 266 nm es suficiente para ionizar la molécula, el exceso de energía del ión formado sería de 1.21 eV.

La absorción de un fotón de 355 nm es no resonante, esta energía no es suficiente para excitar el estado S_1 , con dos fotones de esta longitud de onda el sistema quedaría en un estado virtual superior al S_{13} , tres fotones son suficientes para ionizar la molécula no resonantemente y el ión formado tendrá un exceso de energía de aproximadamente 2.37 eV.

3.3.2 Iones generados a partir del dibenzofurano por la absorción múltiple de fotones de 266 y 355 nm

En la Figura 3.25 se muestran los espectros de masas normalizados obtenidos a diferentes valores de energía usando radiación láser de 266 nm con y sin gas portador. Sin gas portador el patrón de fragmentación es consistente en el sentido de que al aumentar la intensidad de la radiación aumenta el número de fragmentos iónicos, entre los iones más abundantes están H^+ , C^+ y C_2^+ . Con gas portador a baja energía se observan pocos fragmentos entre ellos H^+ y C^+ , al aumentar la energía aparece el ión de $m/z = 40$, este pico es bastante intenso es probable que además de $C_3H_4^+$ y C_2O^+ corresponda también a Ar^+ como ya se discutió.

Con gas portador se observan iones multicargados como son C^{2+} y CH_2^{2+} , $m/z = 6$ y 7 respectivamente, el usar gas portador permite que se generen menos fragmentos, ya que este actúa como un gas buffer y permite que los fragmentos altamente excitados se enfríen y por lo tanto disminuya el número de procesos disociativos y de esta manera se generen menos fragmentos iónicos.

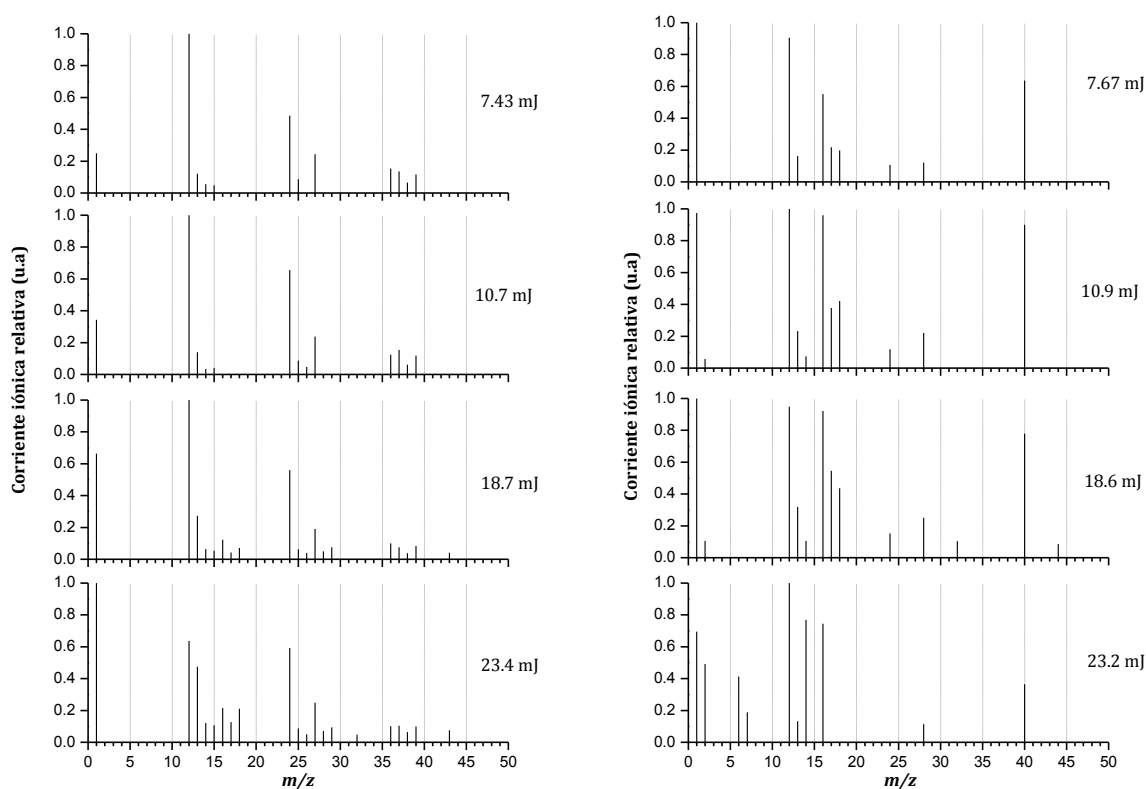


Figura 3.25. Espectros de masas normalizados obtenidos para el dibenzofurano a 266 nm sin gas portador (izquierda) y con gas portador (derecha).

Con fotones de 266 nm no se observa el ión molecular ($m/z = 168$), esto indica que a esta longitud de onda la molécula llega a un estado superexcitado a partir del cual se fragmenta sin posibilidad de autoionizarse, lo que se observa son los iones generados en esta fragmentación, y en el caso de que se formaran fragmentos neutros, estos se ionizan por la absorción subsecuente de fotones.

En la Figura 3.26 se muestran los espectros de masas obtenidos para el dibenzofurano a 355 nm, con esta longitud de onda sin gas y con gas portador se observan iones de m/z mayor a la del ión molecular, posiblemente debido a la formación de agregados de dibenzofurano- H_2O ($m/z = 186$) y dibenzofurano- $2H_2O$ ($m/z = 204$), no obstante que la presión de trabajo fue del orden de 10^{-6} Torr.

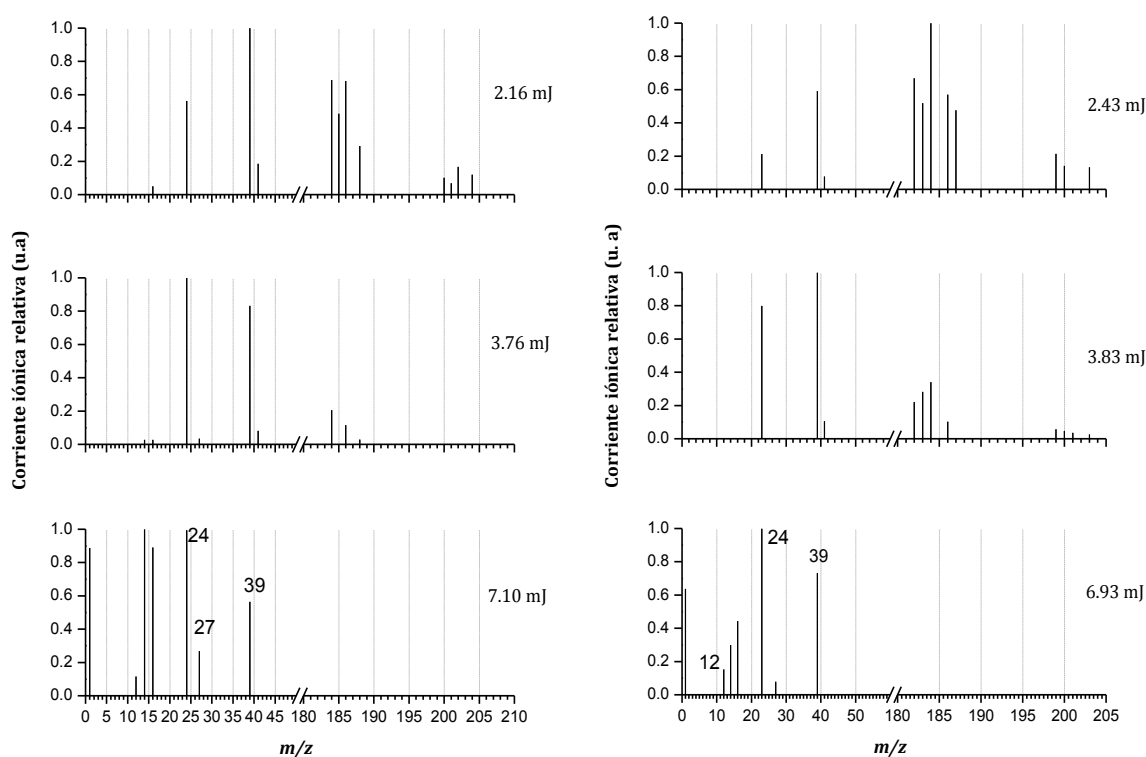


Figura 3.26. Espectros de masas normalizados obtenidos para el dibenzofurano a 355 nm sin gas portador (izquierda) con gas portador (derecha).

Estos agregados pierden átomos de H y forman iones con $m/z = 184, 183, 182, 199, 200$ y 201 , al aumentar la energía no se detectan dichos iones, ya que la energía suministrada permite que se rompa la interacción entre el dibenzofurano y la molécula de agua, esta interacción es de tipo puente de hidrógeno, y ha sido publicado que algunos compuestos poliaromáticos forman este

tipo de agregados con átomos de gases inertes a través de interacciones de van der Waals, o con moléculas como el agua a través de interacciones de tipo puente de hidrógeno.

Es claro que entre el átomo de oxígeno del dibenzofurano y la molécula de agua se pueden dar este tipo de interacciones. La energía necesaria para romper este tipo de interacción está entre 100 meV y 1 eV [Braun & Mehnert, 2000] a pesar de que la muestra de dibenzofurano no contiene agua es posible que esta la haya absorbido del ambiente al preparar la muestra.

Estos agregados no son detectados en los espectros adquiridos a alta energía. Al aumentar la energía por pulso se suministra la energía necesaria para romper la interacción tipo puente de hidrógeno, y se pierde una molécula de agua neutra, esta sería una de las razones por la cual no se observa el ión H_2O^+ . Además la energía de ionización del H_2O es 12.62 eV, es decir el agregado debería absorber al menos cuatro fotones para lograr la ionización de la molécula de agua, esto sin tener en cuenta la energía que debe suministrarse para romper la interacción de puente de hidrógeno.

En la Tabla 3.10 se muestran las corrientes iónicas relativas a los valores de más alta y más baja intensidad de la radiación, los valores resaltados con negrita corresponden a los iones más abundantes y por lo tanto son los productos de los canales disociativos más probables.

Como se observa a 266 nm el ión de m/z más grande detectado fue C_3H_7^+ (ó C_2OH_3^+), a esta misma longitud de onda se detectaron mas iones en los experimentos donde no se uso gas portador. De esta manera la presencia de gas portador favorece una menor fragmentación ya que se enfrían varios canales disociativos.

Esta dependencia con el gas portador no es tan evidente en los experimentos con radiación de 355 nm, lo que sí es notable al ionizar con esta longitud de onda es la menor cantidad de iones que se generan, en principio claro, porque la energía por fotón es menor que la de radiación de 266 nm.

Tabla 3.10 Corrientes iónicas relativas a alta y (baja) intensidad para los fragmentos detectados en la MFI del dibenzofurano.

Especie	m/z	266 nm				355 nm			
		Sin gas portador		Con gas portador		Sin gas Portador		Con gas portador	
H ⁺	1	20.31	9.85	18.55	36.22	7.85	(0)	13.34	(0)
H ₂ ⁺	2	-	-	11.33	1.18	-	-	<1%	<1%
C ²⁺	6	-	-	8.87	(0)	-	-	-	-
CH ₂ ²⁺	7	-	-	3.25	(0)	-	-	<1%	<1%
C ⁺	12	13.22	38.32	14.03	32.78	<1%	<1%	4.53	(0)
CH ⁺	13	11.02	4.49	2.54	6.07	-	-	-	-
CH ₂ ⁺	14	3.01	(0)	12.95	(0)	12.77	(0)	2.66	(0)
CH ₃ ⁺	15	2.71	1.51	-	-	-	-	-	-
CH ₄ ⁺ , O ⁺	16	4.38	(0)	11.17	7.28	17.56	1.18	6.84	(0)
CH ₅ ⁺ , OH ⁺	17	4.11	(0)	(0)	3.38	-	-	-	-
CH ₆ ⁺ , H ₂ O ⁺	18	5.27	(0)	(0)	3.28	-	-	-	-
C ₂ ⁺	24	12.03	17.16	(0)	4.17	28.16	3.39	40.87	7.60
C ₂ H ⁺	25	2.24	2.37	-	-	-	-	-	-
C ₂ H ₂ ⁺	26	1.48	1.60	-	-	-	-	-	-
C ₂ H ₃ ⁺	27	5.67	8.08	-	-	7.16	(0)	1.26	(0)
C ₂ H ₄ ⁺ , CO ⁺	28	1.65	(0)	2.45	1.37	-	-	-	-
C ₂ H ₅ ⁺ , COH ⁺	29	2.61	1.40	-	-	-	-	-	-
C ₅ H ₄ ²⁺ , CH ₄ O ⁺	32	1.19	(0)	-	-	-	-	-	-
C ₃ ⁺	36	2.47	3.74	-	-	-	-	-	-
C ₃ H ⁺	37	2.71	5.39	-	-	-	-	-	-
C ₃ H ₂ ⁺	38	0.00	2.52	-	-	-	-	-	-
C ₃ H ₃ ⁺	39	2.53	3.55	-	-	26.49	13.01	20.52	17.56
C ₃ H ₄ ⁺ , C ₂ O, Ar ⁺	40	-	-	14.87	4.28	-	-	-	-
C ₃ H ₅ ⁺ , C ₂ OH ⁺	41	-	-	-	-	(0)	1.77	1.43	2.12
C ₃ H ₇ ⁺ , C ₂ OH ₃ ⁺	43	1.38	(0)	-	-	-	-	-	-
C ₃ H ₈ ⁺ , C ₂ H ₄ O ⁺	44	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₄ H ₄ ⁺ , C ₃ O ⁺	52	-	-	-	-	-	-	1.82	(0)
C ₄ H ₆ ⁺ , C ₃ H ₄ O ⁺	56	-	-	-	-	-	-	<1%	<1%
[M+H ₂ O-4H] ⁺	182	-	-	-	-	-	-	6.73	10.72
[M+H ₂ O-3H] ⁺	183	-	-	-	-	<1%	<1%	(0)	12.74
[M+H ₂ O-2H] ⁺	184	-	-	-	-	(0)	22.94	(0)	20.52
[M+H ₂ O-H] ⁺	185	-	-	-	-	(0)	18.96	-	-
[M+H ₂ O] ⁺	186	-	-	-	-	(0)	21.16	(0)	12.02
[M+H ₂ O+H] ⁺	187	-	-	-	-	-	-	(0)	7.41
[M+H ₂ O+2H] ⁺	188	-	-	-	-	(0)	11.25	-	-
[M+2H ₂ O-4H] ⁺	200	-	-	-	-	(0)	1.57	(0)	6.09
[M+2H ₂ O-3H] ⁺	201	-	-	-	-	(0)	1.25	<1%	<1%
[M+2H ₂ O-2H] ⁺	202	-	-	-	-	(0)	1.75	-	-
[M+2H ₂ O-H] ⁺	203	-	-	-	-	-	-	(0)	1.76
[M+2H ₂ O] ⁺	204	-	-	-	-	(0)	1.76	-	-

3.3.3 Dependencia de los procesos de ionización – disociación con la intensidad de la radiación para el dibenzofurano y posibles rutas disociativas

En la ionización multifotónica del dibenzofurano se presenta la misma ambigüedad que en el carbazol respecto a la asignación de la composición química de algunos iones, por ejemplo al fragmento iónico de $m/z = 17$ se le puede asignar la composición química OH⁺ o CH₅⁺.

Si se calcula la energía necesaria para formar los iones que tienen oxígeno y los que tienen solo C y H, se puede comparar este valor con los calculados a partir del número de fotones absorbidos

determinados experimentalmente, en todos los casos la energía equivalente al número de fotones es mayor que la necesaria para formar los fragmentos iónicos que tienen C y H, los iones resaltados en negrita corresponden a los que son más probables que se formen según el cálculo de la energía de formación.

A pesar de lo discutido es necesario otro criterio para poder asignar exactamente la composición química de un ión, por ejemplo usar compuestos deuterados y analizar el patrón isotópico, o un equipo de alta resolución que permita determinar masas exactas, y con el cual se pueda resolver completamente la envoltura isotópica de cada ión.

Tabla 3.11 Energías de formación calculadas y determinadas experimentalmente a partir del número de fotones absorbidos para iones con igual m/z formados en la absorción multifotónica del dibenzofurano.

Especie	- Energía de formación (eV)	Número de fotones calculados, energía equivalente (eV)			
		266 nm		355 nm	
		Sin gas portador	Con gas portador	Sin gas portador	Con gas portador
CH ₄ ⁺ , O⁺	18.011, 15.511	5(23.30)	◇	3(10.48)	◇
CH ₅ ⁺ , OH⁺	18.011, 15.311	8 (37.28)	6 (27.97)	-	-
CH ₆ ⁺ , H₂O⁺	18.011, 15.111	8 (37.28)	7 (32.627)	-	-
C₂H₄⁺ , CO ⁺	15.311, 21.711	4 (18.64)	4 (18.64)	-	-
C₂H₅⁺ , COH ⁺	15.311, 21.511	4 (18.64)	-	-	-
C ₅ H ₄ ²⁺ , CH₄O⁺	13.5*, 21.511	5 (23.31)	6 (27.97)	-	-
C₃H₅⁺ , C ₂ OH ⁺ ,	18.011, 19.011	-	-	4(13.97)	◇
C₃H₇⁺ , C ₂ OH ₃ ⁺	18.011, 18.811	4 (18.64)	-	-	-
C₃H₈⁺ , C ₂ H ₄ O ⁺	18.011, 18.811	-	◇	-	-
C₄H₄⁺ , C ₃ O ⁺	7.2, 30.911	-	-	-	◇
C₄H₈⁺ , C ₃ H ₄ O ⁺	7.2, 21.511	-	-	-	◇

*Debe ser una energía mayor ya que el ión es doblemente cargado

En la Tabla 3.12 se presenta el número de fotones calculados para la formación de varios iones en la MFI del dibenzofurano usando radiación láser de 266 y 355 nm. Como se observa al tratarse de MFI no resonante se presentan procesos de alto orden donde se absorben hasta ocho fotones.

Para el dibenzofurano a 355 nm los valores de corriente iónica no mostraron una dependencia clara con la energía por pulso ni la intensidad de la radiación, por lo tanto no fue posible determinar para la mayoría de ellos el número de fotones involucrados en su formación, esto sucede cuando se presentan procesos de alto orden, donde se saturan niveles altamente excitados de la molécula; en este caso se establecieron posibles canales disociativos, teniendo en cuenta los fragmentos detectados y relacionando estos con los observados a otras condiciones.

Tabla 3.12 Número de fotones calculados para la formación de iones en la MFI del DBF.

Especie	m/z	266 nm		355 nm	
		Sin gas portador	Con gas portador	Sin gas portador	Con gas portador
H ⁺	1	4	4	◇	◇
H ₂ ⁺	2	-	4	-	◇
C ⁺²	6	-	5	-	-
CH ₂ ⁺²	7	-	8	-	◇
C ⁺	12	4	5	◇	◇
CH ⁺	13	4	6	-	-
CH ₂ ⁺	14	4	7	◇	◇
CH ₃ ⁺	15	4	-	-	-
CH ₄ ⁺ , O ⁺	16	5	◇	3	◇
CH ₅ ⁺ , OH ⁺	17	8	6	-	-
CH ₆ ⁺ , H ₂ O ⁺	18	8	7	-	-
C ₂ ⁺	24	3	3	5	◇
C ₂ H ⁺	25	4	-	-	-
C ₂ H ₂ ⁺	26	3	-	-	-
C ₂ H ₃ ⁺	27	5	-	3	◇
C ₂ H ₄ ⁺ , CO ⁺	28	4	4	-	-
C ₂ H ₅ ⁺ , COH ⁺	29	4	-	-	-
CH ₄ O ⁺ , C ₃ H ₄ ²⁺	32	5	6	-	-
C ₃ ⁺	36	3	-	-	-
C ₃ H ⁺	37	3	-	-	-
C ₃ H ₂ ⁺	38	3	-	-	-
C ₃ H ₃ ⁺	39	4	-	3	7
C ₃ H ₄ ⁺ , C ₂ O ⁺ , Ar ⁺	40	-	◇	-	-
C ₃ H ₅ ⁺ , C ₂ OH ⁺	41	-	-	4	◇
C ₃ H ₇ ⁺ , C ₂ OH ₃ ⁺	43	4	-	-	-
C ₃ H ₈ ⁺ , C ₂ H ₄ O ⁺	44	-	◇	-	-
C ₄ H ₄ ⁺ , C ₃ O ⁺	52	-	-	-	◇
C ₄ H ₈ ⁺ , C ₃ H ₄ O ⁺	56	-	-	-	◇
[M+H ₂ O-4H] ⁺	182	-	-	-	◇
[M+H ₂ O-3H] ⁺	183	-	-	◇	4
[M+H ₂ O-2H] ⁺	184	-	-	◇	◇
[M+H ₂ O-H] ⁺	185	-	-	◇	-
[M+H ₂ O] ⁺	186	-	-	◇	◇
[M+H ₂ O+H] ⁺	187	-	-	-	◇
[M+H ₂ O+2H] ⁺	188	-	-	◇	-
[M+2H ₂ O-4H] ⁺	200	-	-	3	◇
[M+2H ₂ O-3H] ⁺	201	-	-	3	◇
[M+2H ₂ O-2H] ⁺	202	-	-	3	-
[M+2H ₂ O-H] ⁺	203	-	-	-	◇
[M+2H ₂ O] ⁺	204	-	-	3	-

◇ No se determinó por la dispersión en los datos. - No se detectó el ión

En la Figura 3.27 se muestran los posibles canales disociativos del dibenzofurano cuando absorbe fotones de 266 nm. Se destaca la formación de iones multicargados como CH₂⁺² y C⁺². La formación de CH₂⁺ requiere de siete fotones de 266 nm, esta energía equivale a 32.627 eV. La absorción de un fotón adicional (4.661 eV) lleva a la especie CH₂⁺². el número de fotones necesarios para formar este ión demuestra que la formación de iones multicargados es un proceso altamente energético, esta energía es comparable a la requerida para ionizar dos veces especies atómicas como por ejemplo el oxígeno, 35.108 eV.

La energía para la formación de C^+ equivale a la energía de cinco fotones de 266 nm, es decir 23.305 eV, la cual también es suficiente para sacar un electrón más y formar la especie C^{2+} .

En la Figura 3.28 se muestra un espectro de tiempo de vuelo obtenido para el dibenzofurano, en este se muestran los picos correspondientes a las especies doblemente cargadas, aparecen unas señales débiles, que posiblemente corresponden a los iones CH^{2+} y CH_4^{2+} (ó O^{2+}). Es importante enfatizar que estas especies multicargadas se forman a altas energías (entre 19 y 24 mJ por pulso), sólo con fotones de 266 nm.

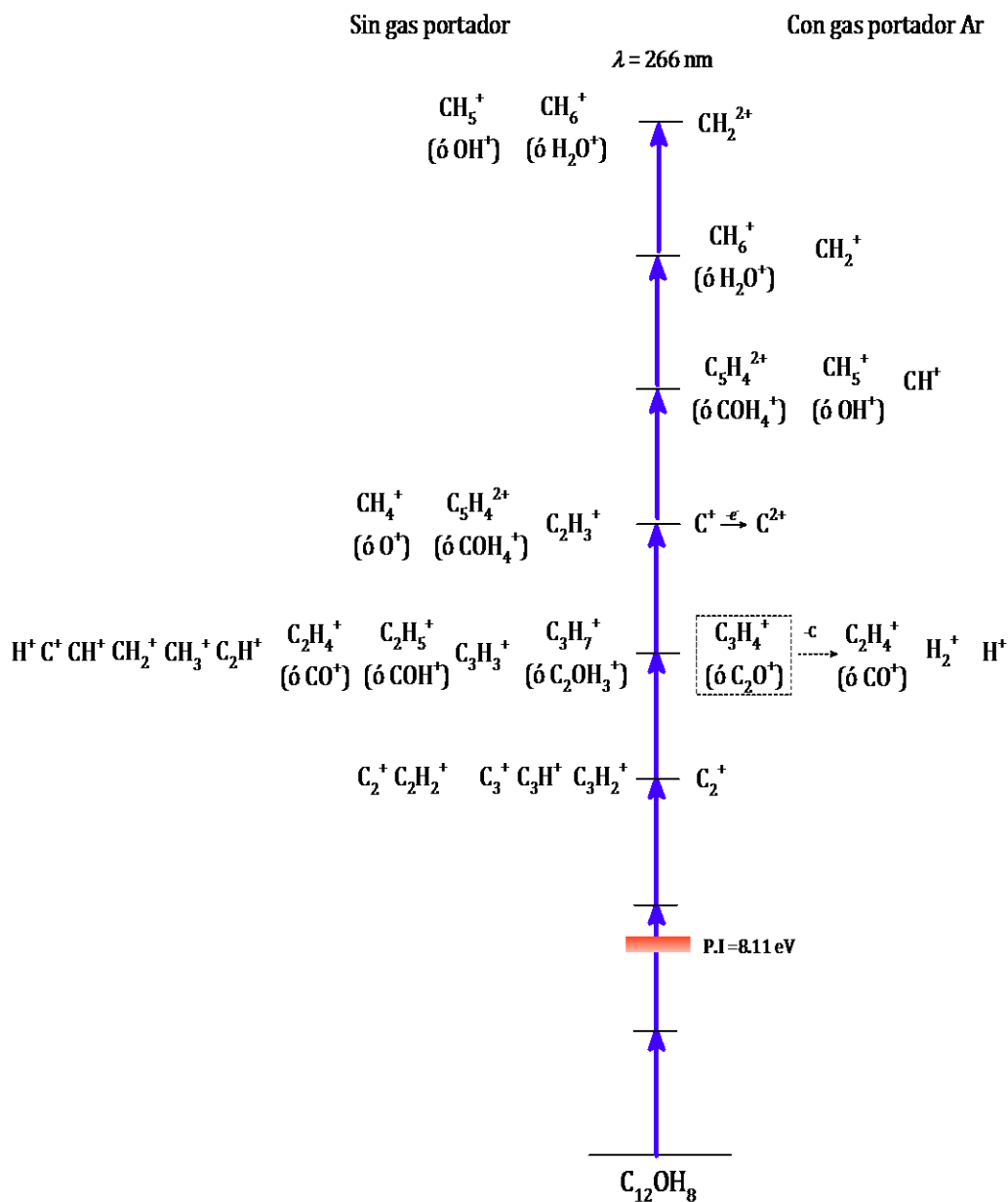


Figura 3.27. Posibles rutas disociativas del dibenzofurano a 266 nm.

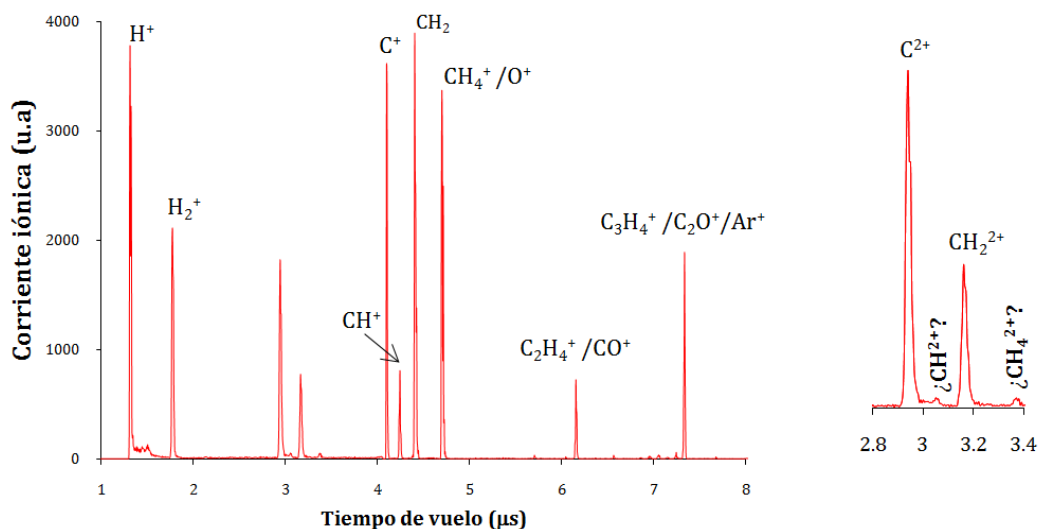


Figura 3.28. Espectro de tiempo de vuelo obtenido para el dibenzofurano a 266 nm y 23.3 mJ/pulso.

A 355 nm se hace más difícil establecer las rutas disociativas, debido a que no fue posible determinar para la mayoría de iones detectados, el número de fotones necesarios para su formación. Además, los espectros obtenidos a esta longitud de onda no están muy bien resueltos.

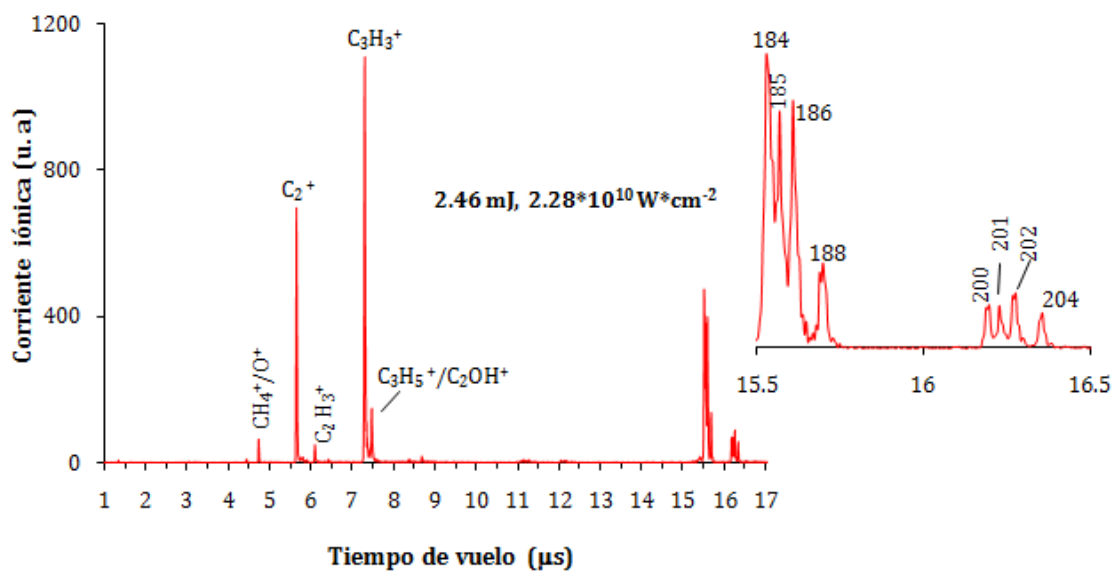
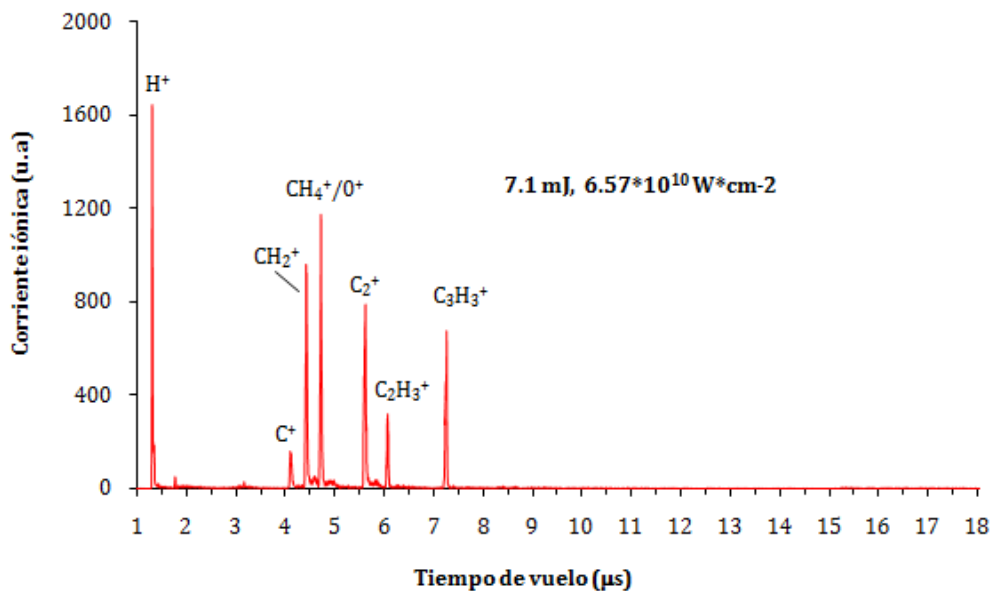
Algunos iones de masa mayor que la masa del ión molecular (el cual tampoco se observó) es probable que se deban a la formación de agregados dibenzofurano – agua. Existen técnicas para estudiar este tipo de agregados como MATI (de sus siglas en inglés *Mass Analyzed Threshold Ionization*), con esta técnica se puede monitorear la disociación de agregados de van der Waals o de puente de hidrógeno [Krause & Neusser, 1992].

Con experimentos de REMPI usando *jets* moleculares también se pudo obtener información valiosa acerca de las energías de disociación de agregados; las energías de amarre típicas para agregados tipo van der Waals están entre 0.5 a 200 meV en tanto que cuando existen interacciones de tipo puente de hidrógeno estos valores se encuentran entre 0.1 a 1 eV.

En la Figura 3.29 se muestran los espectros de tiempo de vuelo obtenidos en la MFI del dibenzofurano usando radiación de 355 nm, tanto con gas como sin gas portador. Como se observa a altas energías no se detectan los iones de masa mayor que la del ión molecular, como ya se discutió esto se debe posiblemente a que para estos valores de energía se logra romper la energía de interacción entre las moléculas de agua y el dibenzofurano.

Un hecho que queda sin resolver es la razón por la cual no se detecta el ión molecular pero si iones de masa mayor que este, al parecer el proceso de pérdida de hidrógeno es más favorable que romper la interacción entre la molécula de agua y el dibenzofurano y los hidrógenos que se pierden correspondan a los de los anillos del benceno.

Sin gas portador



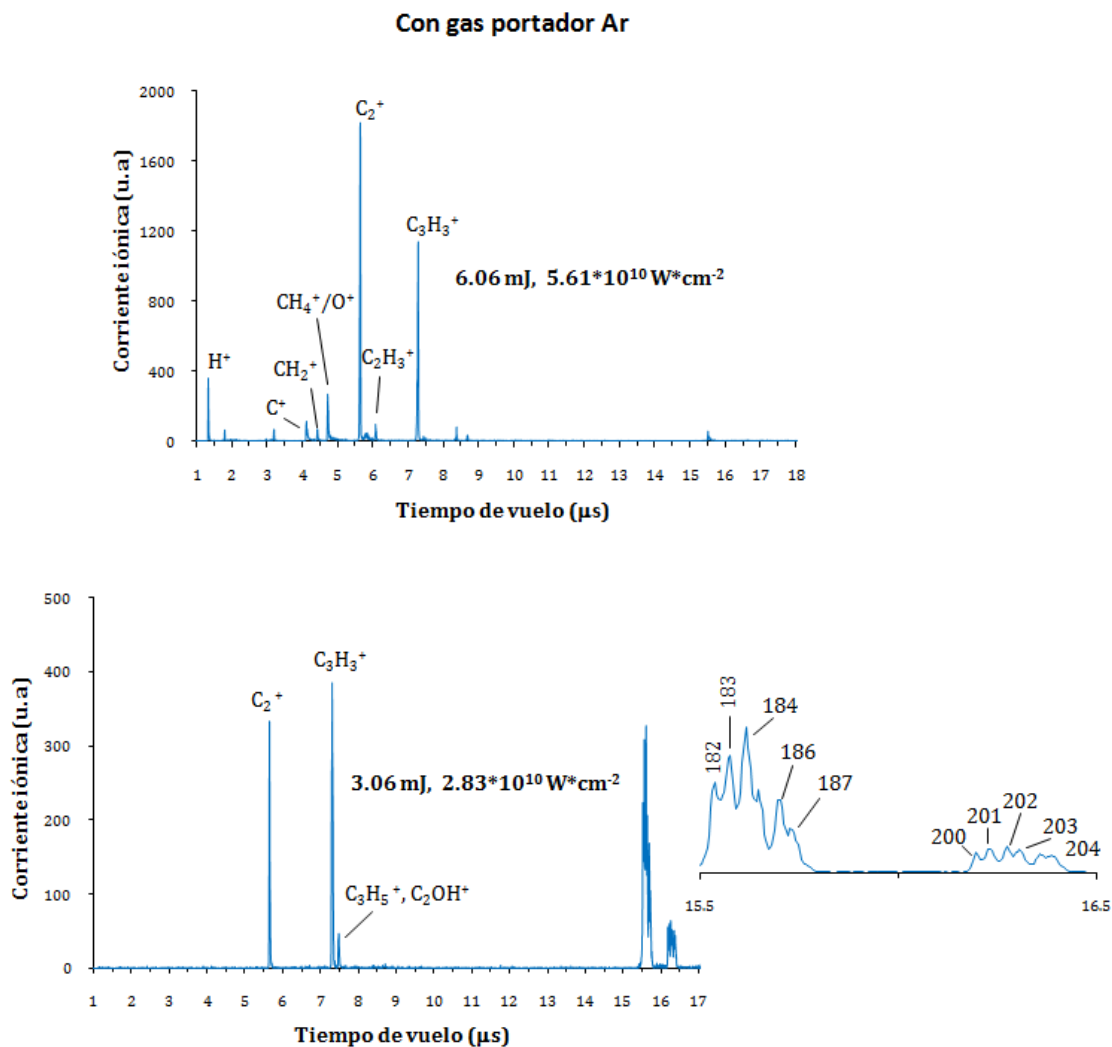


Figura 3.29. Espectros de tiempo de vuelo de los iones generados en la MFI del dibenzofurano, con y sin gas portador a 355 nm.

En la Figura 3.30 se esquematiza los niveles de energía de los iones formados con respecto al número de fotones determinados para su formación, en la MFI del dibenzofurano a 355 nm sin gas portador. Todos los iones se forman con un número de fotones cuya energía equivalente es mayor que la energía de ionización del dibenzofurano, esto concordaría con el hecho de que los agregados DBF-H₂O debido a la interacción tipo puente de hidrógeno tienen una energía de ionización mayor que la energía de ionización del dibenzofurano.

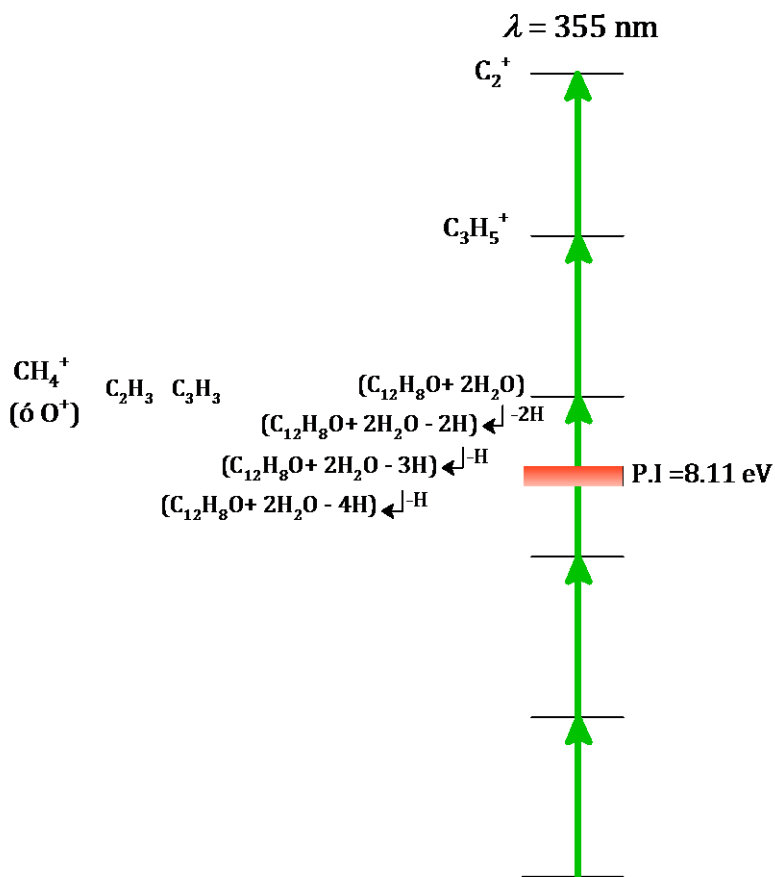


Figura 3.30. Iones formados en la fotoionización del dibenzofurano a 355 nm sin gas portador.

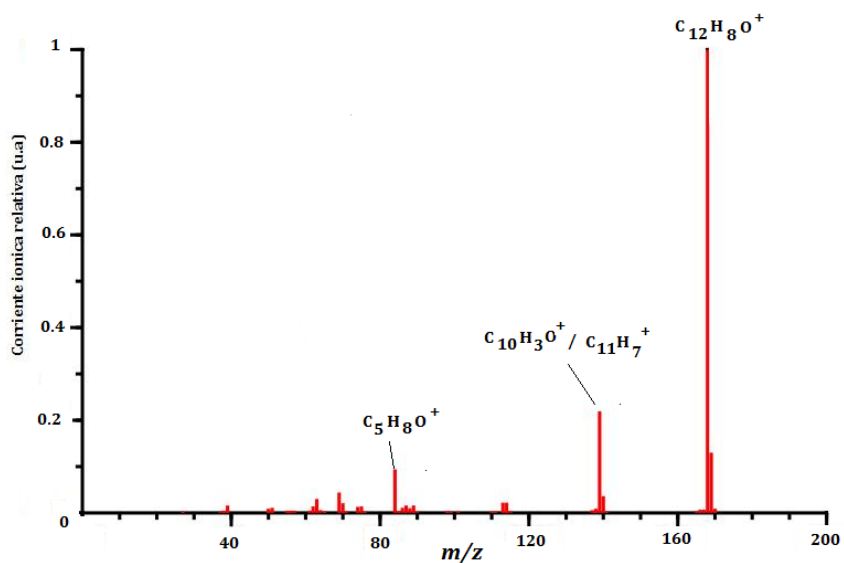


Figura 3.31. Espectro de ionización por impacto electrónico (70 eV) del dibenzofurano.

Finalmente la comparación entre los iones obtenidos con ionización por absorción múltiple de fotones de 266 y 355 nm con la ionización por impacto electrónico (ver Figura 3.31) muestra que como en el caso del fluoreno y el carbazol el ión más abundante que se forma con ionización por impacto electrónico es el ión molecular, seguido en abundancia por $C_{10}H_3O^+$ (ó $C_{11}H_7^+$) y $C_5H_8O^+$ estos últimos iones tampoco fueron detectados en la MFI a 266 y 355 nm.

3.4 Iones generados por el fluoreno, carbazol y dibenzofurano a las mismas condiciones

Es claro que la posibilidad de caracterizar una molécula por espectrometría de masas depende de las diferencias que presenta su patrón de fragmentación respecto al que se obtiene para otras moléculas bajo las mismas condiciones. Por tal motivo es necesario comparar los espectros de masas obtenidos para las moléculas estudiadas a las mismas condiciones de longitud de onda e intensidad de la radiación, así como analizar la influencia del uso de gas portador.

En la Figura 3.32 se muestran los espectros de tiempo de vuelo obtenidos para estas moléculas usando radiación de 266 nm introduciendo la muestra al sistema en forma pura. A simple vista los patrones de fragmentación no presentan diferencias apreciables, principalmente se forman iones en el intervalo de masas bajas, a partir de las tres moléculas se forma H^+ así como iones de la serie CH_n , C_2H_n y C_3H_n .

Una ampliación del espectro de tiempo de vuelo entre 4 y 8 μs muestra que los iones CH_2^+ , CH_4^+ y CH_5^+ se forman en mayor abundancia en la MFI del fluoreno. El C_2^+ también es un producto abundante de la disociación multifotónica de estas tres moléculas, los iones de masa mayor a este se forman en baja proporción debido a esto no es posible demostrar con certeza la formación o no de iones nitrogenados o con oxígeno en el carbazol y el dibenzofurano respectivamente.

En la Figura 3.33 se muestran los espectros de tiempo de vuelo de las tres moléculas a 266 nm y la misma intensidad obtenidos usando gas portador.

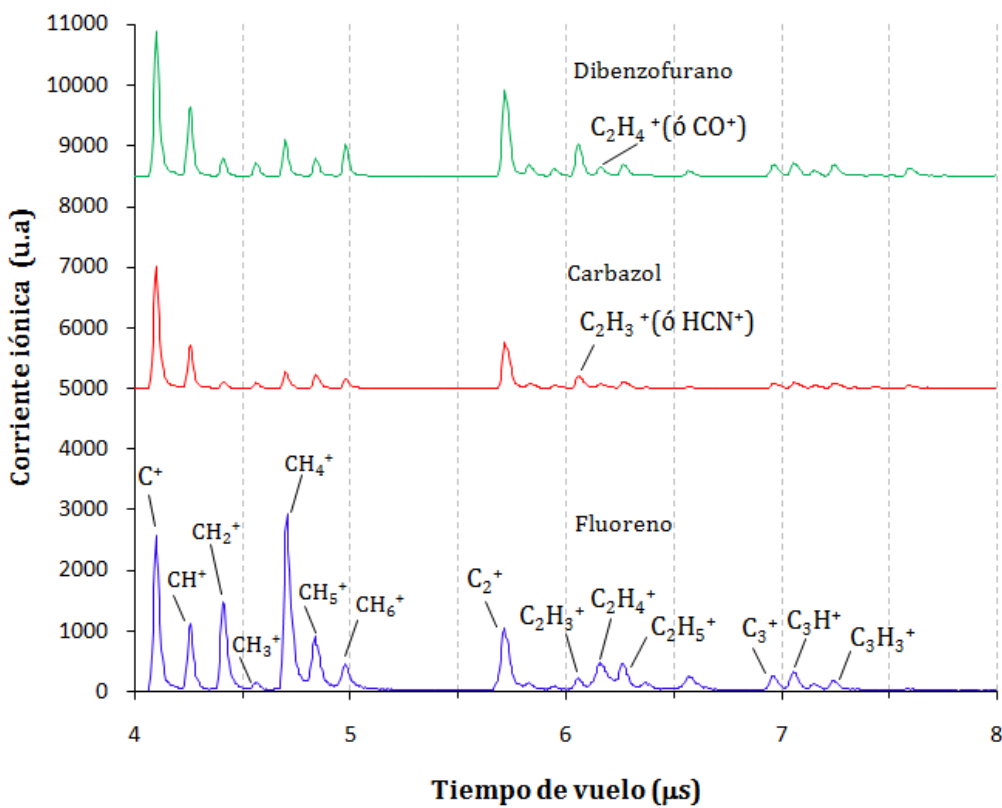
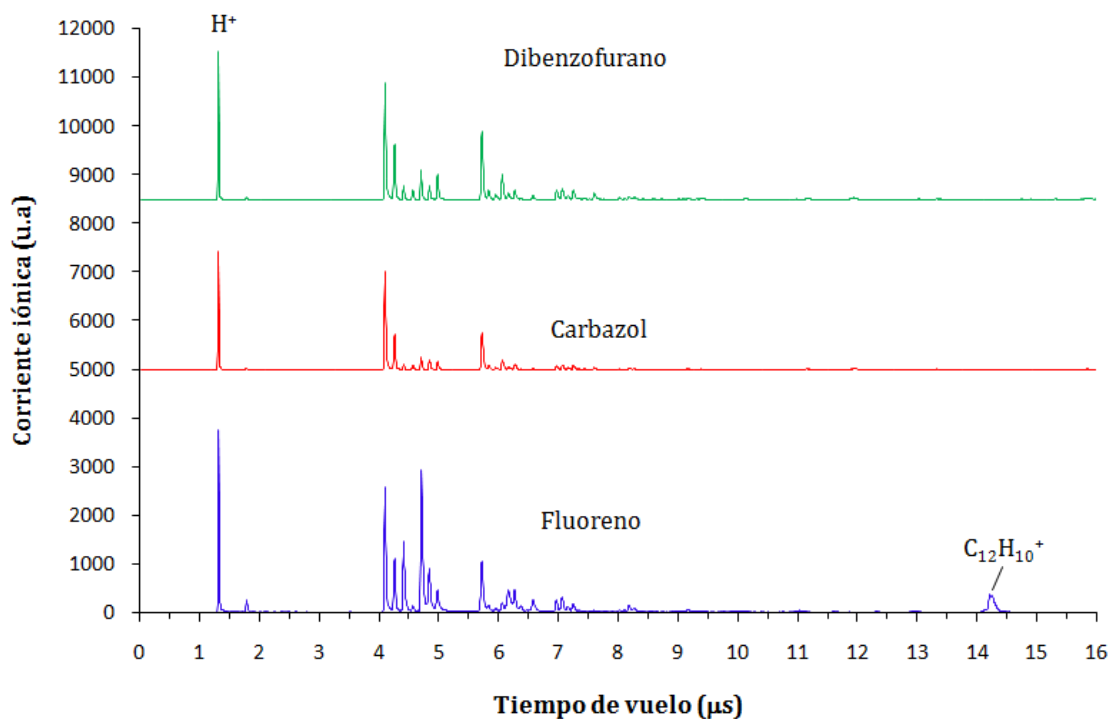


Figura 3.32. Espectros de tiempo de vuelo obtenidos para el fluoreno, carbazol y dibenzofurano a 266 nm, $I \approx 3.02 \cdot 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ sin gas portador.

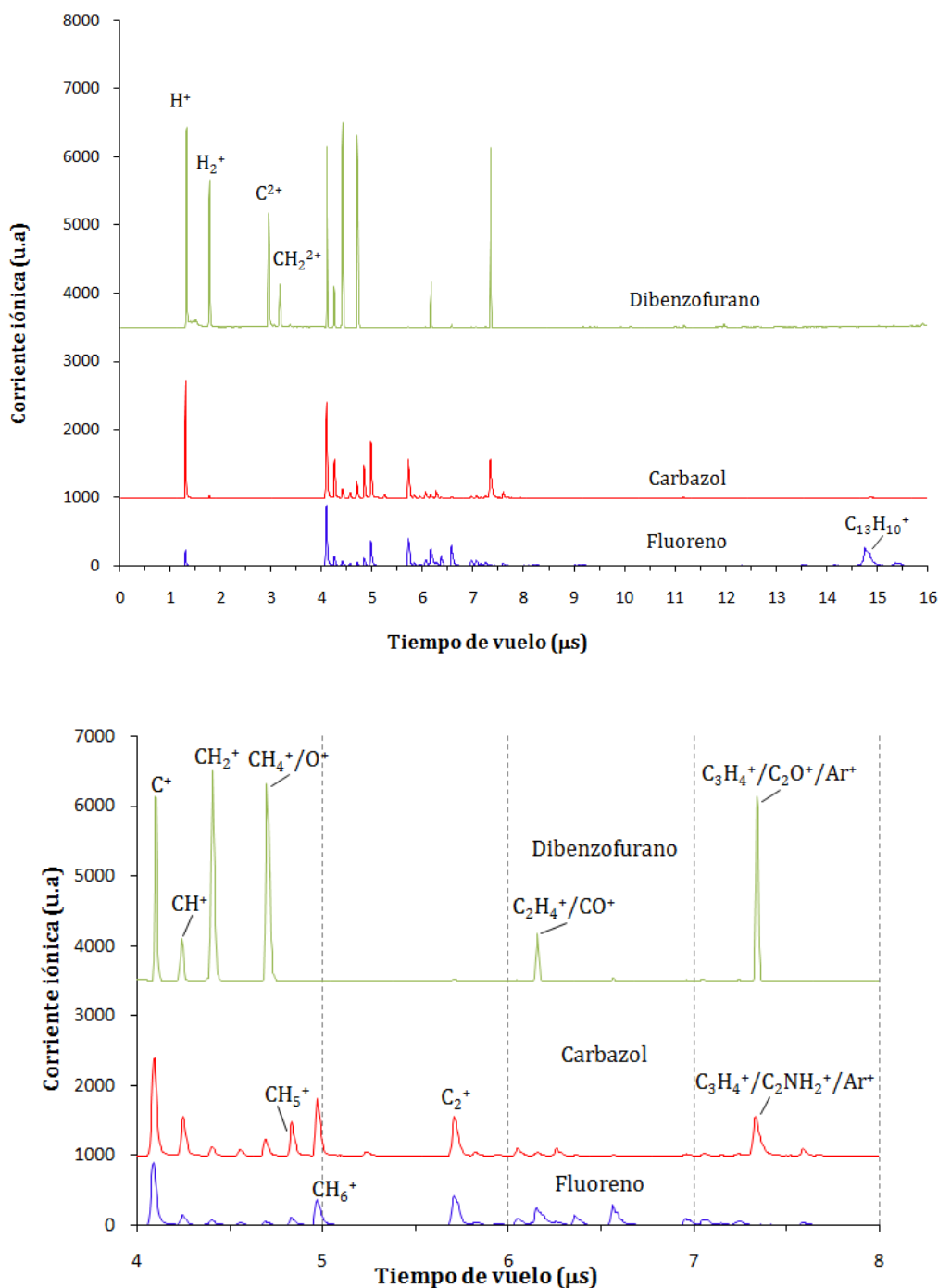


Figura 3.33. Espectros de tiempo de vuelo obtenidos para el fluoreno, carbazol y dibenzofurano a 266 nm, $I \approx 3.02 \cdot 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ con gas portador Ar.

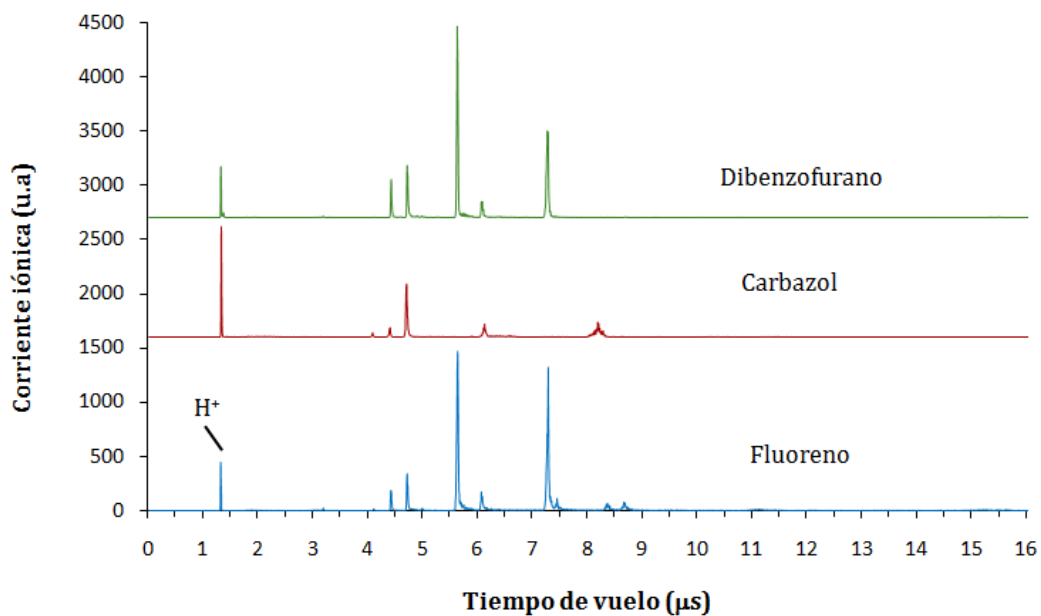
Se observa que al usar gas portador se mejora la resolución. El espectro del carbazol no cambia significativamente respecto al obtenido sin gas portador, para el fluoreno la principal diferencia es

que se observa el ión molecular ($C_{13}H_{10}^+$) en tanto que para el dibenzofurano se detecta H_2^+ , los iones multicargados C^{2+} y CH_2^{2+} y la señal del ión $C_3H_4^+$ (ó C_2O^+ y Ar^+) aumenta significativamente.

En las Figuras 3.34 y 3.35 se muestran los espectros de tiempo de vuelo obtenidos para las moléculas estudiadas usando radiación de 355 nm, con y sin gas portador a los mismos valores de intensidad.

Es evidente que con fotones de 355 nm se inducen menos procesos fotodisociativos y por lo tanto se forman menos iones además que para las tres moléculas este proceso es no resonante. La molécula que presenta menos fragmentación es el carbazol, tanto con gas como sin gas portador.

Los patrones de fragmentación del fluoreno y el dibenzofurano son muy similares, se diferencian en los iones de masa superior al ión molecular que se observan en la MFI del dibenzofurano usando gas portador y que también para esta molécula la señal de los iones $C_4H_4^+$ y $C_4H_8^+$ es más intensa cuando se usa gas portador. Los espectros del carbazol no muestran la señal del C_2^+ ni la del $C_3H_3^+$, este hecho se podría usar como criterio para diferenciar a esta molécula de las otras dos.



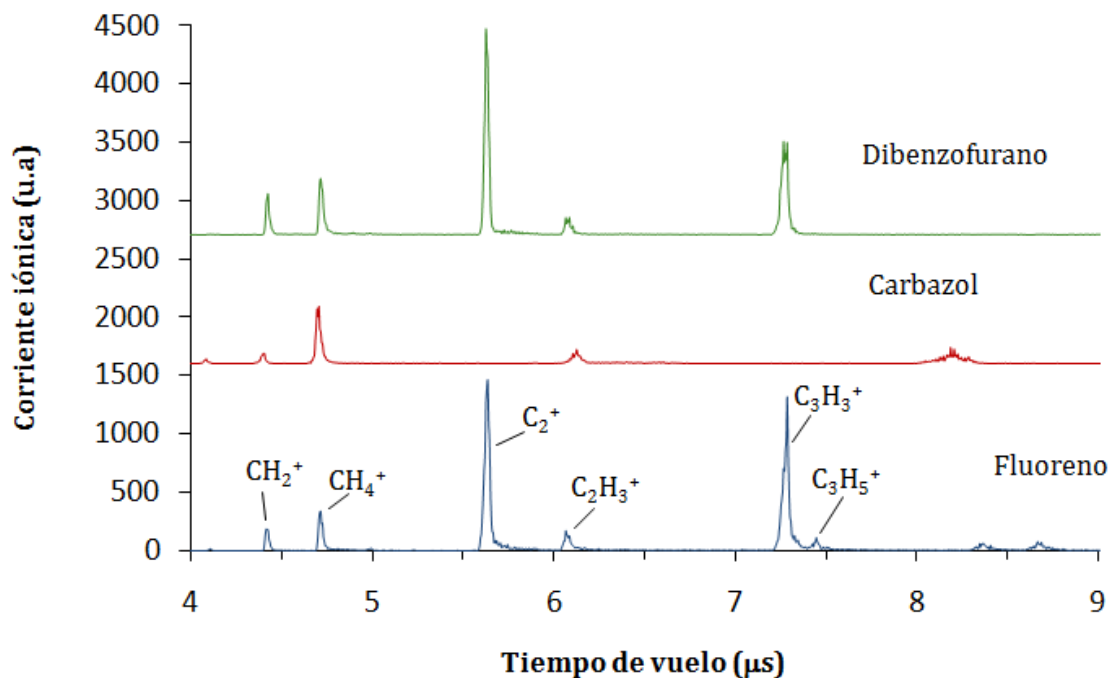
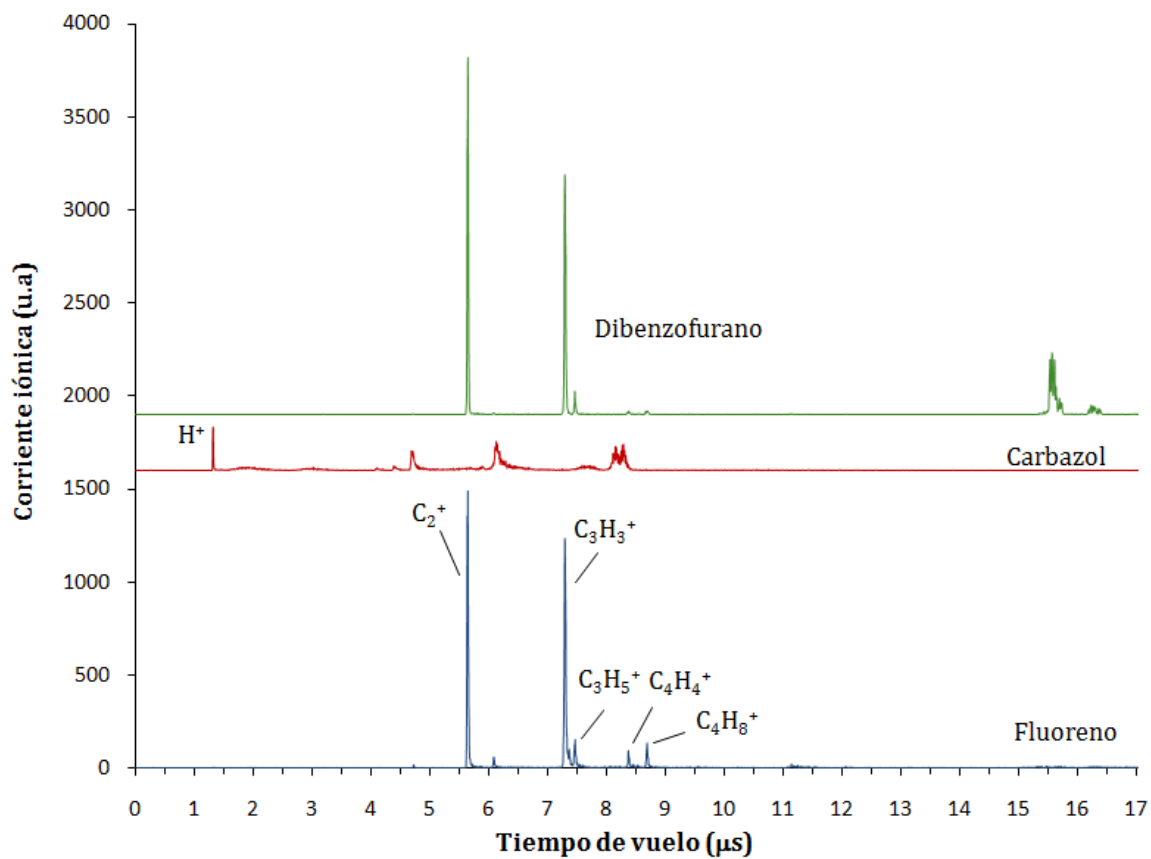


Figura 3.34. Espectros de tiempo de vuelo obtenidos para el fluoreno, carbazol y dibenzofurano a 355 nm, $I \approx 4 \cdot 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ sin gas portador.



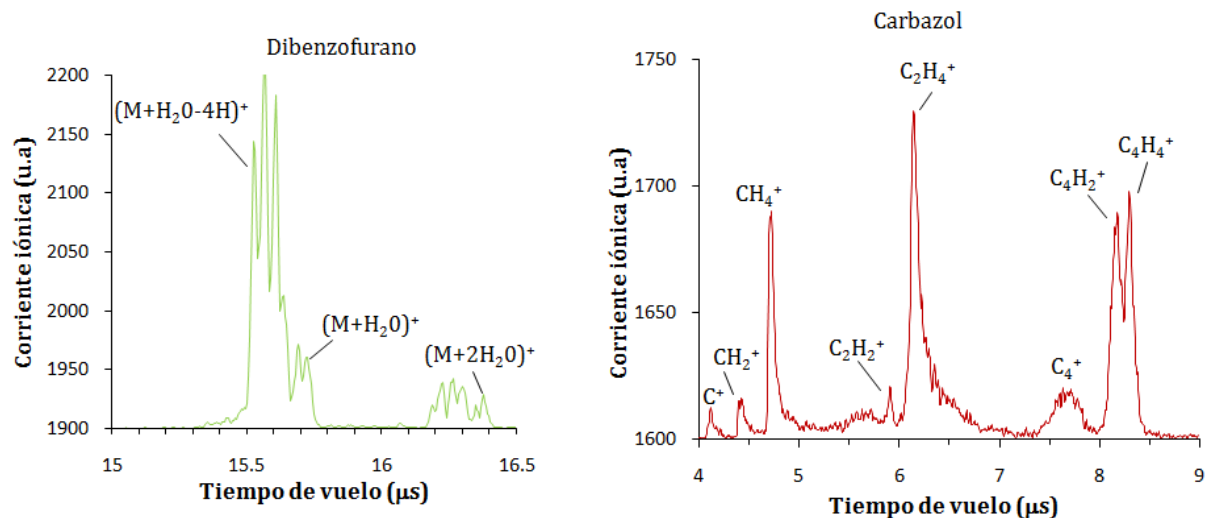


Figura 3.35. Espectros de tiempo de vuelo obtenidos para el fluoreno, carbazol y dibenzofurano a 355 nm, $I \approx 4 \cdot 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ con gas portador Ar.

El hecho de que para el dibenzofurano se detecten iones de masa mayor a la del ión molecular cuando se usa gas portador nos indica que este permite que se estabilicen los iones. Sin embargo, pueden ocurrir procesos disociativos subsecuentes, ya que se observan iones como C_2^+ y $C_3H_3^+$.

Otros iones que permitirían diferenciar al carbazol de las otras dos moléculas, en los experimentos donde se usa gas portador son los iones $C_2H_4^+$ y C_4H_2 (Figura 3.35 parte inferior).

Respecto a las aplicaciones analíticas debemos tener en cuenta que ya que se presentan gran variedad de procesos disociativos debido a la alta intensidad de la radiación estas aplicaciones aún son discutibles.

Si las moléculas fueran excitadas con radiación laser de longitud de onda equivalente a la de un estado electrónico excitado bien definido (por ejemplo el estado S_1) y seguidamente interaccionaran con radiación de longitud de onda equivalente a la energía necesaria para alcanzar el potencial de ionización a partir de este estado excitado, usando radiación de intensidad más baja ($\approx 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) para impedir procesos multifotónicos de alto orden, sería posible usar la técnica como método análisis de composición de mezclas de HAP's.

3.5 Implicaciones en procesos de interés atmosférico y astrofísico

Las moléculas del fluoreno y sus heteroanálogos bajo condiciones de no colisión (es decir alto vacío) como es el caso de la estratósfera¹⁰ pueden absorber uno o más fotones UV provenientes de una fuente estelar de alta intensidad representada en este trabajo por una fuente de radiación láser.

El proceso de absorción multifotónica deja a las moléculas en un estado altamente excitado y como muestran los espectros de masas un canal altamente eficiente para la de-excitación de estas moléculas es la fragmentación. Ya que se ha comprobado la presencia de este tipo de compuestos en la atmósfera debido a fuentes antropogénicas [por ejemplo Ritcher & Howard, 2000] y como se demuestra en este trabajo al interaccionar estas moléculas con radiación UV se forma una gran variedad de iones, queda aún por estudiar el efecto de la presencia de estos iones en la atmósfera.

Estas moléculas también pueden relajarse a través de procesos de emisión en el IR este mecanismo de relajación que compite con el de fragmentación ya ha sido ampliamente estudiado, debido principalmente a la que se considera que los HAP's son las especies responsables de una serie de bandas en el IR observadas en varios objetos astronómicos mejor conocidas como bandas infrarojas indefinidas con emisión fuerte en 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.3 y 12.7 μm [Van-Oanh *et al*, 2006].

El canal de de-excitación que predomina depende lógicamente de la energía de excitación y su intensidad, así como de la estructura de la molécula. En el caso de la interacción de radiación UV de 266 y 355 nm del orden de $10^{10}\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ con fluoreno, carbazol o dibenzofurano podríamos decir que el canal que predomina es la fragmentación, es tan eficiente este mecanismo que se detectaron iones tan pequeños como H^+ , C^+ , CH^+ y CH_2^+ entre otros.

¹⁰ La estratósfera es la capa de la atmósfera que se sitúa entre la troposfera y la mesosfera, y se extiende desde unos 11 hasta unos 50 km de la superficie. La temperatura aumenta progresivamente desde los -55 °C de la tropopausa hasta alcanzar los 0°C de la estratopausa.

CONCLUSIONES

Todos los procesos de ionización y disociación del fluoreno, el dibenzofurano y el carbazol son no resonantes bajo las condiciones de estudio: radiación láser de 266 y 355 nm con intensidades del orden de $10^{10} \text{ W*cm}^{-2}$, usando gas portador y sin usar gas portador Ar.

Con fotones de 266 nm el fluoreno presenta fragmentación extendida, donde se observan iones tan pequeños como C^+ y H^+ , se observa un patrón de fragmentación más abundante en iones y se detecta el ión molecular (con gas portador) y el ion $\text{C}_{12}\text{H}_{10}^+$ (sin gas portador). Esta molécula presenta un mecanismo de ionización - disociación tipo A cuando se usa gas portador, y un mecanismo tipo B cuando no se usa gas portador.

Excitando el fluoreno con fotones de 355 nm no se observa el ión molecular, se observan iones de masas bajas de la serie CH_n ($n = 1-6$), esto es consistente con lo publicado acerca de que antes de fragmentarse la molécula de fluoreno sufre un rearrreglo y pierde unidades de CH.

El carbazol bajo las condiciones experimentales usadas en este trabajo se clasifica como una molécula clase B, ya que no se observa el ión molecular y las corrientes iónicas de los fragmentos generados aumentan al aumentar la intensidad. Para el dibenzofurano a 266 nm utilizando el mismo argumento se puede clasificar como clase B, mientras a 355 nm a pesar que no se detecta el ión molecular (pero si iones de masa mayor) y ya que no se observa un comportamiento claro con la intensidad, se puede clasificar como clase C.

Los espectros de MFI de las tres moléculas presentan similitudes en el intervalo de masas bajas, la principal diferencia sería que con el fluoreno existe la posibilidad de observar el ión molecular. Con el dibenzofurano se observan iones de masa mayor a la del ión molecular probablemente por la

formación de agregados DBF-H₂O. Con el carbazol se detectan iones nitrogenados como HCN⁺ y CH₂N⁺, estos iones nitrogenados permiten distinguir al carbazol del fluoreno y dibenzofurano siempre y cuando el proceso de MFI se lleve a cabo bajo las mismas condiciones. Es importante tener en cuenta que se debe eliminar la ambigüedad de la composición química de los iones detectados.

En general los procesos de ionización son menos energéticos cuando ocurren en presencia de argón, el gas permite enfriar algunos iones y de cierta forma desactivar canales disociativos. En cuanto a la influencia de la longitud de onda los fotones más energéticos (266 nm) generan más iones que los fotones menos energéticos (355 nm) sin embargo estos últimos compensan la energía necesaria para formar iones con procesos multifotónicos de mayor orden, donde se pueden absorber hasta ocho fotones para la formación de un ión.

La ionización-disociación del fluoreno, carbazol y dibenzofurano presentada en este trabajo se diferencia completamente de la observada con otros métodos como son ionización por impacto electrónico, principalmente por la formación de iones de masas bajas de la serie CH_x, C₂H_x y C₃H_x, y por el hecho que no se detecta el ión molecular excepto en la MFI del fluoreno con radiación de 266 nm y usando gas portador.

Ya que las moléculas estudiadas presentan procesos de absorción multifotónica de alto orden, se generan iones de masas bajas debido a la fragmentación extensiva. Debido a las similitudes en las estructuras de las moléculas sus patrones de fragmentación son muy similares por lo cual se hace difícil establecer esta técnica analítica para distinguir una molécula de otra. Sin embargo, si se comparan los espectros obtenidos bajo las mismas condiciones es posible observar al menos un ión exclusivo para cada una de ellas.

Se puede implementar un método que permita obtener información con propósitos analíticos, dicho método implica la excitación de por ejemplo una mezcla de HAP's con radiación de longitud de onda equivalente a la energía del primer estado excitado de la molécula de interés, es decir un proceso tipo REMPI (1+1). Este experimento es bastante selectivo y se puede llevar a cabo usando el mismo aparato experimental mostrado en este trabajo cambiando solamente el láser de longitud de onda fija por un láser sintonizable.

Los resultados obtenidos muestran que bajo condiciones similares a las de la estratósfera la fragmentación es el canal de relajación que predomina cuando las moléculas estudiadas en este trabajo son excitadas con radiación de 266 nm o 355 nm e intensidades del orden de $10^{10} \text{ W}^* \text{ cm}^{-2}$, esto se debe principalmente a las altas secciones eficaces de absorción de los HAP's junto con el hecho de que al excitar con radiación de alta intensidad los procesos de absorción multifotónica se ven favorecidos.

En la Tabla 3.13, se resume el estudio de las moléculas analizadas en este trabajo.

Tabla 3.13 Resumen de los procesos de ionización y/o disociación multifotónica del fluoreno, carbazol y dibenzofurano, con fotones de 266 y 355 nm.

		Fluoreno	Carbazol	Dibenzofurano	
266 nm	Sin gas portador	I ($\text{W}^* \text{ cm}^{-2}$)/ 10^{10}	1.1 - 3.2	0.76 - 3.1	1.1 - 3.3
		Iones mayoritarios	$\text{H}^+, \text{C}^+, \text{CH}_x^+ (x=1,2,4,5,6), \text{C}_2^+, \text{C}_2\text{H}_4^+, \text{C}_{12}\text{H}_{10}^+$	$\text{H}^+, \text{C}^+, \text{CH}^+, \text{C}_2^+, \text{C}_2\text{H}_3^+ (\text{HCN}^+), \text{C}_3\text{H}^+$	$\text{H}^+, \text{C}^+, \text{CH}^+, \text{CH}_6^+ (\text{H}_2\text{O}^+), \text{C}_2^+, \text{C}_2\text{H}_3^+, \text{C}_3\text{H}^+$
		Mecanismo	B	B	B
	Con gas portador	I ($\text{W}^* \text{ cm}^{-2}$)/ 10^{10}	0.80 - 3.2	2.8 - 0.86	0.73 - 3.1
		Iones mayoritarios	$\text{H}^+, \text{C}^+, \text{CH}_6^+ (\text{C}_3^{2+}), \text{C}_2^+, \text{C}_5\text{H}_4^{2+}, \text{C}_3^+, \text{C}_3\text{H}^+, \text{C}_{13}\text{H}_{10}^+$	$\text{H}^+, \text{C}^+, \text{CH}^+, \text{CH}_6^+ (\text{NH}_4^+), \text{C}_2^+, \text{Ar}^+ (\text{C}_3\text{H}_4^+, \text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+)$	$\text{H}^+, \text{H}_2^+, \text{C}_2^+, \text{C}^+, \text{CH}^+, \text{CH}_2^+, \text{CH}_4^+ (\text{O}^+)$
		Mecanismo	A	B	B
355 nm	Sin gas portador	I ($\text{W}^* \text{ cm}^{-2}$)/ 10^{10}	1.8 - 6.2	1.6 - 6.5	1.1 - 6.6
		Iones mayoritarios	$\text{H}^+, \text{CH}_x^+ (x=2,4,5,6), \text{C}_3^{2+}$	$\text{H}^+, \text{C}^+, \text{CH}_2^+ (\text{N}^+), \text{CH}_4^+ (\text{NH}_2^+)$	$\text{H}^+, \text{CH}_2^+, \text{CH}_4^+ (\text{O}^+), \text{C}_2^+, \text{C}_2\text{H}_3^+, \text{C}_3\text{H}_3^+, (\text{DBF} + \text{H}_2\text{O} - x\text{H})^+ (x=0,1,2)$
		Mecanismo	B	B	C
	Con gas portador	I ($\text{W}^* \text{ cm}^{-2}$)/ 10^{10}	2.1 - 6.5	2.1 - 6.2	2.2 - 6.4
		Iones mayoritarios	$\text{H}^+, \text{CH}_x^+ (x=4,5,6), \text{C}_3^{2+}$	$\text{H}^+, \text{C}^+, \text{CH}_2^+ (\text{N}^+), \text{CH}_4^+ (\text{NH}_2^+), \text{C}_2\text{H}_4^+ (\text{CH}_2\text{N}^+)$	$\text{H}^+, \text{CH}_4^+ (\text{O}^+), \text{C}_2^+, \text{C}_3\text{H}_3^+, (\text{DBF} + \text{H}_2\text{O} - x\text{H})^+ (x=0,2,3), (\text{DBF} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H})^+$
		Mecanismo	B	B	C

Recomendaciones

Respecto a la determinación de la composición química de los iones es deseable realizar experimentos en un equipo de alta resolución por ejemplo un tubo de vuelo con reflectron y/o con compuestos deuterados, lo que permitirá conocer más a fondo los canales disociativos de las moléculas.

Obtener valores más exactos de la energía mínima de formación de un ión, nos daría más herramientas para estudiar la dinámica de disociación de moléculas como las estudiadas en este trabajo. En este sentido se podrían realizar cálculos computacionales refinados de la superficie de energía potencial de los iones detectados en los experimentos de MFI y MFD. También es posible determinar este valor de energía mínima de formación a partir de experimentos de REMPI (1+1) donde se va cambiando la energía del segundo fotón.

De particular interés sería estudiar la interacción entre HAP's y moléculas de agua cuando se forman agregados, específicamente para determinar las energías de enlace tipo puente de hidrógeno y la manera en que esta interacción afecta los procesos de fotodisociación. Esto tendría aplicaciones en la fisicoquímica de compuestos de interés atmosférico.

BIBLIOGRAFÍA

- Anderson, J. B.; Fenn, J. B. *Physics of Fluids*, **1965**, *8*, 780.
- Baba, M.; Mori, K.; Yamawaki, M.; Akita, K.; Ito, M.; Kasahara, S.; Yamanaka, T. *J. Phys. Chem. A*. **2006**, *110*, 10000.
- BelBruno, J.J.; Chrystophy, E. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*. **1992**, *115*, 111.
- BelBruno, J.J. *Appl. Phys. B*. **1993**, *56*, 263.
- BelBruno, J.J. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*. **1994**, *139*, 1.
- Bernstein, R.B. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 1178.
- Beynon, J.H.; Gilbert, J.R. Energetics and Mechanisms of Unimolecular Reactions of Positive Ions: Mass Spectrometric Methods, In Gas Phase Ion Chemistry, Elsevier: Amsterdam, **1985**, Cap. 2, 61-84.
- Boesl, U.; Weinkauff, R.; Weickhardt, C.; Schalg, E. W. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1994**, *131*, 87.
- Boissel, P.; de Parseval, P.; Marty, P.; Lefèvre, G. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 4973.
- Boo, B. H.; Choi, Y. S.; Kim, T-S.; Kang, S. K.; Kang, Y. H.; Lee, S. Y. *J. Mol. Struct.* **1996**, *377*, 129.
- Braun, J.E.; Mehnert, Th.; Neusser, H.J. *Int. J. Mass. Spectrom.* **2000**, *203*, 1.
- Braun, J.E. Neusser, H.J. *Mass Spectrom Rev*, **2002**, *21*, 16.
- Bréchnignac, P.; Pino, T.; Boudin, N.; *Spectrochimica Acta Part A*. **2001**, *57*, 745.
- Budzikiewicz, H.; Djerassi, C.; Williams, D. *Mass Spectrometry of Organic Compounds*. **1967**, Holden-Day, San Francisco.
- Chaiken, J.; *Laser Chemistry of Organometallics*, ACS Symp. Ser. 530, **1993** American Chemical Society, Washington DC.

- Chen, R-F.; Zheng, C.; Fan, Q-L.; Huang, W. *J. Comp. Chem.* **2007**, *28*, 2091.
- Choi, Y. K.; Koo, Y. M.; Jung, K. W. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1999**, *127*, 1.
- Davico, G. E.; Bierbaum, V. M.; DePuy, C. H.; Ellison, G. B.; Squires, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2590.
- Dibben, M.J.; Kage, D.; Szczepanski, J.; Eyler, J.R.; Vala, M. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6024.
- Dong, C. "PowderX: Windows-95-based program for powder X-ray diffraction data processing", *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 838.
- Ekern, S. P.; Marshal, A. G.; Szczepanski, J.; Vala, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3498.
- Gedanken, A.; Robin, M.B.; Kuebler, N.A.; *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4096.
- Golgacker, W.; Schweitzer, D.; Zimmermann, H.; *Chem. Phys.* **1979**, *36*, 15.
- Gotkis, Y.; Oleinikova, M.; Naor, M.; Lifshitz, C. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12282.
- Grebner, Th. L.; Stumpf, R.; Neusser, H.J. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* **1997**, *167/168*, 649.
- Gross, J.H.; *Mass Spectrometry a Textbook*. **2004**, Springer, Cap. 2.
- Gross, M. L.; Caprioli, R. M. *The Encyclopedia of Mass Spectrometry*. **2006**, Vol 6, Cap 4, Elseiver, Paris.
- Grotemeyer, J.; Linder, J.; Köster, C.; Schlag, E. W. *J. Mol Struct.* **1990**, *217*, 51.
- Gudipati, M.S.; Daverkausen, J.; Maus, M.; Hohlneicher, G. *Chem. Phys.* **1994**, *186*, 289.
- Itakura, R.; Tanaka, T.; Kuwata, M.; Susuki, H.; Yamanouchi, K. *Chem. Phys. Lett*, **2008**, *462*, 27.
- Jiao, C.Q.; DeJoseph Jr, C. A.; Lee, R.; Garscadden, A. *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *257*, 34.
- Jochims, H-W.; Schwell, M.; Baumgärtel, H.; Leach, S. *Chem. Phys.* **2005**, *314*, 263.
- Khasawneh, I. M.; Winefordner, J. D. *Talanta*. **1988**, *35*, 267.
- Krause, H.; Neusser, H.J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 5923.
- Kuehlewind, H.; Neusser, H.J.; Schalg, E. W. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5593.
- Léger, A.; Boissel, P.; Désert, F. X.; d'Hendecourt, L. *Astron. Astrophys.* **1989**, *213*, 351.

- Lifshitz, C.; Ling, Y. J. *Mass Spectrom.* **1997**, *32*, 1219.
- Ljubic', I.; Sabljic', A. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1339.
- Lubman, D. M.; Jordan, R. M. *Rev. Sci Instrum.* **1985**, *56*, 373.
- Lubman, D. M.; Kronick, M. N. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 660.
- Lubman, D. M.; Liang, L.; Dunn, T. M. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3444.
- Marchese, F. T.; Seliskar, C. J.; Jaffe, H. H. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4194.
- Marsal, P.; Avilov, I.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J. L.; Beljonne, D. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *392*, 521.
- Matsumoto, J.; Imasaka, T. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3763.
- Matsumoto, J.; Nakano, B.; Imasaka, T. *Anal. Sciences.* **2003**, *19*, 383.
- Opsal, R. B.; Owens, K. G.; Reilly, J. P. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1884.
- Optiz, J.; Bruch, D.; Banert, K. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* **1992**, *115*, 53.
- Pachuta, S. J.; Kenttämaa, H. I.; Sack, T. M.; Cerny, R. L.; Tomer, K. B.; Gross, M. L.; Pachuta, R. R.; Cooks, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 657.
- Paisner, J.A.; Solarz, R.W. *Laser Spectroscopy and its Applications*, **1987**, *Capitulo 3*, Ed. MARCEL DEKKER INC, New York.
- Pina, J.; Seixas de Melo, J. S.; Burrows, H. D.; Monkman, A. P.; Navaratnam, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *400*, 441.
- Pinkham, C. A.; Wait Jr, S. C. *J. Mol. Spectroscopy*, **1968**, *27*, 326.
- Pino, T.; Bréchnignac, Ph.; Dartois, E.; Demyk, K.; d'Hendecourt, L. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *339*, 64.
- Pino, T.; Parneix, P.; Calvo, F.; Bréchnignac, Ph. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4456.
- Poveda, J.C.; San Román, A.; Guerrero, A.; Álvarez, I.; Cisneros, C. *Int. J. Mol. Sci.* **2008**, *9(10)*, 2003.
- Proch, D.; Rider, D.M.; Zare, R.N. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *81*, 430.

- Requena, A.; Zuñiga, J. *Espectroscopia*. **2004**, Pearson-Prentice Hall, Madrid - España, *Cap. 19*.
- Reusch, W. *Virtual texbook of organic chemistry*. **1999**, www.cem.msu.edu/.
- Richter, H.; Howard, J.B. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2000**, *26*, 565.
- Smalley, R.E.; Wharton, L.; Levy, D.H. *Accounts of Chemical Research*. **1977**, *10*, 139.
- Taylor, A. G.; Jones, A. C.; Phillips, D. *Chem. Phys.* **1989**, *138*, 413.
- Vall-Ilosera, G.; Coreno, M.; Erman, P.; Huels, M.A.; Jakubowska, K.; Kivimäki, A.; Rachlew, E.; Stankiewicz, M. *Int. J. Mass Spectrom.* **2008**, *275*, 55.
- Van-Oanh, N-T.; Désesquelles, P.; Douin, S.; Bréchnignac, P. *J. Phys. Chem. A*. **2006**, *110*, 5592.
- Von Borczyskowski, C.; Seiff, F.; Stehlik, D. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 327.
- Wiley, W.C.; McLaren, I.H. *Rev. Sci. Instru.* **1955**, *26*, 1150.
- Yi, J.T.; Alvarez-Valtierra, L.; Pratt, D.W. *The J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 244302.
- Zandee, L.; Bernstein, R.B. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 2574.
- Zimmermann, R.; Boesl, U.; Weickhardt, C.; Lenoir, D.; Schramm, K-W.; Kettrup, A.; Schalg, E.W. *Chemosphere*, **1994**, *29*, 1877.