

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

DINÁMICA DE FOTOIONIZACIÓN Y FOTODISOCIACIÓN DE COMPUESTOS
CARBONÍlicos DE BAJO PESO MOLECULAR

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

Q. LEONARDO MUÑOZ RUGELES

TUTOR: DRA. MARÍA DEL CARMEN CISNEROS GUDIÑO
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

MÉXICO, D.F. JUNIO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**

A **CONACyT** por la beca 270309 otorgada.

Al proyecto **CONACyT** 60021905.

A los proyectos **PAPIIT** IN107912 y IN102613.

A la **Dra. María del Carmen Cisneros Gudiño**, por su asesoría.

Al **Dr. Ignacio Álvarez Torres**.

Al **M. en C. Alfonso Guerrero Tapia**.

Al **Laboratorio de Colisiones Atómicas Moleculares y Óptica, ICF**.

Al **Posgrado en Ciencias Químicas**.

Este trabajo de investigación se desarrollo en el Laboratorio de Colisiones Atómicas Moleculares y Óptica del Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM bajo la asesoría de la Dra. María del Carmen Cisneros Gudiño.

A mi madre, Leonor Rugeles, y a Brenda Sanchez.

¡Ya llegó la primavera!

TABLA DE CONTENIDOS

	Pág.
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABLAS	XII
RESUMEN	XIII
ABSTRACT	XIV
I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	4
OBJETIVO GENERAL	4
OBJETIVOS ESPECIFICOS	4
III. MARCO CONCEPTUAL	5
ESTADOS ELECTRÓNICOS EXCITADOS	5
ABSORCIÓN MULTIFOTÓNICA: Ionización multifotónica.....	7
PROPABILIDAD DE COHERENCIA DE n_f FOTONES.....	8
CINÉTICA DE LOS PROCESOS MPI	11
MECANISMOS DE IONIZACIÓN MULTIFOTÓNICA.....	13
EFECTO DE LA INTENSIDAD DE LA RADIACIÓN	14
ESPECTROMETRÍA DE MASAS MULTIFOTÓNICA	16
IONIZACIÓN MULTIFOTÓNICA DE ACETALDEHÍDO	17

- Absorción UV y VUV	17
- Espectro MPI: ionización (2+1)	19
IV. SECCIÓN EXPERIMENTAL	22
GENERACIÓN DEL HAZ MOLECULAR	23
FUENTE DE RADIACIÓN LÁSER	26
ESPECTRÓMETRO DE MASAS R-TOF	28
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
PROPANALDEHÍDO.....	38
BUTANALDEHÍDO.....	54
VI. CONCLUSIONES.....	68
VII. TRABAJO FUTURO	71
APENDICE A: CALIBRACIÓN DE LOS ESPECTROS R-TOF	72
APENDICE B: ESPECTROS R-TOF	73
PROPANALDEHÍDO.....	73
BUTANALDEHÍDO.....	75
APENDICE C: GRÁFICAS DE CORRIENTE IÓNICA VERSUS INTENSIDAD DE LA RADIACIÓN	77
PROPANALDEHÍDO.....	77
BUTANALDEHÍDO.....	79
APENDICE D: DESVIACIÓN ESTANDAR DE LA MUESTRA	83

APENDICE E: METODOLOGÍA DE CÁLCULO Y ESTRUCTURAS	
CALCULADAS	84
BIBLIOGRAFÍA	111

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Oxidación de RH a través de su participación en la oxidación de NO a NO ₂	1
Figura 2. Diagrama de Jablonski	6
Figura 3. Diagrama de orbitales del cromóforo carbonilo	6
Figura 4. Posibles transiciones multifotónicas de absorción.....	7
Figura 5. Probabilidad de coherencia de n fotones. (a) Probabilidad de coherencia de 2, 3 y 4 fotones para el acetaldehído, (b) Variación de la probabilidad de coherencia de 2 fotones con el tamaño molecular, (c) Razón entre la probabilidad de coherencia de 3 fotones con respecto a la probabilidad de coherencia de 2 fotones	10
Figura 6. Excitación resonante MPI (1+1)	11
Figura 7. Mecanismos ionización multifotónica. (a) AT y (b) LS	13
Figura 8. Posibles mecanismos de ionización por efecto del campo de campo. (a) IT, (b) MPI y (c) ISB	15
Figura 9. Espectro de absorción UV y VUV del acetaldehído	18
Figura 10. Espectro MPI en la región de la transición ¹ (n, 3s)	19
Figura 11. PES realizando el proceso MPI (2+1) a través de los estados $6_0^1 - 7_0^1$	20
Figura 12. Efecto de $M(x)$ sobre la distribución de velocidades en haz supersónico de He ($\gamma=5/3$, 4 g/mol, $T_0=298$ K).....	23
Figura 13. Evolución de $T(x)$ y $M(x)$ en función de número de diámetros desde el punto inicial de la expansión	24

Figura 14. Sistema utilizado para la generación del haz molecular utilizando He como gas de arrastre	25
Figura 15. Esquematación de un proceso de inversión de la población	26
Figura 16. Niveles entre los que ocurre la transición láser en un cristal de Nd:YAG.....	27
Figura 17. Perfil temporal del pulso láser a 355 nm.....	28
Figura 18. Sistema TOF lineal	29
Figura 19. Dependencia de t_v con el potencial V . (a) Variación de t_v , (b) tangentes al punto correspondiente a un ion con masa 29 g/mol para tres valores de V	30
Figura 20. Reflectrón de una etapa.....	31
Figura 21. Reflectrón de dos etapas	33
Figura 22. Reflectrón angular D-850 de Jordan TOF Products, Inc	34
Figura 23. Resolución para diferentes masas de un espectro R-TOF de butanaldehído	35
Figura 24. Posibilidades de fragmentación de iones de acuerdo al número de electrones..	36
Figura 25. Espectro R-TOF del Acetaldehído ionizado con radiación láser de 355 nm.....	37
Figura 26. Reacciones de disociación del catión radical de acetaldehído.....	37
Figura 27. Espectros de masas R-TOF del propanalaldehído a diferentes de intensidades de fotoionización. Para las señales CH_n^+ , $n=0-3$, y para C_2H_n^+ , $n=0-4$	39
Figura 28. Proyecciones de Newman para los diferentes conformeros del propanalaldehído. Conformero (a) <i>s-cis</i> $\Phi=0^\circ$, (b) <i>gauche</i> $\Phi=60^\circ$, (c) <i>gauche</i> $\Phi=120^\circ$ y (d) <i>s-trans</i> $\Phi=180^\circ$..	40

Figura 29. Vías de disociación asociadas a la generación de iones con masa 29 g/mol	41
Figura 30. Perfil de la energía total para la reacción (1) dando origen al ion CH_3CH_2^+	41
Figura 31. Origen de las señales con masa 27 g/mol y 25 g/mol	43
Figura 32. Generación del ion CH_2CH^+ . (a) Variación de la energía total durante la reacción, (b) isomerización de la especie CH_2CH^+	44
Figura 33. Posibles reacciones dando origen a iones de masa 30 g/mol	45
Figura 34. Generación de $\text{CH}_3\text{CH}_3^{+\cdot}$ por reordenamiento del catión radical <i>gauche</i>	46
Figura 35. Proceso de enolización del propanaldehído (a) neutro y (b) cargado	47
Figura 36. Perfil de isomerización del ion $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}\cdot^+$ a $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{O}^+$	48
Figura 37. Cadena de reacciones para la formación de fragmentos del tipo C_2H_n^+ , n=0-5.	49
Figura 38. Reacción de deshidrogenación del catión radical $\text{CH}_3\text{CH}_3\cdot^+$	50
Figura 39. Vías de disociación alternativas	51
Figura 40. Disociación del ion CH_2CH^+ en $\text{H}\cdot$ y CHCH^+ : (a) Disociación e (b) Isomerización.....	51
Figura 41. Reacciones para la generación de señales CH_n^+ con origen el radical metilo ..	54
Figura 42. Espectros R-TOF del propanaldehído medidos a diferentes intensidades de radiación de 355 nm. Para las señales CH_n^+ , n=0-3, para C_2H_n^+ , n=0-4, C_3H_n^+ , n=0-7.....	55
Figura 43. Confórmeros del butanaldehído. (a) Ángulos diedros y (b) confórmeros	57
Figura 44. Reacciones de disociación generando fragmentos con masa 43 g/mol	58
Figura 45. Pérdida de un átomo de hidrógeno en el butanaldehído <i>cis/trans</i>	59

Figura 46. Isomerización del catión isopropilo (a) y reacción de eliminación de una molécula de hidrógeno (b)	60
Figura 47. Isomerización del catión alilo (a) y reacción de eliminación de una molécula de hidrógeno (b)	61
Figura 48. Origen de los fragmentos con masa 44 g/mol y 42 g/mol	62
Figura 49. Generación del complejo $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3\text{-CO}]^+$ para la conformación <i>cis-tran</i>	63
Figura 50. Pérdida de una molécula de H_2 desde el catión radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	64
Figura 51. Rearreglo McLafferty para el butanaldehído	64
Figura 52. Perfil del rearreglo McLafferty en el catión radical de butanaldehído	65
Figura 53. Reacciones de disociación originando especies CH_n^+ y C_2H_n^+	66
Figura 54. Curvas de calibración para el (a) propanaldehído y (b) butanaldehído	73

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Concentración de CC determinado en diferentes estudios. Los valores tienen unidades de $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1
Tabla 2. Posición de la bandas vibracionales del estado $^1(n, 3s)$ para el acetaldehído	21
Tabla 3. Componentes del sistema R-TOF, y valores de potencial utilizados	36
Tabla 4. Número de fotones obtenidos desde los espectros R-TOF del propanaldehído ...	39
Tabla 5. Número de fotones obtenidos desde los espectros R-TOF del butanaldehído	57
Tabla 6. Error estándar en los datos del propanaldehído	84
Tabla 7. Error estándar en los datos del butanaldehído	84

DINÁMICA DE FOTOIONIZACIÓN Y FOTODISOCIACIÓN DE COMPUESTOS CARBONÍlicos DE BAJO PESO MOLECULAR

Palabras claves: Fotoionización, Fotodisociación, Láser, Propanaldehído, Butanaldehído, Espectrometría de tiempo de vuelo, MPI.

RESUMEN

En este trabajo, se reportan los resultados sobre el estudio de la dinámica de fotoionización y fotodisociación de propanaldehído y butanaldehído con pulsos láser de 355 nm, ~20 ns de ancho temporal y a intensidades del orden de 10^{10} W/cm².

Los resultados experimentales indican que el propanaldehído y butanaldehído son fotoionizados a través de la excitación resonante al estado intermedio de Rydberg ($n,3s$), de las moléculas neutras, que involucra el modo normal de tensión C-H del carbono carbonílico.

Se realizaron cálculos DFT utilizando el funcional de intercambio y correlación M05-2X y el grupo de funciones base 6-311+g(d,p), de los cuales se proponen diferentes vías de reacción y disociación que tienen lugar sobre la superficie del estado D_0 de los cationes radicales, e igualmente, para los iones fragmentos que dan origen a las señales de intensidad mayor, responsables del perfil R-TOF observado.

PHOTOIONIZATION AND PHOTODISSOCIATION DYNAMICS OF CARBONYL COMPOUNDS OF LOW MOLECULAR WEIGHT

Keywords: Photoionization, Photodissociation, Laser, Propionaldehyde, Butyraldehyde, Time of flight spectrometry, MPI.

ABSTRACT

In this work, we report the results about the study of the dynamic of photoionization and photodissociation of propionaldehyde and butyraldehyde with laser pulses at 355 nm and temporal width ~20 ns with at intensities of the order of 10^{10} W/cm².

The experimental results indicate that propionaldehyde and butyraldehyde are photoionized through of resonant excitation at Rydberg states (n,3s) for neutral molecules, which involves the C-H tension normal mode at the carbonilic carbon.

DFT calculations were performed using the exchange-correlation functional M05-2X and basis set 6-311+g(d,p), which enable to suggest different reaction and dissociation pathways taken place on the D₀ potential energy surface for radical cation as well as ions observed with high intensity in the R-TOF spectra.

I. INTRODUCCIÓN

Los compuestos carbonílicos, CC, moléculas que contienen el grupo funcional C=O en su estructura, se encuentran presentes en la mayoría de moléculas biológicas y en muchos agentes farmacéuticos.¹ A su vez, los CC son contaminantes orgánicos presentes en altas concentraciones en el aire urbano², y representan un riesgo para la salud humana.^{3,4} Esto ha incentivado la realización de estudios enfocados en elucidar mecanismos de formación y reacción de CC presentes en el aire⁵, así como la cuantificación, e identificación de fuentes de emisión de CC en zonas industriales⁶, urbanas⁷ y en el interior de edificios⁸, así como la influencia de factores temporales, *i.e.* estación del año.⁹ En la Tab. 1 se presentan resultados de diferentes estudios realizados alrededor del mundo, en los que se cuantificaron las concentraciones de algunos CC. En el caso de México las mediciones fueron realizadas en oficinas del Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México.⁸ Los datos revelan que México presenta el primer lugar en concentraciones de propanal, y el segundo lugar con respecto al butanal.

Tabla 1. Concentración de CC determinado en diferentes estudios. Los valores tienen unidades de $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

CC \ País	Grecia			India			China			México		
	Media	Min	Max	Media	Min	Max	Media	Min	Max	Media	Min	Max
Formaldehído	15.9	0.05	39.0	23.93	2.64	61.84	13.7	5.72	21.4	26.0	17.0	36.0
Acetaldehído	11.8	4.3	49.0	18.67	7.13	24.81	10.6	4.56	15.4	19.0	8.0	38.0
Propanal	2.0	0.3	9.94	4.0	0.55	6.46	1.87	0.67	2.77	4.0	0.2	15.0
Butanal	2.3	0.8	140.0	5.18	3.48	7.76	12.1	5.05	23.6	15.0	3.4	43.0

Las fuentes primarias de CC presentes en la atmósfera son antropogénicas, siendo la actividad industrial y los vehículos las más importantes. La oxidación de hidrocarburos presentes en el aire es considerada una fuente secundaria de CC.

Como se puede observar en la Fig. 1, los hidrocarburos, RH, pueden reaccionar con el radical hidroxilo, $\cdot\text{OH}$, y oxígeno molecular, O_2 , produciendo el radical peroxi, $\text{ROO}\cdot$; el radical $\text{ROO}\cdot$ reacciona con el monóxido de nitrógeno, NO , produciendo el radical alcoxi, $\text{RO}\cdot$, el cual reacciona con O_2 generando el radical $\text{HOO}\cdot$, y el CC $\text{R}'\text{HCO}$.¹⁰

La participación de CC en química atmosférica, hace a estos sistemas muy interesantes para estudiar su dinámica de fotoionización y fotodisociación en relación a su estructura electrónica. La primera banda de absorción en CC corresponde al estado S_1 , y se asigna a la transición (n,π^*) ; la segunda banda de absorción, en el VUV, corresponde a la transición de Rydberg $(n,3s)$.^{11,12} A través de estados de Rydberg ha sido posible obtener los espectros de ionización multifotónica, MPI por sus siglas en inglés, y determinar el efecto de la

excitación vibracional sobre la dinámica de fotoionización y fotodisociación de CC, como formaldehído, acetaldehído y acetona.¹³⁻¹⁵ Las reglas de selección, para procesos MPI, son diferentes que las de la absorción de un fotón. Esto permite estudiar transiciones electrónicas prohibidas utilizando fotones en el intervalo UV-VIS del espectro.¹⁶ La espectrometría de masas asistida por ionización multifotónica, MS-MPI por sus siglas en inglés, ha sido la principal herramienta utilizada para el estudio de la dinámica de fotoionización y fotodisociación de compuestos orgánicos.

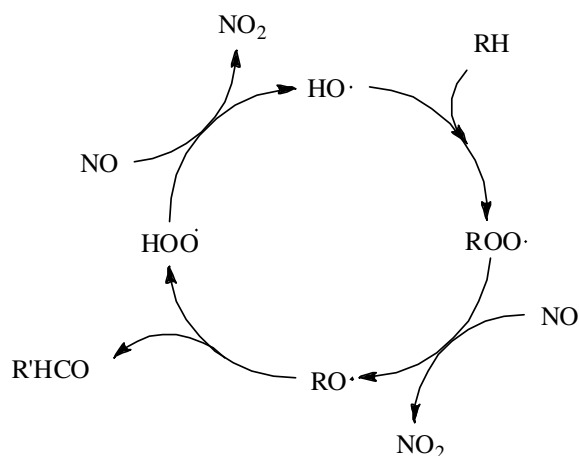


Figura 1. Oxidación de hidrocarburos (RH) a través de su participación en la oxidación de NO a NO₂.

En MS-MPI, fuentes láser sintonizables en la región del UV cercano y visible excitan las moléculas a estados resonantes, lo que permite que la molécula tenga tiempo suficiente para absorber un fotón adicional y pueda superar su potencial de ionización, PI.^{16,17} La MPI, asistida por fuentes láser, tiene la ventaja de que el proceso de generación de iones ocurre en una región muy pequeña, en la escala de μm (punto focal), sumado a tiempos muy cortos, 5-10 ns. Estas características de espacio-tiempo son ideales para realizar estudios de caracterización de estructura electrónica, dinámica de fotodisociación y fotoionización por espectrometría de masas de tiempo de vuelo, TOF.¹⁷

De acuerdo a los resultados de los estudios de cuantificación de CC presentados en la Tab. 1, el formaldehído y acetaldehído son los aldehídos contaminantes en mayor proporción, en muestras de aire urbano; el propanalaldehído y butanalaldehído son detectados en concentraciones muy inferiores, con excepción del butanalaldehído en Grecia. Debido a la oxidación de hidrocarburos presentes en la atmósfera, Fig. 1, la detección de propanalaldehído y butanalaldehído puede ser indicativo de su participación como intermediarios claves en la generación de formaldehído y acetaldehído, por lo que es

importante caracterizar su estructura electrónica y dinámica de fotoionización y fotodisociación, con el fin de entender en su totalidad el papel que estos representan como contaminantes atmosféricos.¹⁸

En este trabajo se presentan los resultados sobre el estudio de la dinámica de fotoionización y fotodisociación de propanaldehído y butanaldehído, con radiación láser de 355 nm y espectrometría de tiempo de vuelo en modo reflectrón, R-TOF. En el Capítulo II se presentan los objetivos del trabajo realizado. En el Capítulo III se expone un Marco Conceptual en un intento por introducir al lector en los principales temas asociados a la investigación. En el Capítulo IV se exponen detalles relacionados a la metodología experimental. En el Capítulo V se presentan los resultados obtenidos para el propanaldehído y butanaldehído. En el Capítulo VI se listan las conclusiones del trabajo, y por último, en el Capítulo VII, se realizan algunas recomendaciones sobre algunos experimentos a realizar, con el fin de obtener información adicional sobre la dinámica de fotoionización y fotodisociación de compuestos carbonílicos de bajo peso molecular.

II. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar la dinámica de fotoionización y fotodisociación multifotónica de propanaldehído y butanaldehído con radiación láser de 355 nm y espectrometría de tiempo vuelo de alta resolución operando en modo reflectrón, R-TOF.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Establecer las principales diferencias entre la dinámica de fotoionización y fotodisociación de propanaldehído y butanaldehído, y proponer vías de disociación que expliquen los perfiles espectrales observados.
- Determinar la influencia de la longitud de la cadena alifática sobre la dinámica de fotoionización y fotodisociación de aldehídos, y establecer las principales diferencias con respecto al desarrollo dinámico del acetaldehído.
- Utilizar herramientas de cálculo que permitan establecer la validez de la dinámica propuesta para la generación de las especies observadas en los espectros R-TOF.

III. MARCO CONCEPTUAL

El estudio de la dinámica de fotoionización y fotodisociación de compuestos orgánicos presenta una amplia gama de aplicaciones, que abarca desde el conocimiento fundamental, hasta aplicaciones fotosintéticas y medioambientales. A continuación se presenta una revisión sobre los conceptos más relevantes para este tipo de estudios.

ESTADOS ELECTRÓNICOS EXCITADOS

Cuando un fotón es absorbido por una molécula, uno de sus electrones que ocupa un orbital enlazante o un orbital no-enlazante, es excitado a un orbital no ocupado de energía más alta, denominado orbital anti-enlazante. Durante esta transición, el espín electrónico debe conservarse, así que si el estado basal de la molécula excitada es un estado singulete, S_0 , el estado excitado producido por la transición es un estado singulete superior, S_n , con todos los espines electrónicos apareados y multiplicidad igual a 1.

Tras la transición, la molécula puede encontrarse en cualquiera de los niveles vibracionales permitidos del estado electrónico S_n decayendo muy rápidamente, 10^{-13} s, al estado vibracional de menor energía del estado S_n .¹⁹ Este proceso se denomina *redistribución vibracional*. Los estados vibracionales excitados accesibles se restringen por el principio de Franck-Condon, y serán principalmente aquellos que favorecen la transformación de la geometría del estado basal a la del estado excitado.

Si el estado S_n es un estado de mayor energía que el primer estado excitado, S_1 , S_n experimenta un decaimiento rápido no-radiativa, proceso denominado *conversión interna* (*CI*, por sus siglas en inglés), en una escala menor que $\sim 10^{-9}$ s hacia el estado S_1 .¹⁹

Una molécula en el estado S_1 puede retornar directamente al estado S_0 por dos vías diferentes: un proceso radiativo que implica la emisión de un fotón, proceso denominado fluorescencia o fosforescencia, dependiendo del tiempo de vida media del estado excitado, o por un proceso de IC en el que la energía es disipada como energía térmica a los alrededores.

Otro proceso interesante es el *entrecruzamiento entre sistemas* (*ISC*, por sus siglas en inglés). Este proceso involucra un cambio de multiplicidad de espín, que es mediado por la coincidencia en la geometría molecular en un punto de las superficies de energía potencial de los estados S_1 y T_1 , proceso que ocurre en una escala de tiempo de $\sim 10^{-8}$ s para el acetaldehído.^{20,21}

A cada estado excitado singulete (S_1 , S_2 , S_3 , etc.) le corresponde un estado triplete (T_1 , T_2 , T_3 , etc.) con dos electrones con espines desapareados. Los estados tripletes siempre serán

de menor energía que el correspondiente singlete, condición conocida como la primera regla de Hund.

Si se presentara la generación de un triplete superior, T_n , por ISC, la molécula experimentará un rápido proceso de IC hacia el estado T_1 . Esto puede ocurrir, por ejemplo, cuando T_2 es de menor energía que S_1 y, de forma menos probable, cuando el estado S_2 , o un estado superior, presenta un proceso de ISC mas rápido que la IC entre los estados singlete. Los procesos mencionados son representados por el diagrama de Jablonski, de la Fig. 1.

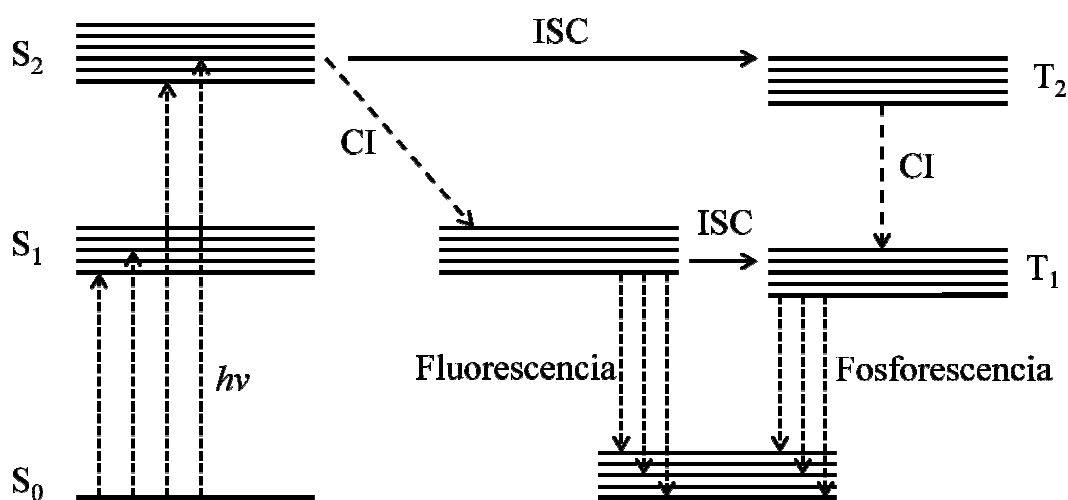


Figura 2. Diagrama de Jablonski.

En química orgánica existen dos tipos de transiciones electrónicas que ocurren en la región del ultravioleta, conocidas como transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$. Los compuestos carbonílicos, en el estado basal, tienen dos electrones en el orbital enlazante π del enlace C=O, y dos electrones en el orbital p_y no-enlazante del átomo de oxígeno, Fig. 3.

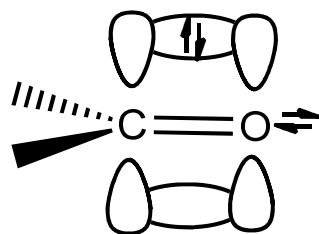


Figura 3. Diagrama de orbitales del cromóforo carbonilo.

La promoción de un electrón al orbital anti-enlazante π^* genera un estado excitado. Si el electrón es promovido desde el orbital $2p_y$, no-enlazante del átomo de oxígeno, la transición es conocida como $n-\pi^*$, y generalmente corresponde al estado S_1 . Si el electrón es promovido desde el orbital π del enlace C=O, la transición se denomina $\pi-\pi^*$, y usualmente corresponde al estado S_2 . Ya que el decaimiento desde estados excitados de alta energía es no ocurre tan rápido como entre estados excitados de baja energía, estados de gran importancia para la fotoquímica de compuestos carbonílicos. Para el acetaldehído, el estado S_2 ha sido reconocido el estado de Rydberg de menor energía, siendo la transición asignada como $n-3s$, en vez de $\pi-\pi^*$.^{12,19,20}

ABSORCIÓN MULTIFOTÓNICA: Ionización multifotónica

Cuando la luz visible o ultravioleta muy intensa interacciona con sistemas moleculares, una gran variedad de procesos interesantes pueden ocurrir, los cuales no ocurren bajo condiciones normales de iluminación. Uno de estos procesos es conocido como proceso multifotónico en el que varios fotones interaccionan de forma simultánea con una molécula, e implican la absorción, secuencial o concertada, de dos o más fotones por parte del sistema.

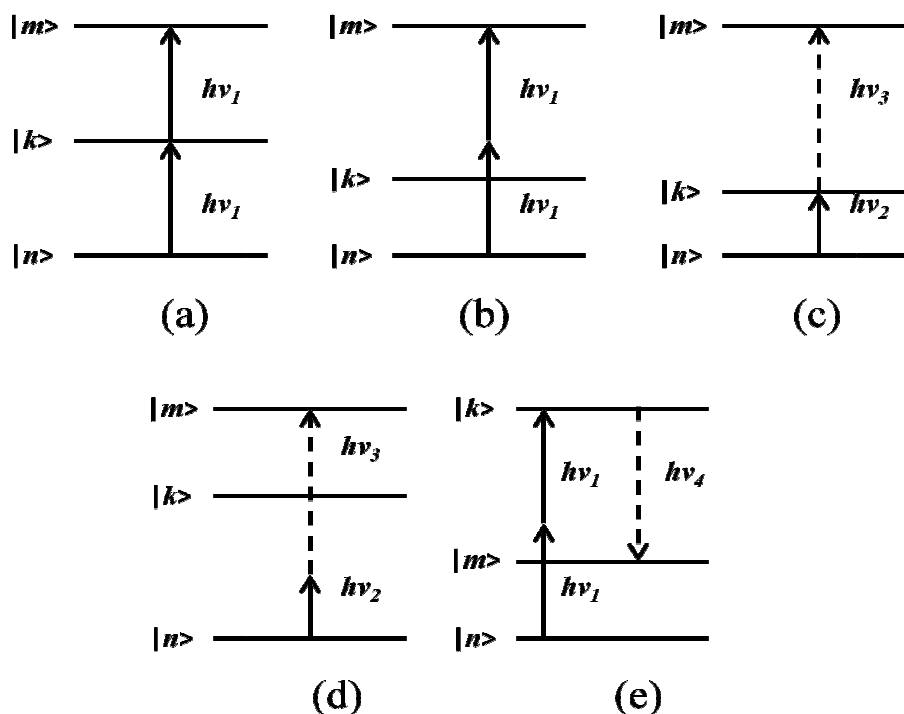


Figura 4. Posibles transiciones multifotónicas de absorción. Las flechas continuas y discontinuas son utilizadas para diferenciar los fotones, $|n\rangle$, $|k\rangle$, $|m\rangle$ corresponde a los estado inicial, intermedio e ionizado, respectivamente.

Al irradiar una molécula con pulsos láser intensos, la alta densidad de fotones permite que la mayoría de moléculas que alcanzan la región focal sean excitadas; las moléculas excitadas experimentan campos muy intensos, permitiendo la absorción adicional de fotones. Las diferentes formas por las cuales una molécula puede perder algún exceso de energía (ionización, emisión de un fotón, descomposición, transición no-radiativa) pueden ser utilizados para detectar la existencia de estados electrónicos que dan lugar a procesos multifotónicos. Adicionalmente, la dependencia de las transiciones multifotónicas con respecto a la longitud de onda de excitación, λ , revela información sobre la estructura electrónica del sistema.¹⁶ En la Fig. 4 se ilustra gráficamente las diferentes posibilidades.

El esquema (a) corresponde a la absorción secuencial de dos fotones de la misma energía $h\nu_1$, que excitan al sistema desde el estado inicial n a un estado intermedio k en una primera etapa de absorción, y del estado k al estado final m en una segunda etapa absorción. En el esquema (b) los dos fotones $h\nu_1$ son absorbidos de forma concertada, sin poblar el estado intermedio propio k . En el esquema (c), la excitación ocurre por la absorción secuencial de dos fotones de energía diferente, $h\nu_2$ y $h\nu_3$. La absorción del primer fotón puebla el estado estacionario k , y la absorción del segundo fotón puebla el estado m . El esquema (d) los dos fotones tienen energías distintas, $h\nu_2$ y $h\nu_3$, que se absorben de forma concertada poblando el estado m . Y por último, el esquema (e) representa un proceso de absorción concertada en el que dos fotones de igual energía, $h\nu_1$, excitan el sistema al estado m por medio de un estado virtual no estacionario k , el cual emite un fotón $h\nu_4$ con una energía que corresponde a la diferencia de energía entre el estado k y m .²² Cuando el estado m corresponde a un estado ionizado, el proceso es conocido como *ionización multifotónica*, MPI.

Para una gran cantidad de estados electrónicos el proceso más probable al ser sometidos a campos de luz muy intensos es la MPI. El análisis de procesos los procesos MPI se ha convertido en una técnica muy simple y útil que para registrar espectros electrónicos de moléculas, suministrando una percepción de estados electrónicos que no es posible investigar por métodos espectroscópicos convencionales.

PROBABILIDAD DE COHERENCIA DE n_f FOTONES

Para que ocurra un proceso de absorción multifotónica, se requiere la presencia simultánea de varios fotones en un volumen comparable al volumen molecular.²² Esto implica que la radiación debe tener la intensidad para aportar la densidad de fotones necesaria para que ocurra el fenómeno y que el volumen molar de la muestra ha de ser también el adecuado.

La densidad de fotones ϕ puede ser expresada como:

$$\phi = \frac{n_f}{V} \quad (1)$$

donde n_f corresponde al número de fotones que hay en el volumen V . La densidad de energía del haz de radiación está relacionada a su intensidad, o irradiancia, mediante la expresión:

$$\rho = \frac{I}{c_{medio}} \quad (2)$$

donde la velocidad de la luz en el medio, c_{medio} , es igual a la velocidad de la luz en el vacío dividida por el índice de refracción del medio n (igual a 1 para las condiciones experimentales de este trabajo):

$$c_{medio} = \frac{c}{n} \quad (3)$$

Cada fotón porta una energía $h\nu$, por lo tanto, la densidad fotónica, en función de la intensidad I del haz, puede expresarse como:

$$\phi = \frac{I}{h\nu c_{medio}} \quad (4)$$

Para determinar la probabilidad de que dos o más fotones interactúen simultáneamente con una misma molécula, se debe conocer la probabilidad de encontrar n_f fotones en un volumen determinado. Para radiación con características coherentes, dicha probabilidad obedece a una distribución de Poisson, y se expresa como:

$$P_{n_f}^{coherente} = \frac{\overline{n_f}^{n_f} \cdot e^{-\overline{n_f}}}{n_f!} \quad (5)$$

El número de fotones n_f que tenemos durante un tiempo promedio es expresado como

$$\overline{n_f} = \frac{IV}{h\nu c_{medio}} \quad (6)$$

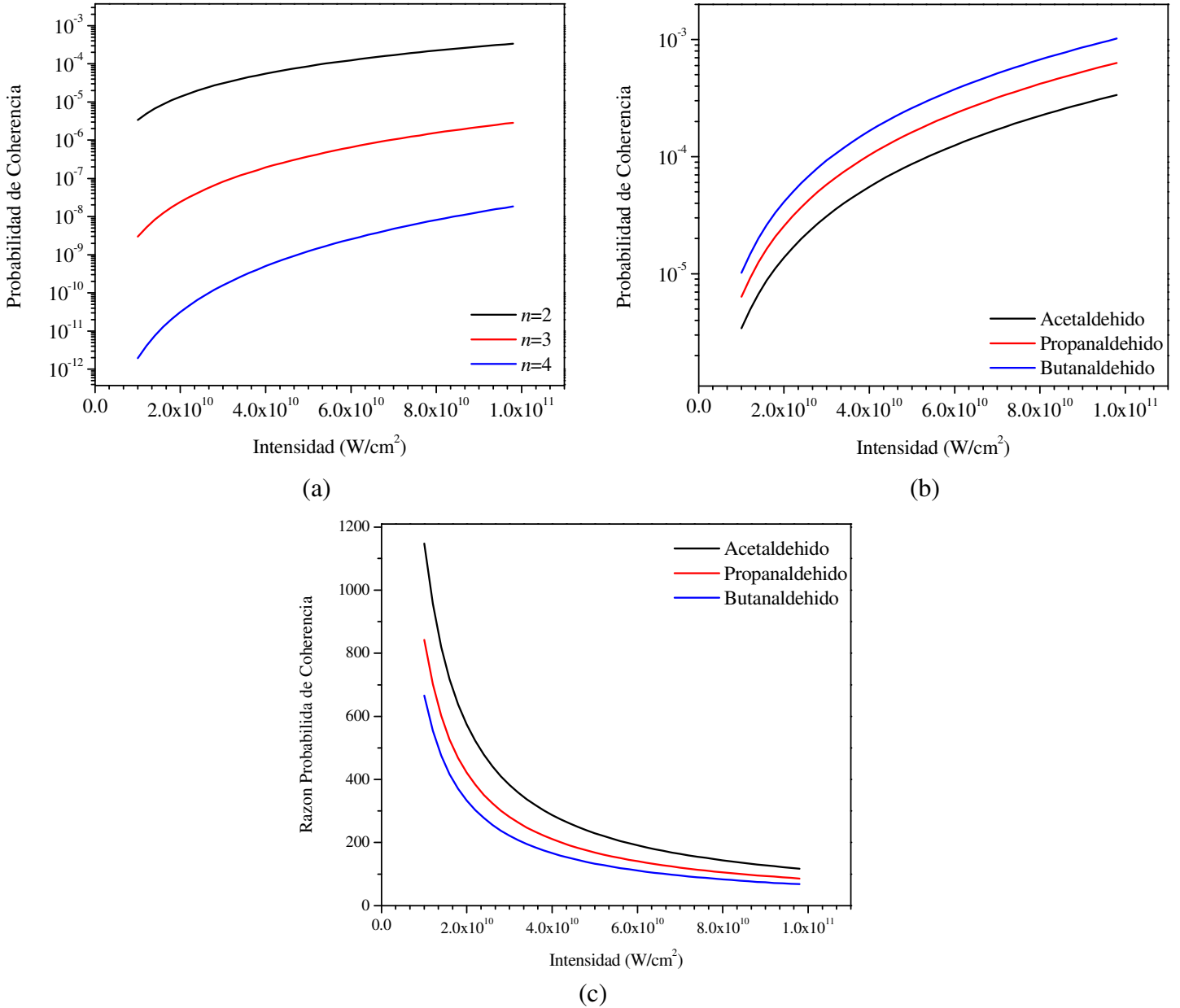


Figura 5. Probabilidad de coherencia de n fotones en función de I . (a) Probabilidad de coherencia de 2, 3 y 4 fotones para el acetaldehído, (b) Variación de la probabilidad de coherencia de 2 fotones con el tamaño molecular, (c) Razón entre la probabilidad de coherencia de 3 fotones con respecto a la probabilidad de coherencia de 2 fotones.

En la Fig. 5 se presentan las gráficas para la probabilidad de coherencia de 2, 3 y 4 fotones para el acetaldehído, la comparación de la probabilidad de coherencia de 2 fotones para el

acetaldehído, propanaldehído y butanaldehído, así como una gráfica para la razón de la probabilidad de coherencia de 3 fotones con respecto a la probabilidad de coherencia de 2 fotones, para las tres moléculas.²²

De la Fig. 5 pueden hacerse varias observaciones interesantes: para el acetaldehído, de 105 moléculas solo una absorbe 2 fotones a un intensidad de $\sim 1 \times 10^{10}$ W/cm², y a $\sim 1 \times 10^{11}$ W/cm², aproximadamente una sola molécula entre 10^3 , Fig. 5 (a). Este trabajo se realizó a valores de intensidad de la radiación de $\sim 10^{10}$ W/cm². La probabilidad de coherencia, a mínima intensidad, disminuye aproximadamente tres órdenes de magnitud para la coherencia de tres fotones, y disminuye otros tres órdenes de magnitud para la probabilidad de coherencia de cuatro fotones. Es decir, a la menor intensidad, sólo una molécula de acetaldehído entre 10^8 moléculas puede absorber tres fotones, y una sola molécula entre 10^{11} puede absorber cuatro.

La Fig. 5 (b) permite concluir que para la serie de moléculas estudiadas, la probabilidad de coherencia de dos fotones no presenta variaciones importantes, siendo aproximadamente un orden de magnitud mayor para el butanaldehído con respecto al acetaldehído a máxima intensidad. Finalmente, la Fig. 5 (c) muestra que a mínima intensidad, la probabilidad de coherencia de dos fotones con respecto a la probabilidad de coherencia de tres fotones es 1100, 800 y 600 veces más grande para el acetaldehído, propanaldehído y butanaldehído, respectivamente, y a máxima intensidad, la probabilidad de coherencia de dos fotones con respecto a la probabilidad de coherencia de tres fotones es ~ 100 - 200 veces mayor. Los volúmenes moleculares utilizados para construir la graficas de probabilidad de coherencia son: 43.9 \AA^3 para el acetaldehído, 59.8 \AA^3 para el propanaldehído, y 75.7 \AA^3 para el butanaldehído.²³

CINÉTICA DE LOS PROCESOS MPI

En la Fig. 6 se presenta un esquema representativo de un proceso MPI (1+1), que involucra la absorción secuencial de dos fotones.

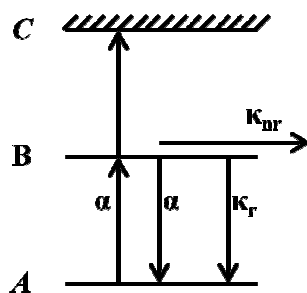


Figura 6. Excitación resonante MPI (1+1).

La constante velocidad para la absorción o emisión estimulada es $\alpha = \sigma_n I^n$, y la constante de velocidad para la absorción ionizante es $\beta = \sigma_m I^m$, donde σ_i es la sección transversal de absorción de i fotones, e I es la intensidad de la luz.²⁴ A continuación se presentan las ecuaciones para la despoblación del estado inicial A , la población del estado intermedio B , y el rendimiento de iones C :

$$\frac{dA}{dt} = -\alpha A + (\alpha + \kappa_r)B \quad (7)$$

$$\frac{dB}{dt} = \alpha A - (\alpha + \kappa_r + \kappa_{nr} + \beta)B \quad (8)$$

$$\frac{dC}{dt} = \beta B \quad (9)$$

donde κ_r es la constante de velocidad para la emisión espontánea y κ_{nr} es la constante de velocidad para proceso de decaimiento no radiativo desde el estado B , por ejemplo: IC, ISC o disociación. En la mayoría de los casos κ_r es pequeña comparada con las otras constantes de velocidad, por lo tanto puede ser ignorada. A continuación se presenta la solución de las ecuaciones 7, 8 y 9 para tres casos de interés experimental.

- (i) Baja intensidad láser con α , β , κ_r y $\kappa_{nr} \ll \frac{1}{t_1}$, siendo t_1 la duración del pulso láser y A_0 la cantidad de moléculas en el estado basal a las condiciones iniciales:

$$C = \frac{1}{2} \alpha \beta A_0 t_1^2 \quad (10)$$

- (ii) Alta intensidad láser con α y $\beta \gg \frac{1}{t_1}$:

$$C = \frac{\beta}{(\beta + \kappa_{nr})A_0} \quad (11)$$

- (iii) Valor pequeño de α , pero un valor grande de β , para el ejemplo, un proceso (2+1):

$$C = \frac{\alpha\beta}{(\beta + \kappa_{nr})A_0t_1} \quad \text{para} \quad \kappa_{nr} \gg \frac{1}{t_1} \quad (12)$$

$$C = \alpha A_0 t_1 \quad \text{para} \quad \kappa_{nr} \ll \frac{1}{t_1} \quad (13)$$

Más adelante veremos que, las ecuaciones 10-13 ayudan en la interpretación del número de fotones, asociados a una vía de disociación, obtenidos con los datos de este trabajo.²⁴

MECANISMOS DE IONIZACIÓN MULTIFOTÓNICA

Mediante espectroscopia de fotoionización, se ha podido establecer que existen dos contribuciones a la sección transversal de fotoionización que se deben considerar: *Autoionization tree*, AT, y *Ladder switching*, LS. En la Fig. 7 se presentan esquemas representativos de los mecanismos AT y LS.¹⁷

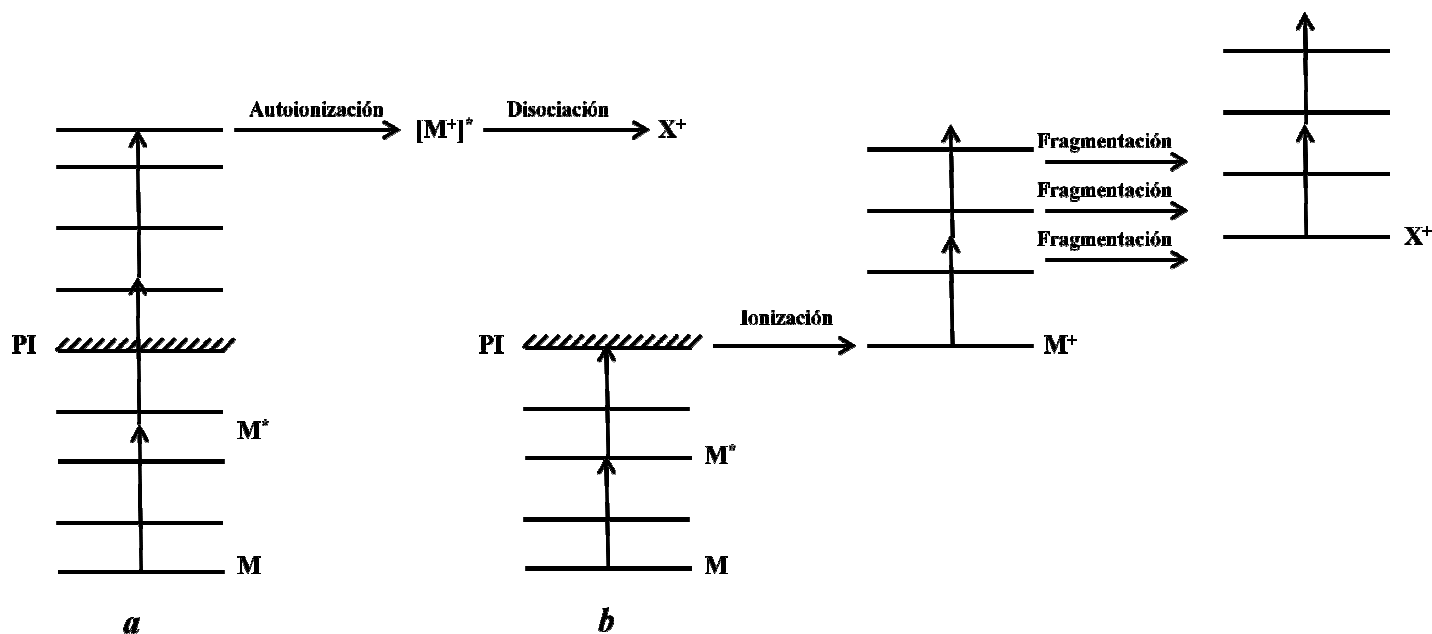


Figura 7. Mecanismos ionización multifotónica. (a) AT y (b) LS.

El mecanismo de AT ocurre mediante un proceso de autoionización a partir de un estado de Rydberg que se encuentre dentro del continuo de ionización. Dependiendo de la diferencia de energía entre el estado de Rydberg y el PI, el ión molecular puede contener un exceso de energía suficiente para activar distintas vías disociativas.

El mecanismo LS es el proceso más común para muchas moléculas. La etapa inicial implica la generación del ion molecular, M^+ . En la segunda etapa, el ión M^+ absorbe fotones adicionales, activando de esta forma diferentes canales disociativos dando origen a iones X^+ , los cuales a su vez pueden absorber fotones que dan origen a patrones de fragmentación cada vez más complejos. Los resultados de este trabajo indican que el mecanismo predominante, para el propanaldehído y butanaldehído, es *Ladder switching*.

EFEECTO DE LA INTENSIDAD DE RADIACIÓN

En el intervalo de 10^8 - 10^{11} W/cm², el incremento en la densidad de fotones aumenta la probabilidad de coherencia, y por lo tanto la probabilidad de que ocurran procesos multifotónicos. Al aumentar la intensidad, $>10^{11}$ W/cm², el campo eléctrico de la radiación comienza a distorsionar el potencial electrostático molecular, PE, reduciendo de este modo el PI característico del sistema. Estos procesos son denominados Ionización por Tunelaje, IT, e Ionización por Supresión de Barrera, ISB. En la Fig. 8 se esquematizan los 3 procesos posibles.

En la Fig. 8 (a), la separación entre los punto x_1 y x_2 , definen la longitud de tunelaje. La longitud de barrera entre los dos puntos es:

$$l = \frac{PI}{eE_0} \quad (14)$$

donde E_0 corresponde al campo de la radiación incidente. Con base en el teorema del Virial, se puede concluir que la energía cinética para un electrón es igual a su PI, por tanto, su velocidad promedio es

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2PI}{m_e}} \quad (15)$$

La frecuencia de tunelaje se puede determinar de las ecuaciones 14 y 15,

$$\omega_t = \frac{\langle v \rangle}{l} = \sqrt{\frac{2e^2 E_0^2}{m_e PI}} \quad (16)$$

donde ω_t es un indicativo de la probabilidad que la molécula se ionice por tunelaje.

El parámetro de adiabaticidad de Keldysh, γ , es definido como la razón entre la frecuencia láser, ω_0 , y la frecuencia de tunelaje, ω_t ,

$$\gamma = \frac{\omega_0}{\omega_t} \quad (17)$$

Si $\gamma < 0.5$, el tunelaje se suprime y el proceso dominante es multifotónico, Fig. 8 (a). Por el contrario, si $\gamma > 0.5$, el proceso dominante es el tunelaje. Este último se puede ocurrir cuando la intensidad de la radiación excitante se encuentra en el rango de 10^{11} - 10^{13} W/cm².

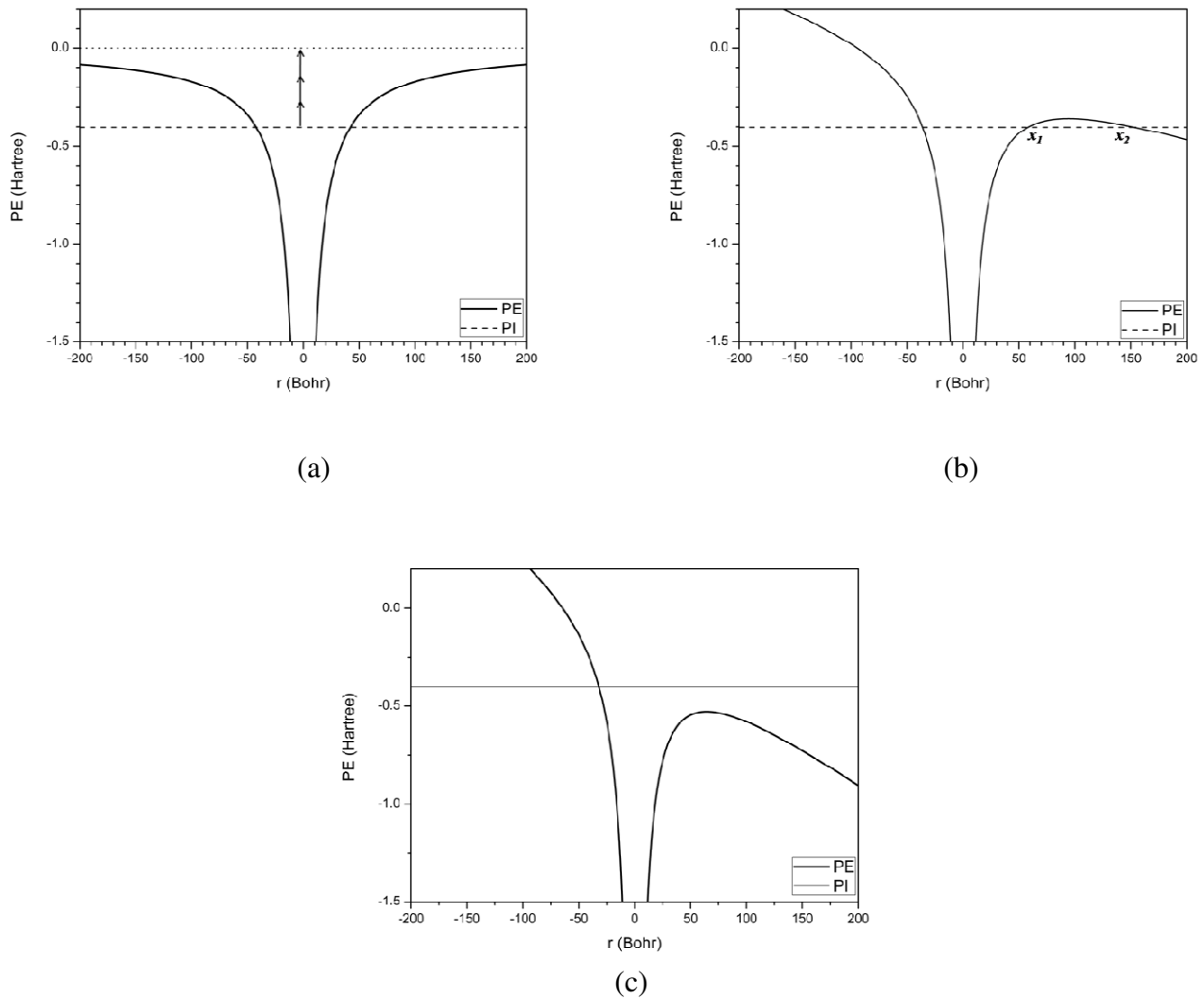


Figura 8. Posibles mecanismos de ionización por acción del campo eléctrico de la radiación, donde (a) MPI, (b) IT y (c) ISB. PE y PI corresponden al potencial electrostático molecular y al potencial de ionización, respectivamente.

Cuando la intensidad de la radiación $I \geq 10^{14}$ W/cm², las distorsiones sobre el PE son tan importantes que el sistema puede experimentar ISB, Fig. 8 (c). El valor de intensidad de campo crítico para inducir un proceso ISB, en un átomo, se puede calcular mediante la siguiente relación,

$$I_{ISB} = \frac{\pi^2 c \epsilon_0^3 PI^4}{2Z^2 e^6} \quad (18)$$

Donde Z es la carga del estado ionizado, c es la velocidad de la luz, ϵ_0 la permitividad del vacío, PI el potencial de ionización del átomo y e la carga del electrón.²⁶

Para el presente trabajo $\gamma < 0.5$, razón por la cual, todos los datos experimentales se adquirieron corresponden a información proveniente de procesos multifotónicos.

ESPECTROMETRÍA DE MASAS MULTIFOTONICA

Los procesos MPI llevados a cabo con fuentes láser de alta potencia, presentan tres características muy importantes que hacen de estos, una fuente de iones ideal para espectrometría de masas:

- El proceso de producción de iones ocurre en un volumen muy pequeño, determinado por el punto focal, con diámetros en la escala de micrómetros. Por ejemplo, para un haz láser cilíndrico de 355 nm, con diámetro de 5 mm, y enfocado con una lente con una longitud focal de 15 cm, el área en el punto focal es $\approx 144 \mu\text{m}$.
- Los iones son producidos tan pronto el PI es alcanzado, la energía de estos está muy bien definida, y es controlable mediante la intensidad y longitud de onda de la radiación.
- La mayoría de los iones son generados en un tiempo muy corto, que puede ir desde femtosegundos hasta nanosegundos, dependiendo de la fuente láser.

Estas características de espacio-tiempo son ideales para utilizar fuentes de iones basados en procesos MPI en combinación con espectrometría de masas TOF, en el que las especies cargadas son introducidas a un tubo de deriva, permitiendo medir el retraso entre los pulsos láser y el tiempo de arribo de los iones.

Una de las grandes ventajas de TOF en estas aplicaciones es que la transmisión de iones es cercana a la unidad, permitiendo registrar cada ion que se genera en el punto focal, y cada pulso láser que se registra corresponde a un espectro TOF de la muestra. Esto le confiere

una alta sensibilidad a la técnica. Para sistemas TOF con dispositivos de corrección de dispersión de energía cinética, llamados reflectrón, la relación señal/ruido aumenta considerablemente, ya que las señales de iones específicos son detectadas en ventanas de tiempo muy estrechas, mientras la corriente iónica total es dispersada en una ventana amplia de tiempo de vuelo.²⁴ Al graficar la corriente iónica de un determinado ion en función de la potencia láser, esta se puede ajustar a una ecuación de potencias del tipo

$$Y = f(\sigma_n, N)I^n \quad (19)$$

donde $f(\sigma_n, N)$ es un parámetro que depende de la sección eficaz, σ_n , y el número de partículas en la región de interacción, N , e I es la intensidad de la radiación. El valor de n corresponde al orden del proceso e indica la mínima cantidad de fotones que deben ser absorbidos para alcanzar el estado ionizado o un intermediario.^{25,27} Este dato experimental puede ser utilizado para identificar el mecanismo de acoplamiento radiación-molécula, *i.e.* en el caso un proceso IT el número de fotones necesarios para superar el PI es mucho menor que el valor esperado.²⁵

IONIZACIÓN MULTIFOTÓNICA DEL ACETALDEHÍDO

Con el fin de hacer una comparación de los resultados experimentales presentados en este trabajo con respecto a la información sobre la dinámica de fotoionización y fotodisociación del acetaldehído, se realiza a continuación una breve discusión sobre el espectro de absorción UV – VUV, y los procesos MPI para éste.

Absorción UV y VUV. El grupo puntual del acetaldehído es C_s , razón por la cual todas las transiciones para dipolo eléctrico están permitidas. En la Fig. 9 se presenta el espectro de absorción en la región de 3.0 eV a 11 eV registrado por Limão-Vieira *et. al.* utilizando espectroscopia de absorción de alta resolución con radiación VUV.²⁸

La banda de absorción entre 3.5-5.5 eV ha sido identificada como la transiciones al estado singlete $^1(n, \pi^*) \tilde{A}^1A'' \leftarrow \tilde{X}^1A'$ y al estado triplete $^3(n, \pi^*) \tilde{A}^3A'' \leftarrow \tilde{X}^1A'$. Estas son resultado de la excitación desde el par de electrones libres al orbital π^* del enlace C=O, ($n \rightarrow \pi^*$).

La transición $\tilde{A}^3A'' \leftarrow \tilde{X}^1A'$, que en principio es prohibida, abarca la región de ~ 3.6 - 4.9 eV, y se caracteriza por una baja sección eficaz. El modo de vibración correspondiente al estiramiento C-O, ν_4 , es la que posee el factor Franck-Condon más grande. El modo de tensión C-H ν_3 del grupo metilo, y el modo de deformación en el plano C-C-O ν_{10} también presentan una actividad considerable. Para la transición $\tilde{A}^1A'' \leftarrow \tilde{X}^1A'$, que abarca la región de ~ 4.2 - 5.2 eV, la excitación vibracional es asignada, principalmente, a la flexión en el plano H-C-O ν_6 y la deformación del grupo CH₃ ν_{12} . Las flexiones C-H fuera del plano, ν_{14} , también mostraron ser activas para las transiciones ha ambos estados.

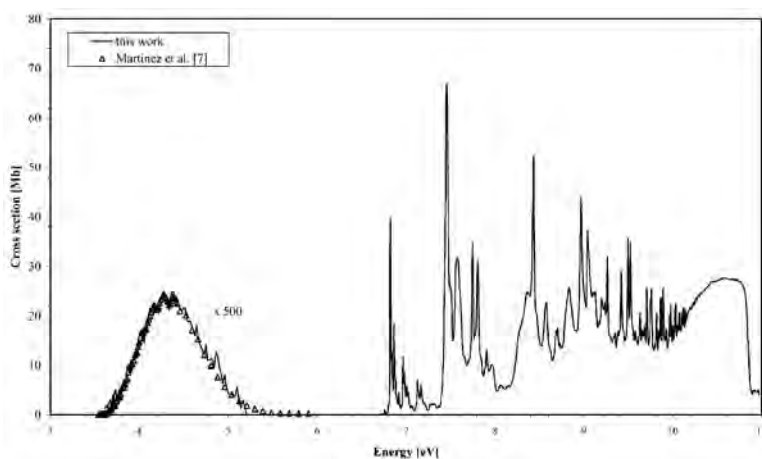


Figura 9. Espectro de absorción UV y VUV del Acetaldehído.²⁸

En la región de 6.3-7.4 eV se presentan 3 transiciones: el estado de valencia $^3(\pi, \pi^*)$, el estado de Rydberg $^1(n, 3s)$ y una serie asignada la transición $^3(n, 3s)$. El máximo de la transición de valencia se encuentra a ≈ 6.4 eV y es de muy baja intensidad ya que es prohibida por espín electrónico. La transición (0-0) $^1(n, 3s)$, resultante de la excitación de los electrones de un par libre del oxígeno a un orbital de Rydberg 3s, y el máximo se encuentra a ≈ 6.8 eV. El análisis vibracional de esta transición permitió determinar que las vibraciones ν_{10} y, las torsión del grupo metilo, ν_{15} , son los principales componentes de la estructura vibracional observada.

La señal a ≈ 7.5 eV se asignó a la transición de Rydberg $^1(n, 3p)$, y corresponde al primer miembro de la serie 1np_y . Se identificó la estructura vibracional como perteneciente al modo ν_6 y ν_4 . El segundo y tercer miembro de la serie se observaron a ≈ 9.0 y ≈ 9.5 eV. La señal a ≈ 7.8 eV se identificó como la serie de Rydberg np_x , y se extiende desde $n=3$ hasta $n=16$. Para $n=4$, la banda es ancha debido a la interacción con el estado de valencia disociativo $^1(\pi, \pi^*)$.

El primer estado de la serie de Rydberg nd_z^2 se encuentra a ≈ 8.4 eV, y su estructura vibracional se debe a la vibración ν_6 , y a la combinación de ésta con el modo de vibración ν_{10} . Por último, se logro identificar la serie nd_{xy} , con el primer miembro a ≈ 8.7 eV, el segundo a ≈ 9.4 , y el tercero a ≈ 9.7 eV.

Espectro MPI: Ionización (2+1). Por medio del estado de Rydberg ($n,3s$) del acetaldehído (≈ 363.6 nm,) se puede obtener un espectro MPI originado a partir de un proceso de absorción de 3 fotones que ocurre en dos etapas. En la primera etapa la molécula es excitada al estado ($n,3s$) por la absorción concertada de 2 fotones (2×363.6 nm). Una vez la molécula ha alcanzado el estado de Rydberg puede ocurrir la absorción de un tercer fotón, superando de este modo su PI. En la Fig. 10 se presenta el espectro MPI del acetaldehído a través de la transición $^1(n, 3s)$, donde se puede apreciar que la estructura vibracional del estado de Rydber es compleja. En la Tab. 3 se presentan la asignación vibracional realizadas Kim y Anderson.²⁹

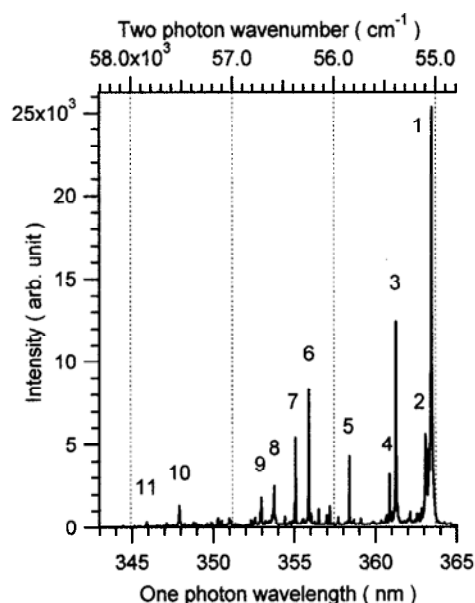


Figura 10. Espectro MPI en la región de la transición $^1(n, 3s)$.²⁹

Los números contenidos en la primera columna de la Tab. 2 corresponden a la numeración de las señales del espectro presentado en la Fig. 10. La señal más intensa del espectro en la Fig. 10, ~ 363.5 nm, corresponde al proceso MPI a través de la transición 0_0^0 . Es decir, a la generación de moléculas ionizadas en el estado vibracional de mínima energía. Las otras señales corresponde a ionizaciones resonantes a través de modos vibracionales específicos del estado ($n,3s$). Esto da origen a iones de acetaldehído en estados vibracionales excitados.

Tabla 2. Posición de la bandas vibracionales del estado $^1(n, 3s)$ para el Acetaldehído.

Banda	Energía de Transición (cm^{-1})	E desde el origen (cm^{-1})	Asignación	Modo ν_n
1	55023	0		
2	55083	60	15_1^1	Torsión CH_3
3	55361	338	10_0^1	Balanceo CH_3 + Flexión CCO
4	55421	398	$10_0^1, 15_1^1$	
5	55809	782	9_0^1	Balanceo CH_3 + Tensión CC
6	56192	1169	$6_0^1 - 7_0^1$	Sobrilla CH_3 + Tensión CC + Flexión CH
7	56319	1296	5_0^1	Flexión asimétrica del CH_3
8	56530	1507	$6_0^1, 10_0^1 - 7_0^1, 10_0^1$	
9	56627	1634	$5_0^1, 10_0^1$	
10	57482	2459	3_0^1	Tensión CH
11	57819	2796	$3_0^1, 10_0^1$	

Al registrar los espectros de fotoelectrones, PES por sus siglas en ingles, se encontró que la estructura más compleja se presenta cuando se realiza el proceso (2+1) a través de la transición vibracional $6_0^1 - 7_0^1$, Fig. 11. Estas dos bandas se encuentran separadas en el estado basal, sin embargo en el estado excitado son muy cercanas en energía. Los dos modos presentan las mismas componentes vibracionales, como se muestra en la Tab. 2.

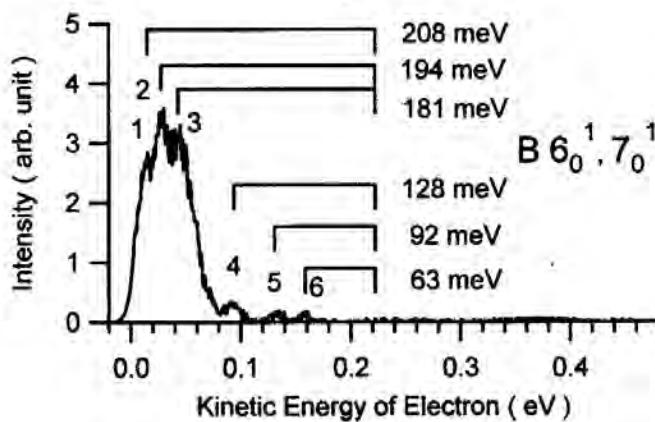


Figura 11. PES realizando el proceso MPI (2+1) a través de los estados $6_0^1 - 7_0^1$.²⁹

Este espectro permite asignar los estados vibracionales, del ion molecular, que son accesibles excitando a través de los estados vibracionales $6_0^1 - 7_0^1$ del estado electrónico $^1(n, 3s)$. La señal del fotoelectrón conteniendo 63 meV de energía vibracional, es asignada a la combinación $\nu_{10}^+ + \nu_{15}^+$. La señal con 92 meV de energía vibracional corresponde al modo ν_{14}^+ , correspondiente al balanceo del metilo y la flexión CH . La señal con 128 meV de energía vibracional, corresponde al estado ν_8^+ , correspondiente al balanceo del CH_3 más

la flexión CH y flexión simétrica fuera del plano CCO. La señal a 194 meV corresponde a la combinación $\nu_9^+ + \nu_{14}^+$. Las dos señales restantes, a 194 y 208 meV, corresponden a combinaciones de los modos ν_{10}^+ y ν_{15}^+ con ν_6^+ .

Toda la información citada para el acetaldehído es muy importante, ya que la excitación vibracional suministra información que puede ayudar a elucidar la dinámica de fotoionización de este compuesto y dar un punto de partida al analizar sistemas con un mayor número de grados de libertad. El tamaño relativamente pequeño del acetaldehído permite realizar una muy buena asignación de las transiciones observadas, sin embargo, para moléculas de mayor tamaño, como el propanalaldehído, el aumento en los grados de libertad introduce ciertas complicaciones, como es la contribución de isómeros conformacionales a las señales espectrales.^{30,31} Otro proceso que debe ser tomado en cuenta involucra la absorción de fotones adicionales por parte del ion molecular.³²

IV. SECCIÓN EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los conceptos teóricos relacionados a la metodología experimental. A medida que los conceptos van siendo introducidos, se van presentando los parámetros experimentales utilizados en el estudio de la dinámica de fotoionización y fotodisociación de acetaldehído, propanalaldehído y butanalaldehído por absorción múltiple de fotones utilizando haces moleculares supersónicos, fuentes de radiación láser y espectrometría de masas TOF en modo reflectrón, R-TOF.

GENERACIÓN DEL HAZ MOLECULAR

El haz molecular es generado mediante la expansión de un gas, a través de un orificio pequeño, contenido en un reservorio a alta presión hacia el interior de una cámara a baja presión. Si el agujero es mucho más pequeño que el camino libre medio de las partículas gaseosas, éstas pasaran a través del orificio sin experimentar colisiones. En este caso, la distribución de velocidades, así como los grados de libertad internos de la molécula (rotaciones, vibraciones), serán los mismos en el haz que en el reservorio. Entonces se dice que el haz es *efusivo*.

Si se aumenta la presión en el contenedor, o se aumenta el diámetro, D , del orificio, el camino libre medio, λ_0 , se hace más pequeño, cumpliéndose la condición $D \gg \lambda_0$. En tal caso, las moléculas pasarán por el orificio experimentando una alta frecuencia de colisiones, y un proceso de enfriamiento adiabático tendrá lugar en la región de expansión. La energía total disponible por molécula en el reservorio es convertida en energía cinética, generando un haz *supersónico* de moléculas frías. Considerando una molécula hipotética con diámetro molecular de 3 Å, menor al diámetro de van der Waals del acetaldehído, contenida en un reservorio a 295 K y una presión de 101.3 kPa, el camino libre medio es de $\approx 1.94 \times 10^{-7}$ m. Así que un orificio de diámetro 0.5 mm, como el utilizado en este trabajo, es 2577 veces más grande que el camino libre medio, asegurando un gran número de colisiones moleculares durante el proceso de expansión.*

Bajo estas condiciones el proceso de expansión es adiabático e isentrópico, y las velocidades del gas de arrastre, u_c , y del gas sembrado, u_s , se pueden aproximar a

$$u_c = u_\infty \left[1 - \frac{T_c}{T_0} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

$$u_s = u_\infty \left[1 - \frac{T_s}{T_0} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

* El camino libre medio ha sido calculado con base en la teoría cinética de los gases: $\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi d N_A P}$, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, d es el diámetro de van der Waals, N_A es el número de avogadro, y P es la presión.

donde u_∞ es la máxima velocidad que puede alcanzar los dos componentes en expansión, y es igual a

$$u_\infty = \left[\frac{2\gamma_c k T_0}{(\gamma_c - 1)m} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

donde γ_c es la razón entre capacidades caloríficas del gas de arrastre, C_p/C_v , igual a 5/3 para el He.³³ La distribución de velocidades para cada uno de los gases es igual a

$$g(v_c(z)) = \left(\frac{1}{q_{tr,c}} \right) v_c(z)^2 \exp \left[- \left(\frac{m_c}{2kT_c} \right) (v_c(z) - u_c)^2 \right] \quad (23)$$

$$g(v_s(z)) = \left(\frac{1}{q_{tr,s}} \right) v_s(z)^2 \exp \left[- \left(\frac{m_s}{2kT_s} \right) (v_s(z) - u_s)^2 \right] \quad (24)$$

donde $v(z)$ es la componente de la velocidad sobre el eje central del jet molecular, y q_{tr} es la función de partición traslacional.³³

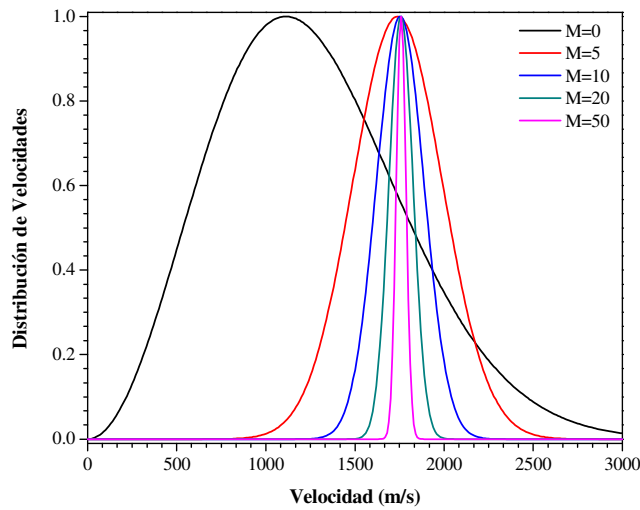


Figura 12. Efecto de $M(x)$ sobre la distribución de velocidades en haz supersónico de He ($\gamma=5/3$, 4 g/mol, $T_0=298$ K).

En la Fig. 12 se presentan el efecto del número Mach sobre la distribución de velocidades de un jet supersónico de átomos de He. Durante el proceso de expansión supersónica la distribución de velocidades se hace estrecha a medida que aumenta el número Mach y las velocidades de las partículas tienden a u_∞ . Cuando $M=50$, más del 60% de las partículas en expansión tienen una velocidad dentro del intervalo 1695-1825 m/s.

El número Mach, en un punto x durante el proceso de expansión, puede ser calculado desde la siguiente ecuación

$$M(x) = A \left(\frac{x - x_0}{D} \right)^{\gamma-1} - \frac{1}{2} \frac{[(\gamma+1)/(\gamma-1)]}{A[(x - x_0)/D]^{\gamma-1}} \quad (25)$$

donde D es el diámetro del orificio, x_0/D y A dependen de γ .³⁴ Normalmente, para el He $\gamma=5/3$, $x_0/D=0.075$ y $A=3.26$. En la Fig. 13 se presenta la evolución de $T(x)$ en un proceso de expansión supersónico en función del número de diámetros $(x-x_0)/D$ para un haz de He, así como la evolución de $M(x)$.

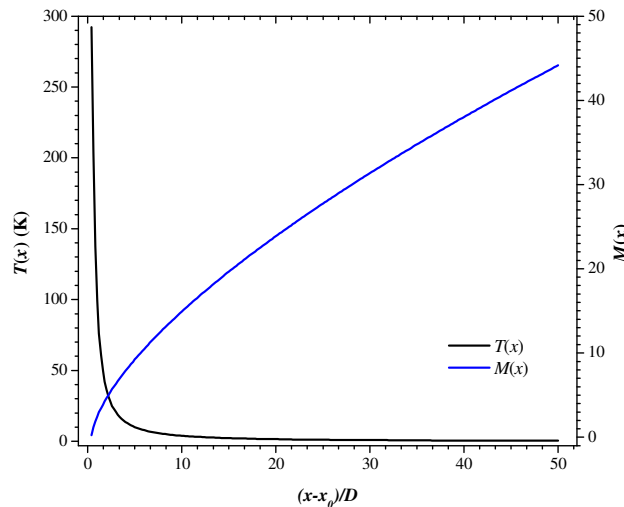


Figura 13. Evolución de $T(x)$ y $M(x)$ en función de número de diámetros desde el punto inicial de la expansión.

Cuando los haces supersónicos son generados mediante el uso de válvulas pulsadas, los requerimientos para mantener condiciones de alto vacío son menos drásticos, permitiendo utilizar orificios de mayor tamaño. En un haz pulsado se pueden obtener densidades de 10^{13}

moléculas/cm³ con temperatura traslacional inferiores a 1 K. La temperatura rotacional en el haz será muy cercana a la temperatura traslacional, mientras el enfriamiento de los grados de libertad vibracionales será menor.³⁴

Al expandir un gas pesado, la adición de una pequeña fracción de un gas liviano al reservorio, permite generar un haz molecular “sembrado”, *seeded molecular beam*. La velocidad de flujo del gas pesado va ser determinada por el gas más abundante, He en el caso de la Fig. 12. Esto facilita que el gas pesado alcance energías cinéticas altas, enfriándose de forma más efectiva. Múltiples colisiones entre los dos gases, durante el proceso de expansión, tiende a acelerar la componente de velocidad paralela al eje del haz molecular, concentrando las especies pesadas sobre éste.³⁴

Para el desarrollo de éste estudio, se utilizo He como gas de arrastre, el cual se introdujo a las muestras de propanalaldehído (97% pureza, Sigma-Aldrich) y butanalaldehído (99.5% pureza, Sigam-Aldrich) a una presión de 5 psi, equivalente a ~34.40 kPa. La expansión hacia el interior de la cámara de ionización, se realizo a través de un orificio de 0.5 mm de diámetro de una válvula pulsada. Los tiempos de apertura de la válvula se encuentran en la escala de microsegundos, los cuales fueron variables, ajustándose para mantener la presión al interior del sistema entre $\approx 0.27\text{-}0.40$ mPa (2×10^{-6} y 3×10^{-6} Torr). Bajo estas condiciones, la temperatura traslacional es cercana a 0 K. El haz molecular fue colimado antes de llegar a la zona de interacción con la radiación por un skimmer con una apertura de 0.5 mm. En la Fig. 14 se presenta la configuración utilizada para sembrar las moléculas de aldehído en He.

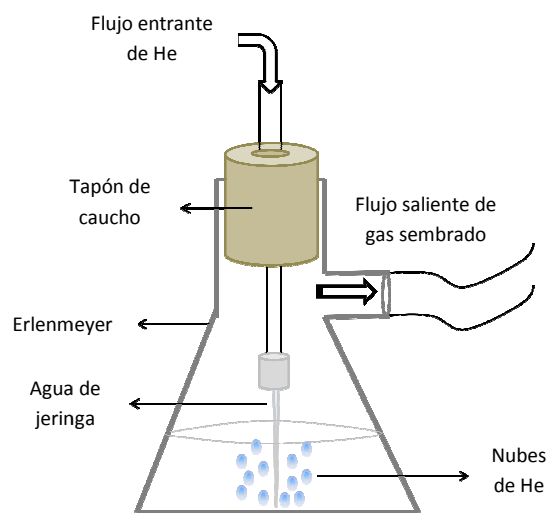


Figura 14. Sistema utilizado para la generación del haz molecular utilizando He como gas de arrastre.

FUENTE DE RADIACIÓN LÁSER

Láser es un acrónimo derivado de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, y consiste en un dispositivo que genera un haz de luz monocromática y coherente con base en un fenómeno de emisión estimulada. Considérese un modelo atómico compuesto de cuatro niveles energéticos, que al ser irradiado por una frecuencia ν_1 , puede ser excitado desde el estado E_1 hasta el estado E_4 . Si la probabilidad de transición de E_4 a E_3 , es mayor que la probabilidad de transición de E_4 a E_1 , y E_4 es una especie con un tiempo corto de vida, este decae casi de forma inmediata al estado E_3 . Si E_3 es una especie metaestable, la población crece muy rápidamente debido a la relajación de más átomos. El estado E_3 eventualmente decae al estado E_2 por medio de la emisión de un fotón de frecuencia ν_2 . Finalmente, si E_2 es un estado inestable, este decae rápidamente al estado inicial E_1 , manteniendo la población de E_2 pequeña y estableciendo una inversión de la población entre E_2 y E_3 . El proceso es esquematizado en la Fig. 15.

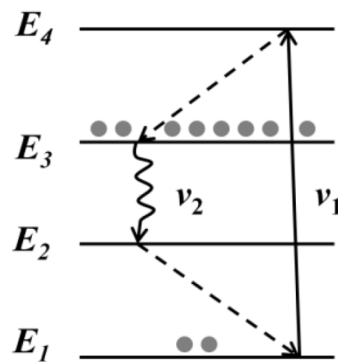


Figura 15. Esquematización de un proceso de inversión de la población.

Los láseres de estado sólido más comunes, utilizan cristales de óxido de itrio y aluminio dopados con átomos de Nd ($\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_5$). En la Fig. 16 se presenta los estados electrónicos entre los que ocurre la transición láser en un cristal de Nd:YAG.

El *medio activo* es neodimio triplemente ionizado, el cual es bombeado ópticamente por una lámpara flash cuya luz coincide con las principales bandas de absorción del material en la región del infrarrojo e infrarrojo cercano. Los electrones excitados decaen rápidamente al estado $F_{3/2}$, el nivel superior de la transición láser, donde permanecen por un tiempo relativamente largo, $\sim 230 \mu\text{s}$. La transición láser más probable es al estado $I_{11/2}$, y emite fotones de 1064 nm. Una vez esto ocurre, los electrones regresan rápidamente al estado basal, manteniendo la inversión de la población.

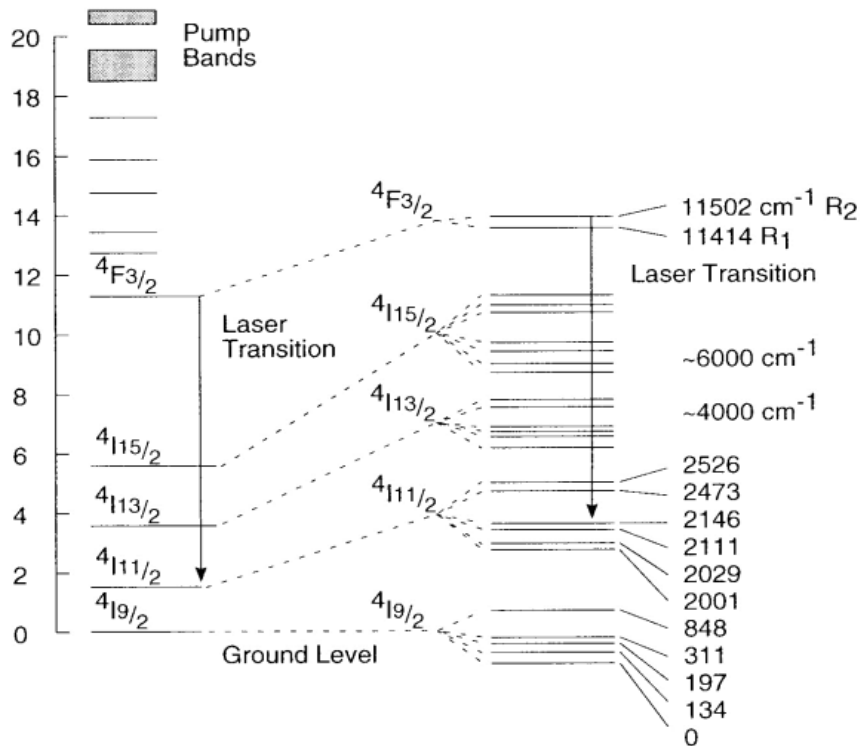


Figura 16. Niveles entre los que ocurre la transición láser en un cristal de Nd:YAG.³⁵

Mediante una cavidad óptica, definida por dos espejos, se puede retroalimentar el medio activo y amplificar la radiación. Los fotones emitidos en una dirección paralela al eje óptico son reflejados, e interactúan con otros iones excitados. La emisión estimulada produce dos fotones de igual energía, fase y dirección desde cada interacción. Los dos fotones se convierten en cuatro, los cuatro en ocho, y el número sigue incrementando hasta que se alcanza el equilibrio entre excitación y emisión. Ambos espejos tienen recubrimientos que reflejan la longitud de onda de interés y transmite todas las otras. Uno de los espejos, el *output coupler* o acoplador de salida, transmite una fracción de la energía almacenada, siendo este el pulso láser. El láser utilizado en éste trabajo, utiliza una cavidad resonante inestable, en la que acoplador de salida consiste en un espejo con reflectividad parcial radialmente variable montado sobre un sustrato transparente y alineado con el eje de la cavidad resonante. Este resonador es capaz de producir perfiles espacialmente gaussianos, y es denominado como *gaussian coupler resonator*, GCR.³⁵

Los pulsos láser pueden cambiar su frecuencia al pasar a través de cristales de óptica no-lineal, como el fosfato de potasio dideuterio, KDP. En el caso del primer armónico de láser de Nd:YAG, la interacción de la radiación de 1064 nm con el cristal de KDP genera radiación de 532 nm, el segundo armónico. Esta radiación de 532 nm, puede generar radiación de 266 nm si atraviesa otro cristal de KDP, correspondiendo al cuarto armónico. Cuando la radiación de 532 nm es mezclada con la de 1064 nm, se obtiene radiación de 355 nm, correspondiendo al tercer armónico.³⁵

El área frontal del pulso láser es importante en la determinación de parámetros espaciales en el punto focal o región de interacción, y el ancho temporal es importante para determinar la intensidad de la radiación en el punto focal. Este se calcula con la siguiente expresión

$$W_0 = \frac{4M^2 f \lambda}{\pi D_L} \quad (26)$$

donde W_0 es el diámetro del punto focal, M^2 se denomina modo del haz o *beam mode*, y es igual a 1 para láseres con pulsos gaussianos, f es la longitud focal de la lente, λ es la longitud de onda, y D_L el diámetro del haz en la lente.

Para el desarrollo de la investigación, se utilizó el tercer armónico de un láser de Nd:YAG (Quanta-Ray Lab-Series), emitiendo a una frecuencia de repetición de 30 Hz. El ancho temporal del pulso fue de 20 ns, Fig. 17, y corresponde al ancho temporal en la mitad de la máxima intensidad. Los datos se tomaron en el rango de energías de 0.5-1.5 mJ/pulso (3×10^{10} - 1×10^{11} W/cm²). Bajo estas condiciones el punto focal presenta un diámetro de ~10 μ m.

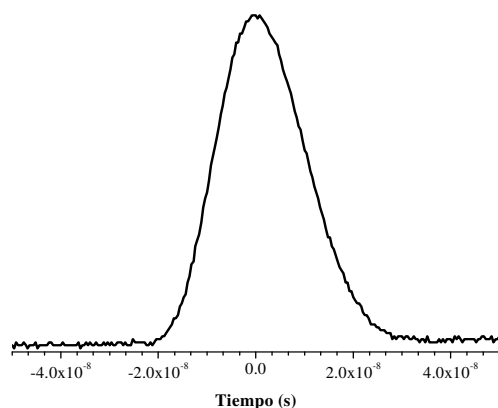


Figura 17. Perfil temporal del pulso láser de Nd:YAG a 355 nm utilizado en este trabajo.

ESPECTROMETRÓ DE MASAS R-TOF

En un analizador de masas TOF, iones con diferentes relaciones m/Z , donde Z es el número de cargas elementales e , son sometidos a la acción de un campo eléctrico uniforme para ser acelerados y posteriormente liberados a una zona libre de campo, denominada tubo de tiempo de vuelo. La energía cinética adquirida por cada ion es función de la relación m/Z , y iones con la misma relación llegan al detector a tiempos iguales. Para alcanzar un entendimiento de los parámetros que afectan el resultado en un experimento TOF, es

necesario revisar los conceptos involucrados en un analizador de masas TOF lineal. En la Fig. 18 se representa el funcionamiento básico de éste.

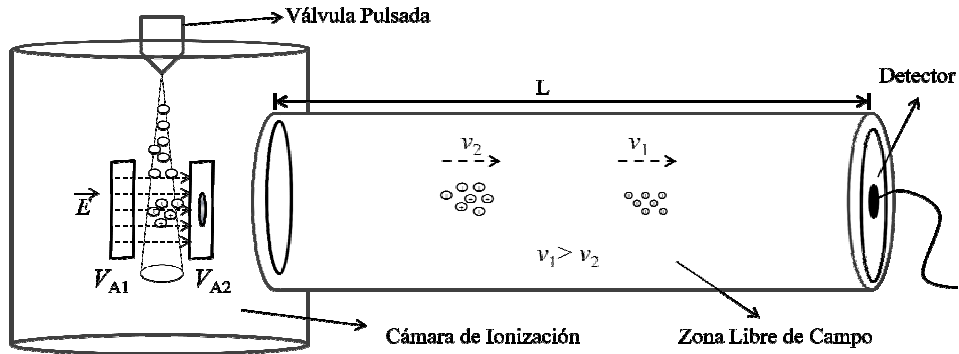


Figura 18. Sistema TOF lineal.

La ionización al interior del sistema TOF ocurre entre las placas de extracción y aceleración polarizadas a un potencial V_{A1} y V_{A2} , respectivamente. Una vez esto ocurre, las especies cargadas serán aceleradas por acción del campo eléctrico E . Las especies que adquirirán mayor rapidez serán aquellas con la relación m/Z menor, $v_1 > v_2$. La energía cinética al ingresar a la zona libre de campo estará determinada por la carga del ion, Z , y el potencial final de aceleración, $V = V_{A1} - V_{A2}$. La energía cinética de los iones, así como su velocidad, podrá ser calculada desde las siguientes ecuaciones

$$E_k = ZeV \quad (27)$$

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 \quad (28)$$

$$v = \left[\frac{2ZeV}{m} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (29)$$

Si se conoce la longitud de la zona libre de campo, L , se podrá calcular el tiempo de vuelo, t_v , mediante la siguiente ecuación

$$t_v = L \left[\frac{m}{2ZeV} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

La variable independiente será la diferencia de potencia V , L será una constante, y m y Z adquirirán valores de acuerdo a los procesos que tengan lugar en la zona de interacción entre las moléculas neutras y la radiación ionizante.³⁶ En la Fig. 19 se presenta la dependencia del tiempo de vuelo, t_v , con la diferencia de potencial, V , para un sistema con $L=1$ m, y iones con $Z=1$.

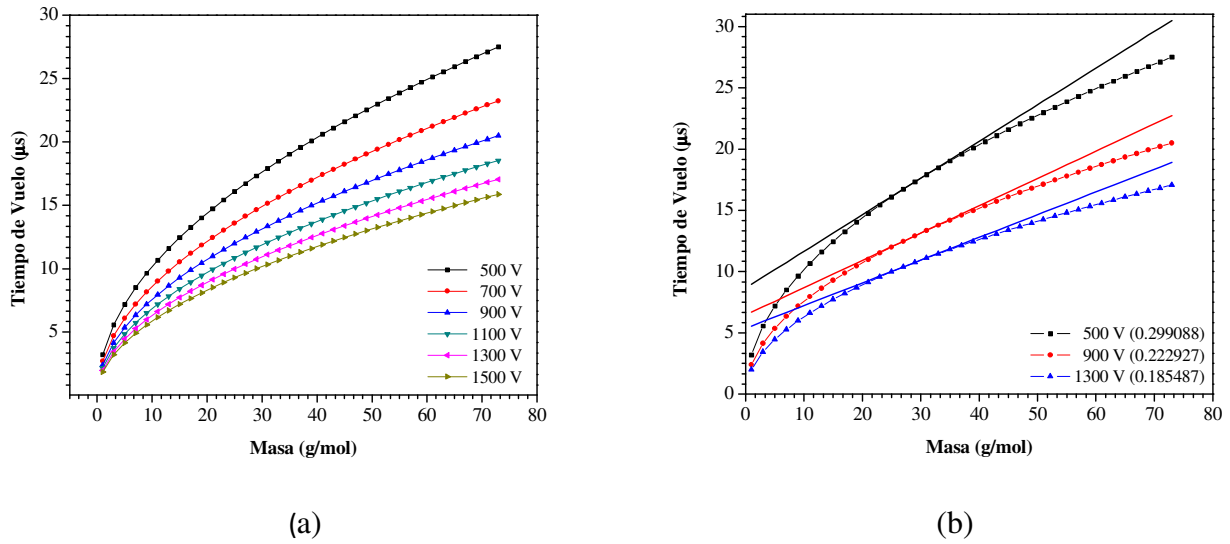


Figura 19. Dependencia de t_v con el potencial V . (a) Variación de t_v , (b) tangentes al punto correspondiente a un ion con masa 29 g/mol para tres valores de V .

Es claro que para obtener una buena separación la diferencia de potencial entre las placas de extracción y aceleración no debe ser muy grande, ya que al disminuir V aumenta la pendiente de la tangente a un punto, indicando que la separación temporal entre especies de masas cercana disminuye. En la Fig. 19 b se presenta este fenómeno para V igual a 500, 900 y 1300 V. Los valores al lado de la leyenda correspondiente a cada valor de potencial, son las pendientes de la tangente para un ion con masa 29 g/mol. Al aumentar la diferencia de potencial de 500 a 900 V, la pendiente disminuye un $\sim 25.5\%$, y al aumentarla de 900 a 1300 V, disminuye $\sim 16.8\%$.

El análisis realizado hace evidente que la diferencia de potencial utilizado para extraer y acelerar iones, es un parámetro determinante que puede afectar la capacidad para

diferenciar entre dos señales cercanas, es decir, afectar la resolución R del analizador de masas TOF. La resolución en espectrometría de masas se determina mientras la siguiente ecuación

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (31)$$

donde Δm corresponde al ancho a la mitad de la altura para una señal de masa m . Desde la ecuación 27, sabemos que $m \propto At_v^2$ y $dm/dt = 2At$, donde A es una constante. Esto permite relacionar la resolución con el tiempo de vuelo de la siguiente manera

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t_v}{2\Delta t_v} \quad (32)$$

El intervalo de tiempo, Δt_v , corresponde al ancho de la señal a la mitad del máximo [36].

En espectrometría de masas TOF, la resolución se encuentra limitada por la dispersión en la energía cinética de los iones. Mamyrin *et. al.* adaptaron unas placas reflectoras de iones al final de la zona libre de campo en el sistema TOF lineal, suministrando una alternativa para corregir efectos de dispersión en la energía cinética.^{37,38} Este sistema se denomina reflectrón, R-TOF. Existen dos tipos: reflectrón en una etapa o *single-stage reflectron*, reflectrón en dos etapas o *dual-stage reflectron*.

En un reflectrón de una etapa, los iones son desacelerados y reflejados por acción de un solo campo, generado por una serie de electrodos con forma de anillos cuyos voltajes incrementan linealmente desde 0 hasta V_R . En la Fig. 20 se presenta un esquema del sistema.

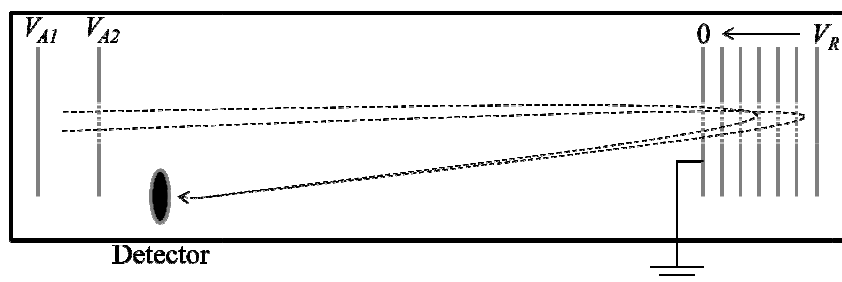


Figura 20. Reflectrón de una etapa.

Para un ion con energía cinética proveniente solo del proceso de aceleración, el tiempo de vuelo en un sistema como el de la Fig. 20 es

$$t_v = \left(\frac{m}{2eV} \right)^{\frac{1}{2}} (L_1 + L_2 + 4d) \quad (33)$$

donde el primer termino corresponde al inverso de la velocidad para un ión con $Z=1$, L_1 y L_2 son las regiones libres de campo antes y después del reflectrón, respectivamente, y d es la profundidad de penetración al interior del campo reflector. Iones con exceso de energía cinética, U_0 , pasan menos tiempo en la región L_1 y penetran más el campo reflector, pasando más tiempo en el. El tiempo de vuelo para estos iones será

$$t'_v = \left(\frac{m}{2(eV + U_0)} \right)^{\frac{1}{2}} \left[L_1 + L_2 + 4 \left(\frac{eV + U_0}{eV} \right) d \right] \quad (34)$$

Al sustraer la ecuación 31 de la 30, y realizando una expansión de primer orden del término $\sqrt{eV + U_0}$, se obtiene la diferencia en los tiempos de arribo

$$\Delta t = \left(\frac{m}{2eV} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{U_0}{2eV + U_0} (L_1 + L_2 - 4d) \quad (35)$$

De esta ecuación se puede concluir que iones con la misma masa y diferente energía cinética, alcanzan el detector a tiempos iguales cuando $L_1 + L_2 = 4d$. El fenómeno de enfoque ocurre porque la diferencia de tiempo que pasan los iones en la región libre de campo, es compensada por el tiempo que pasa cada ion en el campo reflector.

Un reflector en dos etapas proporciona correcciones de segundo orden para la dispersión de energía cinética. En la primera etapa de reflexión, la energía es reducida por un factor de 0.67-0.75, y ocurre en el 10% de la profundidad total del campo reflector. Estos sistemas, tienen la ventaja que la longitud de la zona libre de campo es 6-8 veces la profundidad de reflexión, permitiendo que el diseño sea más compacto. Sin embargo, la corrección en

energía ocurre por las mismas razones que el reflector de una etapa: el tiempo que pasan los iones en el campo reflector compensa las diferencias de tiempo de vuelo en las regiones libres de campo. En la Fig. 21 se presenta la configuración de un reflector de dos etapas.

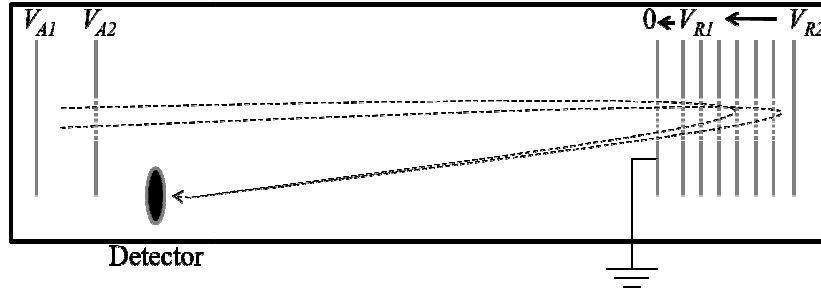


Figura 21. Reflectrón de dos etapas.

La diferencia fundamental entre el diseño presentado en la Fig. 21, con respecto al diseño de la Fig. 20, es que después del primer anillo del reflector, que se encuentra conectado a tierra, se encuentra una placa polarizada a un valor V_{R1} , y el último anillo se encuentra polarizado a V_{R2} .

En un reflectrón ideal, se pueden alcanzar correcciones de orden infinito para la dispersión de energía. Esto se consigue cuando el potencial V_x , a cualquier distancia x al interior del campo reflector, se puede determinar mediante la expresión

$$V_x = ax^2 \quad (36)$$

donde a es una constante. Este sistema corresponde a un reflectrón cuadrático, y el tiempo de vuelo de un ion de masa m , puede ser calculado mediante la siguiente integral

$$t_v = \int_0^{x_{\max}} \frac{dx}{\left[\frac{2e}{m} (V_x - ax^2) \right]^{\frac{1}{2}}} = \frac{\pi}{\left(\frac{2ea}{m} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (37)$$

De la ecuación 37, sobresale el hecho de que el tiempo es independiente de la energía cinética.

Para el desarrollo del presente estudio, se utilizó un sistema R-TOF de alta resolución, donde la reflexión ocurre en dos etapas. El sistema incluye tres componentes adicionales a los sistemas modelos presentados hasta el momento. En la Fig. 22 se presentan un plano del instrumento.

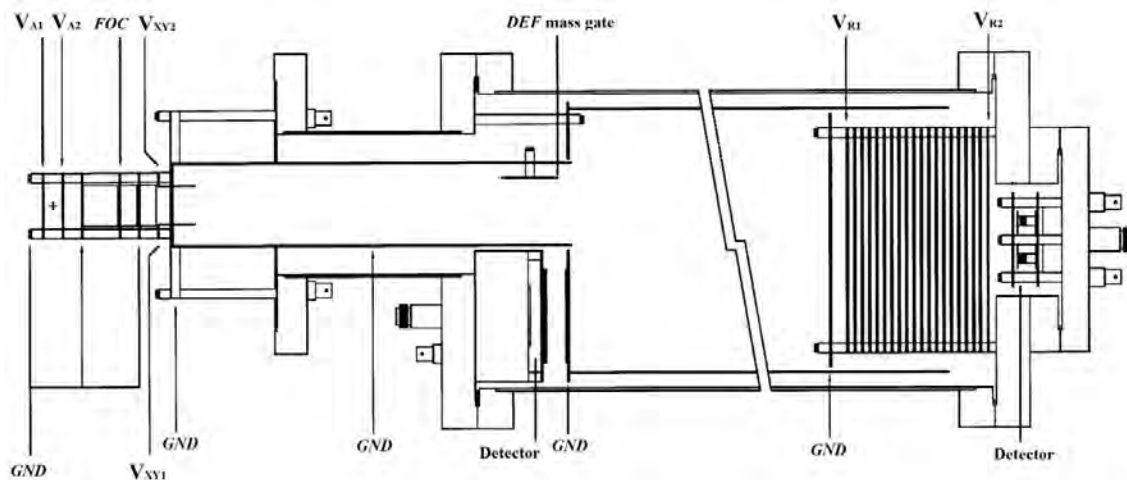


Figura 22. Reflectrón angular D-850 de Jordan TOF Products, Inc.³⁹

Cuando los iones son formados entre V_{A1} y V_{A2} , estos son repelidos por V_{A1} y atraídos por la V_{A2} , entonces son acelerados a través de la rejilla de aceleración que se encuentra conectada a tierra, GND . Una vez el haz de iones es acelerado, pasan a través de una lente Einzel, FOC , enfocándose entre las placas de deflexión V_{XY} . Las placas de deflexión, DEF mass gate, dirigen el haz hacia la entrada del tubo de tiempo de vuelo. Solo se polarizaron las placas de deflexión V_{XY2} , mientras V_{XY1} se conectó a tierra. Cuando los iones alcanzan el reflectrón, primero pasan a través de la rejilla de entrada conectada a tierra, después pasan por la primera malla de retardo, V_{R1} , y posteriormente son reflejados por la rejilla reflectora, V_{R2} . La señal es recolectada por un detector de microcanales, preamplificada y digitalizada por un analizador de tiempo ORTEC Modelo 9308-PCI con una resolución digital de 1.25 ns/canal. En la Tab. 3 se presenta el nombre de cada componente y los valores utilizados experimentalmente para el desarrollo de éste trabajo.

En la Fig. 23 se presenta una gráfica con valores de resolución alcanzados, mediante el uso de los potenciales presentados en la Tab. 3, para diferentes señales de un espectro R-TOF

de butanaldehído. El valor mínimo es ~404.2, el máximo ~643.8, y el promedio aritmético para los nueve valores es ~482.5.

Tabla 3. Componentes del sistema R-TOF, y valores de potencial utilizados.

Componente	Descripción	Polarización (Volts)
V_{A1}	Placa de repulsión	3500
V_{A2}	Malla de extracción	3000
FOC	Lente de Einzel	80
$V_{XY1} - V_{XY2}$	Placas de deflexión	10
V_{R1}	Rejilla de retardo	3600
V_{R2}	Rejilla reflectora	2000
Detector	Detectores de microcanales del sistema TOF en modo lineal y modo reflectrón	-3500
DEF mass gate	Placa de deflexión de masas a la entrada del tubo de tiempo de vuelo	Conectado a tierra
GND	Conexiones a tierra	N/A

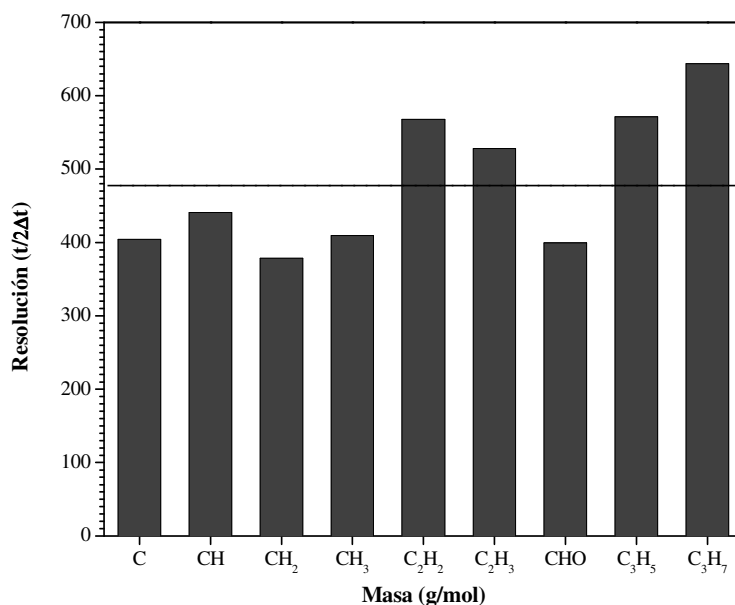


Figura 23. Resolución para diferentes masas de un espectro R-TOF de butanaldehído.

Vale la pena aclarar que algunos de los componentes del sistema han sido modificados por Jordan TOF Products, por petición del laboratorio. Esto con el fin de poder acoplar el tubo TOF, a una cámara de ionización construida en el laboratorio, y así tener la posibilidad de acoplar componentes adicionales que permitan adquirir datos complementarios, *i.e.* analizador de fotoelectrones.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con la espectrometría de masas se identifica la aparición de especies iónicas que dan origen a iones de menor masa, restringiéndose las posibilidades de generación de especies de acuerdo al número de electrones que posee cada ion: número impar de electrones, OE^+ , y número par de electrones, EE^+ . Esto se esquematiza en la Fig. 24.

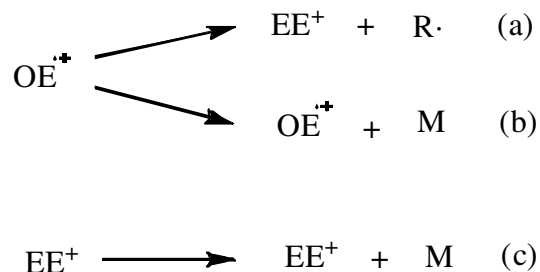


Figura 24. Posibilidades de fragmentación de iones de acuerdo al número de electrones.

Para los iones OE^+ , denominados cationes radicales, existen dos posibilidades. La reacción de la Fig. 24 (a) da origen al fragmento EE^+ y al radical $R\cdot$ a través de la ruptura de un enlace. El radical libre que se forma será aquel que posea el PI más alto, esto se denomina la regla de Stevenson. Pueden haber procesos que involucra solo la ruptura y formación de enlaces, generando una especie OE^+ y una molécula neutra, M . Los iones EE^+ experimentan la vía de disociación presentada en la Fig. 24 (c), formándose una especie EE^+ y una molécula neutra. El rendimiento de reacciones de disociación en las que un ion EE^+ se fragmente para dar origen a OE^+ y $R\cdot$, son inferiores al 5%. Es importante recalcar que los mecanismos planteados en la Fig. 24, en los que se basan las propuestas para vías de disociación, obedecen a resultados encontrados para fuentes de iones generados por impacto con electrones. Esto da lugar a la posibilidad que, bajo las condiciones a las que se realizaron los experimentos aquí reportados, se activen vías de disociación no observadas para métodos de ionización convencionales como la pérdida de un átomo de hidrógeno desde una especie con número par de electrones.

A fin de explicar algunos de los resultados nuevo de éste trabajo, se hace una breve descripción sobre fotoionización y fotodisociación del acetaldehído con radiación láser de 355 nm. En la Fig. 25 se presenta un espectro R-TOF característico del acetaldehído, registrado en condiciones muy cercanas a las que se obtuvieron los resultados que se presentan en éste trabajo. El PI vertical del Acetaldehído es igual a 10.24 eV^{40} , valor que solo es superado por la absorción de 3 fotones de 355 nm. En la Fig. 26 se presentan las

reacciones de disociación, asociadas a las principales características de los espectros R-TOF, propuestas para el acetaldehído.

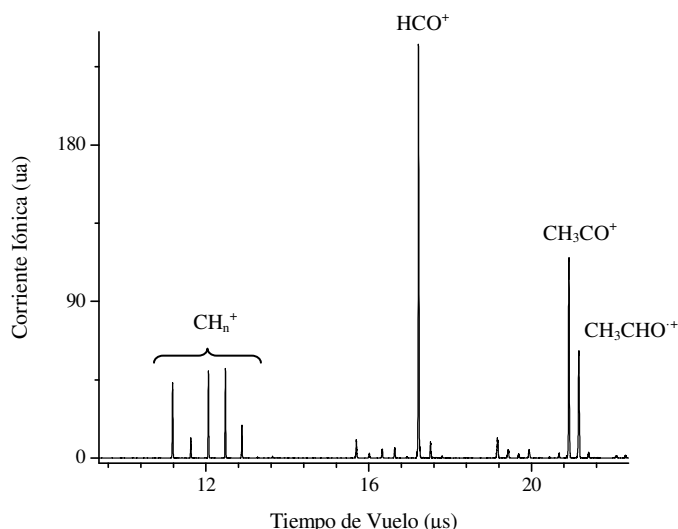


Figura 25. Espectro R-TOF del acetaldehído ionizado con radiación láser de 355 nm.*

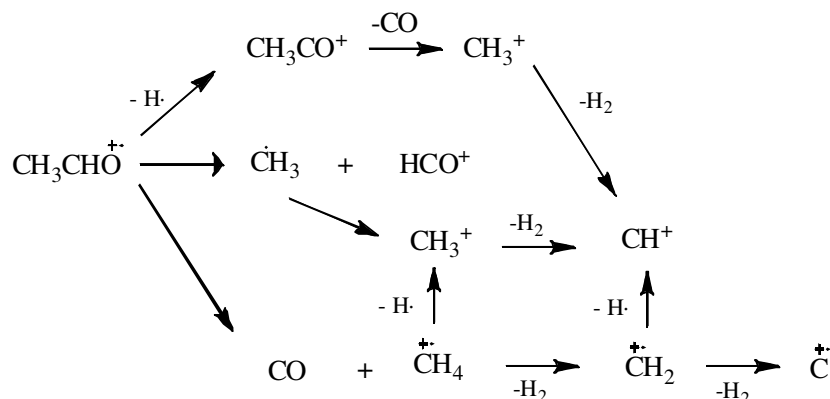


Figura 26. Reacciones de disociación del catión radical de Acetaldehído.

De acuerdo a la ecuación 19, se observa que: la absorción de los 3 fotones ocurre mediante un proceso resonante 2+1, en donde los 2 primeros fotones que se absorben promueven la transición ($n,3s$), y el tercer fotón promueve la ionización. Para aldehídos alifáticos, el estado ($n,3s$) corresponde al primer estado de Rydberg y da lugar a espectros de 2 fotones en la región del espectro electromagnético entre 340 y 390 nm.³⁰ El espectro MPI de acetaldehído presenta una señal a 56319 cm⁻¹ (2x355.1 nm), que corresponde a la

* La intensidad en los espectros R-TOF se denomina corriente iónica, y sus unidades son arbitrarias (ua). En el apéndice A se describen los pasos involucrados en la asignación de masas en los espectros R-TOF.

transición 5_0^1 , asignada a la flexión asimétrica del CH_3 .¹⁴ El exceso de energía que obtiene el catión radical de acetaldehído, 0.26 eV, no es suficiente para inducir la fragmentación. La vía de disociación de menor energía, que da origen al ion CH_3CO^+ , presenta un umbral de 10.65 eV⁴¹, 0.42 eV por encima del PI, así que las características observadas en el espectro R-TOF del acetaldehído son consecuencia de la absorción de fotones adicionales a los necesarios para superar el umbral de ionización. De ésta forma se pudo identificar procesos de 3 y 4 fotones para el acetaldehído a 355 nm.

A continuación se presenta los resultados R-TOF del propanaldehído fotoionizados con radiación láser de 355 nm, el número de fotones asociados a la generación de cada señal, algunas propuestas sobre las secuencias de reacciones que pueden dar origen a un ion determinado y los resultados de los cálculos DFT realizados.* Posteriormente se discutirán los resultados para el butanaldehído.

PROPANALDEHÍDO

En la Fig. 27 se presentan espectros R-TOF del propanaldehído para cuatro diferentes valores de intensidad de la radiación. En la Fig. 27 (a) se presenta la fórmula molecular para cada grupo de señales detectada (apéndice A).

En la Tab. 4 se presenta el orden del proceso obtenido para cada ion. La totalidad de los espectros R-TOF, y las gráficas de corriente iónica como función de la intensidad de radiación, a partir de las cuales se extrae el número de fotones involucrados en la generación de cada ion, se encuentran en los apéndices B y C. Con el fin de determinar la reproducibilidad de los experimentos, en el apéndice D se presenta la determinación de la desviación estándar para datos de tres experimentos realizados durante días distintos

Tabla 4. Número de fotones obtenidos desde los espectros R-TOF del propanaldehído.**

$Y = f(N, \sigma) \cdot I^n$		
Especie Iónica	Masa (g/mol)	N
H^+	1	3.98
C^+	12	4.08
CH^+	13	5.31
CH_2^+	14	3.81
CH_3^+	15	2.94
C_2^+	24	3.73
C_2H^+	25	4.54
C_2H_2^+	26	2.86
C_2H_3^+	27	2.90
C_2H_4^+	28	2.40
$\text{C}_2\text{H}_5^+ - \text{HCO}^+$	29	2.62
$\text{C}_2\text{H}_6^+ - \text{CH}_2\text{O}^+$	30	3.51
CH_3O^+	31	2.22

* La información concerniente a los cálculos DFT se encuentran en el apéndice E.

** Valores obtenidos con base en la ecuación (19). Remitirse al apéndice C.

Los datos presentados en la Tab. 4 indican que, de acuerdo a la ecuación 19, el número de fotones que induce la generación de fragmentos cargados se encuentran entre 2 y 5 fotones. El hecho de que el valor de n no corresponda a un número entero para la mayoría de fragmentos, no es de sorprender, ya que la ecuación de potencias utilizada para extraer este valor desde las gráficas de corriente iónica versus intensidad de la radiación, ha sido desarrollada para sistemas atómicos, a diferencia de los sistemas moleculares de interés.

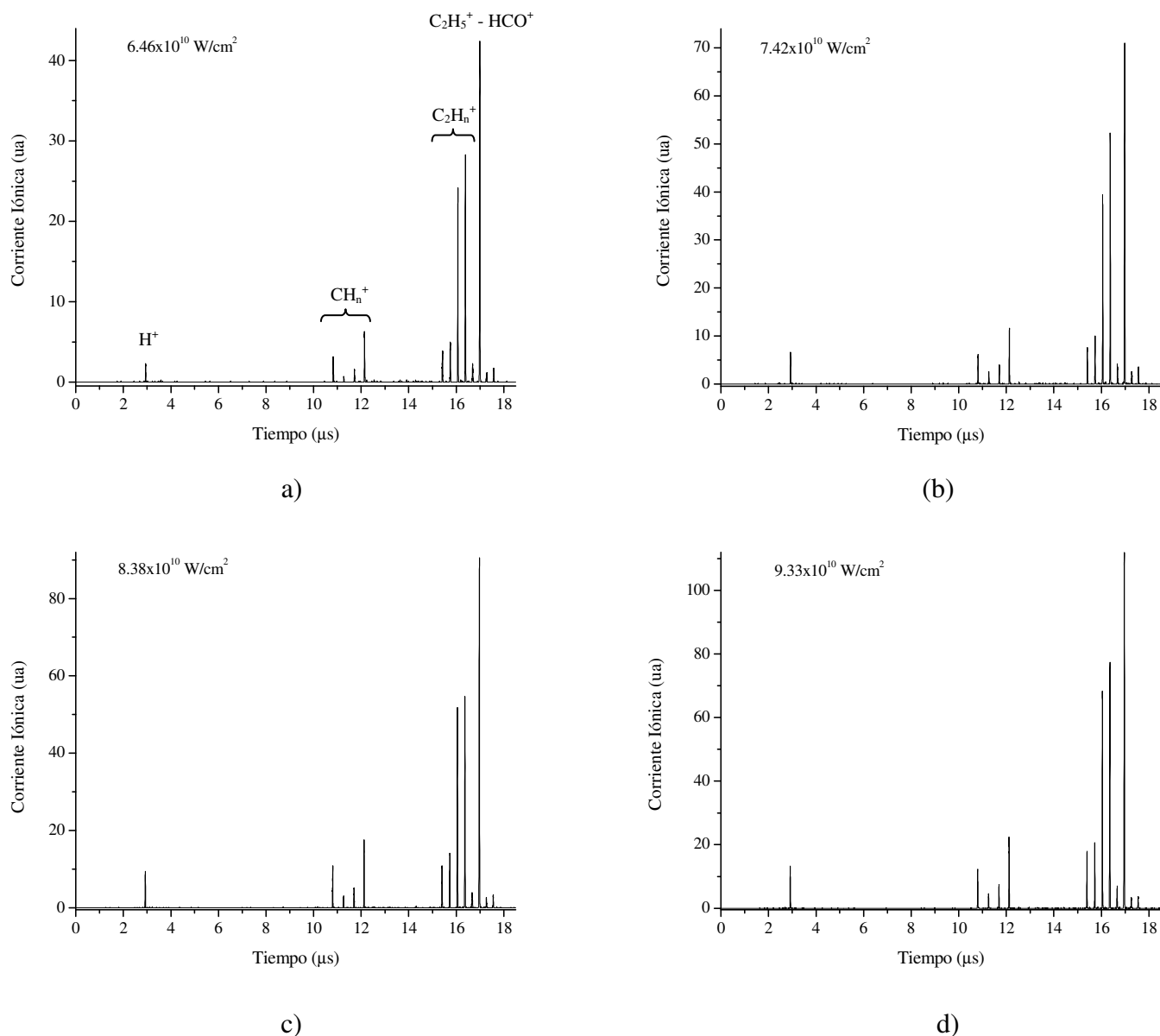


Figura 27. Espectros de masas R-TOF del propanaldehído medidos a diferentes intensidades de radiación láser. Para las señales CH_n^+ , $n=0-3$, y para C_2H_n^+ , $n=0-4$.

Es importante destacar que para el sistema en estudio no se detecta señal para el ion molecular, así como tampoco se detecta la señal correspondiente a la pérdida de un átomo de hidrógeno desde el ion molecular, dos características sobresalientes en los espectros de acetaldehído (Fig. 24). El PI vertical del propanalaldehído es de 9.96 eV^{40} , abriendo la posibilidad de que la ausencia de ion molecular sea consecuencia del exceso de energía que contiene después de la absorción de tres fotones de 355 nm (3.49 eV), igual a 0.52 eV en el propanalaldehído, en comparación a 0.24 eV para el acetaldehído. Otra posibilidad es que, una alta eficiencia de absorción de fotones de 355 nm por parte del ion padre induce la fotodisociación.

Un factor a tener en cuenta, en la determinación de reacciones que involucran algún rearrreglo molecular, son las diferentes conformaciones que puede presentar el propanalaldehído: dos *cis* y dos *gauche*. En la Fig. 28 se presentan las proyecciones de Newman para cada conformación originada al variarse el ángulo diedro Φ CCCO.

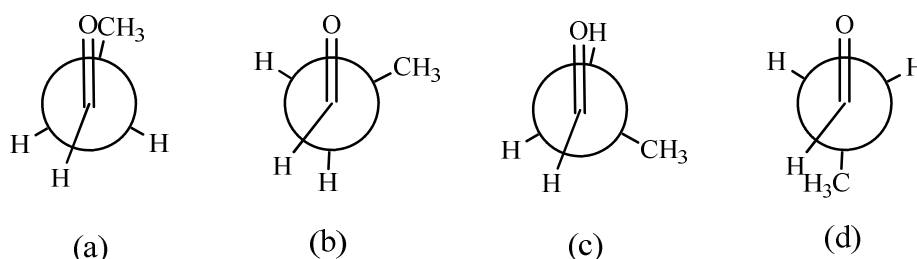


Figura 28. Proyecciones de Newman para los diferentes conformémeros del propanalaldehído. Conformémero (a) *s-cis* $\Phi=0^\circ$, (b) *gauche* $\Phi=60^\circ$, (c) *gauche* $\Phi=120^\circ$ y (d) *s-trans* $\Phi=180^\circ$.

Los conformémeros con $\Phi 0^\circ$ y 120° son mínimos energéticos, mientras que para $\Phi 60^\circ$ y 180° son máximos. Choi *et. al.* determinaron, mediante un experimento de *vacuum-UV mass analyzed threshold ionization*, VUV-MATI, que $\sim 20\%$ de las moléculas de propanalaldehído se encuentran en la conformación *gauche*, $\Phi=120^\circ$, y presentan un PI igual a $9.9516 \pm 0.0006 \text{ eV}$, y el $\sim 80\%$ restante presentan la conformación *s-cis*, con PI igual a $9.9997 \pm 0.0006 \text{ eV}$.⁴² Adicionalmente, proponen que una vez que el conformémero *gauche* $\Phi=120^\circ$ ha sido ionizado, se convierte en el conformémero *s-cis*, consecuencia de un proceso de recuperación de la simetría del orbital SOMO con respecto al grupo CH_3 . Las estructuras calculadas en este trabajo tienen $\Phi -0.03^\circ$ y 116.17° . En el estado ionizado, el mínimo global corresponde a la conformación *gauche*, siendo 0.02 eV más estable que el conformémero *s-cis*.*

A continuación se discuten cada uno de los fragmentos de mayor importancia, en orden de intensidad y la probabilidad que den lugar a iones de menor masa, con base en el número de fotones que se absorben para activar cada proceso.

* En el apéndice E se anexan las coordenadas para las estructuras calculadas más importantes, y se hace de acuerdo al orden que se presentan las reacciones

Al igual que el acetaldehído, la señal más prominente en los espectros corresponde a una masa de 29 g/mol. Para el acetaldehído la señal ha sido asignada al ión HCO^+ , y para el propanal puede corresponder a dos especies iónicas distintas, CH_3CH_2^+ y HCO^+ . Las posibles vías de disociación asociadas a la generación de dichos iones, para el propanal, se presentan en la Fig. 29.

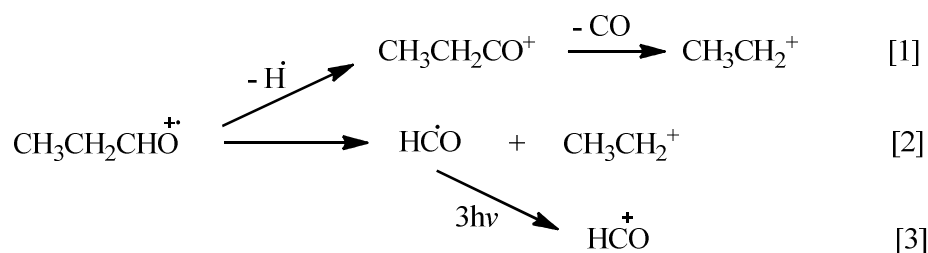


Figura 29. Vías de disociación asociadas a la generación de iones con masa 29 g/mol.

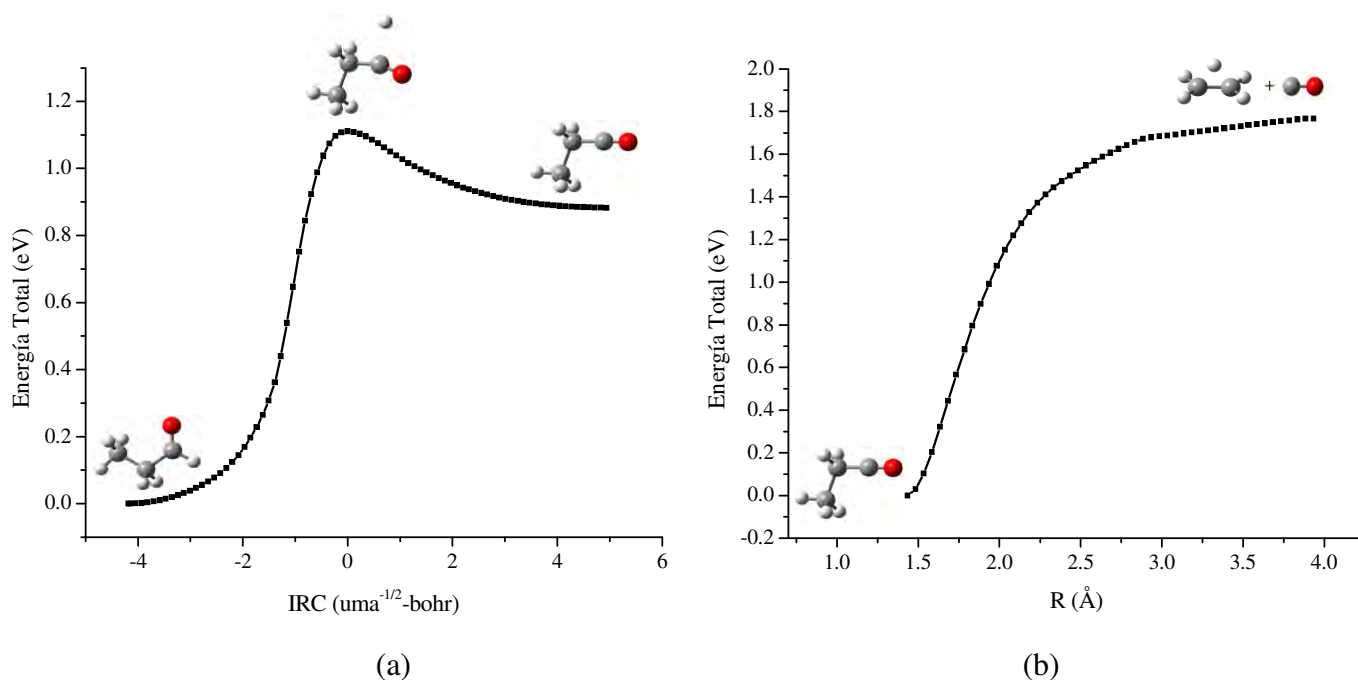


Figura 30. Perfil de la energía total para la reacción (1) dando origen al ion CH_3CH_2^+ .

La reacción 1 involucra dos etapas. La primera corresponde a la pérdida de un átomo de hidrógeno a partir del ion molecular, seguida por la eliminación de una molécula de CO neutra, formando la especie CH_3CH_2^+ . La reacción ocurre con intervención de un estado de transición, y las energías de activación, que se obtuvieron a partir de los cálculos, para los

conformeros *s-cis* y *gauche* son 0.96 eV y 1.00 eV, respectivamente. En la Fig. 30 (a) se presenta el perfil de variación de energía total calculada, a través de la coordenada intrínseca de reacción IRC, para la pérdida del átomo de hidrógeno del carbono carbonílico (reacción 1) en el conformero *gauche*. En la Fig. 30 (b) se presenta el perfil de variación de energía total, obtenido mediante un escaneo relajado, para la pérdida de una molécula CO a partir del ion $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$, formando el catión etilo; esta etapa es independiente de la conformación de la molécula de partida. La entalpía de reacción calculada, para la reacción de la Fig. 30 (b), es igual 1.71 eV y ocurre sin barrera.

El orden de proceso obtenido experimentalmente, para la señal con masa 29 g/mol es 2.62, lo que corresponde a un proceso promovido por la absorción de 3 fotones. El ion molecular proveniente del proceso de ionización vertical contiene un exceso de energía de 0.52 eV. Este exceso no es suficiente para promover la reacción 1, requiriéndose la energía de un fotón adicional para cubrir los valores de energía discutidos para las dos etapas de la reacción. La explicación de por qué el orden del proceso obtenido experimentalmente es 3, descansa en argumentos cinéticos: la etapa determinante de la velocidad de reacción, corresponde a la generación del ion molecular, proceso que implica la absorción de 3 fotones. Es decir, la disociación del ion molecular requiere la absorción de 1 fotón, y debido a que la probabilidad de absorber 1 fotón es más de 4 órdenes de magnitud mayor en comparación a la probabilidad de absorber 3 fotones, el proceso ocurre muy rápidamente.^{22,24} Es importante tener en cuenta que no se detecta señal para el catión propanoil, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$, indicando que probablemente la primera etapa de la reacción 1 no ocurre, o, al igual que se ha propuesto para el ion molecular, éste se disocia rápidamente como consecuencia del exceso de energía obtenido durante el proceso de generación del ion molecular o por absorción de fotones adicionales. Esto último ha sido observado por Tao *et. al.*, quienes determinaron que, al excitar el catión radical de propanaldehído con fotones de 3.4 eV, éste se fragmenta formando el catión propanoil con ~2.84 eV de exceso de energía, seguida por la fragmentación secundaria del catión propanoil, que se observa en la Fig. 30 (b), la cual solamente requiere 1.74 eV de energía.⁴³ Vale la pena recalcar que, el valor de energía asociado a la disociación del catión propanoil reportado en este trabajo, 1.71 eV, se encuentra muy cercano al valor reportado por Tao *et. al.*.

La reacción 2 da origen al radical formil, $\text{HCO}\cdot$, y catión etil, CH_3CH_2^+ , consecuencia de la ruptura del enlace C-C entre el carbono carbonílico y el carbono α . Es importante aclarar que, de acuerdo a la regla de Stevenson, la especie iónica formada corresponde a CH_3CH_2^+ , ya que el PI para el radical $\text{HCO}\cdot$ es 9.31 eV⁴⁰, 0.8 eV por encima del PI del radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$. La entalpía de reacción calculada es igual a 1.76 eV para ambas conformaciones, valor superado por la absorción de un fotón de 355 nm. Vale la pena resaltar que, el valor calculado para la entalpía de reacción es muy cercano al valor obtenido con base en las entalpías de formación experimentales, 1.80 eV.⁴¹ Con el fin de determinar el perfil de variación de energía para la reacción 2, se realizó un scan relajado aumentando la distancia

C-C. El perfil de energía presenta saltos en la energía, indicativo de que el resultado no corresponde a la vía de reacción de mínima energía.

Como ya se comentó, el radical formil, producto de la reacción 2, tiene un potencial de ionización vertical igual a 9.31 eV, siendo necesaria la absorción de tres fotones de 3.49 eV para superar esta barrera.

El catión etil, CH_3CH_2^+ , puede generar dos especies iónicas con dos átomos de carbono en su estructura: C_2H_3^+ (masa 27 g/mol) y C_2H^+ (masa 25 g/mol). Existen dos posibilidades para la generación de estas dos especies con origen en el ion CH_3CH_2^+ , la primera corresponde a la pérdida secuencial de dos moléculas de hidrógeno, H_2 , y la segunda corresponde a la pérdida secuencial de átomos de hidrógeno, $\text{H}\cdot$. Como ya ha sido discutido, de acuerdo a lo presentado en la Fig. 24, este tipo de procesos tiene una probabilidad muy pequeña de ocurrir. En la Fig. 31 se presenta el esquema para las vías de disociación más probables.



Figura 31. Origen de las señales con masa 27 g/mol y 25 g/mol.

Los cálculos realizados para la pérdida de la primera molécula de hidrógeno desde el ion CH_3CH_2^+ revelaron la intervención de un estado de transición a través de esta reacción, proceso con una energía de activación de 4.93 eV. En la Fig. 32 (a) se presenta el perfil de variación de la energía total a través de la coordenada intrínseca de reacción. Los cálculos DFT permitieron determinar la estructura del ion CH_2CH^+ presentada en la Fig. 32 (a) que no corresponde a un mínimo local. En la Fig. 32 (b) se presenta el perfil para la variación de energía total a través de la reacción de isomerización hacia el mínimo global, con energía de activación de 0.63×10^{-3} eV.

El orden de proceso obtenido experimentalmente para el ion C_2H_3^+ de masa 27 g/mol es 2.90, implicando de nuevo la absorción de 3 fotones. Sin embargo, los datos teóricos sugieren un orden de 6 (3 de la generación del ion molecular y 1 de la generación del cation C_2H_5^+ desde el ion molecular), ya que la energía de activación para la pérdida de una molécula de H_2 desde el ión CH_3CH_2^+ , 4.93 eV, requiere la absorción de dos fotones adicionales una vez se ha formado el catión etil. Este resultado hace pensar que el valor de n obtenido experimentalmente corresponde al orden del proceso para la generación del ión CH_3CH_2^+ desde el ion padre, más el orden del proceso que promueve la reacción $\text{CH}_3\text{CH}_2^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}^+ + \text{H}_2$, dando un total de 3 fotones. Otra posible explicación, para la desviación entre el número de fotones obtenido experimentalmente, y el orden del proceso esperado

desde los datos teóricos, se encuentra en el hecho de que dicho fragmento puede reabsorber fotones, activando vías de disociación que afectan la intensidad de la señal detectada.

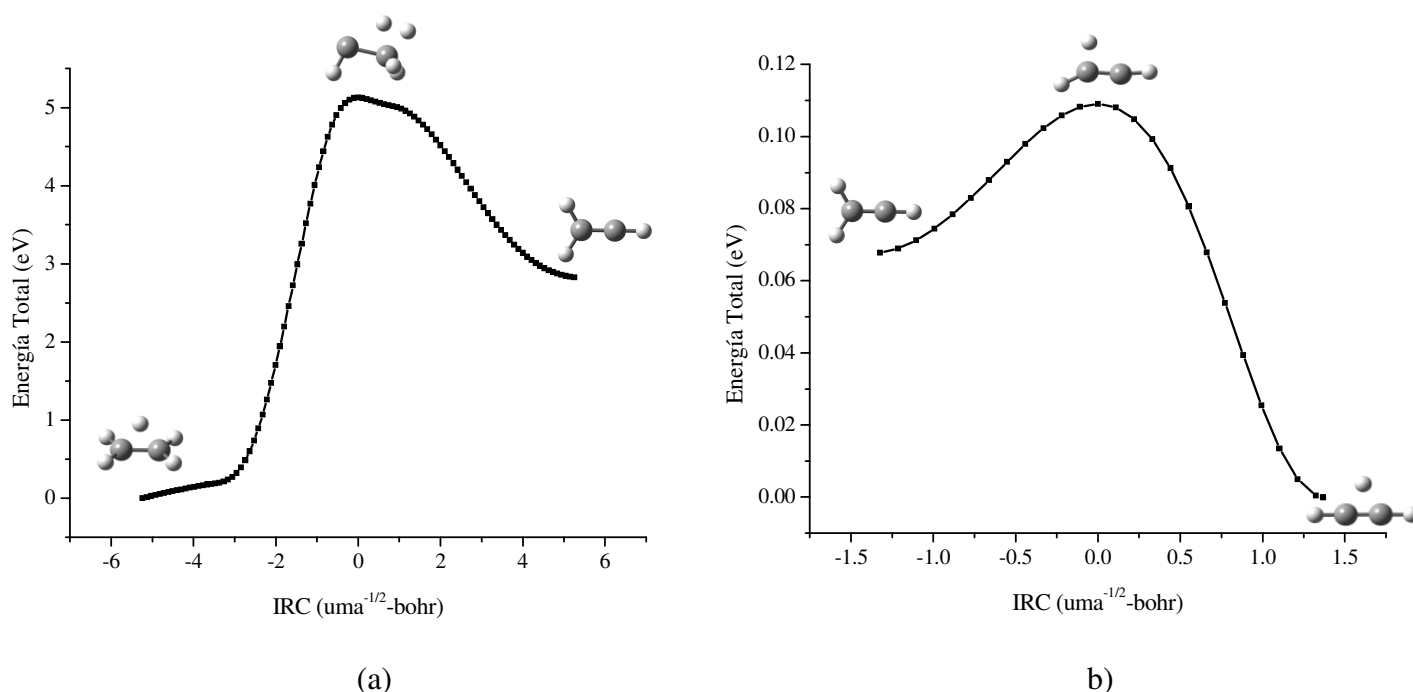


Figura 32. Generación del ion CH_2CH^+ a partir de CH_3CH_2^+ . (a) Variación de la energía total durante la reacción, (b) isomerización de la especie CH_2CH^+ .

Según lo planteado en la Fig. 31, la especie de masa 27 g/mol da origen a la masa 25 g/mol, C_2H^+ a través de la pérdida de una molécula de hidrógeno. Con los cálculos realizados no se encontró un estado de transición para dicha reacción. Esto puede indicar dos cosas distintas: que la pérdida de una molécula de H_2 por disociación del catión CH_2CH^+ ocurre sin intervención de algún estado de transición, o, el fragmento con masa 25 g/mol debe provenir de una vía de disociación diferente a la propuesta. Suponiendo que la primera posibilidad es verdadera, se requiere la absorción de 2 fotones por parte del catión vinil, CH_2CH^+ , ya que la entalpía de reacción para el proceso $\text{CH}_2\text{CH}^+ \rightarrow \text{CHC}^+ + \text{H}_2$, es igual a 5.20 eV.⁴¹ El orden del proceso obtenido experimentalmente es igual a 4.54, lo que corresponde a un proceso que involucra la absorción de 5 fotones, valor igual a la suma entre el número de fotones necesarios para generar el catión etil desde el ion molecular, un fotón, y el número de fotones para inducir la primera etapa y segunda etapa de la reacción presentada en la Fig. 31, dos fotones para cada etapa. Una vez más el resultado indica que el número de fotones obtenido desde los resultados experimentales para la generación de algunos fragmentos corresponde al número de fotones absorbidos por el ion molecular.

En los espectros de la Fig. 27, se detecta la presencia de especies con masa 30 y 31 g/mol, correspondientes a las dos señales ubicadas entre 17 y 18 μs , indicativo de procesos en los que ocurren rearrreglos moleculares. El ion de masa 31 g/mol, indudablemente contiene un átomo de oxígeno en su estructura, limitando el número de especies que pueden tener origen en dicho fragmento, razón por la cual se dará más relevancia al ión de masa 30 g/mol.

De acuerdo a la composición del propanal, el ion de masa 30 g/mol puede corresponder a dos cationes radicales distintos: $\text{C}_2\text{H}_6^{\cdot+}$ o $\text{CH}_2\text{O}^{\cdot+}$. En la Fig. 33 se presenta la propuesta de reacciones que pueden dar origen a dichas especies.

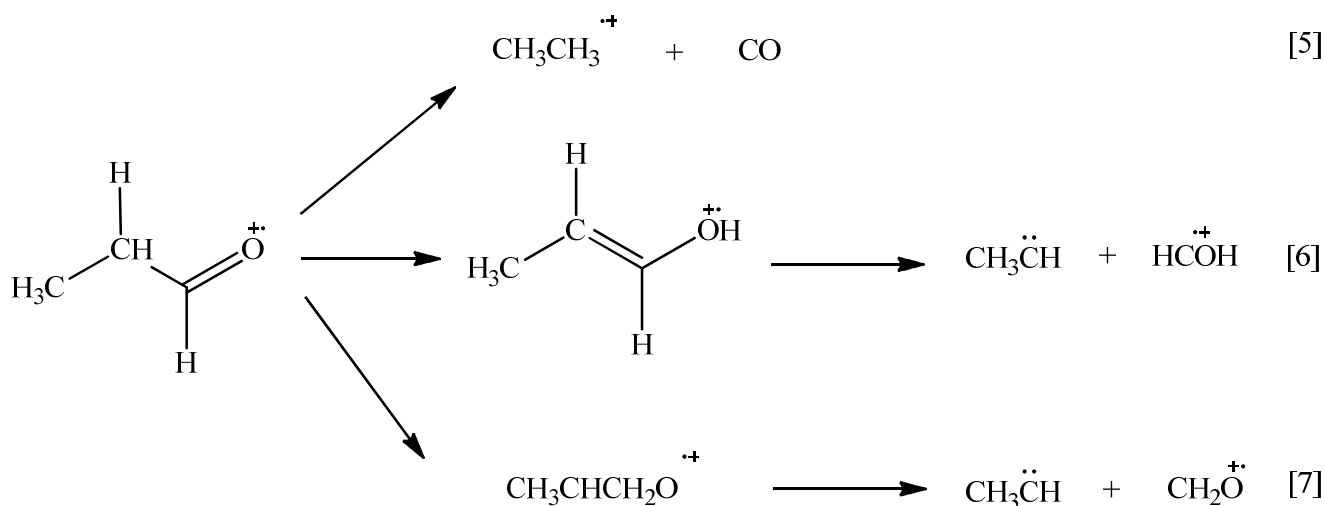


Figura 33. Posibles reacciones que dan origen a iones de masa 30 g/mol, con $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}^{\cdot+}$ como material de partida.

La reacción 5 implica la transferencia del átomo de hidrógeno del carbono carbonílico hacia el carbono α , dando origen al catión radical $\text{CH}_3\text{CH}_3^{\cdot+}$, y una molécula de monóxido de carbono neutra. Los cálculos indican que este proceso ocurre en dos etapas: la primera consiste en la transferencia del átomo de hidrógeno del carbono carbonílico hacia el carbono α , dando como producto la especie $[\text{CH}_3\text{CH}_3\text{---CO}]^{\cdot+}$, el cual, en una segunda etapa, experimenta la pérdida de monóxido de carbono neutro, CO. La entalpía de activación calculada es igual a 1.12 eV y 1.15 eV, para las conformaciones *s-cis* y *gauche*, respectivamente. En la Fig. 34 se presenta el perfil de variación de energía total, para el conformero *gauche*, a través de la coordenada intrínseca de reacción que da como producto el complejo $[\text{CH}_3\text{CH}_3\text{---CO}]^{\cdot+}$.

Respecto a la disociación del complejo $[\text{CH}_3\text{CH}_3\text{---CO}]^+$, con base en datos experimentales encontrados en la literatura, ha sido posible determinar la entalpía de reacción total, siendo igual a 1.50 eV^{40} , indicando que es necesario la absorción de un fotón de 355 nm por parte de ion molecular para que el proceso tenga lugar. El número de fotones obtenido de los datos experimentales es igual a 3.51 , indicando que el proceso es promovido por la absorción de 4 fotones: 3 para la generación del ión molecular, y 1 que promueve el proceso presentado en la Fig. 32. A su vez, el hecho de que el orden del proceso haya dado 4 puede indicar que, el catión radical CH_3CH_3^+ se origina por absorción de 4 fotones de 355 nm , 2 que promueven al propanaldehído al estado $(n,3s)$, y 2 para la ionización y promover la reacción 5.

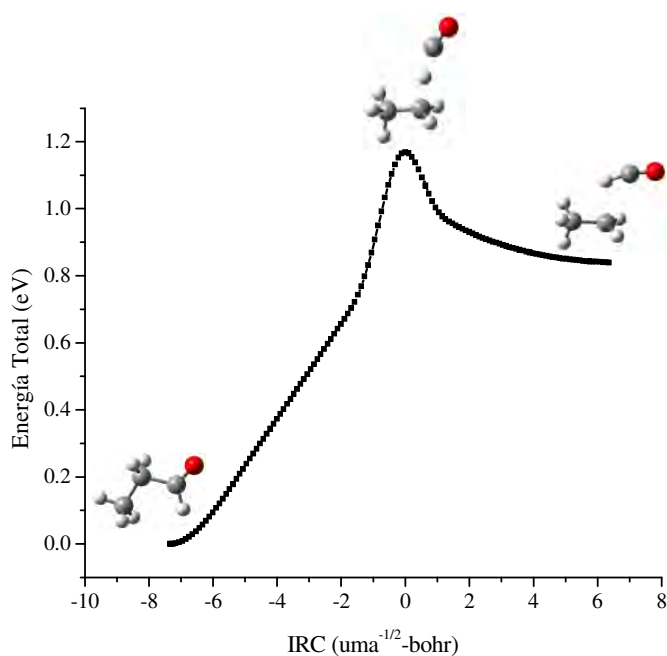


Figura 34. Generación de CH_3CH_3^+ por reordenamiento del catión radical *gauche*.

La reacción 6 se divide en dos etapas. La primera etapa involucra la participación del conformero *gauche* $\Phi=120^\circ$ y el tautómero enol. En este punto surge la duda de si el enol proviene de la muestra neutra, o si este es formado después que el aldehído es ionizado. En la Fig. 35 se presenta el perfil del proceso de enolización para el propanaldehído (a) neutro y (b) cargado.

La primera característica que sobresale en los perfiles de variación de energía total para el proceso de enolización del aldehído en el estado neutro es aproximadamente 0.5 eV más estable que el enol, mientras que, para el sistema cargado, el enol es aproximadamente 1 eV más estable que el aldehído, Fig 35 (b). La energía de activación calculada para la tautomerización del sistema neutro es igual a 2.92 eV , y para el sistema cargado es igual a

1.39 eV, presentando una disminución de más de 50% de la energía de activación. Una vez se ha formado el enol, este puede disociarse en una segunda etapa, dando origen a un sistema con masa de 30 g/mol, HCOH, y una masa de 28 g/mol, CH₃CH, Fig. 33.

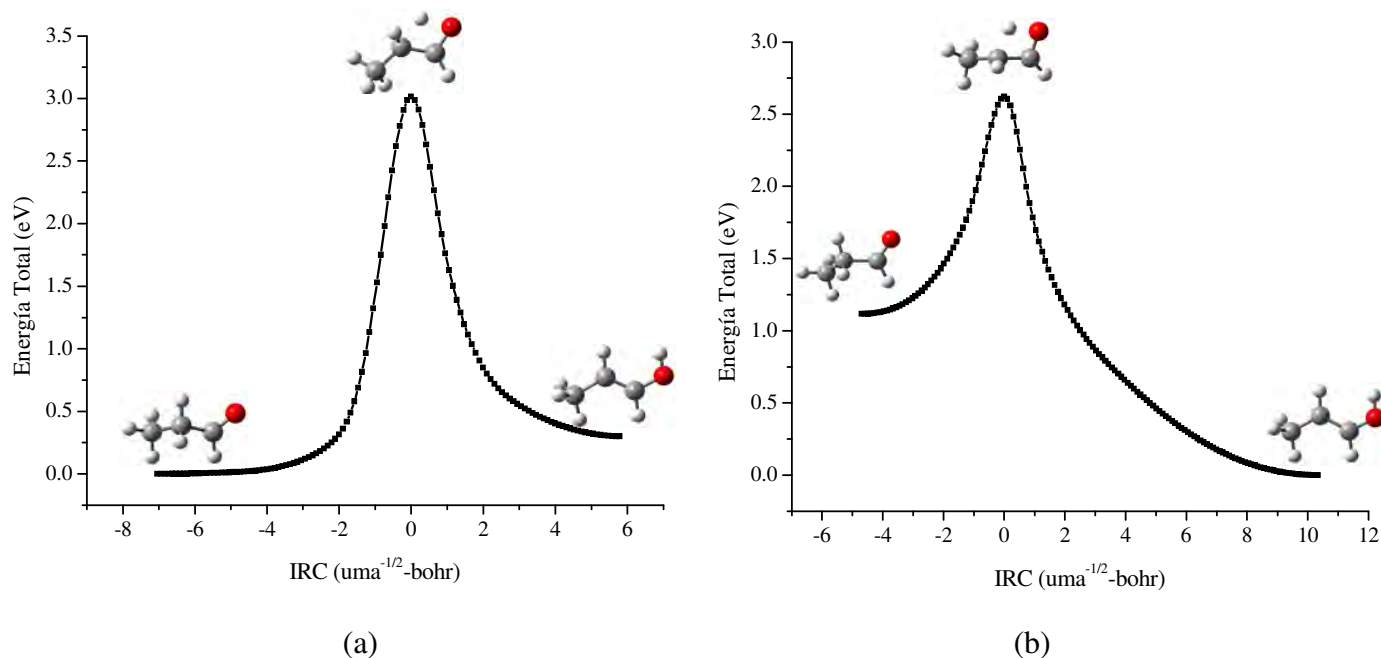


Figura 35. Proceso de enolización del propanaldehído (a) neutro y (b) cargado.

Debido a la falta de información sobre potenciales de ionización para las especies HCOH y CH₃CH, necesarios para predecir qué ion se puede formar durante el proceso de disociación, se calcularon las transiciones verticales D₀←S₀. Para el fragmento CH₃CH en el estado S₀ el PI vertical calculado, es igual a 9.08 eV, y para el estado T₀ es 8.84 eV. Para el fragmento HCOH en el estado S₀ el PI vertical calculado es 9.58 eV, y para el estado T₀ es 9.03 eV. Estos resultados indican que el fragmento cargado que se forma durante la ruptura del enlace C-C es el catión radical CH₃CH^{•+} con masa 28 g/mol, descartándose que la reacción 6 aporte, de forma directa, intensidad a la señal de fragmentos con masa 30 g/mol. La entalpía de reacción calculada para la reacción en la que se forma la especie HCOH en el estado S₀, es igual a 6.61 eV, y para la reacción que genera HCOH en el estado T₀, es igual a 7.37 eV. El fragmento HCOH puede aportar intensidad al espectro al ionizarse por absorción de 3 fotones de 355 nm.

La reacción 7 se divide en dos etapas, y solo es activa para la conformación *s-cis*. La primera etapa consiste en la transferencia de un átomo de hidrogeno desde el carbono α hacia el carbono carbonílico, generando la especie CH₃CHCH₂O⁺, seguida,

probablemente, de la ruptura del enlace C-C entre el carbono α y el carbono carbonílico, generando las especies CH_3CH y CH_2O . En la Fig. 36 se presenta el perfil de variación de energía total para el proceso de transferencia de átomo de hidrógeno para la primera etapa de la reacción 7.

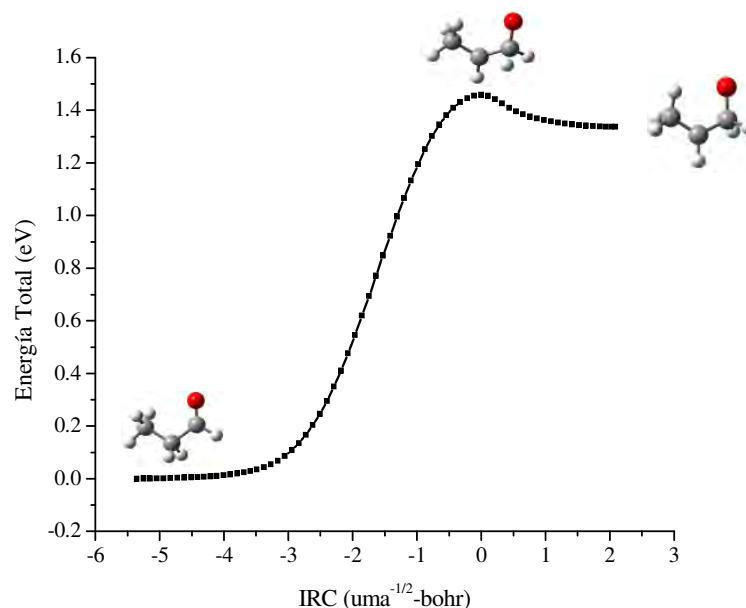


Figura 36. Perfil de isomerización del ion $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}^+$ a $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{O}^+$.

La energía de activación calculada, para el proceso presentado en la Fig. 36, es igual a 1.38 eV, y la absorción de un fotón de 355 nm promueve la reacción. Martínez *et al.* determinaron que, 3.4 eV son suficientes para excitar el ion molecular al estado D_2 , relajándose muy rápidamente al estado D_1 .⁴⁴ La conformación *s-cis* del propanalaldehído en el estado D_1 presenta una alta probabilidad de experimentar el proceso presentado en la Fig. 36, sin embargo, el producto $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{O}^+$ se transforma rápidamente en el aldehído de partida a través de una intersección cónica entre la superficie D_0 y D_1 donde retorna, de forma más probable al aldehído de partida. De esta forma descartamos la posibilidad de que exista algún fragmento proveniente de la reacción 7.⁴⁴

Con respecto a la baja intensidad para el ion de masa 30 g/mol, se pueden plantear dos posibles explicaciones: el ion presenta una alta sección transversal de absorción a 355 nm, o, muy pocas moléculas presentan la conformación adecuada para ser el reactivo de partida. Con base en los datos experimentales, no hay forma de saber qué tan factible es la primera suposición, a diferencia de la segunda posibilidad, la cual es sustentada por la literatura⁴² y

el método experimental.²⁴ Antes de que las reacciones 5, 6 y 7 tengan lugar, el propanaldehído debe encontrarse en la conformación *gauche* de mínima energía. Debido al alto grado de enfriamiento rotacional alcanzado en el proceso de expansión supersónica, se puede asegurar que, la mayoría de moléculas de propanaldehído se encuentran en la conformación *s-cis* antes de que ocurra el proceso MPI. Esto garantiza que las características espectrales más prominentes, observadas en la Fig. 27, son consecuencia de la fragmentación del conformero *s-cis*.

Suponiendo que el rendimiento de reacciones promovidas desde el conformero *gauche* $\Phi=120^\circ$ es alto, es importante proponer vías de disociación pueden originarse por disociación de las especies generadas en las reacciones 5, 6 y 7. Los dos fragmentos con masa 30 g/mol con oxígeno en su estructura, CH_2O^+ y HCOH^+ , pueden disociarse para formar HCO^+ . El catión radical $\text{CH}_3\text{CH}_3^{\cdot+}$ puede experimentar una serie de rutas de disociación, presentadas en la Fig. 37, para dar origen a todos los iones de composición C_2H_n^+ , con $n=0-5$. Con base en la Fig. 24, todos los cationes radicales, es decir, los iones de masa par, presentan la posibilidad de dos caminos de reacción: la pérdida de un átomo de hidrógeno o la pérdida de hidrógeno molecular. Los fragmentos de masa impar, cationes de capa cerrada, dan origen únicamente a fragmentos de masa impar a través de la pérdida de moléculas de hidrógeno.

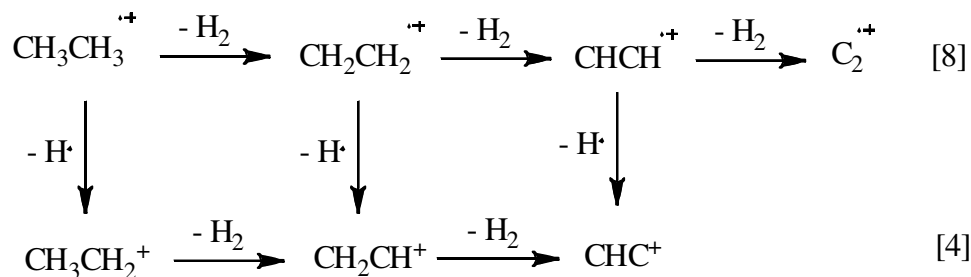


Figura 37. Cadena de reacciones para la formación de fragmentos del tipo C_2H_n^+ , $n=0-5$.

La reacción $\text{CH}_3\text{CH}_3^{\cdot+} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2^{\cdot+} + \text{H}_2$, primera etapa de la secuencia de reacciones 8, ocurre a través de un estado de transición, y el perfil de variación en la energía total, para dicho proceso, es presentado en la Fig. 38. La energía de activación calculada es igual a 0.78 eV, siendo necesaria la absorción de 1 fotón de 355 nm, por parte del catión radical $\text{CH}_3\text{CH}_3^{\cdot+}$, para que el proceso ocurra. El orden del proceso, obtenido desde los datos experimentales, para la señal C_2H_4^+ , es igual a 2.40, indicando la absorción de al menos 2 fotones para promover la generación del fragmento. Este dato corresponde a la suma del número de fotones necesarios para generar el catión radical $\text{CH}_3\text{CH}_3^{\cdot+}$, desde el ion

molecular, y el número de fotones necesarios para inducir la pérdida de una molécula de hidrógeno desde el fragmento de masa 30 g/mol.

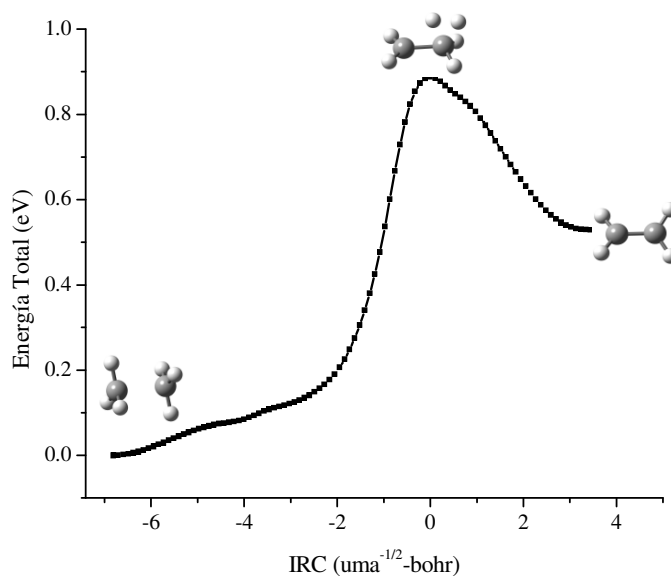


Figura 38. Reacción de deshidrogenación del catión radical $\text{CH}_3\text{CH}_3^{\cdot+}$.

La baja intensidad de la señal con masa 28 g/mol, C_2H_4^+ , se debe, como ya se discutió, a la eficiencia del enfriamiento de los grados de libertad rotacional en el propanalaldehído durante la expansión supersónica, limitando la cantidad de moléculas que presentan la conformación adecuada para iniciar las reacciones de reordenamiento y disociación molecular. Vale la pena recalcar que, sin importar la alta intensidad para el ion etil, CH_3CH_2^+ , la intensidad de la señal para iones de masa 28 g/mol es muy baja, confirmando el bajo rendimiento de disociación de un catión de capa cerrada, EE^+ , en un catión radical, OE^+ , y un radical neutro, $\text{R}\cdot$, como se planteó al inicio de éste capítulo.

Para la segunda y tercera etapa, de la serie de reacciones 8, no se encontró un estado de transición en los cálculos. Como ya se discutió anteriormente, esto puede deberse a dos razones distintas: la reacción no ocurre, o, esta ocurre sin la intervención de un estado de transición. Las entalpías de reacción, obtenidas desde datos experimentales, son 2.69 eV y 6.33 eV para la segunda y tercera etapa, respectivamente.⁴¹ Suponiendo que las reacciones ocurren sin intervención de algún estado de transición, estos valores significan que el número de fotones que se deben absorber para que ocurra cada una de las etapas es igual a 1 y 2, respectivamente. El orden del proceso, observado para la señal del ion C_2H_2^+ es igual a 2.86, lo que indica que la formación del fragmento corresponde a un proceso en el que se absorben 3 fotones de 355 nm. El número de fotones involucrados en las secuencias

de reacciones (8), contando desde la generación del catión radical CH_3CH_3^+ desde el ion molecular, hasta el catión radical C_2H_2^+ , es igual a 3. El resultado parece indicar que la generación del ion C_2H_2^+ tiene origen en el ion molecular, el cual absorbe 3 fotones para desencadenar una serie de reacciones que terminan con la generación del fragmento C_2H_2^+ .

Para el ion C_2^+ , el orden del proceso es igual a 3.73, lo que corresponde a un proceso de absorción de 4 fotones. Este resultado sugiere que el catión radical, C_2^+ , tiene origen en el fragmento CH_3CH_3^+ , el cual absorbe 4 fotones de 355 nm para activar la generación de la masa 24 g/mol.

La intensidad relativa en los espectros R-TOF, para iones de masa de 30 g/mol, indican un bajo rendimiento para las reacciones que generan dichos fragmentos. Esto hace pensar en la existencia de vías de disociación no consideradas hasta el momento, como es la pérdida de átomos de hidrógeno desde las especies con número par de electrones. En la Fig. 39 se presenta una serie de reacciones que rompe las reglas planteadas en la Fig. 24.

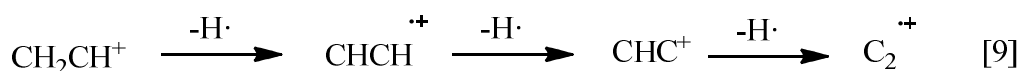


Figura 39. Vías de disociación alternativas.

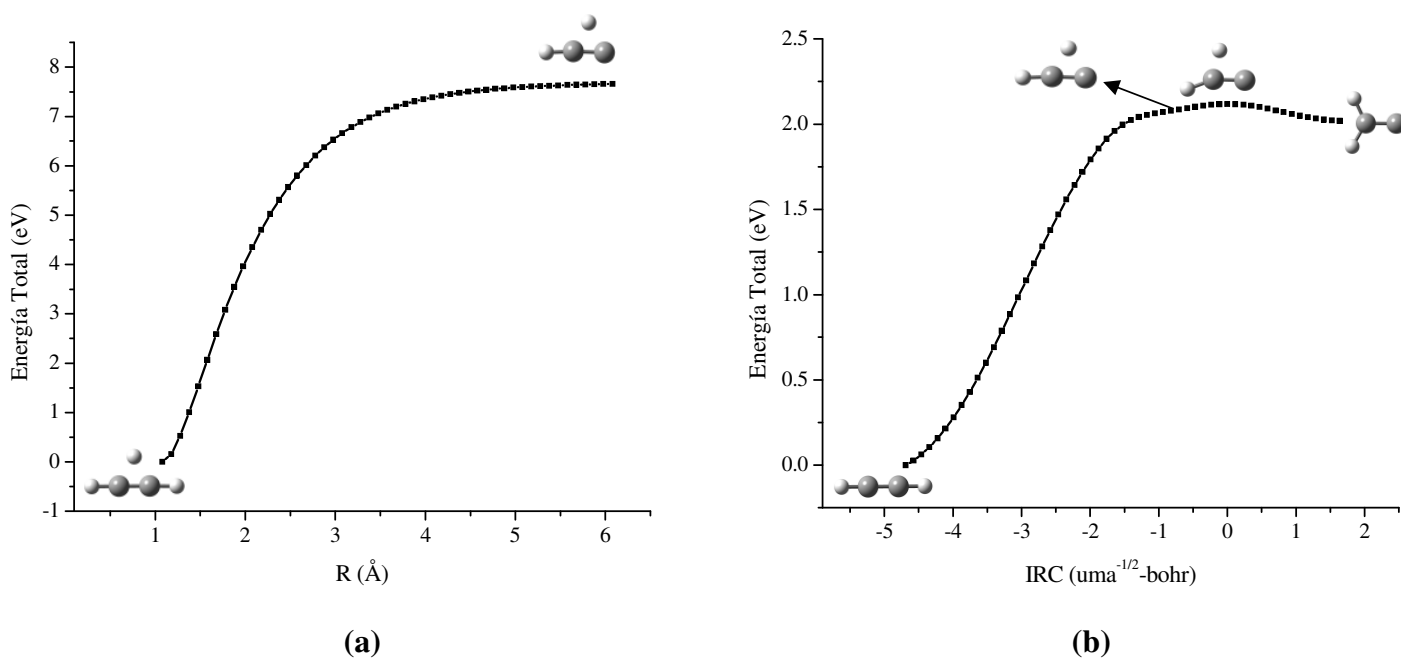


Figura 40. Disociación del ion CH_2CH^+ en $\text{H}\cdot$ y $\text{CHCH}^{\cdot+}$: (a) Disociación e (b) Isomerización.

Las entalpías de reacción, calculadas con datos encontrados en la literatura, son 2.40 eV para la primera etapa, 2.80 eV para la segunda, y 0.22 eV para la tercera.⁴¹ Estos valores indican que la absorción de un solo fotón por parte del reactivo en cada etapa es suficiente para promover cada una de las reacciones. Se ha intentado calcular un perfil de reacción, para la reacción $\text{CH}_2\text{CH}^+ \rightarrow \text{CHCH}^+ + \text{H}\cdot$, realizando un escaneo relajado por medio de la variación de una longitud de enlaces C-H. En la Fig. 40 (a) se presenta el resultado del escaneo relajado, y en la Fig. 40 (b) se presenta el perfil de isomerización del producto CHCH^+ , el cual demuestra que no es un mínimo el producto calculado. La geometría del ion CHCH^+ converge a una estructura que no corresponde a un mínimo, aún a una separación de $\sim 5\text{\AA}$ C-H. Esto indica que la vía de disociación obtenida no corresponde a un camino de mínima energía. La entalpía de activación calculada, para el proceso de isomerización, yendo del confórmero de mayor energía hacia el de mínima energía, es igual a 2.02 eV, y la diferencia de entalpía calculada entre los dos isómeros es igual a 1.93 eV.

También se ha intentado obtener los perfiles de reacción calculados para la segunda y tercera etapa de la reacción: el cálculo no converge después de cierta distancia para las coordenadas de reacción. Sin embargo, con base en los valores presentados para las entalpías de reacción, y suponiendo que la reacción ocurre sin barrera, podemos realizar algunas observaciones sobre la segunda y tercera etapa de las reacciones (9). Para el catión etileno, CHC^+ , el orden del proceso, obtenido a partir de los datos experimentales, es igual a 4.54, lo que corresponde a una vía de disociación promovida por la absorción de 5 fotones. El número de fotones necesarios, desde la formación del catión CH_3CH_2^+ , hasta la formación del ion CHC^+ , es igual a 4, valor que se encuentra en concordancia con el dato experimental. Para la generación de catión radical de carbono diatómico, C_2^+ , se obtuvo un valor de n igual 3.73, lo que indica que el proceso es mediado por la absorción de 4 fotones de 355 nm. Como ya se discutió, la entalpía de reacción, para el proceso $\text{CHC}^+ \rightarrow \text{C}_2^+ + \text{H}\cdot$, es igual a 0.22 eV. Éste valor es bastante pequeño en comparación al exceso de energía que puede contener el ion CHC^+ como consecuencia de la cantidad de fotones involucrados en la serie de reacciones que desembocaron en la generación del mismo, contando desde la promoción de la reacción de disociación propuesta para el ion CH_3CH_2^+ . Este exceso de energía se encontrara disponible para promover la disociación del catión CHC^+ , sin la necesidad de absorber fotones adicionales.

Con las propuestas presentadas hasta el momento, se cubre más del 80% de las características de los espectros R-TOF del propanaldehído fotoionizado con radiación láser de 355 nm. Por esta razón, y por el aumento en el número de vías de disociación que se pueden asociar a la generación de fragmentos de menor tamaño, i.e. CH_3^+ , se discuten de forma general, los resultados experimentales para el grupo de señales CH_n^+ .

Las señales para iones del tipo CH_n^+ corresponden a los iones C^+ , CH^+ , CH_2^+ y CH_3^+ , y el número de fotones asociado a la generación de cada uno de ellos, es igual a 4.08, 5.31, 3.81, y 2.94, respectivamente. Las especies CH^+ y CH_3^+ contienen un número par de

electrones, razón por la cual existe una mayor cantidad de sistemas que pueden generar estas especies. Las especies C^+ y CH_2^{+} contienen un número impar de electrones, restringiendo su origen, principalmente, a la fragmentación de especies iónicas con número impar de electrones.

Un radical $CH_3\cdot$ tiene un PI vertical igual a 9.85 eV^{40} , valor superado por la absorción de 3 fotones de 355 nm. El orden de n , obtenido experimentalmente, es igual 2.94, lo que significa que un proceso de 3 fotones da origen al catión CH_3^+ . Este resultado parece revelar la existencia de reacciones de disociación que dan origen a radical metilo, el cual, por absorción de 3 fotones, es fotoionizado una vez que se ha generado.

La entalpía de reacción, calculada con base en entalpías de formación encontradas en la literatura, para el proceso $CH_3^+ \rightarrow CH^+ + H_2$, es igual a 5.45 eV^{41} . Este valor indica, suponiendo que la reacción ocurre sin barrera, que se deben absorber 2 fotones de 355 nm para inducir la generación del ion metilideno desde el ion metilo. Sin embargo, el valor de n es igual a 5.31, lo que significa que el ion se relaciona a una vía de disociación promovida por la absorción de 5 fotones. Este valor de n , puede corresponder al número de fotones invertidos en la fotoionización del radical $CH_3\cdot$, y el número de fotones necesarios para extraer una molécula de H_2 desde éste. Otro origen posible se encuentra en la pérdida consecutiva de dos átomos de hidrógeno desde el catión metilo, $CH_3^+ \rightarrow CH_2^{+} + H\cdot \rightarrow CH^+ + 2H\cdot$. La primera y segunda etapa presentan una entalpía de reacción igual a 3.05 eV y 2.40 eV , respectivamente.⁴¹ Así que, el número de fotones para generar el ión CH^+ , siguiendo el esquema de dos etapas con origen en el catión CH_3^+ , es igual a 2, que sumado al número de fotones que ionizan el radical $CH_3\cdot$, da un total de 5 fotones, dato que es consistente con el resultado experimental.

La entalpía de reacción, para la vía de disociación $CH_3^+ \rightarrow CH_2^{+} + H\cdot$, es igual a 3.05 eV , razón por la cual solo es necesaria la absorción de 1 fotón por parte del catión metilo para promover el proceso. Ésto, siempre y cuando, no exista barrera para el proceso. El valor de n asociado al fragmento CH_2^{+} es igual 3.81. Es decir, el proceso que da origen a CH_2^{+} requiere la energía de 4 fotones de 355 nm. Este valor corresponde al número de fotones que ionizan el radical metilo, más el número de fotones promoviendo la pérdida posterior de un átomo de hidrogeno desde el ión, lo que es congruente con los resultados experimentales.

La reacción $CH_2^{+} \rightarrow C^+ + H_2$ tiene una entalpía de reacción igual a 4.29 eV^{41} , valor que es superado por dos fotones de 355 nm. El orden del proceso para el ion C^+ es igual a 4.08, lo que corresponde a un proceso promovido por 4 fotones. El número de fotones parece no ajustar a la suma de fotones que promueven los procesos propuestos hasta el momento para señales del grupo CH_n^+ . Para la reacción $CH^+ \rightarrow C^+ + H\cdot$, la entalpía de reacción es igual a 1.89 eV^{41} . La generación del ion CH_3^+ , con origen en el radical metilo, produce iones con $\approx 0.62\text{ eV}$ de exceso de energía, los cuales pueden absorber 2 fotones para promover la

reacción $\text{CH}_3^+ \rightarrow \text{CH}^+ + \text{H}_2$, lo que adiciona un exceso de energía de 1.53 eV, generando iones CH^+ con un exceso de energía, 2.15 eV, valor que puede cubrir el requerimiento energético de la reacción $\text{CH}^+ \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}\cdot$. Por otro lado, el PI vertical para un átomo de carbono, C, es igual a 11.26 eV, siendo necesaria la absorción de 4 fotones para superar dicho valor. Este dato parece revelar la existencia de reacciones de disociación que dan origen a átomos neutros de carbono, i.e. la disociación de catión radical C_2^+ .

En la Fig. 41 se presenta un esquema que resume las reacciones propuestas para la generación de iones del tipo CH_n^+ que se derivan del radical $\text{CH}_3\cdot$ provenientes de vías de disociación de especies con dos átomos de carbono. Vale la pena aclarar que, el esquema de la Fig. 41 representa sólo una de las posibilidades que da origen a las señales CH_n^+ .

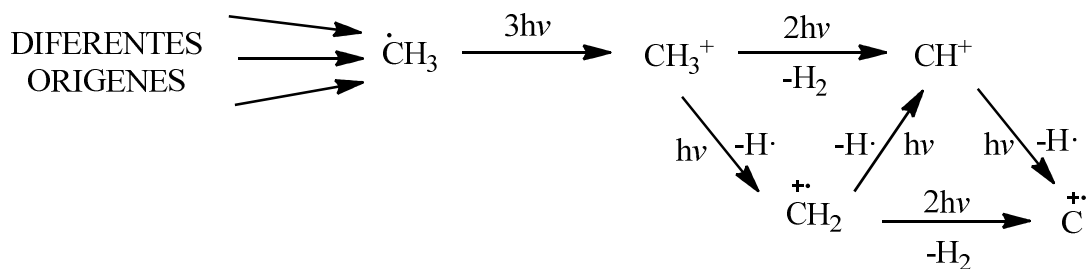


Figura 41. Reacciones para la generación de señales CH_n^+ con origen el radical metilo.

Como se puede apreciar en la Tab. 4, el orden del proceso determinado para el ion H^+ es igual a 3.98, correspondiendo a un proceso de 4 fotones. Ya que el potencial de ionización de un átomo de hidrógeno es igual a 13.60 eV, se requiere la absorción de 4 fotones para generar el ion H^+ . Esta señal parece validar la existencia de vías de disociación asociadas a la eliminación de átomos de hidrógeno.

BUTANALDEHÍDO

En la Fig. 42 se presentan espectros R-TOF del butanaldehído registrados a diferentes valores de intensidad de radiación ionizante (apéndice B). En la Tab. 5 se presenta el orden del proceso determinado para cada señal de los espectros R-TOF (apéndice C).

Como era de esperarse, el espectro del butanaldehído presenta una mayor complejidad, en comparación al propanaldehído, detectándose una mayor cantidad de señales. Sobresalen dos características en los espectros R-TOF del b utanaldehído: se detecta señal, de muy baja intensidad, para el ion molecular y el rendimiento iónico para fragmentos de masa pequeña, H^+ y CH_n^+ , es mucho mayor en comparación al propanaldehído.

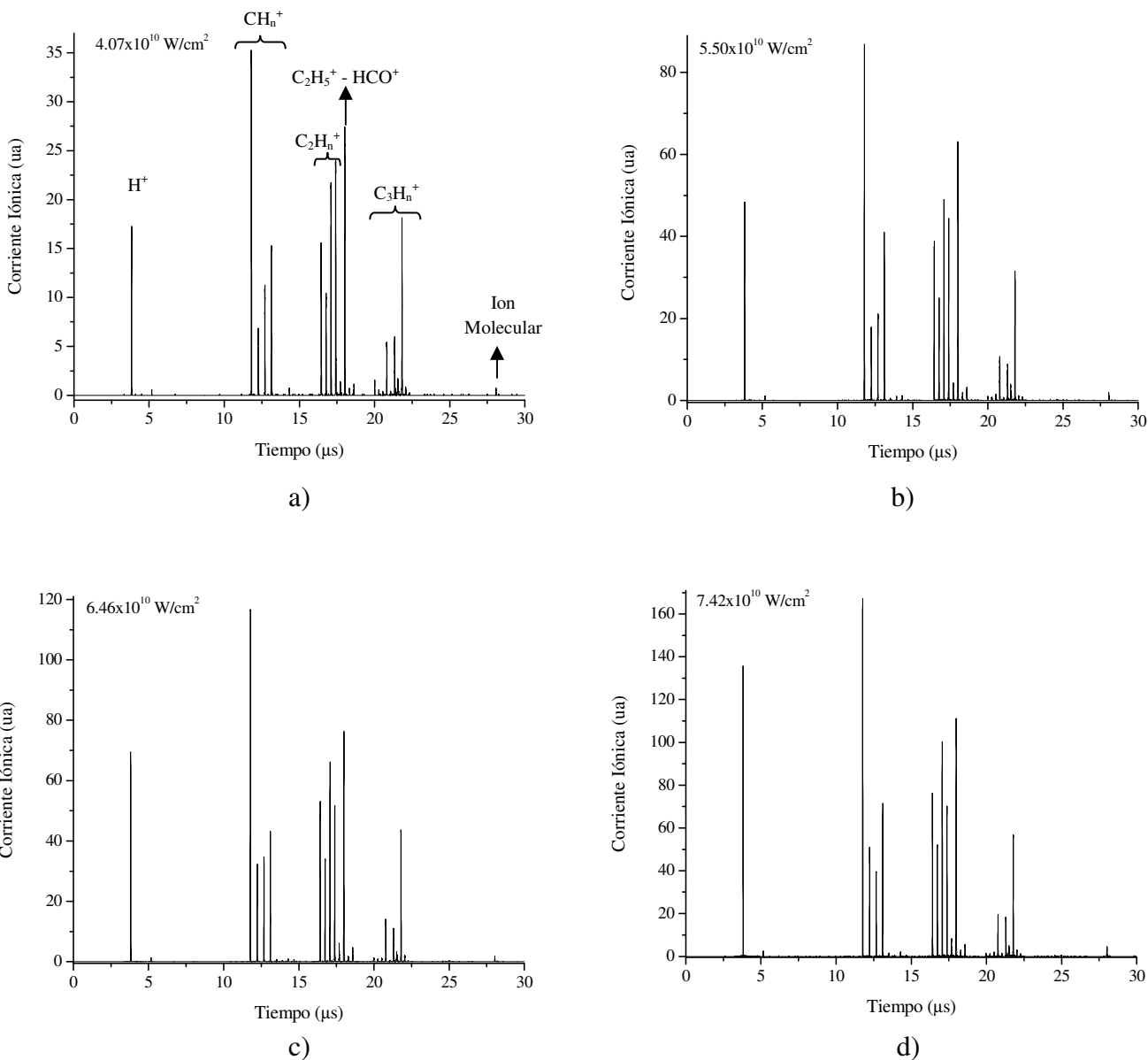


Figura 42. Espectros R-TOF del propanaldehído medidos a diferentes intensidades de radiación de 355 nm. Para las señales CH_n^+ , $n=0-3$, para C_2H_n^+ , $n=0-4$, C_3H_n^+ , $n=0-7$.

En la Tab. 5 se puede apreciar que, el orden del proceso que se determinó para la señal del ion molecular es igual a 2.50, lo que indica la absorción de aproximadamente 3 fotones. El PI vertical para el butanaldehído es igual a 9.85 eV 39, así que se deben absorber 3 fotones de 3.49 eV para superar dicho valor, lo que concuerda con el resultado experimental. La baja intensidad indica un alto rendimiento de disociación, posiblemente debido al exceso de energía obtenido en el proceso de fotoionización, 0.62 eV, o, por la absorción adicional de fotones. Sin embargo, el hecho de que sea detectado, se puede atribuir a los 30 grados de

libertad entre los que se reparte el exceso de energía obtenido en el proceso de ionización, en comparación a los 24 grados de libertad del propanal. A su vez, esta característica, en el aldehído de mayor tamaño, aumenta el número de vías de disociación generando un determinado ion, explicando el hecho de que las señales en los espectros R-TOF del butanal sean más anchas que las observadas para el propanal.

Tabla 5. Número de fotones obtenidos desde los espectros R-TOF del butanal.

Y = $f(N, \sigma) \cdot I^n$		
Especie Iónica	Masa (g/mol)	N
H ⁺	1	3.02
C ⁺	12	2.64
CH ⁺	13	3.00
CH ₂ ⁺	14	2.30
CH ₃ ⁺	15	2.34
C ₂ ⁺	24	2.52
C ₂ H ⁺	25	2.35
C ₂ H ₂ ⁺	26	2.17
C ₂ H ₃ ⁺	27	1.46
C ₂ H ₄ ⁺	28	3.27
C ₂ H ₅ ⁺ - HCO ⁺	29	2.23
C ₂ H ₆ ⁺ - CH ₂ O ⁺	30	2.17
C ₃ ⁺	36	1.82
C ₃ H ₃ ⁺	39	2.02
C ₃ H ₅ ⁺ - C ₂ HO ⁺	41	2.07
C ₃ H ₆ ⁺ - C ₂ H ₂ O ⁺	42	1.92
C ₃ H ₇ ⁺ - C ₂ H ₃ O ⁺	43	2.05
C ₃ H ₈ ⁺ - C ₂ H ₄ O ⁺	44	2.65
Ion Molecular	72	2.50

Los grados de libertad también tendrán un efecto sobre la dinámica de disociación del butanal: la estructura molecular presenta dos ángulos diedros, $\tau_1 = \text{O-C1-C2-C3}$ y $\tau_2 = \text{C1-C2-C3-C4}$, que dan lugar a cuatro conformeros diferentes. Tres de los conformeros han sido observados experimentalmente: los conformeros *cis/trans* ($\tau_1 \approx 0^\circ / \tau_2 \approx 120^\circ$) y *cis/gauche* ($\tau_1 \approx 5^\circ / \tau_2 \approx 70^\circ$) por Lee⁴⁵, y, recientemente, el conformero *gauche/gauche* ($\tau_1 \approx 120^\circ / \tau_2 \approx 70^\circ$) por Hotopp *et. al.*⁴⁶ En la Fig. 43 se presenta un esquema indicando la ubicación de los ángulos diedros τ_1 y τ_2 , y las estructuras calculadas, en este trabajo, para las cuatro conformaciones.

De acuerdo a los resultados teóricos, el conformero *cis/gauche* corresponde a la estructura de mínima energía, seguido por el conformero *cis/trans*, *gauche/trans* y *gauche/gauche*, con 0.005, 0.049 y 0.050 eV de energía, respectivamente. Este resultado difiere de los resultados teóricos, obtenidos utilizando mecánica molecular y métodos DFT, reportados por Langley *et. al.*, quienes reportan el conformero *cis/trans* como el mínimo global, y como segundo mínimo el conformero *cis/gauche*.⁴⁷

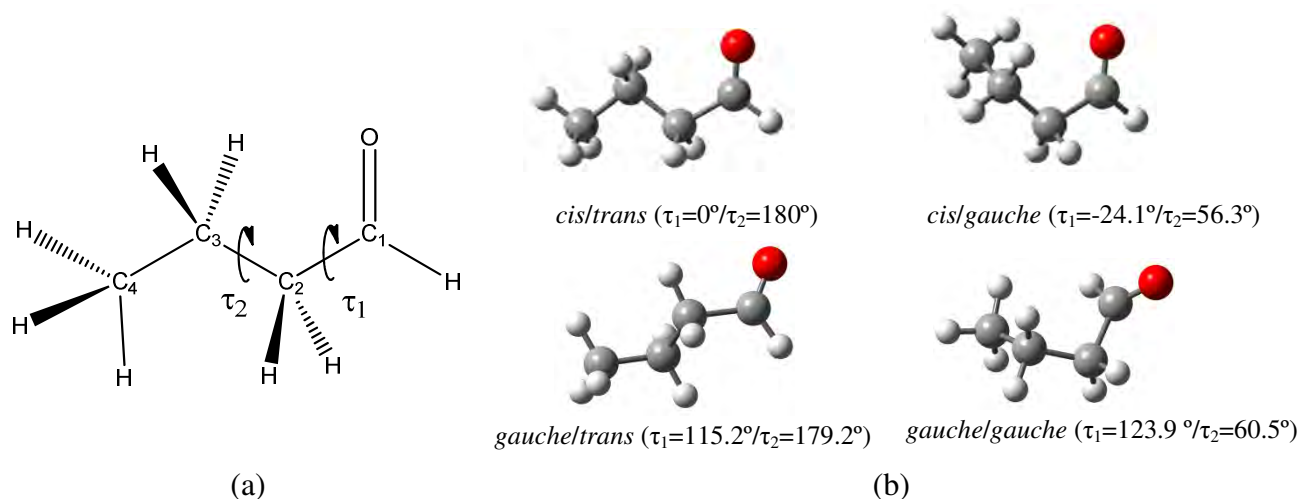


Figura 43. Confórmeros del butanaldehído. (a) Ángulos diedros y (b) confórmeros.

Las conformaciones del butanaldehído, tendrán una fuerte influencia sobre la dinámica de disociación asociada a la generación de un determinado fragmento iónico; es probable que, algunas reacciones de reordenamiento y disociación que puede experimentar un determinado confórmero del ion molecular, no se presente para otro de los confórmeros. Ésta hipótesis es de gran importancia para el desarrollo de la discusión sobre la dinámica de fotoionización y fotodisociación del butanaldehído.

Al igual que el propanaldehído, el butanaldehído no presenta señal correspondiente a la pérdida de un átomo de hidrógeno, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}^+$, y la señal más intensa corresponde al fragmento de masa 12 g/mol, C^+ , seguida en intensidad por el ion de masa 29 g/mol, C_2H_5^+ y HCO^+ .

En el grupo de señales C_3H_n^+ , con $n=0-8$, predominan los iones con masa 43, 41 y 39 g/mol. La masa 43 g/mol puede corresponder a la porción alifática del butanaldehído, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$, o al ion $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$; y las masas 41 y 39 g/mol indican la eliminación secuencial de moléculas de hidrógeno, dando origen a los fragmentos C_3H_5^+ ó C_2HO^+ y C_3H_3^+ , respectivamente. En la Fig. 44. se presentan la propuesta de reacciones dando origen al ion con masa 43 g/mol, y las reacciones que pueden dar origen a los iones de masa 41 y 39 g/mol.

La reacción 10 corresponde a una reacción de disociación en dos etapas: la primera consiste en la pérdida de un átomo de hidrógeno desde el ión molecular, y en la segunda etapa se elimina una molécula de CO, reacción que forma el catión propilo, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$. La energía de activación calculada, para cada uno de los cuatro confórmeros, presenta pequeñas variaciones: para el confórmero *cis/trans* es igual a 0.94 eV, *cis/gauche* es igual a 1.05 eV, *gauche/trans* es igual a 1.02 eV, y *gauche/gauche* es igual 1.04 eV. Estos valores

indican que es necesario absorber un solo fotón, por parte del ion molecular, para promover la pérdida del átomo de hidrógeno del carbono carbonílico en cada uno de los conformeros. La entalpía de reacción total, calculada desde entalpías de formación encontradas en la literatura, es igual a 1.47 eV.^{40,41} Con base en esto, es de esperar que el exceso de energía contenido en el ion $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}^+$, ~2.55 eV, sea suficiente para promover la segunda etapa. Estas reacciones ocurren con la participación de un estado de transición, y en la Fig. 45 se presenta el perfil de variación de energía total para el conformero *cis/trans*.

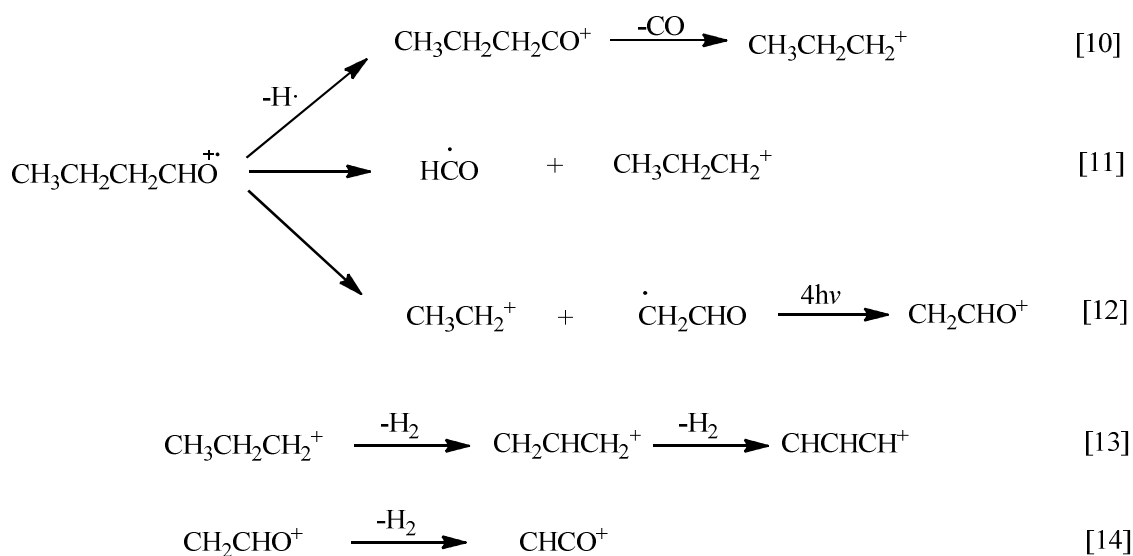


Figura 44. Reacciones de disociación que generan fragmentos con masa 43 g/mol, en el espectro R-TOF del butanaldehído.

La entalpía de reacción, obtenida con base en entalpías de formación, para la reacción 11, es igual a 1.91 eV⁴¹, valor cubierto por la absorción de un solo fotón, por parte del ion molecular, para promover la reacción. El cálculo del perfil de variación de la energía total presenta saltos repentinos en la energía, indicando que la vía calculada no corresponde a un camino de reacción de mínima energía.

La información presentada para la reacción 10 y 11 permite predecir un valor de 4 para el orden del proceso de cada una de las reacciones: 3 fotones para la generación del ion molecular, más 1 fotón para activar la reacción de disociación. Sin embargo, experimentalmente, se encontró un valor de n igual a 2.05, dato que corresponde a un proceso de 2 fotones. La desviación entre el valor esperado y el valor experimental, puede ser consecuencia en el error sistemático asociado a la ecuación de potencias utilizada para obtener el valor de n , o puede ser efecto de la variación en la intensidad por disociación de los fragmentos asociados a una señal determinada.

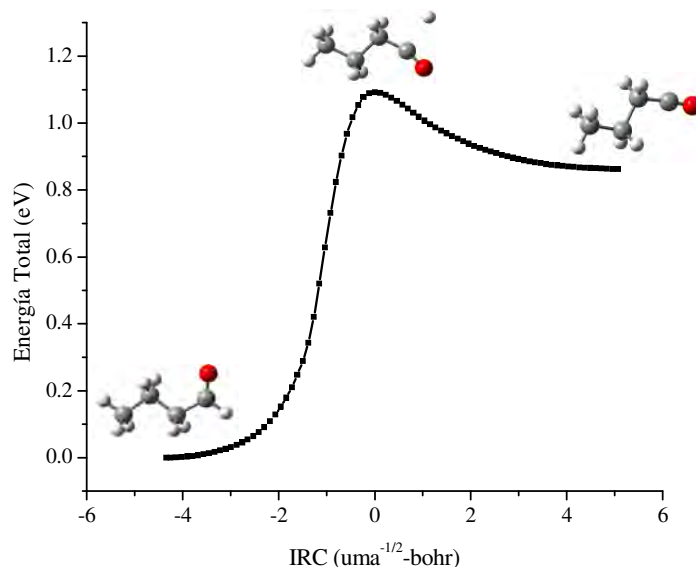


Figura 45. Pérdida de un átomo de hidrógeno en el butanaldehído *cis/trans*.

La reacción 12 ocurre en dos etapas. En la primera se forma el catión etilo, consecuencia de la ruptura del enlace C-C entre los carbonos α y β al carbonilo. La entalpía de reacción, calculada con base en entalpías de formación encontradas en la literatura, es igual a 1.83 eV⁴¹, indicando que la absorción de un solo fotón de 355 nm, por parte del ion molecular, induce la fragmentación del enlace C-C entre los carbonos α y carbono β . El catión formado corresponderá al ion etilo, CH_3CH_2^+ . El fragmento neutro, $\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$, tiene un PI de 10.85 eV⁴⁰, así que por absorción de 4 fotones puede aportar intensidad a la señal de iones con masa 43 g/mol. Es importante tener en cuenta que, el número total de fotones, sin contar los involucrados en la generación del ion molecular, para promover la reacción 12 es igual a 5: 1 para la disociación inicial C-C, y 4 para la ionización del radical $\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$. Por esta razón pensamos que, en caso de que la reacción 12 sea activa, ésta debe aportar poca intensidad a la señal de fragmentos con masa 43 g/mol debido al alto requerimiento energético para que el proceso global ocurra.

La reacción 13 ocurre en dos etapas. La primera etapa corresponde a la generación del fragmento de masa 41 g/mol, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^+$ por pérdida de una molécula de hidrógeno desde el catión $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$, y la segunda da origen al catión de masa 39 g/mol por pérdida de otra molécula de hidrógeno desde el ion $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^+$.

Los cálculos DFT indican que, el mínimo global para el ion C_3H_7^+ corresponde al catión isopropilo, $\text{CH}_3\text{CHCH}_3^+$, resultado que se encuentra en acuerdo con la estabilidad esperada

en carbocationes. El catión isopropilo puede experimentar un proceso de isomerización que consiste en la migración de un átomo de hidrógeno y del grupo metilo, para formar el complejo $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3]^+$. Éste será el reactivo de partida para la primera etapa de la reacción 13. El perfil de variación de energía total es presentado en la Fig. 46 (a). La Fig. 46 (b) corresponde al perfil de reacción para la eliminación de una molécula de H_2 .

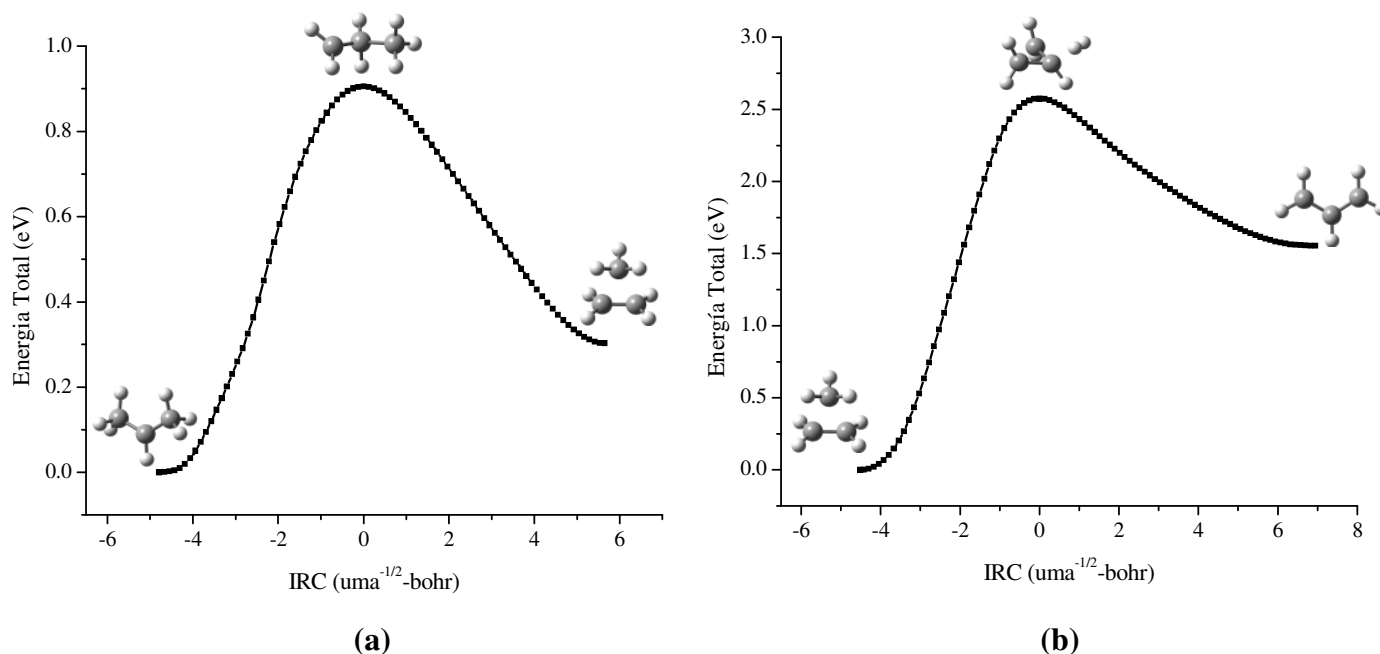


Figura 46. Isomerización del catión isopropilo (a) y reacción de eliminación de una molécula de hidrógeno (b).

Las entalpías de activación calculadas para las reacciones de isomerización (Fig. 46 a), y eliminación de una molécula de H_2 (Fig. 46 b) son 0.92 eV, y 2.33 eV, respectivamente. El proceso global corresponde a la primera etapa de la reacción 13. El orden del proceso asociado a la señal de masa 42 g/mol, es igual a 2.07, lo que corresponde a un proceso de absorción de 2 fotones, indicando que se absorbe 1 fotón por cada una de las etapas de reacción. Es decir, el catión isopropilo experimenta la absorción de 2 fotones de 355 nm, proceso que da origen al catión alilo, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^+$.

En la segunda etapa de la reacción 13, el ion alilo debe experimentar un proceso de isomerización, con el fin de generar un reactivo de partida para la segunda eliminación de una molécula de hidrógeno, análogo al proceso de isomerización propuesto para la primera etapa de la reacción 13. El perfil de variación de energía total para el proceso de isomerización es presentando en la Fig. 47 (a), y en la Fig. 47 (b) se puede apreciar el perfil

de variación de energía total para la reacción de eliminación de una molécula de H₂ en la segunda etapa de la reacción 13.

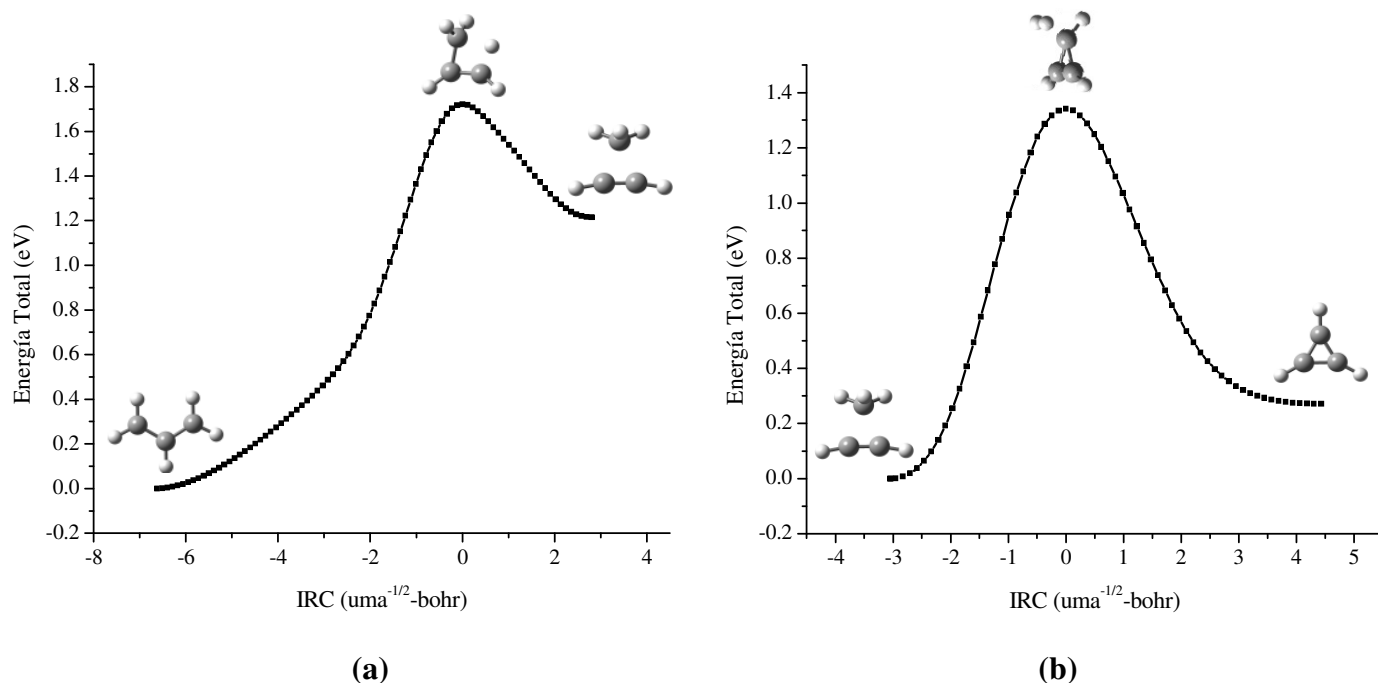


Figura 47. Isomerización del catión alilo (a) y reacción de eliminación de una molécula de hidrógeno (b).

La energía de activación calculada para el proceso presentado en la Fig. 47 (a), es igual a 1.60 eV, y, para el proceso presentado en la Fig. 47 (b), es igual a 1.29 eV. El orden del proceso, obtenido desde los datos experimentales, para la señal correspondiente al fragmento CHCHCH^+ , es igual a 2.02, lo que indica que el proceso de generación está asociado a la absorción de 2 fotones. Un solo fotón de 355 nm contiene la energía suficiente para que el proceso tenga lugar, así que el hecho de que n sea igual a 2 indica que, la generación del ion CHCHCH^+ tiene origen el catión $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$: 1 fotón por cada etapa de la reacción 13.

La comparación del valor de n obtenido experimentalmente para la primera y segunda etapa de la reacción 13, da lugar a algunos comentarios. La reacción de isomerización del isopropil requiere 0.92 eV de energía, así que un fotón de 355 nm genera un reactivo de partida, para la eliminación de una molécula de hidrógeno, con un exceso de energía de 2.57 eV, Fig.46 (a). La reacción de eliminación requiere 2.33 eV de energía, Fig. 46 (b), lo que resulta en un exceso de energía igual a 0.24 eV, así que es posible que la relajación de

energía, i.e. distribución vibracional, durante el proceso de isomerización del catión isopropil disminuya la energía disponible por debajo del valor necesario para promover la eliminación de la molécula de H₂, razón por la cual se requiere la absorción de un segundo fotón. Éste no es el caso para la segunda etapa de la reacción 13, la cual requiere 1.60 eV para promover la isomerización del catión CH₂CHCH₂⁺, Fig. 47 (a), así que la absorción de 1 fotón de 355 nm genera un reactivo de partida, para la etapa de eliminación de una molécula de H₂, con un exceso de energía de 1.89 eV. El requerimiento energético para la reacción de eliminación es de 1.29 eV, Fig. 47 (b), así que el exceso de energía neto es igual a 0.60 eV, más del doble que el mencionado para la primera etapa de la reacción 13. Esto indica que, es más probable que un solo fotón sea suficiente para promover los dos procesos involucrados en la segunda etapa de la reacción 13 que para la primera etapa, reflejándose esto en el orden del proceso. En conclusión, la formación del ion CH₂CHCH₂⁺ es promovida, principalmente, por la absorción de dos fotones por parte del catión isopropil; el ion CHCHCH⁺ también tiene origen en el catión isopropil, específicamente, al parecer, en aquellos cationes que consiguen experimentar la primera etapa de la reacción 13 con la absorción de un solo fotón.

En los espectros R-TOF de la Fig. 42, se pueden apreciar varias señales de muy baja intensidad para el grupo de señales C₃H_n⁺, en comparación a la intensidad de las tres señales ya discutidas. Los iones de masa 42 y 44 g/mol son de interés, ya que indudablemente estas tienen origen en rearrreglos moleculares que dependerán de la conformación del butanaldehído. En la Fig. 48 se presentan el origen propuesto para dichas masas.



Figura 48. Origen de los fragmentos con masa 44 g/mol y 42 g/mol.

Con semejanza a lo propuesto para el propanaldehído, la masa de 45 g/mol corresponde al catión radical de propano, CH₃CH₂CH₃^{•+}, y ocurre a través de dos etapas: inicialmente se transfiere el átomo de hidrógeno del carbonilo hacia el carbono α formando el complejo [CH₃CH₂CH₃-CO^{•+}], el cual se disocia en una segunda etapa, liberando una molécula de CO neutra. La entalpía de activación calculada para el conformero *cis/gauche* es igual a 1.26 eV, mientras que para los conformeros *cis/trans*, *gauche/trans* y *gauche/gauche* son 1.17, 1.22 y 1.22 eV respectivamente. Al igual que para la reacción 10, el conformación *cis/trans* requiere la menor energía de activación, y en la Fig. 49 se presenta el perfil de variación de la energía total para la etapa de transferencia del átomo de hidrógeno, que da origen al complejo [CH₃CH₂CH₃-CO^{•+}].

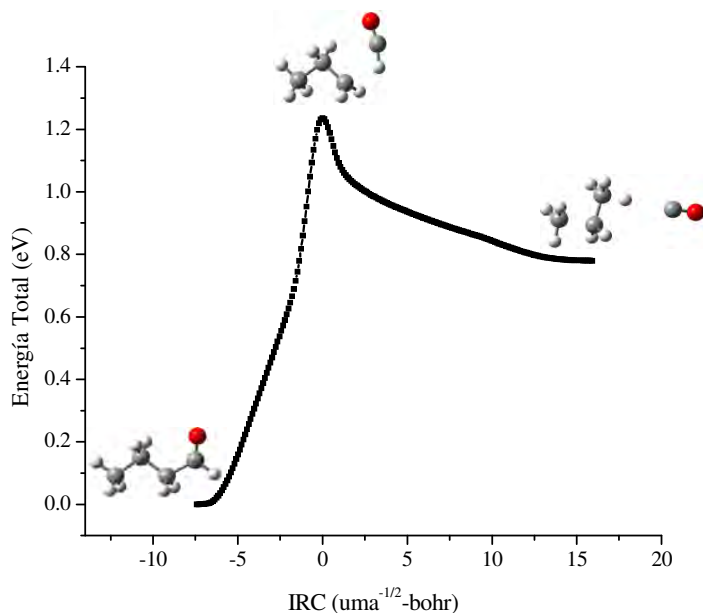


Figura 49. Generación del complejo $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3\text{-CO}]^+$ para la conformación *cis-trans*.

De datos encontrados en la literatura⁴¹, se determinó que la entalpía de reacción es igual a 1.08 eV. Este valor indica que la absorción de 1 fotón de 355 nm es suficiente para promover la reacción de generación y disociación del complejo $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3\text{-CO}]^+$. El valor de n obtenido desde los datos experimentales, para la señal de fragmentos con masa 44 g/mol, es igual a 2.65, lo que indica que el ion es generado por un proceso de 3 fotones, y que la etapa determinante de la velocidad, en la generación del catión radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3^+$, corresponde a la generación del ion molecular. Como se discutió en el marco conceptual, los procesos de absorción de 1 fotón son altamente probables en comparación a procesos de absorción multifotónica.^{22,24}

La segunda etapa de la Fig. 48 explica la formación del ion con masa 42 g/mol, a través de la generación de una molécula de H_2 desde el catión radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3^+$. Se encontró que éste proceso ocurre con la participación de un estado de transición, y la energía de activación calculada para el proceso es igual a 1.05 eV, proceso promovido por la absorción de 1 fotón de 355 nm por parte del ion $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3^+$. El orden del proceso obtenido experimentalmente es igual a 1.92, lo que indica que 2 fotones intervienen en la generación de dicha señal. Éste valor corresponde a la absorción de 1 fotón que promueve la primera etapa de la reacción 15, y 1 fotón para promover la segunda etapa. En la Fig. 50 se presentan el perfil de la reacción a través de la coordenada intrínseca de reacción.

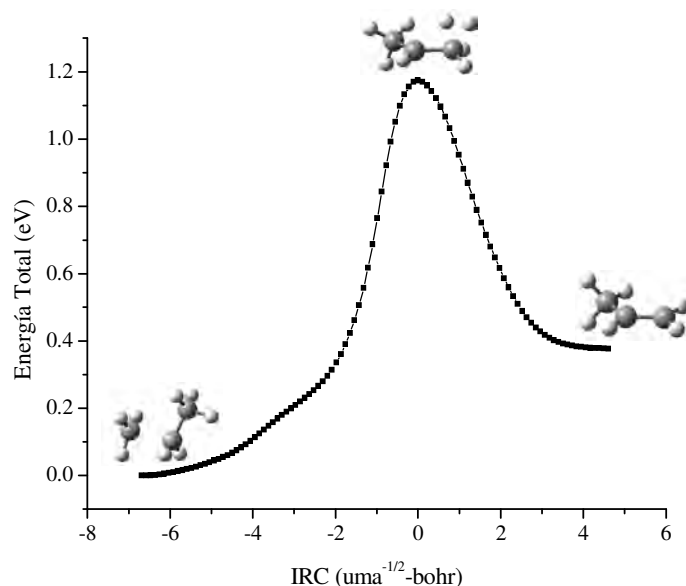


Figura 50. Pérdida de una molécula de H₂ desde el catión radical CH₃CH₂CH₃⁺.

La masa 44 g/mol, también puede tener origen en una reacción de disociación típica para aldehídos y cetonas: el rearrreglo McLafferty⁴⁸, el cual ocurre a través de un estado de transición cíclico de seis miembros. En la Fig. 51 se presenta el rearrreglo McLafferty para el butanaldehído.

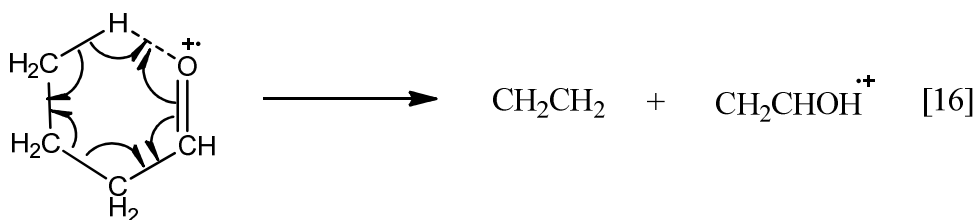


Figura 51. Rearreglo McLafferty para el butanaldehído.

Es de esperarse que para este proceso, las conformaciones del butanaldehído presenten una mayor influencia. De hecho, las estructuras calculadas indican que solo la conformación *cis/gauche* presenta el rearrreglo McLafferty. La entalpía de activación calculada para el rearrreglo McLafferty, es igual a -0.03 eV, indicando que la reacción es exotérmica. El cambio en la energía libre de Gibbs es positivo, 0.025 eV; barrera más de 20 veces menor que el exceso de energía resultante del proceso de fotoionización, 0.62 eV. Este balance

energético permite concluir que, la vía de disociación preferencial para la conformación *cis/gauche* será el rearreglo McLafferty. En la Fig. 52 se presenta el perfil de reacción a través de la IRC.

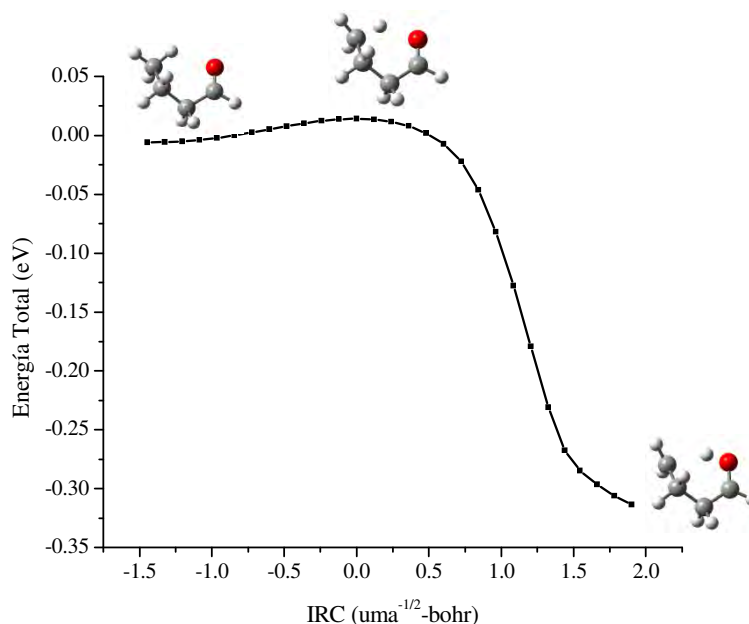


Figura 52. Perfil del rearreglo McLafferty en el catión radical de butanaldehído.

Una vez formado el enol, este se disocia generando eteno, CH_2CH_2 , y el catión radical etenol, CH_2CHOH^+ , con una entalpía de reacción calculada de 1.17 eV, proceso promovido por la absorción de 1 solo fotón por parte del ion molecular partiendo del mínimo energético presentado en la Fig. 52. El valor de n para iones con masa 44 g/mol es igual a 2.65, lo que indica que la señal tiene origen en proceso promovido por la absorción de 3 fotones. Esto refuerza la idea que, la disociación preferencial de la conformación *cis/gauche* ocurre a través de un rearreglo McLafferty: la generación del ion molecular requiere la absorción de 3 fotones de 355 nm, y todos los cationes de butanaldehído con la conformación *cis/gauche* experimentarán el rearreglo McLafferty sin la necesidad de absorber fotones adicionales. Debido a que, como ya se discutió anteriormente, la etapa determinante de la velocidad es la ionización del aldehído, el orden del proceso refleja solo la absorción de fotones que promueven dicha etapa.

En la Fig. 53 se presenta una serie de reacciones de disociación del ion molecular, y algunos iones fragmento, propuestas con el fin de encontrar un origen posible para algunos iones del grupo de señales C_2H_n^+ y CH_n^+ .

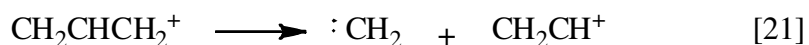
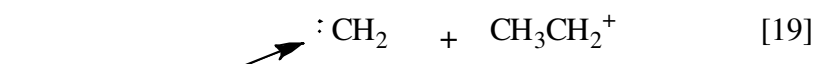
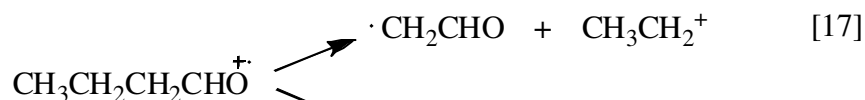


Figura 53. Reacciones de disociación que forman especies CH_n^+ y C_2H_n^+ , en el espectro R-TOF del butanaldehído.

Las reacciones 17 y 19 pueden dar origen al ion CH_3CH_2^+ . La reacción, 17, corresponde a la ruptura del enlace C-C entre los carbonos α y β . El PI del radical viniloxi, $\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$, es igual a 10.85 eV ³⁹, y 8.12 eV para el radical etilo, razón por la cual se forma el catión etilo. La entalpía de reacción para éste proceso es igual a 1.83 eV ^{40,41,49}, razón por la cual la absorción de 1 fotón, por parte del ion molecular, es suficiente para que el proceso tenga lugar. Sin embargo, el orden del proceso para la señal de iones con masa 29 g/mol, obtenido experimentalmente, es igual a 2.23, lo que indica que la reacción es promovida por la absorción de 2 fotones.

La reacción 19 corresponde a la fragmentación del catión propilo, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$, para dar origen a una especie con 1 carbono, CH_2^+ , y una especie con 2 carbonos, CH_3CH_2^+ . El PI de la especie CH_2 es igual a 10.40 eV, y 8.12 eV para el etileno ⁴⁰, razón por la cual se genera el catión metilo. La entalpía de reacción es igual a 4.23 eV ^{40,41}, lo que indica que el ion propilo, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$, se disocia por absorción de 2 fotones de 355 nm, para dar origen al ion etilo, CH_3CH_2^+ . Este proceso concuerda mucho mejor con el valor de n obtenido experimentalmente, 2.23, con respecto a la reacción 17, lo que indica que el ión CH_3CH_2^+ tiene origen, principalmente, en la fragmentación del catión propilo, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$.

Debido a la falta de disponibilidad para datos relacionados al PI vertical de la especie $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, reacción 18, estos fueron calculados. El cálculo también se realizó para el radical metilo por dos razones: para que los datos que se fueran a comparar tuvieran una misma procedencia, y de paso verificar la validez del método de cálculo por comparación con el valor experimental para el radical metilo. El valor obtenido para el radical metilo es

igual a 9.71 eV, valor que presenta una desviación inferior al 2%; para la especie $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, el PI vertical calculado, es igual a 8.85 eV. Éstos valores indican que, para la reacción 18 se forma el ion $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}^+$ y el radical metilo.

La reacción 20 consiste en la disociación del ion propilo generando una especie de 1 carbono, CH_3^+ , y una especie de 2 carbonos, CH_2CH_2^+ . El PI del radical $\text{CH}_3\cdot$ es igual a 9.84 eV, y 10.51 eV para el etileno, favoreciéndose la reacción 20. La entalpía de reacción es igual a 2.77 eV, así que la absorción de un solo fotón, por parte del ion propilo, activa la reacción 20. Sin embargo, el orden del proceso para la señal del ion CH_3^+ es igual a 2.34, lo que indica que proviene de un proceso promovido por la absorción de 2 fotones. La variación encontrada entre el valor esperado y observado, es consecuencia de la variación en la intensidad de la señal debido a la generación del catión metilo desde fuentes no consideradas, como la ionización del radical por MPI.

El catión alilo, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^+$ se puede fragmentar para dar origen a una especie de 1 carbono, CH_2^+ , y una especie de 2 carbonos, CH_2CH^+ . El PI del CH_2 es igual a 10.40 eV, y 8.25 eV para el CH_2CH , lo que da lugar a la reacción 21.⁴⁰ La entalpía de reacción, para la reacción 21, es igual a 5.40 eV, esto indica que, si la reacción ocurre sin barrera, es necesaria la absorción de dos fotones por parte del catión alilo, predicción que concuerda bien con el valor de n obtenido experimentalmente, 1.46, aproximadamente 2 fotones. Se debe tener en cuenta que la disociación del ion CH_3CH_2^+ por absorción de fotones, como se discutió para el propanaldehído, puede aportar intensidad a las señal del ion CH_2CH^+ .

El ion CHCHCH^+ , al igual que el ion alilo, se puede fragmentar para dar origen a una especie de 1 carbono, CH , y una especie de 2 carbonos, CHCH . El PI del CH es igual a 10.64 eV, y 11.40 eV para el CHCH , lo que da origen a la reacción 22. La entalpía de la reacción 22 es igual a 6.96 eV^{40,41}, indicando que es necesaria la absorción de 2 fotones por parte del catión CHCHCH^+ para que la reacción tenga lugar. El orden del proceso para la señal del ion CH^+ , es igual 3.00, dando 1 fotón más que el valor esperado. Esta diferencia tiene origen en que, el ion CHCHCH , que se genera a través de las vías de disociación propuestas para el ion propilo (Fig 46 y 47), es cíclico y debe experimentar un proceso de isomerización hacia el ion propargil, CH_2CCH^+ . El ion cíclico es 1.43 eV más estable que ion propargil, así que, lo más probables es que se requieren de al menos 1 fotón adicional para promover la etapa inicial de isomerización.

Con las vías de disociación propuestas hasta el momento, el ~50 % de las características espectrales más importantes observadas en los espectros R-TOF del butanaldehído han sido explicadas. Vale la pena recalcar que cada uno de los iones CH_n^+ y C_2H_n^+ se puede fragmentar de acuerdo con algunas reacciones discutidas para el propanaldehído (Fig. 37, 39 y 41), indicando que es mayor el porcentaje del espectro al que se le ha propuesto alguna explicación.

VI. CONCLUSIONES

La dinámica de fotoionización y fotodisociación del propanaldeído, al irradiarse con luz láser de 355 nm a intensidades de 10^{10} W/cm², ocurre a través de un proceso multifotónico, $\gamma < 0.5$. El seguimiento de ésta, a través de espectrometría de masas R-TOF, permitió establecer la existencia de procesos de 2 a 5 fotones, y un rendimiento de disociación del 100% para el ion molecular. Las vías de disociación dan origen, principalmente, a especies del tipo $C_2H_n^+$, con $n=0-5$, y, en menor proporción, CH_n^+ , con $n=0-3$. Los cálculos DFT indican que la dinámica de fotoionización y fotodisociación está gobernada por la estructura de la superficie del estado base D_0 , tanto del ión molecular como la de algunos fragmentos, en acuerdo con datos reportados en la literatura.

La disociación del ion molecular ocurre preferencialmente a través de una reacción de disociación que involucra dos pasos distintos: la generación del catión propanoil, $CH_3CH_2CO^+$, y la posterior disociación de éste en monóxido de carbono, CO, y el ion etil, $CH_3CH_2^+$. El orden del proceso determinado experimentalmente y el desarrollo de cálculos DFT para la vía de disociación preferencial, indican que la activación del proceso requiere la absorción de 4 fotones. La absorción del cuarto fotón ocurre muy rápidamente una vez que se ha formado el catión radical de propanaldeído, limitándose la velocidad total del proceso únicamente por la absorción de 3 fotones.

El orden del proceso, para los iones $C_2H_2^+$ y H^+ , evidencia la existencia de reglas de disociación, para los procesos MPI, distintas de las observadas en métodos de ionización con impacto por electrones: los resultados experimentales permiten proponer la existencia de reacciones donde especies de capa abierta, OE^+ , se generan a través de la eliminación de átomos de hidrógeno, $H\cdot$, desde especies de capa cerrada, EE^+ .

La baja intensidad para señales de iones provenientes de la disociación del tautómero enol muestran que, el porcentaje de cationes de propanaldeído en la conformación *s-cis*, con respecto a la conformación *gauche*, es alto. Esta característica fue atribuida al grado de enfriamiento rotacional alcanzado en la expansión supersónica.

Una inspección detallada del orden del proceso determinado para cada una de las señales en los espectros R-TOF, junto con las entalpías de activación y de reacción, indican que: el mecanismo de generación del perfil espectral R-TOF corresponde a un mecanismo *Ladder switching*, en el que el exceso de energía proveniente de la absorción escalonada de fotones, en algunos casos, logra promover algunas de las etapas de disociación propuestas.

La dinámica del butanaldeído, al igual que el propanaldeído, ocurre a través de procesos MPI, $\gamma < 0.5$, bajo las condiciones utilizadas en este trabajo. En los espectros R-TOF se detecta una pequeña señal para el ion molecular, indicando que la distribución de energía entre un mayor número de grados de libertad se traduce en la estabilización y, en cierto grado, a la supresión de la disociación del ion molecular. A su vez, los espectros R-TOF del

butanaldehído, en comparación a su homólogo de menor tamaño, presentan un grado de complejidad considerable el cual se explica también a través del aumento en los grados de libertad. Este hecho genera la necesidad de tomar en cuenta, durante la determinación de la dinámica de disociación, las cuatro diferentes conformaciones que puede presentar el aldehído de mayor tamaño.

Los valores de n , extraídos desde los espectros R-TOF del butanaldehído, permitieron establecer que: las características espectrales tienen origen en procesos de 2 y 3 fotones, y la vía de disociación preferencial corresponde a la generación del ion butanoil, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}^+$, en una primera etapa de reacción, y la generación del catión propil, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$, como segunda etapa de reacción. El valor de n obtenido experimentalmente para esta reacción, difiere del valor esperado, evidencia del aumento en el error sistemático como consecuencia de la naturaleza atómica de la ecuación de potencias utilizada para ajustar las curvas de Corriente iónica vs. Intensidad de la radiación.

Al igual que el propanaldehído, los cálculos DFT indican que la dinámica de disociación de butanaldehído, y algunos cationes fragmento, ocurre sobre la superficie del estado electrónico D_0 . Este comportamiento del ion molecular debe tener origen en vías de relajación, desde la superficie de estados excitados, equivalentes a las que ocurren en el propanaldehído. Esto indica que las estructuras electrónicas de los estados excitados de iones moleculares en ambos aldehídos, tienen características en común.

Con respecto a las vías de disociación en las que intervienen etapas de reordenamiento molecular, éstas se encuentran limitadas por la conformación del ion molecular: el reordenamiento McLafferty ocurre sólo para la conformación *cis/gauche*, el cual es exotérmico como consecuencia de una pequeña disminución en la entropía debida a la naturaleza cíclica del estado de transición. Sin embargo, el bajo rendimiento para la señal de masa 44 g/mol, atribuible a un fragmento proveniente de la fotodisociación del producto del rearrreglo McLafferty, CH_2CHOH^+ , indica una baja concentración de iones moleculares con la conformación *cis/gauche*. Con respecto a reacciones de disociación directas del ion molecular, es decir, en las que no se presenta ningún rearrreglo molecular, ocurren indistintamente de las conformaciones del aldehído. Los datos experimentales indican que el mecanismo de disociación MPI corresponde al esquema *Ladder switching*, igual que se determinó para el propanaldehído.

Las principales diferencias entre los espectros del acetaldehído, y las dos moléculas estudiadas en este trabajo, tienen origen en un estado vibracional del estado de Rydberg intermedio ($n,3s$) al que se accede con 2 fotones de 355 nm. El estado resonante para el acetaldehído, a ~ 355 nm, corresponde a una vibración asociada a la flexión asimétrica del CH_3 , y la distribución de energía entre los modos vibracionales es equitativa entre la tensión C-C, carbono α y carbono carbonílico, y la tensión C-H en el carbono carbonílico. Mientras que la disociación preferencial para el propanaldehído y butanaldehído indica que,

el estado vibracional del estado de Rydberg intermedio ($n,3s$) al que también se accede con 2 fotones de 355 nm corresponde solamente a un modo asociado a la tensión C-H del carbono carbonílico y la energía se reparte preferencialmente en este modo, promoviendo de esta manera la formación de los cationes propanoil y butanoil, los cuales posteriormente se disocian formando los cationes correspondientes a las fracciones alifáticas de cada aldehído.

VII. TRABAJO FUTURO

A nivel experimental se recomienda medir espectros de fotoelectrones en la región de resonancias de alta energía con el primer estado de Rydberg, ($n,3s$), y estados superiores, con el fin de caracterizar la excitación vibracional en función de la longitud de onda de excitación, así como su efecto sobre las vías de disociación de los iones moleculares de propanaldehído y butanaldehído; especialmente el último, para el cual, hasta donde sabemos, no se encuentra datos en la literatura.

Se recomienda diseñar y realizar experimentos de *mapeo de las velocidades de iones*⁵⁰, con el fin de determinar la distribución de energía cinética para iones de igual masa. Esto permite identificar las transiciones de Franck-Condon activas entre los estados de Rydberg de la molécula neutra y los estados electrónicos del catión radical, así como orígenes y vías de disociación diferentes para iones de la misma masa. Esto trae consigo que *velocity map ion images* sea una técnica complementaria excelente en el análisis de espectros de fotoelectrones.

A nivel teórico se hace indispensable utilizar métodos de cálculo enfocados al tratamiento de estados electrónicos excitados, obteniéndose de esta forma un punto de partida que permita asignar las transiciones resonantes de Franck-Condon observadas en los espectros de MPI, fotoelectrones e imágenes moleculares. Los datos teóricos también serán útiles en la identificación y asignación de la dinámica de fotoionización y fotodisociación de compuestos carbonílicos alifáticos.

Por último se recomienda realizar la caracterización de la dinámica de fotoionización y fotodisociación de compuestos carbonílicos α,β -insaturados, ácidos carboxílicos y ácidos carboxílicos α,β -insaturados, con el fin de establecer la influencia de la conjugación de un doble enlace C-C con el doble enlace del carbonilo, en aldehídos, y el doble enlace de la función carboxilo, en ácidos carboxílicos.

APÉNDICE A: CALIBRACIÓN DE LOS ESPECTROS R-TOF

Con el fin de identificar las masas detectadas en los espectros R-TOF se realiza un proceso de calibración que consiste en cuatro etapas, dos de ellas iterativas:

- Se determinaron los tiempos de vuelo para cada señal del espectro.
- Se asignaron las masas con tiempos de vuelo más pequeños. En el caso de los aldehídos estudiados se asignó las masas para el H^+ , C^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , correspondiendo a las primeras 5 señales.
- Se ajustaron los datos de tiempo de vuelo y masa a un polinomio de segundo orden:

$$M = A + Bt + ct^2$$

Donde M es la masa, t es el tiempo de vuelo, y A , B y C son constantes.

- Se calcularon las masas no asignadas reemplazando los tiempos de vuelo en la ecuación de segundo orden.

Los pasos c) y d) se repiten las veces que sean necesarias para obtener la mejor curva de calibración. En la Fig. 54 se presentan las curvas de calibración obtenidas para el propanaldehído y butanaldehído.

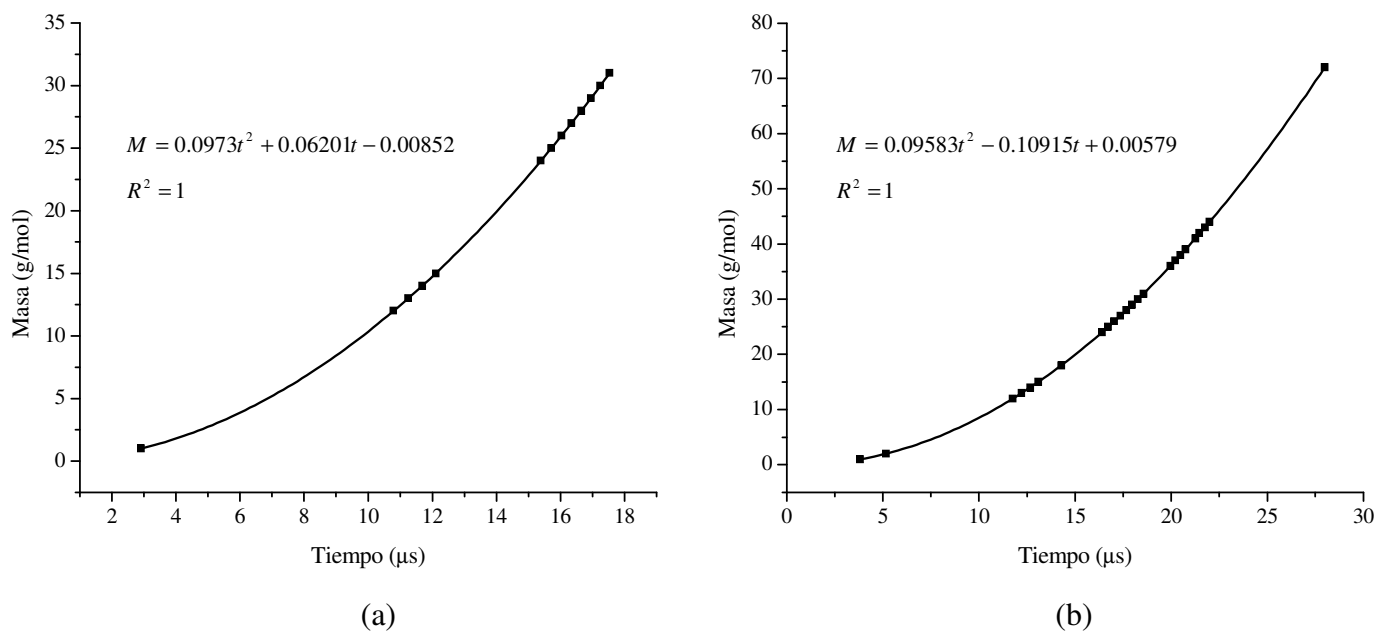
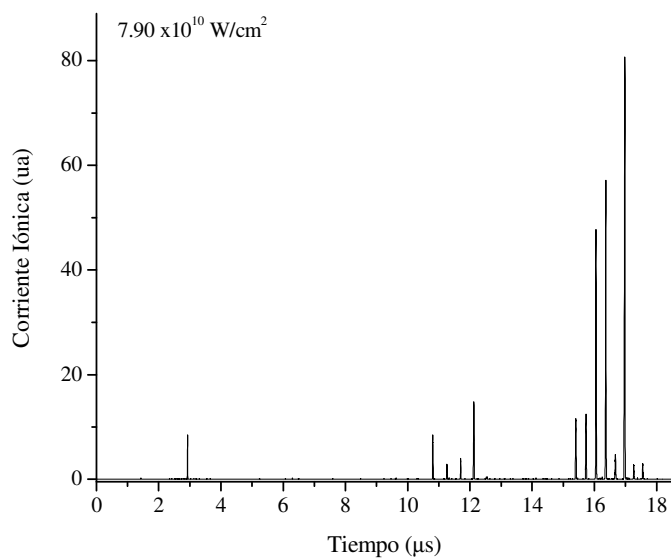
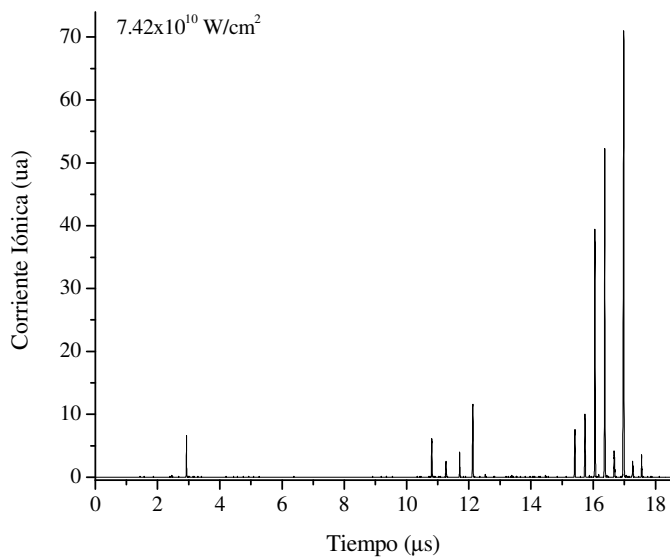
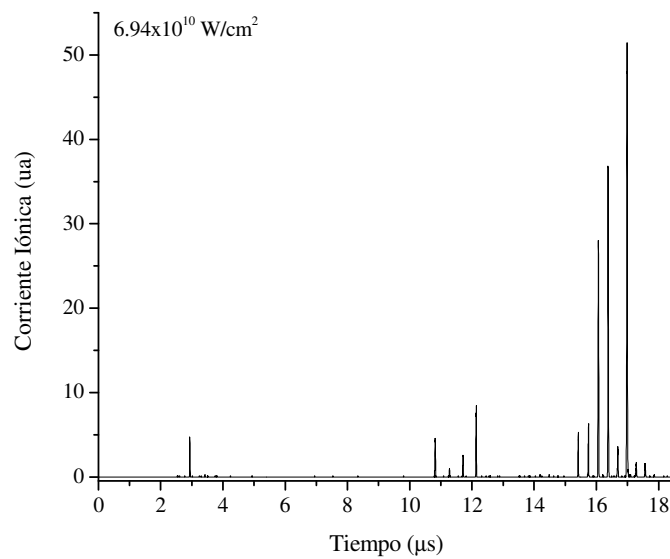
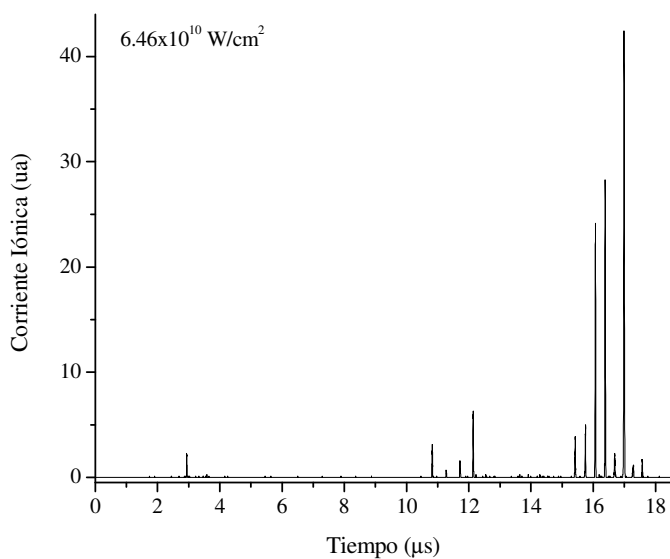


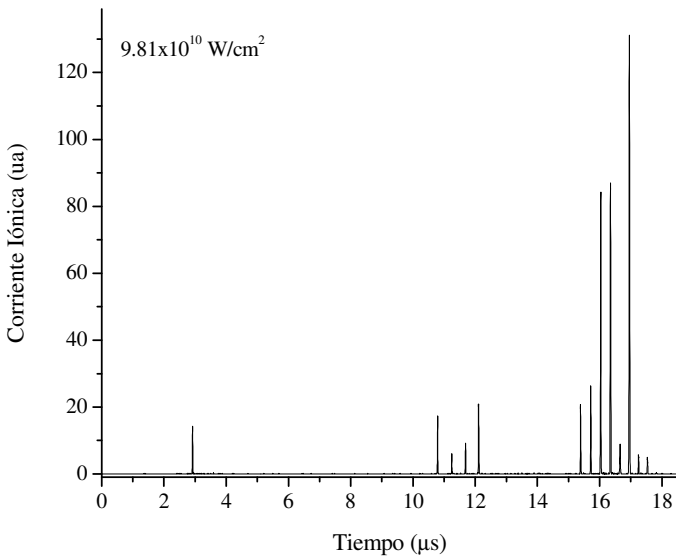
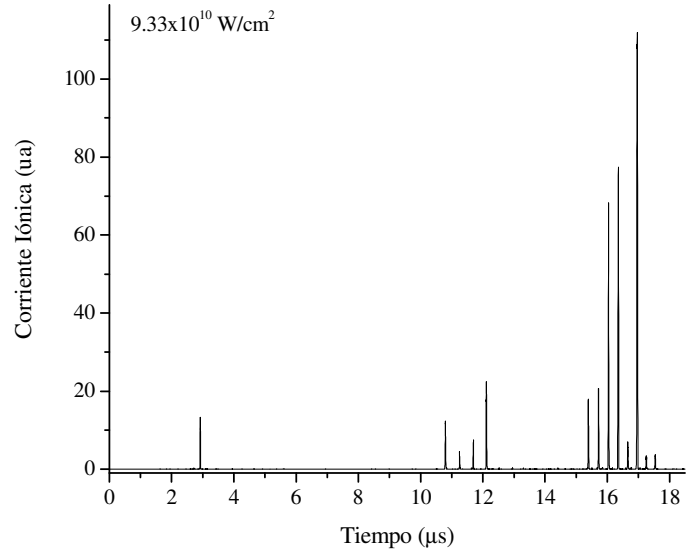
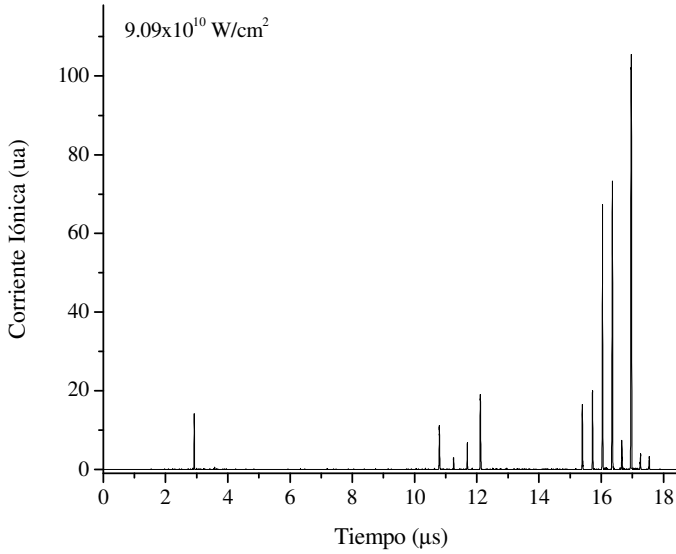
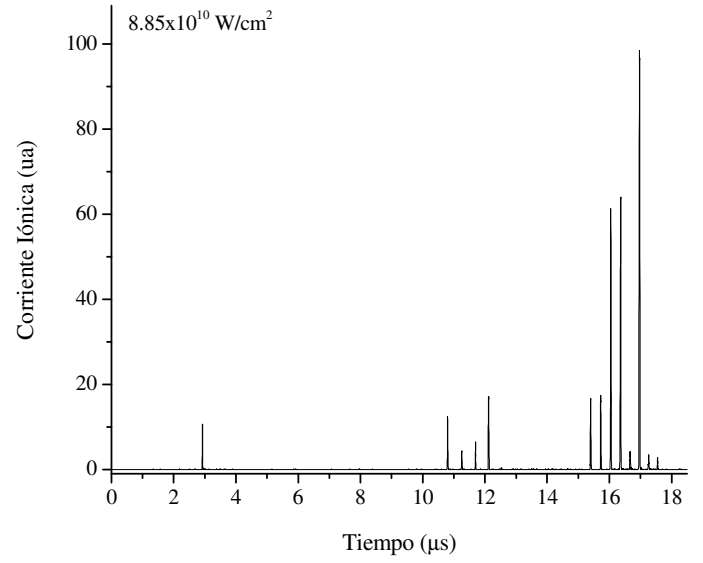
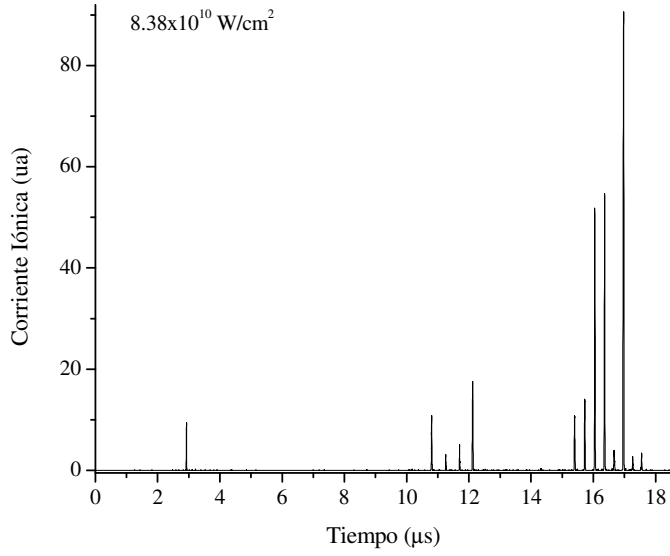
Figura 54. Curvas de calibración para el (a) propanaldehído y (b) butanaldehído.

APÉNDICE B: ESPECTROS R-TOF

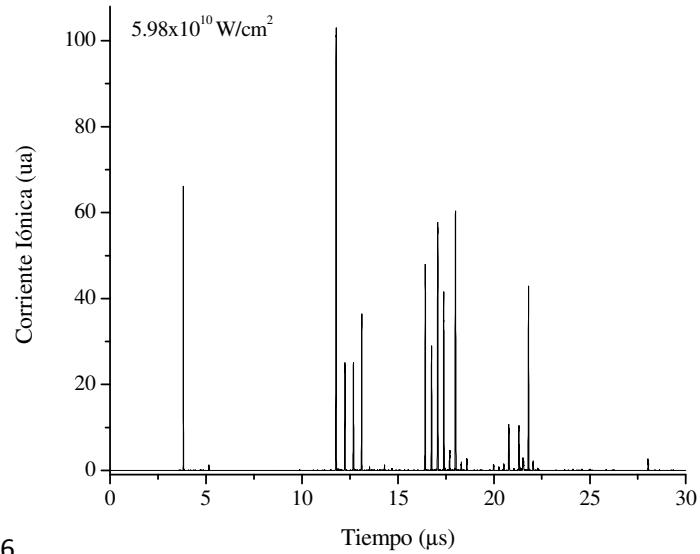
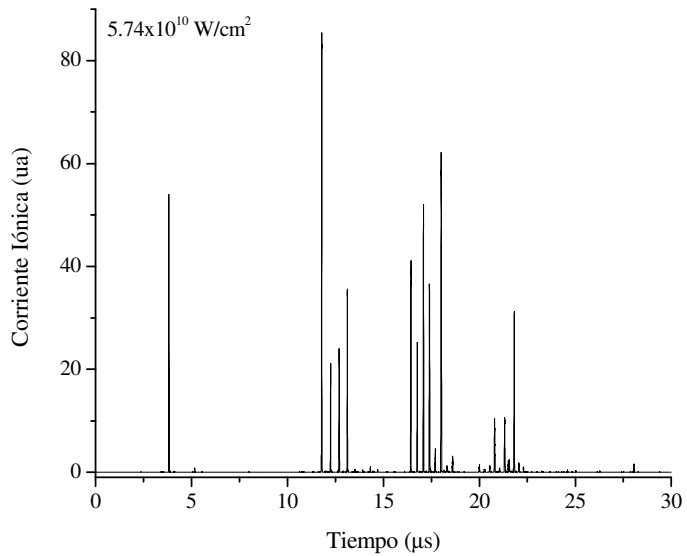
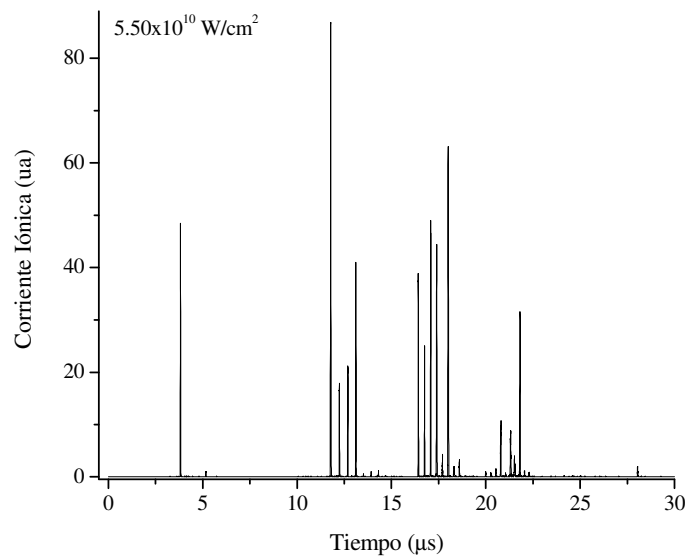
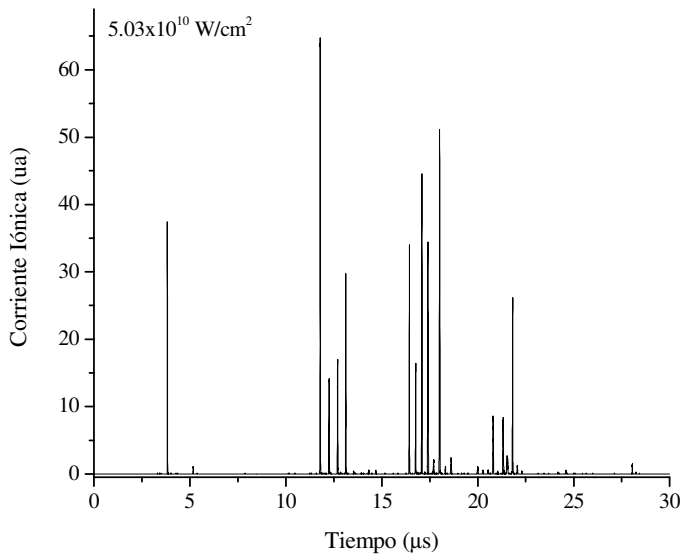
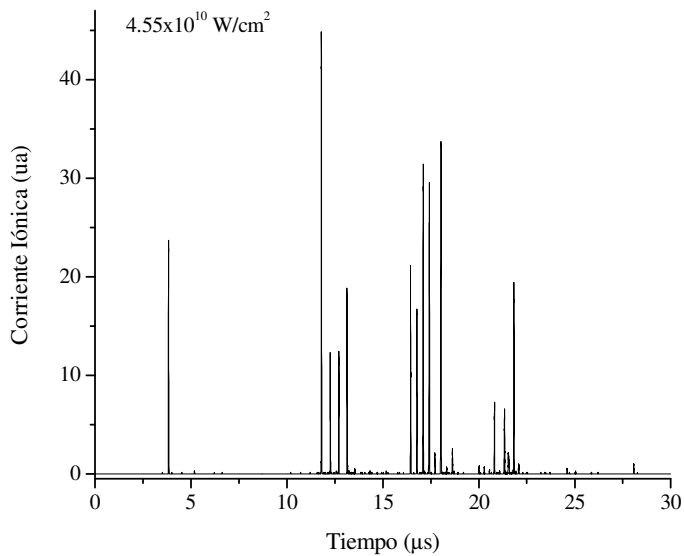
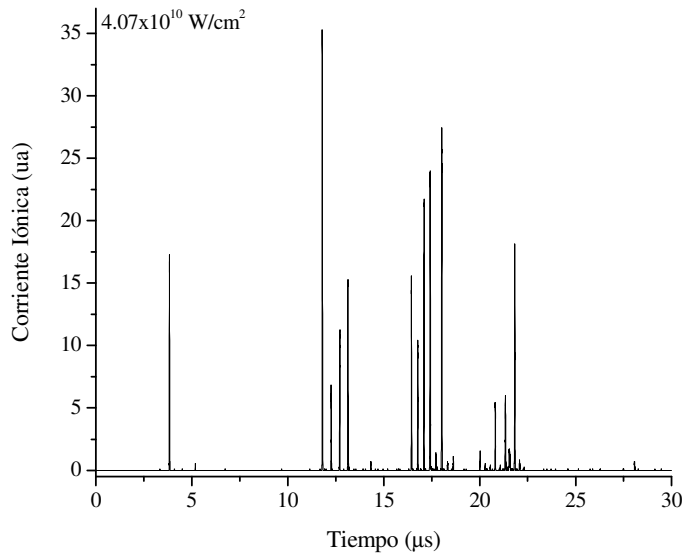
A continuación se presenta cada uno de los espectros R-TOF presentados en el capítulo IV, con el correspondiente valor de intensidad de la radiación ionizante a la que fue medido. La intensidad de las señales tienen unidades arbitrarias.

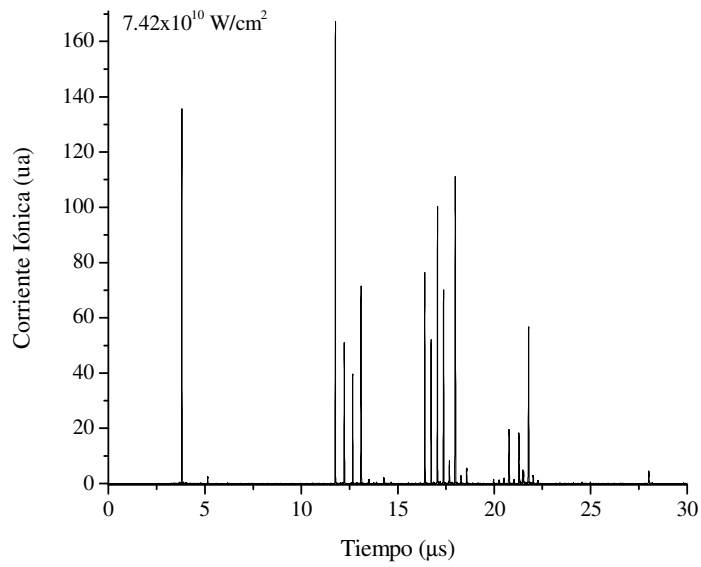
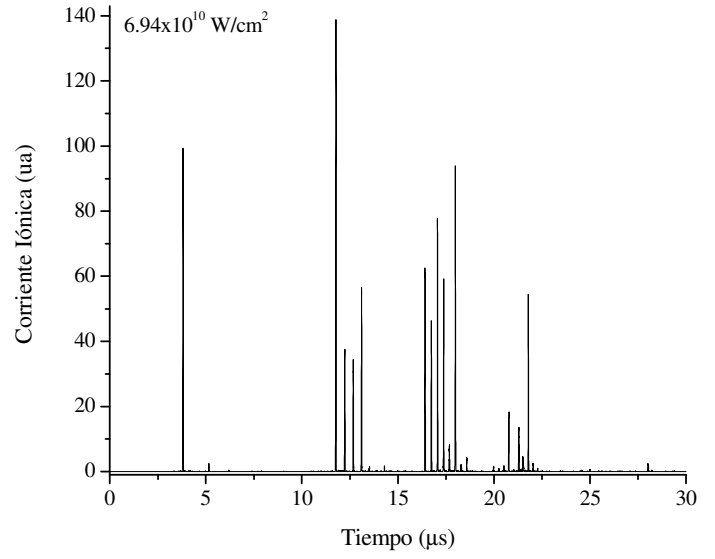
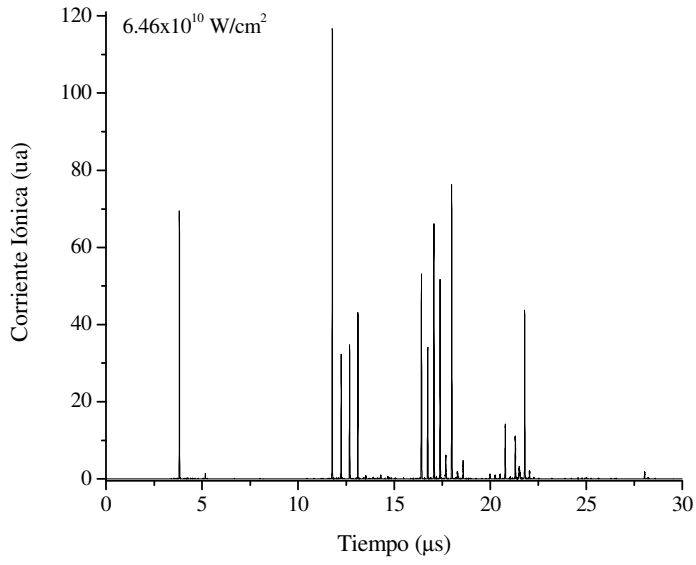
PROPANALDEHÍDO:





BUTANALDEHÍDO:

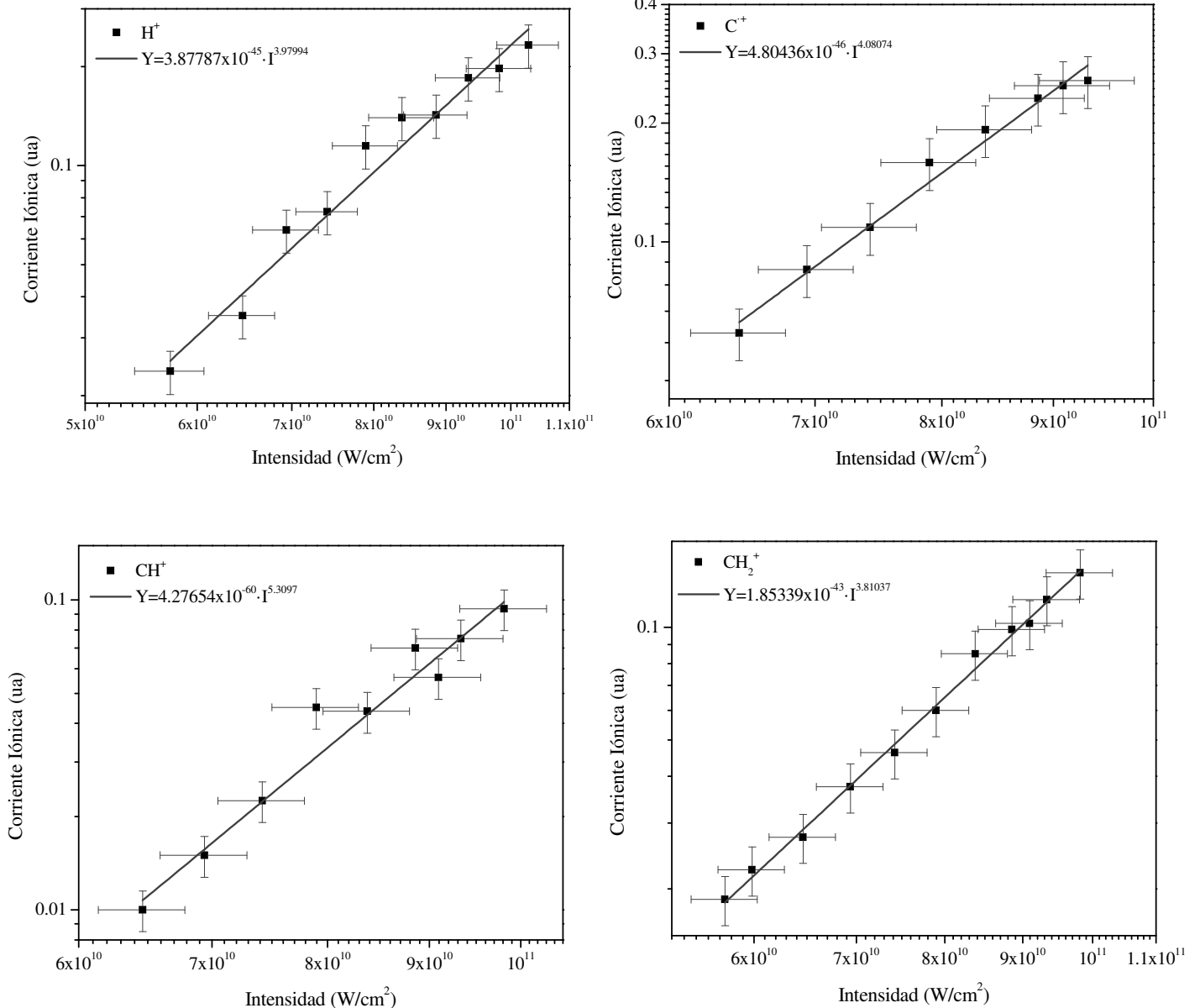


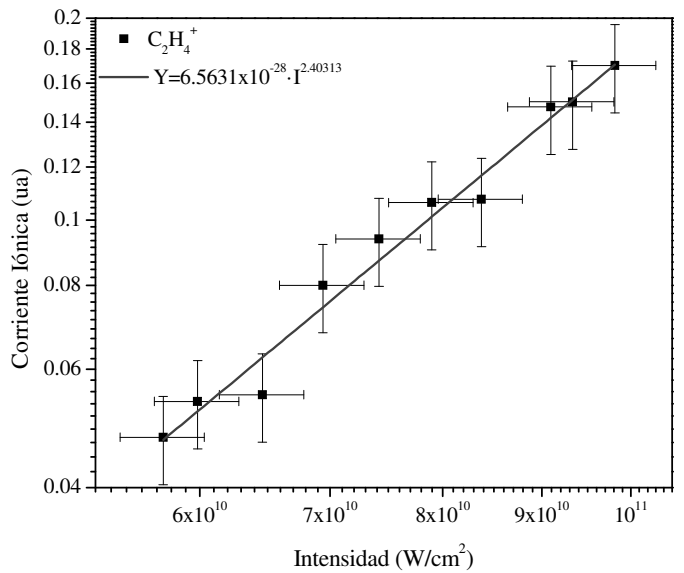
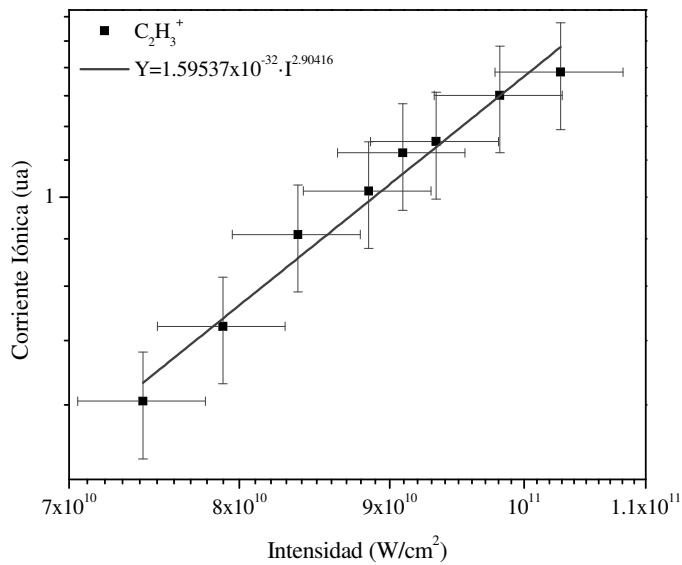
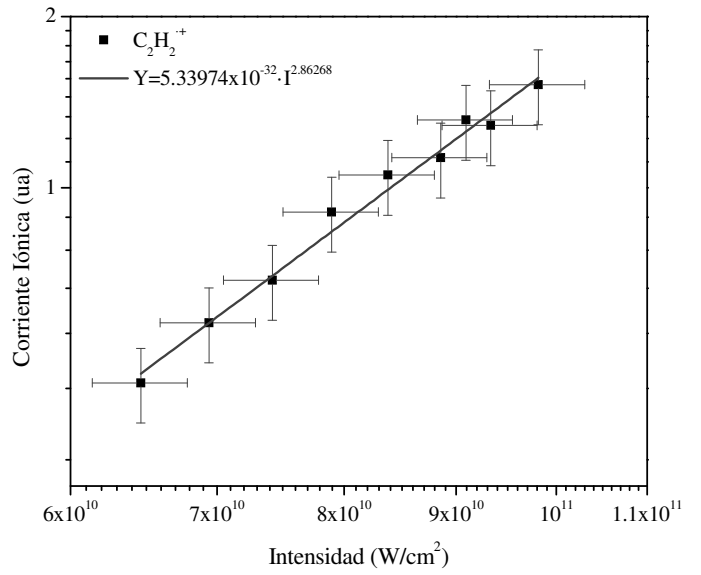
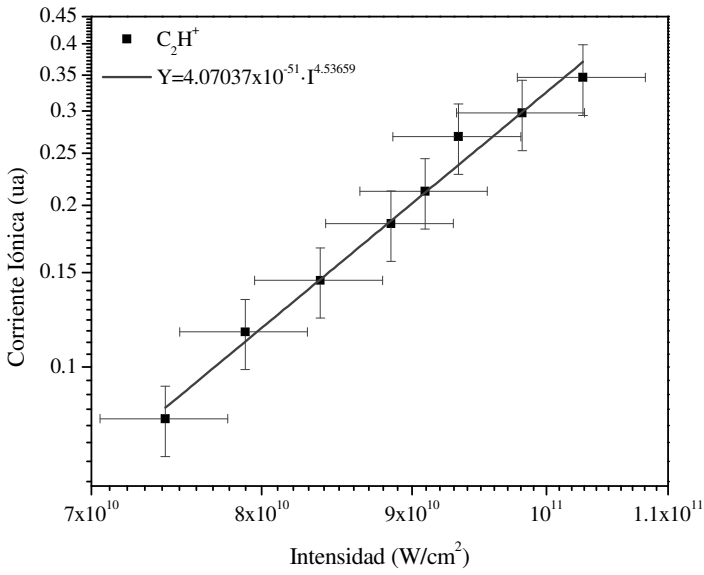
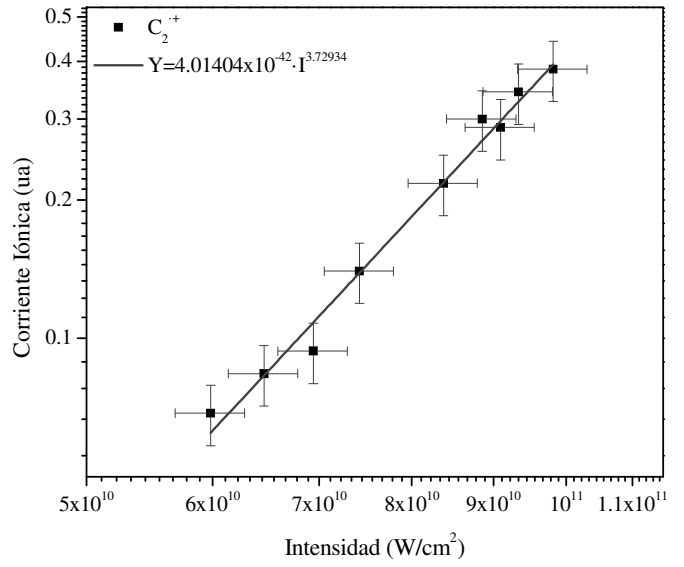
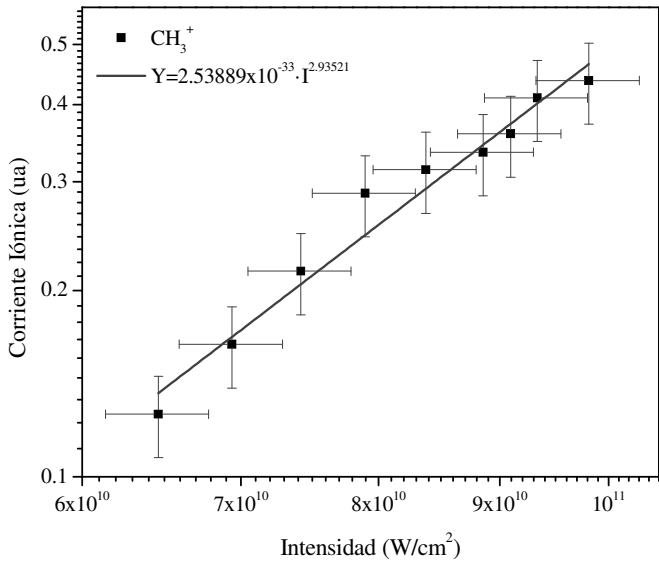


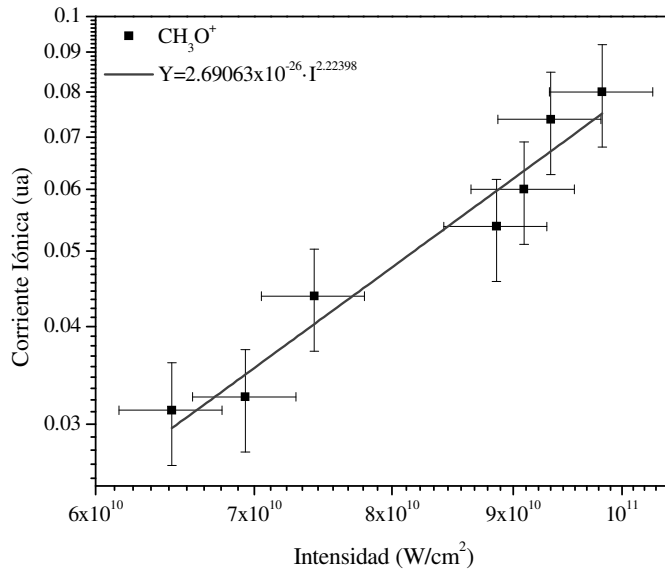
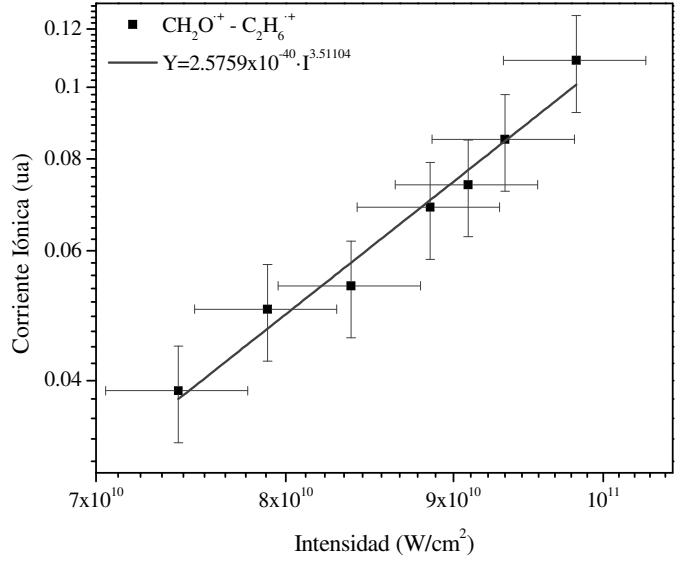
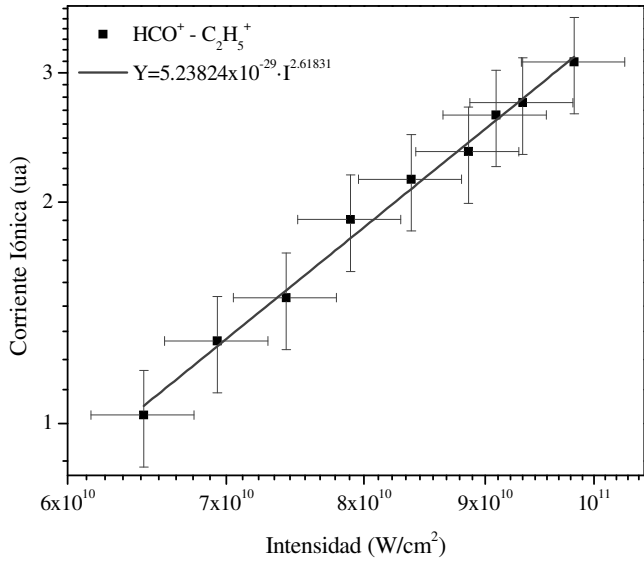
APÉNDICE C: GRÁFICAS DE CORRIENTE IÓNICA VS. INTENSIDAD DE LA RADIACIÓN

A continuación se presentan las gráficas de corriente iónica vs. Intensidad de la radiación de las cuales se extraen los datos presentados en las Tab. 3 y 4. Las gráficas se construyeron utilizando los datos que presentan la mejor correlación. Las barras de error son del 10% para la intensidad de radiación, y 15% para la corriente iónica, la cual se da en unidades arbitrarias.

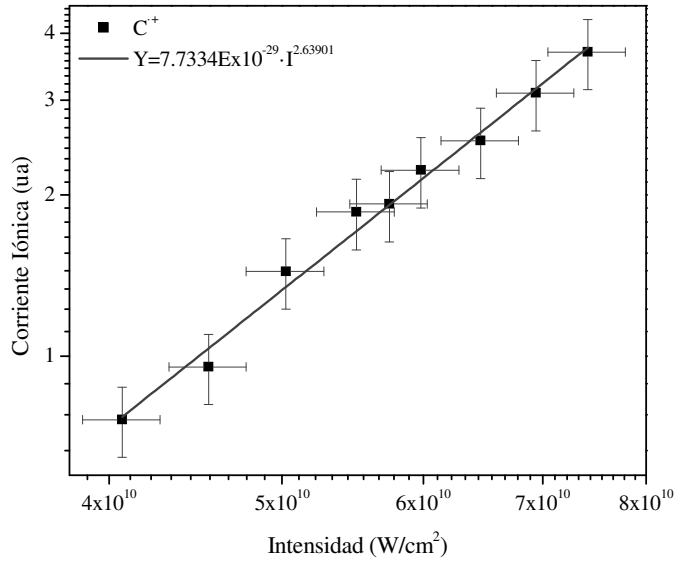
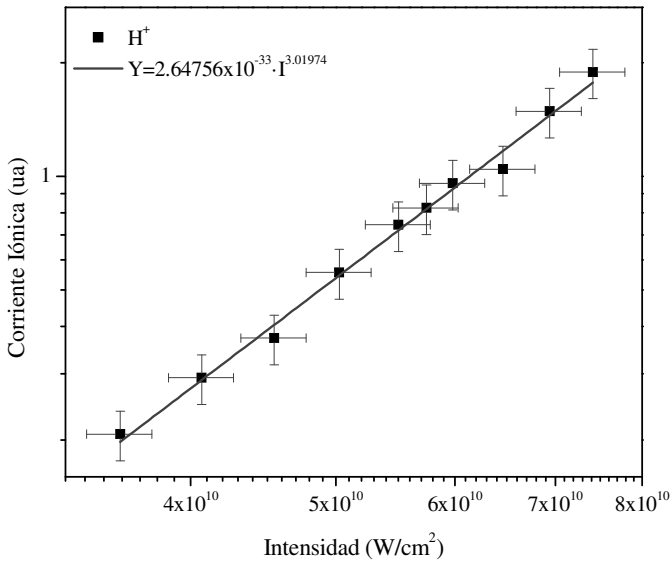
PROPANALDEHÍDO:

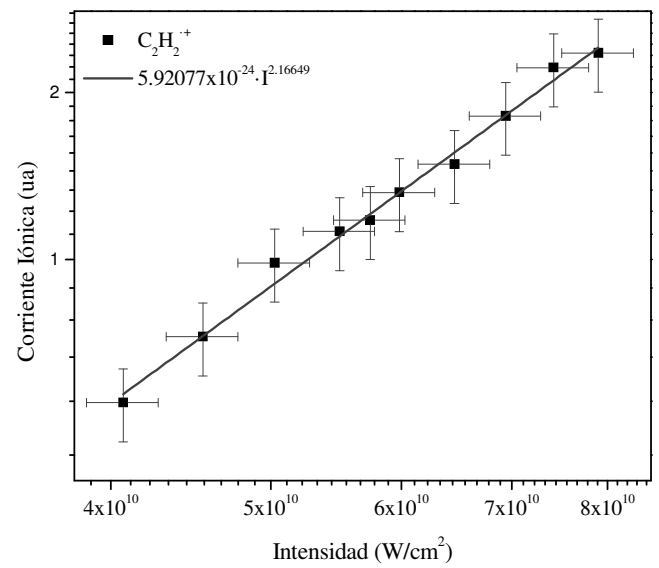
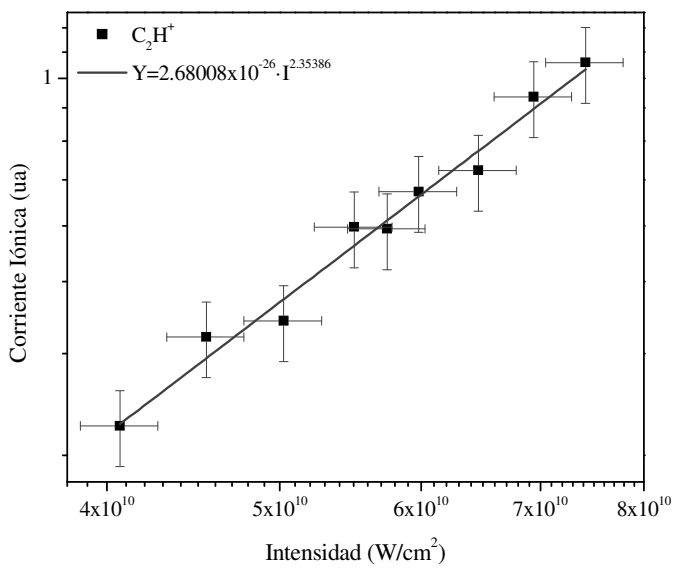
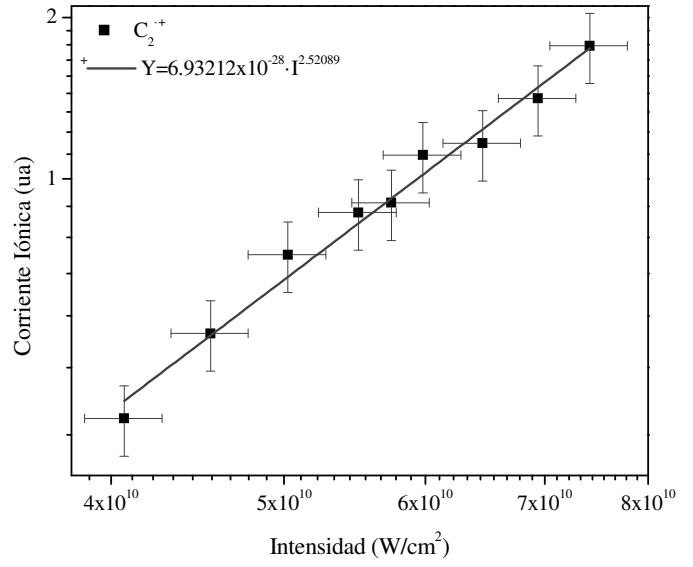
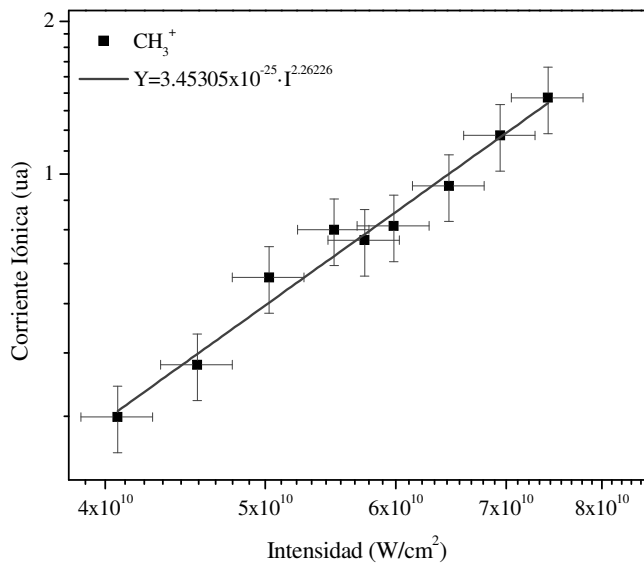
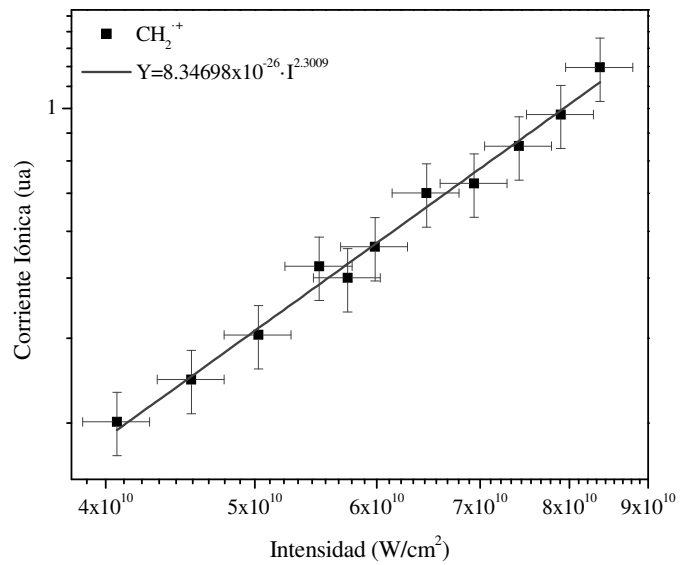
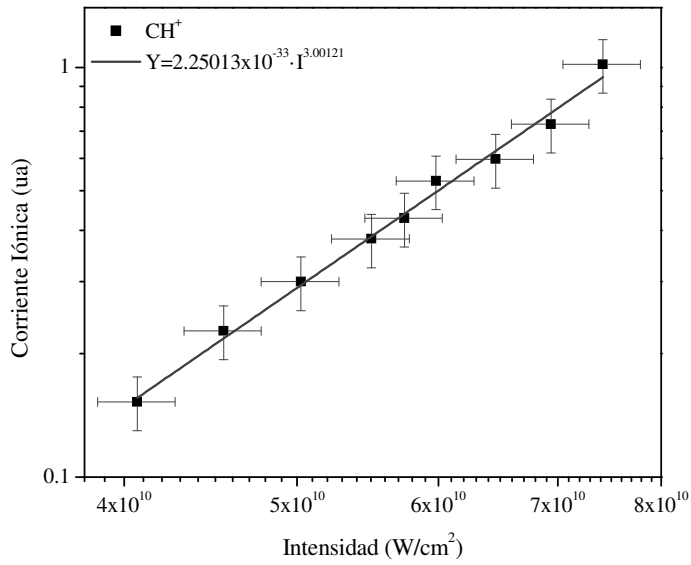


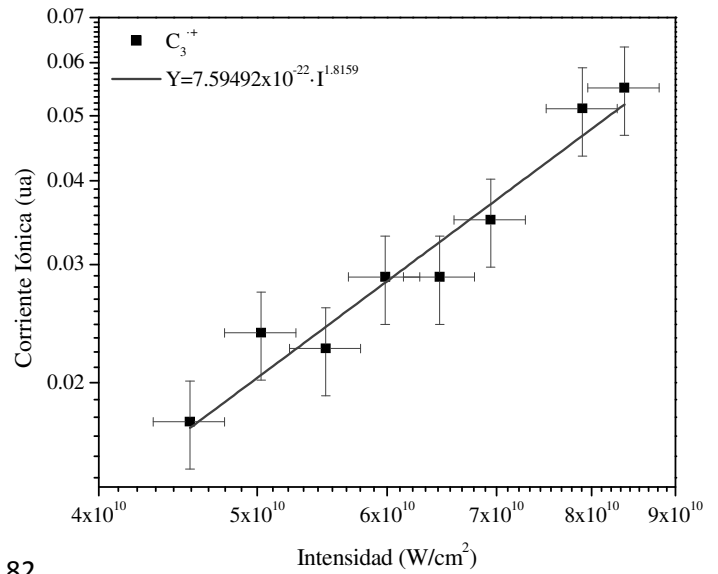
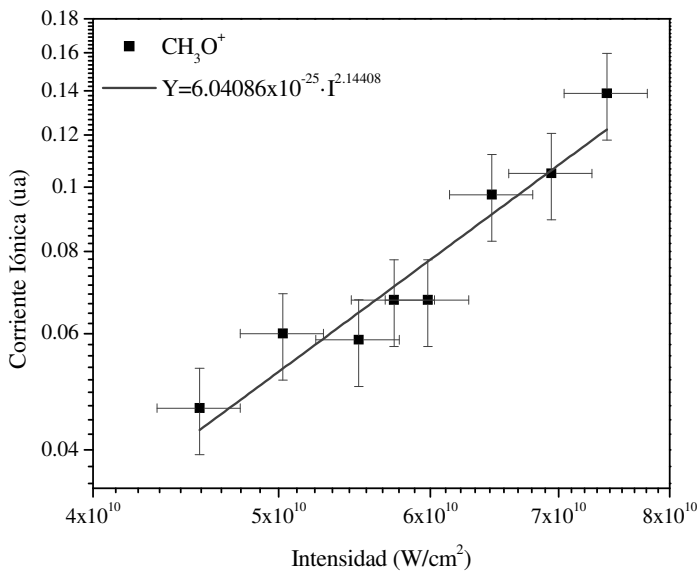
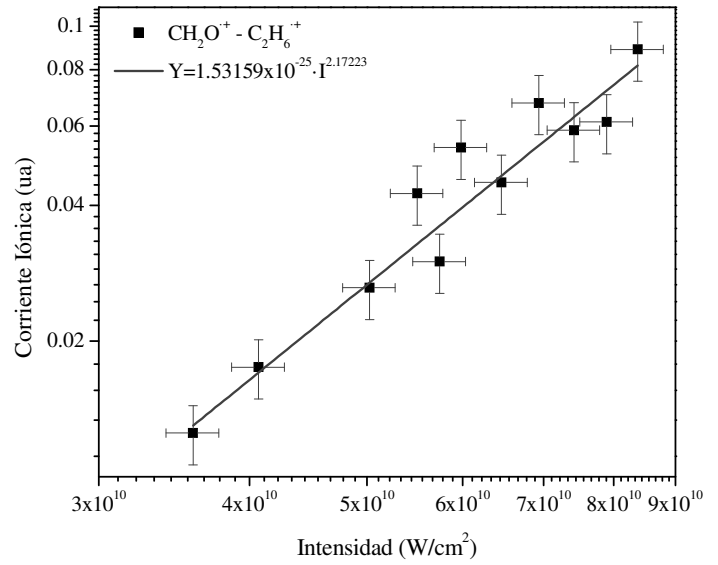
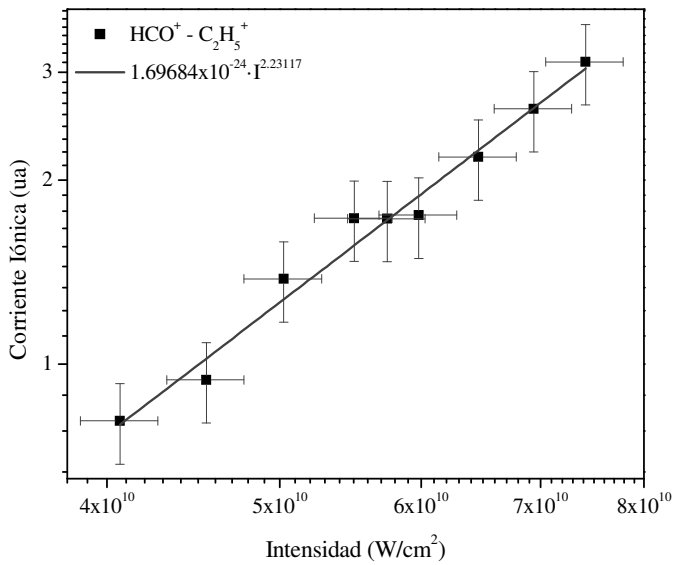
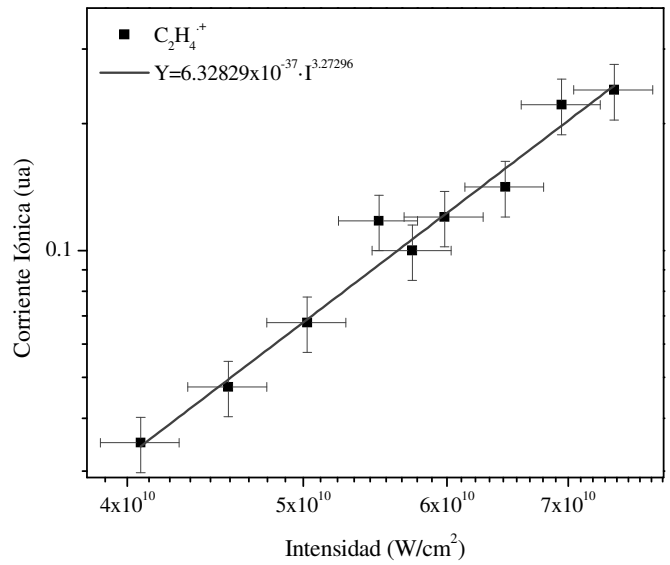
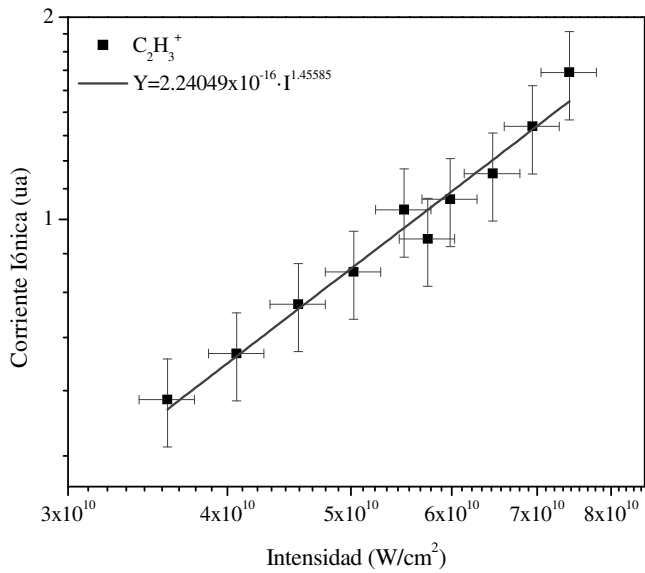


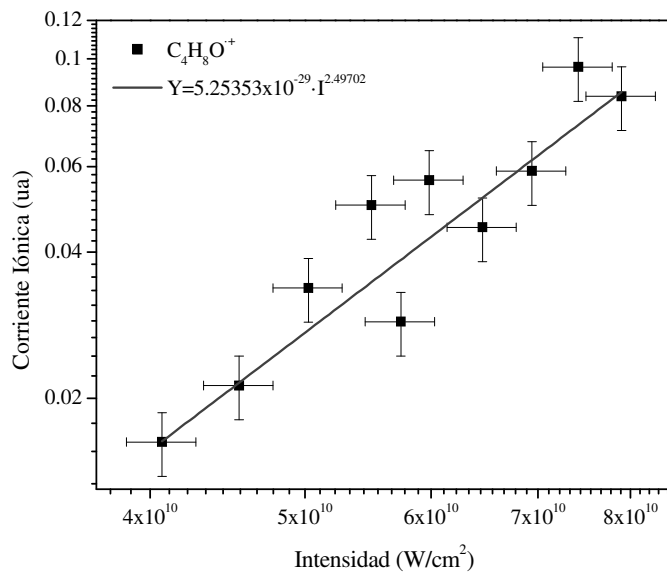
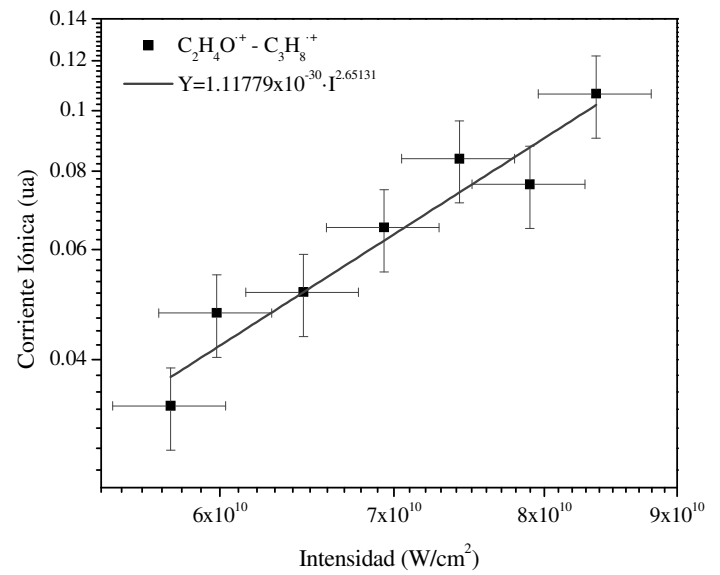
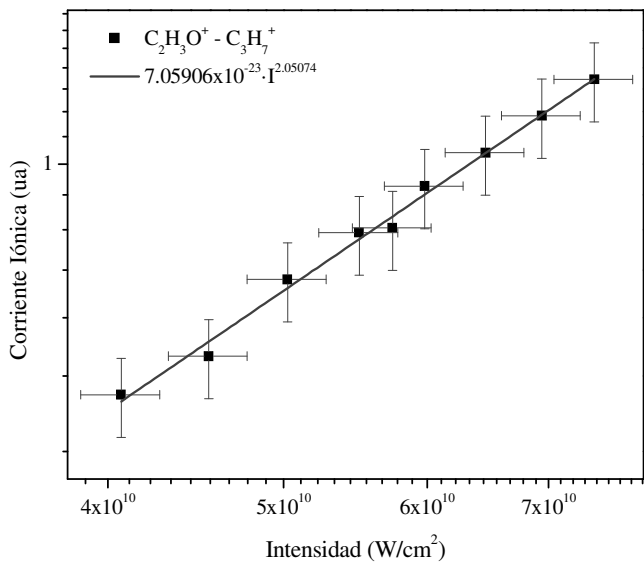
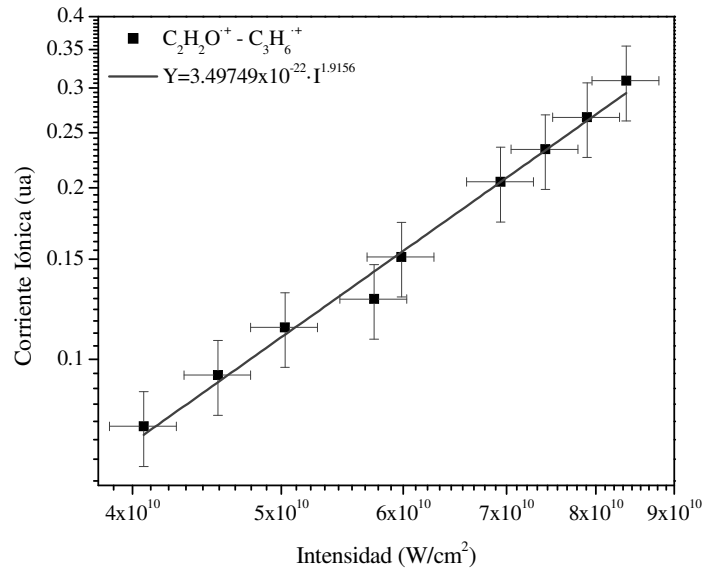
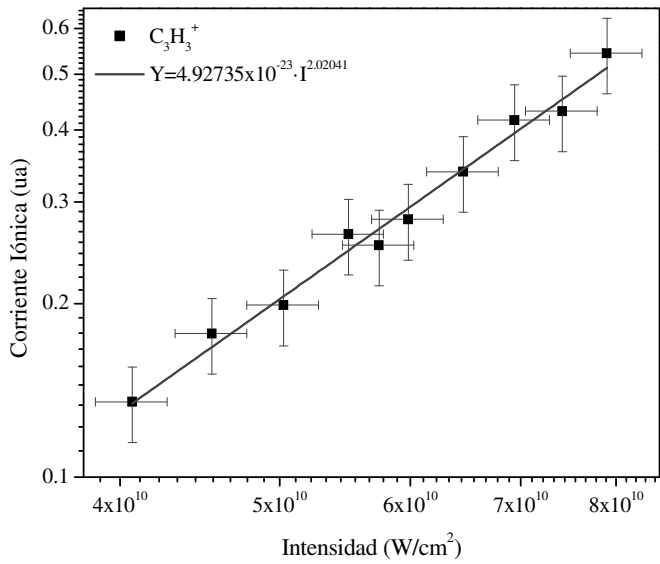


BUTANALDEHÍDO:









APÉNDICE D: DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LA MUESTRA

Con el fin de determinar el efecto de los errores aleatorios sobre la precisión de los experimentos, se determinó la desviación estándar de la muestra, s , y el error estándar de la media, s_m .⁵¹

$$s = \sum_{i=1}^N \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad [38]$$

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{N}} \quad [39]$$

Los cálculos de s y s_m se realizaron con datos recolectados durante tres días distintos y solamente para las señales más intensas. Los resultados para el propanaldehído son presentados en la Tab. 6, y para el butanaldehído en la Tab. 7.

Tabla 6. Error estándar en los datos del propanaldehído.

Fragmento	Orden del Proceso								
	Día 1		Día 2		Día 3		Desviación		
	n	R^2	n	R^2	n	R^2	n_{promedio}	s	s_m
CH_3^+	2.94	0.97	2.02	0.95	2.87	0.91	2.61	0.51	0.29
C_2H_2^+	2.86	0.99	2.21	0.98	2.41	0.97	2.49	0.34	0.19
C_2H_3^+	2.90	0.97	2.00	0.99	2.31	0.99	2.41	0.46	0.26
$\text{HCO}^+-\text{C}_2\text{H}_5^+$	2.62	0.99	2.47	0.94	1.99	0.99	2.36	0.33	0.19

Tabla 7. Error estándar en los datos del butanaldehído.

Fragmento	Orden del Proceso								
	Día 1		Día 2		Día 3		n_{promedio}	Desviación	
	N	R^2	n	R^2	n	R^2		s	s_m
CH_3^+	2.32	0.98	2.11	0.98	2.33	0.97	2.25	0.12	0.07
C_2H_2^+	2.30	0.97	2.10	0.99	2.17	0.99	2.19	0.11	0.06
C_2H_3^+	1.45	0.97	1.66	0.99	1.46	0.97	1.52	0.12	0.07
$\text{HCO}^+-\text{C}_2\text{H}_5^+$	2.15	0.94	2.06	0.99	2.23	0.98	2.15	0.09	0.05
C_3H_5^+	1.89	0.95	2.07	0.98	2.07	0.96	2.01	0.10	0.06
C_3H_7^+	1.82	0.97	1.89	0.99	2.05	0.99	1.92	0.12	0.07

APENDICE E: METODOLOGÍA DE CÁLCULO Y ESTRUCTURAS CALCULADAS

Los resultados teóricos presentados en éste trabajo, con el fin de analizar y determinar las diferentes vías de disociación del propanalaldehído y butanalaldehído sobre argumentos sólidos, se realizaron con el software GAUSSIAN 09⁵², utilizando el funcional M05-2X⁵³ y el grupo de funciones base 6-311+g(d,p).⁵⁴

El funcional M05-2X, es un funcional de intercambio y correlación meta híbrido desarrollado y mejorado para el cálculo de termoquímica, termoquímica cinética e interacciones no covalentes.⁵³ Éste proporciona mejores resultados, con respecto a otros funcionales (PW6B95, PWB6K y MPWB1K), en el cálculo de dichas propiedades y es recomendado por Truhlar *et. al.* especialmente para el cálculo de energías de disociación.⁵³ El grupo de funciones 6-311+g(d,p) ha sido utilizado con éxito para el cálculo de barreras de reacción en sistemas moleculares conteniendo átomos de carbono, oxígeno e hidrógeno.^{54,55}

Los mínimos y estados de transición fueron identificados mediante el número de frecuencias imaginarias obtenidas en los cálculos, 0 para los mínimos y 1 para los estados de transición. La frecuencia imaginaria, para el caso de los estados de transición, corresponde a la coordenada intrínseca de reacción, IRC, y se utilizó para calcular las vías de reacción de mínima energía.⁵⁶ En el caso de reacciones que ocurrieran sin barrera, se realizó el cálculo del perfil de energía a través de un escaneo relajado a través de la coordenada de reacción, variando la distancia de la coordenada de reacción, *i.e.* la longitud de un enlace.

A continuación se presentan las coordenadas para las estructuras importantes durante el desarrollo del capítulo IV. Todas las estructuras corresponden a especies iónicas, con una carga fundamental..

- CH₃CH₂CHO⁺ *cis*

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.018672	-0.001511	-0.007807
8	0.041659	-0.003472	1.170867
1	0.976899	-0.000726	-0.571499
1	-1.153303	-0.884589	-1.480895
6	-1.293815	0.000234	-0.849367

1	-1.153287	0.887903	-1.476909
6	-2.563276	-0.001603	-0.031236
1	-2.646494	0.886955	0.590269
1	-3.393819	0.000063	-0.738871
1	-2.646563	-0.893052	0.586113

-
- CH₃CH₂CHO⁺ gauche.

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.000291	0.000159	0.000519
8	-0.001723	-0.007133	1.178309
1	0.945629	0.004936	-0.576189
1	-2.155811	-0.069760	-0.089279
6	-1.345893	0.040434	-0.803992
1	-1.260928	-0.841082	-1.445921
6	-1.361581	1.355031	-1.574826
1	-0.537168	1.435231	-2.279851
1	-2.298003	1.353349	-2.139653
1	-1.377621	2.219152	-0.914026

- Reacción 1: CH₃CH₂CHO⁺ → CH₃CH₂CO⁺ + H·

- a) Estado de transición cis

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.083287	0.002598	-0.161501
8	-0.096967	0.001829	0.956641
1	1.775456	-0.006326	-0.551586

1	-0.105316	-0.883178	-2.016534
6	-0.535407	0.005807	-1.547180
1	-0.095804	0.890604	-2.015602
6	-2.082156	0.014041	-1.570125
1	-2.476327	0.907172	-1.093372
1	-2.370488	0.016324	-2.619428
1	-2.485782	-0.875530	-1.094647

b) Estado de transición *gauche*

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.009165	0.032004	0.033812
8	-0.034506	0.046592	1.152029
1	1.845750	0.000908	-0.305762
1	0.002777	0.864913	-1.849340
6	-0.416452	-0.020555	-1.365260
1	-1.507326	0.083262	-1.313808
6	0.021577	-1.331831	-2.048442
1	-0.376892	-2.199743	-1.530101
1	-0.382860	-1.308906	-3.057160
1	1.105140	-1.401231	-2.111244

c) Producto 1: CH₃CH₂CO⁺

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.000107	-0.000026	-0.000201
6	0.000294	-0.000156	1.551078
6	1.340190	0.000287	2.064097

8	2.386316	0.000645	2.429755
1	-1.043720	-0.000346	-0.304262
1	0.481803	0.891847	-0.390211
1	0.482398	-0.891511	-0.390360
1	-0.478725	0.889685	1.974502
1	-0.478092	-0.890405	1.974358

d) Producto 2: CH₃CH₂[±]

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.089856	-0.031913	-0.326848
1	-0.484961	0.500969	0.728193
1	1.156700	0.014659	-0.137372
1	-0.376803	-1.001900	-0.459877
6	-0.656109	1.121984	-0.418324
1	-0.186599	2.092656	-0.301717
1	-1.719974	1.075759	-0.624052

• Reacción 4: CH₃CH₂⁺ → CH₂CH⁺

a) Estado de transición

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.410329	-0.131011	0.029957
6	1.078146	-0.379140	-0.080733
1	-0.924278	-0.483534	0.927777
1	-0.798798	1.021519	-0.004168
1	-0.862314	-0.457723	-0.919072
1	1.211494	-1.458131	0.036056

1 0.155293 0.957031 0.010314

b) Producto CH₂CH⁺

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.137705	0.643969	0.000000
6	-0.099230	-0.608429	0.000000
1	-0.172061	1.722793	0.000000
1	-1.029131	-1.194486	0.000000
1	0.861489	-1.141834	0.000000

c) Estado de transición para la reacción de isomerización del producto CH₂CH⁺

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.000000	0.000000	0.000000
6	0.000000	0.000000	1.236400
1	0.152359	0.000000	-1.068268
1	-0.555431	0.000079	2.164775
1	1.144578	-0.000169	1.250587

d) Producto de la reacción de isomerización de CH₂CH⁺

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.032968	-0.014921	0.112635
6	0.442939	-0.016133	1.233696
1	-0.445186	-0.014528	-0.883176

1	0.874048	-0.017927	2.221505
1	-0.834049	0.063508	1.114817

• Reacción 5: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{CO}$

a) Estado de transición *cis*

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.182549	0.000608	0.110894
8	0.441592	-0.000151	1.193439
1	0.225474	0.001113	-0.988632
1	2.008648	0.922203	-2.011518
6	2.215786	-0.000428	-1.480342
1	2.008221	-0.923649	-2.010314
6	3.181047	0.000084	-0.366220
1	3.130453	-0.897017	0.249555
1	4.184614	-0.000567	-0.821230
1	3.130989	0.898099	0.248258

b) Estado de transición *gauche*

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.000088	-0.000294	-0.001800
8	-0.003586	-0.000646	1.109788
1	0.259602	0.000078	-1.070453
1	2.521632	-0.923719	-0.790270
6	2.254204	0.000937	-1.288332
1	2.523516	0.920414	-0.781761
6	2.034177	0.008037	-2.751609

1	1.536234	0.907903	-3.111306
1	3.032018	0.009885	-3.219556
1	1.535405	-0.887837	-3.119973

c) Producto complejo [CH₃CH₃-CO]⁺ *cis*

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.000000	0.000000	0.000000
8	0.000000	0.000000	1.105785
1	0.133082	0.000000	-1.410780
1	0.889644	-0.919533	-2.841556
6	0.310043	0.000024	-2.782027
1	0.890247	0.919212	-2.841436
6	-1.072287	0.000507	-3.303799
1	-1.632852	0.900670	-3.060765
1	-0.952712	0.000567	-4.405124
1	-1.633419	-0.899341	-3.060918

d) Producto complejo [CH₃CH₃-CO]⁺ *gauche*

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.008913	0.000062	-0.004554
8	-0.044371	-0.000073	1.100040
1	0.228681	0.000069	-1.403861
1	1.078598	-0.920483	-2.782525
6	0.498137	0.000001	-2.760169
1	1.082721	0.917892	-2.781825

6	-0.848000	0.003236	-3.369794
1	-1.420926	0.904492	-3.162128
1	-0.658412	0.003014	-4.461114
1	-1.425068	-0.895473	-3.162507

e) Producto CH₃CH₂[±]

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.000528	0.000524	-0.000118
6	-0.000540	-0.000511	1.938621
1	1.073542	-0.000255	-0.151112
1	-0.536416	-0.928329	-0.151907
1	-0.534926	0.930442	-0.150696
1	-1.073554	0.000384	2.089613
1	0.534820	-0.930476	2.089248
1	0.536497	0.928295	2.090364

• Reacción 6: CH₃CH₂CHO⁺ → CH₃CHCHOH⁺

a) Estado de transición *gauche*

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.018445	-0.034389	-0.048817
8	-0.604181	-0.169844	1.010889
1	1.105265	-0.011533	-0.094922
1	-1.352293	-0.864175	-1.483540
6	-1.084144	0.085217	-1.015756
1	-1.721058	-0.072499	0.221455

6	-1.396260	1.390065	-1.672133
1	-0.725512	1.484966	-2.537107
1	-2.421568	1.396987	-2.030820
1	-1.222297	2.242291	-1.017084

b) Producto CH₃CHCHOH⁺

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.000267	0.000563	-0.000048
8	0.000973	0.003788	1.340386
1	0.966231	-0.001171	-0.512506
1	-0.574803	-0.929051	-0.407977
6	-1.070716	0.704585	-0.634849
1	-0.978153	0.813126	-1.713469
6	-2.231189	1.220190	0.049834
1	-1.973664	2.295615	0.168775
1	-3.127620	1.200016	-0.567381
1	-2.365056	0.816418	1.050883

• Reacción 7: CH₃CH₂CHO⁺ → CH₃CHCH₂O⁺

a) Estado de transición

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.001025	-0.001418	0.000082
8	-0.003585	-0.005099	1.356737
1	1.030907	0.001812	-0.403672
1	-0.376464	-0.973786	-0.389310
6	-0.790926	1.054624	-0.640902

1	-0.768037	1.092176	-1.729312
6	-1.506558	2.049179	0.079191
1	-0.696157	2.832308	0.082094
1	-2.325745	2.509676	-0.469582
1	-1.695712	1.810700	1.122761

b) Producto CH₃CHCH₂O⁺

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.001025	-0.001418	0.000082
8	-0.003585	-0.005099	1.356737
1	1.030907	0.001812	-0.403672
1	-0.376464	-0.973786	-0.389310
6	-0.790926	1.054624	-0.640902
1	-0.768037	1.092176	-1.729312
6	-1.506558	2.049179	0.079191
1	-0.696157	2.832308	0.082094
1	-2.325745	2.509676	-0.469582
1	-1.695712	1.810700	1.122761

• Reacción 8: CH₃CH₃⁺ → CH₂CH₂⁺

a) Estado de transición

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.538632	-0.136076	0.015360
6	-0.947681	0.167095	-0.017395
1	0.894934	-0.589347	-0.907464
1	1.405888	0.742362	0.045689
1	0.850106	-0.608993	0.944528

1	-1.478798	0.267648	0.914507
1	0.499867	1.073588	0.027253
1	-1.433211	0.287326	-0.971565

b) Producto

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.000000	0.000000	0.697296
6	0.000000	0.000000	-0.697296
1	-0.189326	0.913801	1.253411
1	0.189326	-0.913801	1.253411
1	-0.189326	-0.913801	-1.253411
1	0.189326	0.913801	-1.253411

• Reacción 9: Isomerización $\text{CHCH}^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{C}^+$

a) Reactivo

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.000000	0.000000	0.620305
6	0.000000	0.000000	-0.620305
1	0.000000	0.000000	1.698394
1	0.000000	0.000000	-1.698394

b) Estado de transición

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z

6	-0.094119	0.003002	0.118836
6	0.258437	0.011362	1.304181
1	0.017669	0.007812	-0.960072
1	-1.140786	-0.022176	0.653419

c) Producto

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.235121	-0.004745	-0.493097
6	0.317300	0.007227	0.648403
1	0.409370	0.013468	-1.385751
1	-1.335630	-0.036418	-0.532760



a) Estado de transición cis-trans

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.011743	0.013958	-0.005240
1	-0.000488	0.004453	1.083131
1	1.020532	0.010205	-0.353112
1	-0.503955	-0.896325	-0.345180
6	-0.755103	1.259451	-0.479412
1	-1.784337	1.257557	-0.124446
1	-0.266021	2.164765	-0.123890
6	-0.753486	1.259680	-2.036945
1	0.256775	1.309740	-2.453098
1	-1.260183	0.385182	-2.455215
6	-1.468744	2.433769	-2.507679

1	-1.250523	2.078457	-4.361955
8	-2.052103	3.388696	-2.504983

b) Estado de transición *cis-gauche*

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.054127	-0.014676	-0.042572
1	0.091293	-0.013907	1.044817
1	1.074776	0.089000	-0.410464
1	-0.333092	-0.988713	-0.346703
6	-0.826078	1.130992	-0.518616
1	-1.849199	1.037165	-0.157968
1	-0.442599	2.090741	-0.171349
6	-0.843187	1.277808	-2.069017
1	-1.450460	2.117746	-2.417985
1	0.163269	1.372044	-2.487393
6	-1.425737	0.074395	-2.640981
1	-1.251313	0.607134	-4.453805
8	-1.906094	-0.932795	-2.725896

c) Estado de transición *gauche-trans*

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.028626	0.005778	0.003843
1	0.028880	-0.004429	1.091548
1	1.063764	0.057790	-0.332022
1	-0.407911	-0.929897	-0.343663

6	-0.773578	1.207710	-0.486303
1	-1.802418	1.153982	-0.130425
1	-0.334765	2.137244	-0.126604
6	-0.772308	1.204524	-2.038564
1	0.243851	1.255425	-2.449400
1	-1.282121	0.328324	-2.446084
6	-1.425384	2.387301	-2.576425
1	-3.134127	1.967718	-1.925414
8	-1.603289	3.383812	-3.054994

d) Estado de transición *gauche-gauche*

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.054868	0.021797	0.093584
1	-0.125268	0.033666	1.179593
1	1.004714	-0.001803	-0.165682
1	-0.527006	-0.905604	-0.240844
6	-0.743670	1.252616	-0.478810
1	-1.808339	1.258971	-0.250893
1	-0.315772	2.165640	-0.066561
6	-0.552449	1.399277	-2.014146
1	-1.082509	2.266702	-2.426207
1	0.501101	1.449985	-2.292770
6	-1.156070	0.264365	-2.696955
1	0.349504	-0.921428	-2.506587
8	-1.895968	-0.401056	-3.206778

e) Producto $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}^+$ *cis-trans*, *gauche-trans* y *gauche-gauche*

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
-------------	-------------------------	--	--

	X	Y	Z
6	-0.001211	-0.000686	0.000347
1	0.002978	0.003118	1.088313
1	1.033282	-0.004612	-0.341079
1	-0.487557	-0.916979	-0.331955
6	-0.745230	1.234702	-0.495856
1	-1.776702	1.234033	-0.148129
1	-0.260977	2.146160	-0.150205
6	-0.735947	1.216864	-2.058761
1	0.280835	1.258673	-2.464987
1	-1.244047	0.334805	-2.464270
6	-1.425859	2.356451	-2.579003
8	-1.969821	3.256620	-2.931030

f) Producto CH₃CH₂CH₂CO⁺ *cis-gauche*

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.000791	0.000591	0.000715
1	0.002062	0.001613	1.088394
1	1.038408	0.001233	-0.333184
1	-0.469802	-0.932628	-0.316903
6	-0.747779	1.224096	-0.508234
1	-1.787781	1.229635	-0.186521
1	-0.288741	2.145185	-0.153038
6	-0.697543	1.345005	-2.063966
1	-1.238177	2.216268	-2.449834
1	0.332256	1.366249	-2.438707
6	-1.310483	0.198403	-2.664440
8	-1.800678	-0.700479	-3.090337

g) Producto CH₃CH₂CH₂CO⁺ gauche-gauche

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.004662	-0.002648	0.000225
1	-0.000210	0.000555	1.088192
1	1.029713	-0.013048	-0.341428
1	-0.496942	-0.915631	-0.332441
6	-0.740824	1.237765	-0.495164
1	-1.772231	1.243546	-0.147291
1	-0.250658	2.145899	-0.149103
6	-0.731819	1.220710	-2.058069
1	0.285203	1.256198	-2.464314
1	-1.245565	0.342095	-2.463968
6	-1.414468	2.364869	-2.577788
8	-1.952685	3.268583	-2.929531

h) Producto final: CH₃CHCH₃[±]

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.003116	0.003739	0.001548
1	0.000666	0.002626	1.091901
1	0.992505	0.004523	-0.446337
1	-0.493516	-0.958628	-0.270518
6	-0.922478	0.938296	-0.571284
1	-1.847172	1.125091	-0.028137
1	-0.426924	2.647597	-1.406636
6	-0.725681	1.646936	-1.802739
1	-1.650598	1.842868	-2.345407

1 0.089510 1.279230 -2.419089

- Reacción 13 $\text{CH}_3\text{CHCH}_3^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2^+ \rightarrow \text{CHCHCH}^+$

a) Estado de transición para la isomerización del CH_3CHCH_3

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.055307	0.102355	0.027881
1	-0.074529	0.088030	1.114353
1	0.966930	0.080788	-0.335524
1	-0.602018	-0.751323	-0.360684
6	-0.276948	2.566490	0.041541
1	-0.202238	2.641678	1.123746
1	0.054415	3.426713	-0.534880
6	-0.785727	1.390857	-0.542650
1	-0.851186	1.409134	-1.624488
1	-1.795947	1.301784	-0.082158

b) Producto de Isomerización: $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3]^+$

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.003116	0.003739	0.001548
1	0.000666	0.002626	1.091901
1	0.992505	0.004523	-0.446337
1	-0.493516	-0.958628	-0.270518
6	-0.922478	0.938296	-0.571284
1	-1.847172	1.125091	-0.028137
1	-0.426924	2.647597	-1.406636

6	-0.725681	1.646936	-1.802739
1	-1.650598	1.842868	-2.345407
1	0.089510	1.279230	-2.419089

c) Estado de transición: $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3]^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2^+$.

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.362372	-0.148078	0.330063
1	0.370193	-0.552683	1.012021
1	1.510623	0.381437	-1.399318
1	-1.267430	-0.727724	0.192622
6	-0.211561	1.503363	0.554964
1	-0.995722	2.249693	0.601507
1	0.566547	1.575054	1.299858
6	-0.053491	0.807062	-0.659677
1	1.550923	1.147244	-1.379645
1	-0.562652	0.978690	-1.597092

d) Producto 1: CH₂CHCH₂

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.000000	0.000000	0.514979
1	0.000000	0.000000	1.596017
6	0.000000	1.176259	-0.198824
6	0.000000	-1.176259	-0.198824
1	0.000000	2.140695	0.295573
1	0.000000	-2.140695	0.295573
1	0.000000	1.171187	-1.283198

1 0.000000 -1.171187 -1.283198

e) Estado de transición para la isomerización de CH₂CHCH₂[±]

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.000042	0.000249	-0.000138
6	-0.000044	-0.000138	1.297675
6	1.442048	-0.000029	0.267142
1	1.978882	-0.942176	0.305064
1	2.014114	0.916370	0.152639
1	1.137326	-0.209801	1.672841
1	-0.551634	0.338798	2.167430
1	-0.653047	0.201148	-0.831134

f) Isomerización del producto 1: [CHCH-CH₃][±]

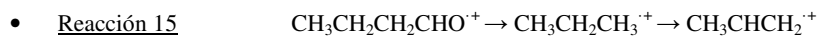
No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.129452	-0.000070	0.124906
6	-0.244166	-0.000032	1.349225
6	1.473589	-0.000066	0.500989
1	1.837740	-0.923703	0.062198
1	1.837638	0.923619	0.062185
1	1.767909	0.000116	1.558450
1	-0.354091	0.000006	2.416895
1	-0.486318	0.000130	-0.888741

g) Estado de transición: [CHCH-CH₃][±] → CHCHCH

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.267110	0.107988	-0.088460
6	0.434564	0.111614	1.194019
6	1.636213	-0.025318	0.385462
1	2.319682	1.063336	-0.123409
1	2.426743	1.066034	0.693909
1	2.383247	-0.800035	0.289727
1	0.079510	0.104305	2.209823
1	-0.335935	0.095071	-0.979738

h) Producto: CHCHCH

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.000132	0.000157	-0.000415
6	0.000132	0.000157	1.358733
6	1.177096	-0.001377	0.679159
1	2.256408	-0.002783	0.679158
1	-0.539202	0.000855	2.293581
1	-0.539204	0.000855	-0.935263



a) Estado de transición *cis-trans*

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.067423	0.088897	0.011273

1	-0.114672	0.216332	1.091185
1	0.975261	0.000108	-0.284801
1	-0.594703	-0.823796	-0.256592
6	-0.732617	1.333314	-0.650455
1	-1.764981	1.392043	-0.304731
1	-0.189847	2.222761	-0.330023
6	-0.654231	1.140502	-2.110184
1	0.284390	1.328171	-2.622902
1	-1.338324	0.451084	-2.595128
6	-1.928265	3.291630	-2.626775
1	-1.360518	2.631682	-3.299079
8	-2.413299	3.754807	-1.736602

b) Estado de transición *cis-gauche*

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.140464	0.021378	-0.078029
1	0.044658	-0.086383	0.999509
1	1.166130	0.314884	-0.298801
1	-0.033675	-0.965105	-0.514166
6	-0.850296	1.061733	-0.599733
1	-1.885962	0.811265	-0.356749
1	-0.675016	2.020170	-0.080239
6	-0.699721	1.389736	-2.030312
1	-1.466121	1.955244	-2.549511
1	0.296446	1.410965	-2.465593
6	-1.672641	-0.811033	-2.834427
1	-0.778752	-0.263661	-3.174978
8	-2.594419	-1.123013	-2.291053

c) Estado de transición *gauche-trans*

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.001055	0.011048	0.013369
1	0.004336	0.024810	1.101653
1	1.029190	0.019617	-0.341094
1	-0.487576	-0.899751	-0.324787
6	-0.767974	1.271352	-0.486381
1	-1.781567	1.228854	-0.085451
1	-0.258210	2.153955	-0.097939
6	-0.755925	1.232022	-1.966493
1	0.143669	1.519246	-2.500411
1	-1.434155	0.565450	-2.488641
6	-1.969068	3.276167	-2.926766
1	-1.801946	2.908722	-1.902677
8	-1.997720	3.429405	-4.029070

d) Estado de transición *gauche-gauche*

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.016428	-0.008127	0.025796
1	-0.161474	-0.080104	1.100835
1	1.052005	0.076350	-0.168885
1	-0.367169	-0.958015	-0.393616
6	-0.776395	1.194650	-0.537733
1	-1.848105	1.134998	-0.337840
1	-0.443413	2.105001	-0.010670
6	-0.509888	1.467749	-1.968169
1	-1.173499	2.109295	-2.536833
1	0.498431	1.348690	-2.352353
6	-1.462863	-0.532156	-3.290343

1	-1.004249	-0.421340	-2.290839
8	-1.861185	-0.369912	-4.316725

e) Complejo [CH₃CH₂CH₃-CO]⁺ *cis-trans*

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.006752	-0.035357	-0.039241
1	0.046024	-0.089080	1.054536
1	0.975184	-0.022979	-0.521291
1	-0.714646	-0.700890	-0.494237
6	-0.634482	1.560067	-0.027651
1	-1.577925	1.492397	0.503189
1	0.101564	2.169097	0.485765
6	-0.721007	1.738164	-1.503880
1	0.226620	1.803451	-2.029904
1	-1.455004	1.121898	-2.014195
6	-2.043603	4.924616	-1.714776
1	-1.149423	2.793683	-1.458610
8	-2.468963	5.935720	-1.915981

f) Complejo [CH₃CH₂CH₃-CO]⁺ *cis-guache*

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.005879	0.005863	0.023475
1	-0.022782	0.037809	1.118485
1	0.985477	-0.007355	-0.409163
1	-0.699401	-0.699267	-0.415046
6	-0.657563	1.593320	-0.122697

1	-1.624295	1.557177	0.367865
1	0.050728	2.245879	0.376186
6	-0.675627	1.655261	-1.609839
1	0.294963	1.684970	-2.095853
1	-1.384030	0.996966	-2.103638
6	-1.924443	4.830632	-2.171106
1	-1.105636	2.709330	-1.669242
8	-2.295265	5.828173	-2.504538

g) Complejo [CH₃CH₂CH₃-CO]⁺ gauche-gauche

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.008879	-0.006258	-0.012041
1	-0.003981	-0.013376	1.075422
1	1.022327	-0.012770	-0.362004
1	-0.495502	-0.931044	-0.333495
6	-0.765588	1.202943	-0.531754
1	-1.798905	1.249227	-0.187929
1	-0.294161	2.135750	-0.122573
6	-0.631358	1.503955	-1.976761
1	-1.248901	2.290128	-2.405324
1	0.353399	1.396627	-2.431000
6	-1.805244	-0.827359	-3.066730
1	-1.201495	0.424792	-2.441536
8	-2.206985	-1.674745	-3.656537

h) Producto 1: CH₃CH₂CH₃^{+•}

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z

6	1.246768	-2.064672	2.398640
1	1.065946	-1.708457	3.405741
1	2.249734	-1.963097	2.005455
1	0.661987	-2.907643	2.054702
6	0.368166	-0.632583	1.466505
1	-0.606438	-0.777806	1.922818
1	0.966659	0.168658	1.889708
6	0.526004	-0.944206	0.046152
1	1.553094	-0.906921	-0.309775
1	0.005703	-1.843357	-0.276175
1	-0.000333	-0.092447	-0.441923

i) Estado de transición para la reacción $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3^{\cdot+} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCH}_2^{\cdot\pm}$

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.008698	0.004018	-0.058653
1	0.148105	-0.044507	1.191056
1	1.053899	-0.115723	-0.263323
1	-0.611824	-0.899084	-0.112272
6	-0.618734	1.188427	-0.776676
1	-1.686019	1.151837	-0.931009
1	-0.284786	0.730330	0.877447
6	0.218241	2.298358	-1.277312
1	-0.308925	3.248571	-1.195125
1	1.176453	2.372854	-0.763804
1	0.427452	2.147210	-2.344345

j) Producto 2: $\text{CH}_3\text{CHCH}_2^{\cdot\pm}$

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.081262	-1.155324	0.411152
1	1.138828	-1.208823	0.640828
1	-0.552564	-1.992675	0.674090
6	-0.454963	-0.013981	-0.219486
1	-1.522566	-0.002117	-0.417341
6	0.331835	1.134930	-0.613035
1	-0.101525	2.029665	-0.134371
1	1.392307	1.055094	-0.398904
1	0.154135	1.334664	-1.682228

- Reacción 16: Rearreglo McLafferty

- a) Estado de transición

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.009632	0.038475	0.160429
1	-0.179893	0.013479	1.232404
1	1.071350	-0.041642	-0.067252
1	-0.447714	-0.956030	-0.210301
6	-0.711975	1.121205	-0.581004
1	-1.741475	1.220548	-0.239762
1	-0.215532	2.083201	-0.385810
6	-0.668549	0.921989	-2.088366
1	-1.293002	1.616625	-2.649245
1	0.348038	0.997517	-2.500444
6	-1.085555	-0.483705	-2.461531
1	-1.438570	-0.667967	-3.491936
8	-1.036742	-1.442336	-1.738020

b) Producto

No. Atómico	Coordenadas (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.028281	0.046546	0.003396
1	0.053738	0.095442	1.083067
1	0.982206	0.024932	-0.511462
1	-0.478206	-1.667201	-0.398838
6	-1.189650	0.513837	-0.723608
1	-2.083866	0.367596	-0.116566
1	-1.112448	1.594082	-0.896895
6	-1.380906	-0.158692	-2.090263
1	-2.290034	0.163733	-2.601889
1	-0.561191	0.088453	-2.786558
6	-1.379702	-1.626317	-2.039486
1	-1.795308	-2.231352	-2.843532
8	-0.888784	-2.284830	-1.097649

BIBLIOGRAFÍA

- (1) McMurry, J. In *Química Orgánica*; International Thomson Editores: México, 2001; pp. 743–745.
- (2) Zhang, Y.; Mu, Y.; Liang, P.; Xu, Z.; Liu, J.; Zhang, H.; Wang, X.; Gao, J.; Wang, S.; Chai, F.; Mellouki, A. *Atmospheric Environment* **2012**, *59*, 186–191.
- (3) Martz, L.; Cook, B. *Acetaldehyde as a Toxic Air Contaminant, Parte A*; California Environmental Protection Agency, 1993.
- (4) Collins, J.; Dawson, S.; Alexeeff, G. *Acetaldehyde as a Toxic Air Contaminant, Parte B*; California Environmental Protection Agency, 1993.
- (5) ATKINSON, R. *Atmospheric Environment* **2007**, *41*, 200–240.
- (6) Pal, R.; Kim, K.-H.; Hong, Y.-J.; Jeon, E.-C. *Journal of hazardous materials* **2008**, *153*, 1122–35.
- (7) LIU, W.; ZHANG, J.; ZHANG, L.; TURPIN, B.; WEISEL, C.; MORANDI, M.; STOCK, T.; COLOME, S.; KORN, L. *Atmospheric Environment* **2006**, *40*, 2202–2214.
- (8) BAEZ, A.; PADILLA, H.; GARCIA, R.; TORRES, M.; ROSAS, I.; BELMONT, R. *The Science of The Total Environment* **2003**, *302*, 211–226.
- (9) Lü, H.; Cai, Q.-Y.; Wen, S.; Chi, Y.; Guo, S.; Sheng, G.; Fu, J. *The Science of the total environment* **2010**, *408*, 3529–3523.
- (10) Seakins, P. W.; Blitz, M. A. *Annual review of physical chemistry* **2011**, *62*, 351–73.
- (11) Becker, R. S. *The Journal of Chemical Physics* **1970**, *52*, 5164.
- (12) Chaudhuri, C.; Lee, S.-H. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2011**, *13*, 7312–21.
- (13) Meisinger, M.; Schulenburg, A. M.; Merkt, F.; Radi, P. P. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2010**, *12*, 15592–9.
- (14) Kim, H.-T.; Anderson, S. L. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 3018.
- (15) Mejía-Ospino, E.; Alvarez, I.; Cisneros, C. *Revista Mexicana de Física* **2006**, *52*, 368–371.
- (16) Johnson, P. M. *Accounts of Chemical Research* **1980**, *13*, 20–26.

- (17) Schlag, E. W.; Neusser, H. J. *Accounts of Chemical Research* **1983**, *16*, 355–360.
- (18) Kerr, J. A.; Stocker, D. W. *Journal of Photochemistry* **1985**, *28*, 475–489.
- (19) Jaffe, H. H.; Miller, A. L. *Journal of Chemical Education* **1966**, *43*, 469.
- (20) Leermakers, P. A.; Vesley, G. F. *Journal of Chemical Education* **1964**, *41*, 535.
- (21) Shubert, V. A.; Pratt, S. T. *The journal of physical chemistry. A* **2010**, *114*, 11238–43.
- (22) Rodríguez Requena, A.; Zuñiga Román, J. *Espectroscopia*; Pearson Education: Madrid, 2004; pp. 519–542.
- (23) Kuz'min, V. S.; Katser, S. B. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences Division of Chemical Science* **1992**, *41*, 720–727.
- (24) Boesl, U. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 2949–2962.
- (25) DeWitt, M. J.; Levis, R. J. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 11368.
- (26) Protopapas, M.; Keitel, C. H.; Knight, P. L. *Reports on Progress in Physics* **1997**, *60*, 389–486.
- (27) DeWitt, M. J.; Levis, R. J. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *108*, 7739.
- (28) Limão-Vieira, P.; Eden, S.; Mason, N. J.; Hoffmann, S. V. *Chemical Physics Letters* **2003**, *376*, 737–747.
- (29) Metha, G. F.; Buntine, M. A.; Mcgilvery, D. C.; Morrison, R. J. S. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1994**, *165*, 32–56.
- (30) Shand, N. C.; Ning, C.-L.; Pfab, J. *Chemical Physics Letters* **1997**, *274*, 354–360.
- (31) Lee, S. K.; Silva, R.; Kim, M. H.; Shen, L.; Suits, A. G. *The journal of physical chemistry. A* **2007**, *111*, 6741–5.
- (32) DePaul, S.; Pullman, D.; Friedrich, B. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 2167–2171.
- (33) Morse, M. D. *Experimental Physics: Atomic, Molecular, and Optical Physics, Vol II. Atoms and Molecules*; Academic Press, Inc.: Orlando, Florida, 1996; pp. 21–47.
- (34) Van de Meerakker, S. Y. T.; Bethlem, H. L.; Meijer, G. *Nature Physics* **2008**, *4*, 595–602.

- (35) *Quanta-Ray Lab-Series, Pulsed Nd:YAG Lasers, User's Manual, Capítulo 3*; Spectra-Physics Lasers & Photonics; pp. 1–14.
- (36) Guilhaus, M. *Journal of Mass Spectrometry* **1995**, *30*, 1519–1532.
- (37) Mamyrin, B. A.; Karataev, V. I.; Shmikk, D. V.; Zagulin, V. A. *Sov. Phys.-JETP* **1973**, *37*, 45–48.
- (38) Cornish, T. J.; Cotter, R. J. *Analytical Chemistry* **1997**, *69*, 4615–4618.
- (39) *J Positive Ion D-803 Aref Time of Flight Power Supply for D-850 Angular Reflectron, Instruction Manual*; JORDAN TOS PRODUCTS, INC.; p. 1.
- (40) *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database, Number 101*; Johnson III, R., Ed.; 15b ed.; 2011.
- (41) *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*; Linstrom, P.; Mallard, W., Eds.; National Institute of Standards and Technology.
- (42) Choi, S.; Kang, T. Y.; Choi, K.-W.; Han, S.; Ahn, D.-S.; Baek, S. J.; Kim, S. K. *The journal of physical chemistry. A* **2008**, *112*, 5060–3.
- (43) Tao, H.; Shen, L.; Kim, M. H.; Suits, A. G.; Martinez, T. J. *The Journal of chemical physics* **2011**, *134*, 054313.
- (44) Kim, M. H.; Shen, L.; Tao, H.; Martinez, T. J.; Suits, A. G. *Science (New York, N.Y.)* **2007**, *315*, 1561–5.
- (45) Lee, P. L.-S. No Title, Michigan State University, East Lansing , MI, 1971.
- (46) Hotopp, K. M.; Vara, V. V.; Dian, B. C. *Journal of Molecular Spectroscopy* **2012**, *280*, 104–109.
- (47) Langley, C. H.; Lii, J.-H.; Allinger, N. L. *Journal of Computational Chemistry* **2001**, *22*, 1396–1425.
- (48) Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds, Cap. 2*; 6th ed.; Wiley, 1998; pp. 2–40.
- (49) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1999**, *28*, 191.
- (50) Leskiw, B. D.; Kim, M. H.; Hall, G. E.; Suits, A. G. *Review of Scientific Instruments* **2005**, *76*, 104101.

- (51) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, J. F.; Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica, Cap. 6*; 8th ed.; Thomson, 2005; pp. 117–119.
- (52) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, Revision A1 **2009**.
- (53) Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2006**, 2, 364–382.
- (54) Galano, A.; Francisco-Márquez, M.; Alvarez-Idaboy, J. R. *The journal of physical chemistry. B* **2011**, 115, 8590–6.
- (55) Alvarez-Idaboy, J. R.; Galano, A. *The journal of physical chemistry. B* **2012**, 116, 9316–25.
- (56) Crehuet, R.; Bofill, J. M. *The Journal of chemical physics* **2005**, 122, 234105.