



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**PROCESOS DE FOTOIONIZACIÓN Y
FOTODISOCIACIÓN DEL CORONENO: C₂₄H₁₂**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

CARLOS FRANCISCO BETANCOURT MORENO



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. IGNACIO ÁLVAREZ TORRES**

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Hoja de datos del jurado

1. Datos del alumno
Betancourt
Moreno
Carlos Francisco
29760836
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
30350096-2
2. Datos del tutor
Dr
Ignacio
Álvarez
Torres
3. Datos del sinodal 1
Dr
Ramiro
García
García
4. Datos del sinodal 2
Dra
María del Carmen
Cisneros
Gudiño
5. Datos del sinodal 3
Fís.
Andrés
Valentín
Porta
Contreras
6. Datos del sinodal 4
Dr
Manuel Gerardo
Quintana
García
7. Datos del trabajo escrito
Procesos de fotoionización y fotodisociación del coroneno: $C_{24}H_{12}$
109 p
2014

A familiares, compañeros y amigos

Agradecimientos

Al Doctor Ignacio Álvarez Torres por su asesoría y enseñanza.

A la Doctora María del Carmen Cisneros Gudiño por su acompañamiento, el apoyo y asesoría que me brindó.

Al Doctor Juan Carlos Poveda por todo su apoyo y acompañamiento.

Al Doctor Alfonso Guerrero Tapia por todo el apoyo brindado en el laboratorio.

A todos los sinodales por sus pertinentes correcciones y la gran atención con la que leyeron este trabajo para que pudiera mejorar. Dr. Ramiro García García, Dra.

Cisneros, Dr. Álvarez y, especialmente, al Profesor Andrés Valentín Porta

Contreras y al Dr. Manuel Gerardo Quintana García; muchas gracias.

Al Laboratorio de Colisiones Atómicas Moleculares y Óptica, del Instituto de Ciencias Físicas, en su conjunto.

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Al proyecto CONACyT 165410. A los proyectos PAPIIT IN107912 y IN102613

Índice general

Introducción	xvii
I Marco teórico	1
1. Interacción radiación materia	3
1.1. Transferencia energética, ionización y disociación	4
1.1.1. Átomos	5
1.1.2. Moléculas	6
1.1.3. Transiciones moleculares	8
1.2. Absorción multifotónica	11
1.3. Tunelaje	15
1.4. Supresión de barrera de potencial	16
1.5. Formación de enlaces	16
2. Procesos multifotónicos	19
3. El coroneno; $C_{24}H_{12}$	29
3.1. Rutas disociativas	32
3.2. Cúmulos	33

II	Marco experimental	37
4.	Espectrometría de masas	39
4.1.	Espectrómetro de masa, tiempo de vuelo	40
4.1.1.	Fuente de iones	41
4.1.2.	Dispositivo de aceleración	46
4.1.3.	Región de deriva	49
4.1.4.	Sistema de detección	52
4.1.5.	Resolución	53
4.2.	Fenomenología	54
4.2.1.	Número de fotones absorbidos	55
4.2.2.	Eliminación de hidrógeno	56
4.2.3.	Pérdida de acetileno C_2H_2	56
5.	Dispositivo experimental	59
5.1.	Fuente de radiación	59
5.2.	Sistema de desorción láser	60
5.3.	Cámara de ionización	61
5.4.	Analizador de masas de tiempo de vuelo	61
6.	Resultados y análisis	63
6.1.	Curva de calibración	65
6.2.	Corrientes y espectros	69
6.3.	Cantidad de fotones absorbidos	86
6.4.	Eliminación de hidrógeno	94
6.5.	Pérdida de acetileno	96
6.6.	Cúmulos de coroneno	98

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	IX
6.7. Deprotonación total y formación de cúmulos de carbono	98
Conclusiones	101
Bibliografía	105

Índice de figuras

1.1. Energía de disociación	8
1.2. Estados estacionarios de una molécula diatómica	9
1.3. Niveles vibracionales	9
1.4. Niveles rotacionales	10
1.5. Niveles moleculares	11
1.6. Absorción de multiples fotones por parte de un sistema.	12
1.7. Absorción multifotónica resonante.	14
1.8. Absorción multifotónica no resonante	15
1.9. Interacción radiación materia a intensidades altas.	16
2.1. Diagrama de Jablonski típico	20
2.2. Ionización/disociación multifotónica	23
2.3. Ionización disociación	24
2.4. Disociación-ionización	25
2.5. Proceso Ionización-Disociación ascendente	26
2.6. Ionización-Disociación interrumpida	27
3.1. El coroneno $C_{24}H_{12}$	30
3.2. Simetría del coroneno	30

3.3. Diagrama de niveles de energía del coroneno (Poveda, 2009)	31
3.4. Rutas disociativas del coroneno	32
3.5. Cúmulos. Configuraciones S. Imagen obtenida de Rapacioli (2009). . .	34
3.6. Cúmulos. Configuraciones PD. Imagen obtenida de Rapacioli (2009).	34
3.7. Cúmulos. Dos de las posibles configuraciones T. Imagen obtenida de Rapacioli (2009).	35
4.1. Generación de haces moleculares efusivos.	43
4.2. Haces moleculares supersónicos	44
4.3. Sistema de introducción de la muestra mediante desorción láser. . . .	45
4.4. Sistema de aceleración de iones	47
4.5. Distribución espacial inicial	50
5.1. Dispositivo experimental	62
6.1. Espectro cuentas contra ToF	64
6.2. Aproximación gaussiana a máximos	66
6.3. Curva de calibración	67
6.4. Espectros	68
6.5. Corrientes iónicas relativas por grupos de masas respecto a la intensi- dad del láser.	69
6.6. Corrientes iónicas totales respecto a la intensidad del láser.	70
6.7. Espectro de masas del coroneno, a una intensidad de $2.7 \times 10^{10} W cm^{-2}$, entre los números atómicos 1 y 46.	72
6.8. Espectro de masas entre 48 y 95. Intensidad de $2.7 \times 10^{10} W cm^{-2}$	74
6.9. Espectro de masas entre 96 y 143. Intensidad de $2.7 \times 10^{10} W cm^{-2}$. . .	76
6.10. Espectro entre 144 y 191. Intensidad de $2.7 \times 10^{10} W cm^{-2}$	78

6.11. Espectro entre 192 y 239. Intensidad de $2.7 \times 10^{10} W cm^{-2}$	80
6.12. Espectro entre 240 y 287. Intensidad de $2.7 \times 10^{10} W cm^{-2}$	82
6.13. Espectro de masas del coroneno, a una intensidad de $2.7 \times 10^{10} W cm^{-2}$, entre los números atómicos 288 y 336.	84
6.14. Ion molecular; todas las intensidades	85
6.15. Ion correspondiente a 209 uma	86
6.16. Corriente iónica contra tiempo del ion molecular, escala logarítmica .	93
6.17. Ajuste lineal corriente contra intensidad, ion molecular	94
6.18. Detalle de los espectros en las masas 1 y 2 uma	95
6.19. Corriente iónica contra intensidad del láser, 26 uma. Escala logarítmica.	96
6.20. Ajuste lineal corriente contra intensidad. Acetileno.	97
6.21. Iones detectados con masa mayor a 300 uma.	99
6.22. Cúmulo de carbono detectados en el espectro del coroneno	100

Índice de cuadros

6.1. Energía por pulso e intensidad de radiación en cada corrida .	64
6.2. Iones detectados con masas entre 1 y 47 unidades de masa atómica	71
6.3. Iones detectados con masas entre 48 y 95 unidades de masa atómica	73
6.4. Iones detectados con masas entre 96 y 143 unidades de masa atómica	75
6.5. Iones detectados con masas entre 144 y 191 unidades de masa atómica	77
6.6. Iones detectados con masas entre 192 y 239 unidades de masa atómica	79
6.7. Iones detectados con masas entre 240 y 287 unidades de masa atómica	81
6.8. Iones detectados con masas entre 288 y 336 unidades de masa atómica	83
6.9. Fotones absorbidos calculados por ion	88

Introducción

El estudio de los efectos perturbativos de la radiación sobre la materia da mucha información sobre la estructura y propiedades de los objetos más pequeños de la naturaleza. En particular la absorción de radiación por moléculas y su subsecuente ionización y disociación proporciona conocimiento sobre niveles energéticos y estructura molecular de sustancias y compuestos que puede ser de gran utilidad para el desarrollo de la ciencia y sus aplicaciones. Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) son una familia de moléculas que se hallan en el centro de atención de muchas investigaciones principalmente por dos motivos:

Por un lado son sustancias nocivas que hace falta entender y caracterizar para reducir su impacto en la salud de las personas que están en contacto con ellas. Se forman durante la combustión incompleta de materia orgánica; es decir, son un efecto asociado a la combustión industrial, uso de combustibles fósiles, la emisión de gases de cualquier proceso de combustión (incluido el humo de tabaco) o contaminación por derrames de petróleo. Gran cantidad de estudios dan cuenta de la presencia de HAP en nuestro entorno, alimentos y productos diversos, y son un constituyente primario de las fracciones medias y pesadas del petróleo. Son un contaminante con propiedades carcinogénicas y mutagénicas debido a que tienen cualidades genotóxicas. Su gran afinidad por los lípidos hace que se acumulen en tejidos grasos. Dado que se les

han atribuido diversas patologías, como cáncer de pulmón o piel por inhalación o contacto directo, se encuentran en el centro de la atención de varias agencias de medio ambiente a nivel internacional. Se invierten muchos recursos con el fin de determinar las causas y naturaleza de las enfermedades asociadas a los HAP.

Por otro lado, dado el conocimiento que se tiene por investigaciones de laboratorio, parecen tener un papel importante en la interpretación de datos obtenidos en el marco de la astrofísica. Desde la década de 1970 se tiene la hipótesis de su presencia, como especie molecular dominante, en el medio interestelar. Esto porque se les considera los responsables de ciertas líneas de emisión interestelar en el infrarrojo (IR) conocidas como bandas interestelares difusas (BID). Éstas se observan en la radiación proveniente de nubes moleculares, regiones de alta densidad de materia. Incluso hay una correlación directa entre la intensidad de las bandas IR y zonas abundantes en carbón. La hipótesis surgió cuando Gillett, Forrest y Merrill (Allamandola *et al.*, 1989) descubrieron una emisión característica de $11.3 \mu m$. Experimentos de laboratorio que utilizan trampas iónicas y confinamiento molecular en matrices inertes, refuerzan la hipótesis dado que demuestran que las especies ionizadas de los HAP poseen líneas de emisión vibracional parecidas a las observadas en las BID. Recientes mediciones de las bandas IR entre 3 y $15 \mu m$ realizadas por el Observatorio Espacial Infrarrojo e la Agencia Espacial Europea confirman la presencia de los HAP. El hecho de que las emisiones provengan también de regiones del espacio con ambientes extremos indica que las moléculas que las producen son especialmente estables. Al también provenir de regiones de temperatura baja, tanto que no se explicaría una emisión térmica, es razonable proponer que las emisiones se inducen por la absorción de fotones en el ultravioleta (UV) y el visible (VIS) (*Ibíd.*), cobrando importancia la absorción múltiple de fotones por parte de los HAP en su fragmentación (Ekern

et al., 1997;1998) . En la actualidad se desarrollan trabajos para estudiar la espectrometría de los cúmulos de HAPs, los cuales, con la ayuda de estudios teóricos, han demostrado poseer una estructura vibracional en mayor concordancia con las observaciones.

Estas son sólo dos de las múltiples razones por las que gran cantidad de grupos en el mundo están interesados en los HAP y están invirtiendo tanto en la obtención y análisis de datos experimentales sobre esta familia.

Los HAP son un grupo de compuestos químicos con características estructurales particulares. Están conformados por dos o más anillos aromáticos de carbono y usualmente son la fusión de anillos de 6 átomos, es decir benceno. Se denomina alternante al HAP que está formado únicamente por anillos de seis átomos, mientras que si contiene algún anillo con un número de átomos distinto de seis, se dice que es un HAP no alternante. En el primer caso, tienen características de alta simetría. Pueden ser aromáticos o antiaromáticos. Ciertas características electrónicas como su pequeña banda prohibida y niveles electrónicos de valencia degenerados les permiten funcionar como conductores electricos si están ligados mediante enlaces químicos, formando los llamados *cables moleculares*. Los HAP pueden formar cúmulos por un mecanismo de correlación de interacción de electrones conocido como apilamiento $\pi - \pi$. Este fenómeno se ha observado en homo o hetero cúmulos, producidos bajo condiciones experimentales específicas. Algunos arreglos geométricos han sido reportados y corroborados usando diferentes técnicas espectroscópicas.

En resumen, los datos espectroscópicos y la caracterización de los espectros, tanto de emisión como de absorción, así como el conocimiento de rutas disociativas y niveles de ionización, son fundamentales para avanzar en el estudio de los HAP. El presente trabajo intenta contribuir a esta importante labor mediante la obtención

y el análisis de datos espectroscópicos del coroneno, una molécula perteneciente a la familia de HAP denominados alternantes formada por veinticuatro átomos de carbono y doce átomos de hidrógeno, en el proceso de absorción múltiple de fotones y sus subsecuentes ionizaciones y disociaciones.

El texto consta de dos partes, divididas en tres capítulos cada una. La primera, dedicada al marco teórico, repasa la teoría sobre la interacción entre la radiación y la materia, y los procesos multifotónicos como un caso particular de este tipo de interacción. Así, en el primer capítulo se explican los conceptos de física atómica y molecular referentes a la interacción de la radiación con la materia, desde los átomos hasta las moléculas, para explicar cada uno de los fenómenos en que dividimos tal interacción: transferencia energética, absorción multifotónica, tunelaje y desaparición de barrera coulombiana. En cada caso nos interesan principalmente las consecuencias que puede tener la interacción: la ionización, la disociación y la formación de enlaces.

El segundo capítulo, con la misma intención que el primero, presenta con más detenimiento la teoría de los procesos multifotónicos y los fenómenos asociados con la absorción multifotónica: la ionización, la disociación y la combinación de ambas.

En el tercer capítulo se presenta de forma sintética la teoría sobre el Coroneno que se utiliza para interpretar los resultados obtenidos en el Laboratorio de Colisiones Atómicas, Moleculares y Óptica del ICF-UNAM, al someter una muestra de Coroneno a la radiación de un láser Nd:YAG con intensidades en el régimen de la absorción multifotónica.

La segunda sección, dedicada al marco experimental, hace un recuento de los elementos de espectrometría necesarios para el estudio del coroneno, describe el sistema experimental y presenta los resultados del experimento junto con su discusión. En el capítulo cuarto se explican los principios de la espectrometría de masas, de los

espectrómetros de masas que se basan en la medición del tiempo de vuelo (ToF por sus siglas en inglés) de los iones y se presentan una serie de fenómenos observados en otros HAP y su conexión con los espectros de masas.

En el quinto capítulo se explican detalladamente las características del dispositivo experimental y sus condiciones de uso. Finalmente, en el capítulo 6, se utiliza todo lo expuesto para el análisis de los espectros de masa del coroneno obtenidos en el experimento. Se identificaron iones fruto de la disociación de la molécula así como de cúmulos.

Cabe mencionar que para la realización de los experimentos se utilizó por primera vez en el laboratorio el sistema de desorción láser para la obtención del haz de moléculas de coroneno, combinado con el uso del espectrómetro tipo reflectrón, lo que favoreció en la obtención de espectros con muy buena resolución que comprueban la presencia de cúmulos de coroneno en el haz molecular.

Parte I

Marco teórico

Capítulo 1

Interacción radiación materia

El estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia se puede dividir, en un primer momento, en los fenómenos en que la luz afecta a la materia, y aquellos en que la materia puede afectar a la luz. Como en este trabajo se estudia un caso particular del primer tipo, repasaremos algunos de los fenómenos que tienen lugar cuando la radiación perturba a las moléculas.

La luz, como sistema dual, se puede comportar como onda o como partícula. Si consideramos su comportamiento ondulatorio, a la onda de radiación se le asocian los parámetros físicos que la caracterizan: longitud de onda, amplitud y frecuencia. La energía de la radiación está dada por

$$E = h \cdot \nu \tag{1.1}$$

donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación, definida como c/λ , con λ igual a la longitud de la onda y c la velocidad de propagación de la radiación en el vacío. La longitud de la onda puede variar desde unos pocos angstroms

a cientos de metros, eso significa que el espectro electromagnético cubre un continuo de energías y frecuencias. El espectro se divide en regiones cuyos intervalos de energías comúnmente agrupan también el efecto que producen a la materia. Algunas regiones espectrales son la región de *rayos gamma* (RG), *rayos X* (RX), *ultravioleta* (UV), región *visible* (VIS), *infrarrojo cercano* (IRC), *infrarrojo* (IR), *micro ondas* (MO) y de *radio frecuencias* (RF).

Ver a la luz como onda permite delimitar los intervalos de energía e intensidad para dividir los tipos de fenómenos de interacción radiación-materia. Sin embargo, también se aprovechan las propiedades corpusculares de la luz en el estudio de algunos de los fenómenos; fotones siendo absorbidos por moléculas. Por lo mismo, a cada intervalo de intensidades le corresponderá una densidad de fotones, que debemos tomar en cuenta dado que de ella depende la probabilidad de que ocurra alguno de toda una gama de procesos. En este capítulo se estudiarán las respuestas de moléculas a la radiación electromagnética en función de la intensidad medida en $W \cdot cm^{-2}$, desde la asociada a las intensidades más bajas, las transiciones electrónicas, hasta la creación de enlaces en algunas moléculas bajo radiación láser de hasta $10^{16} W \cdot cm^{-2}$.

1.1. Transferencia energética, ionización y disociación

La interacción de la radiación electromagnética con la materia, en el caso de las moléculas, puede proporcionar energía sólo a los electrones y dar lugar a transiciones electrónicas, o puede proporcionar energía vibracional y rotacional al sistema com-

pleto, lo cual depende de la energía e intensidad de la radiación incidente. Para el estudio de estos fenómenos es necesario comenzar con elementos de física atómica útiles para los propósitos de esta investigación.

1.1.1. Átomos

En el átomo se puede explicar el movimiento de los electrones alrededor del núcleo considerando únicamente las interacciones electromagnéticas entre los primeros y las componentes del segundo, es decir protones. Ya que las interacciones electromagnéticas son bien conocidas, es posible una descripción precisa del comportamiento electrónico. En el caso más simple, el de un único electrón, su movimiento respecto al núcleo está determinado por la interacción coulombiana entre ambos. El pozo de potencial divide el continuo energético en dos regiones, la correspondiente a electrones ligados, que visto clásicamente equivaldría a las órbitas elípticas, y la correspondiente a electrones no ligados, que puede verse como órbitas hiperbólicas. En estas últimas, el electrón tiene suficiente energía cinética como para no permanecer ligado al núcleo, y la interacción coulombiana con éste sólo desviaría la trayectoria con la que, eventualmente, se alejará hasta el infinito.

Por el comportamiento ondulatorio de las partículas, los niveles de energía de los electrones ligados son discretos, mientras los niveles de energía de los electrones no ligados son muy cercanos entre ellos y se considera que pertenecen al continuo. La energía de los estados estacionarios está cuantizada, y se nombra a cada uno por el número n que se le asocia en un orden ascendente. Una forma en que el sistema puede cambiar de estado es mediante la absorción de un *cuanto* de energía electromagnética. La diferencia de energía entre dos niveles correspondientes a n_1 y n_2 ($n_2 > n_1$), a decir $E_{n_2} - E_{n_1}$, determina, según la condición de Bohr, la frecuencia

de la radiación electromagnética emitida o absorbida por el átomo en la transición entre dichos estados.

$$\nu = \frac{E_{n_2} - E_{n_1}}{h} \quad (1.2)$$

Esta cantidad es fundamental para el estudio y la comprensión del mundo atómico y molecular debido a que mediante el análisis de la radiación relacionada con las transiciones es posible obtener información sobre la estructura de la materia.

En los átomos con sólo un electrón, las frecuencias características de cada transición se traducen en las múltiples series espectroscópicas. En átomos con más de dos electrones, los electrones que llenan niveles, según el principio de exclusión de Pauli, constituyen el *carozo* atómico, y los demás se llaman electrones de valencia. Como la energía de amarre de los electrones del carozo es considerablemente mayor a la de los electrones de valencia, permanecen prácticamente sin perturbación en la mayoría de los procesos atómicos. Los electrones de valencia son los responsables de la mayoría de las propiedades y reacciones químicas del átomo, incluyendo los enlaces interatómicos.

Esencialmente, el comportamiento descrito para átomos con un solo electrón, respecto a las transiciones energéticas, será el comportamiento de los electrones de valencia para átomos con más de un electrón e incluso para moléculas. Esto permite definir en general como *energía de ionización* a la energía necesaria para la transición de un electrón, desde su estado base, hasta la región del continuo energético.

1.1.2. Moléculas

Del mismo modo en que se procedió hasta ahora, pensaremos en el caso más sencillo de molécula esquematizándolo como el de dos núcleos iguales, protones, y un

único electrón orbitándolos. Por simetría, la función de onda del electrón será par o impar, lo que da lugar a una configuración estable en el primer caso, e inestable en el segundo. En una primera aproximación, a la luz de la teoría de combinación lineal de orbitales atómicos, el potencial en el que se moverá el electrón será una combinación lineal del potencial de las funciones de onda de dos átomos de hidrógeno, siendo las dos opciones $\psi_{par} = \psi_1 + \psi_2$ y $\psi_{impar} = \psi_1 - \psi_2$. Se denomina orbital molecular a cada una de estas funciones. Serán los equivalentes a los orbitales atómicos, y a cada posibilidad le corresponde una energía distinta que, además, depende de la distancia entre los núcleos. Además, el potencial será distinto si las funciones de los átomos están en el estado base o en algún estado excitado, y si tienen momento angular distinto de cero, es decir, si están en los estados s , p , etc. Es lo que da lugar a los orbitales σ , π , etc.

Dependiendo de la distribución espacial de cada orbital molecular, los electrones harán estable o no a la molécula. En este modelo, igual que en los átomos, los electrones irán ocupando los orbitales de acuerdo al principio de exclusión de Pauli. Moléculas diatómicas pueden entonces, en una simplificación, estudiarse a partir de los orbitales generados al combinar linealmente las funciones de onda de cada átomo por separado.

Dada una población de orbitales que permita una molécula estable, definimos en general la *energía de disociación* como la profundidad del pozo de potencial de la molécula en función de la distancia entre los núcleos x (figura 1.1).

Un siguiente paso en el estudio de las moléculas viene con la gama de grados de libertad que las separan de los átomos. A diferencia de éstos, una molécula puede rotar y vibrar, abriendo niveles energéticos cuantizables para su descripción.

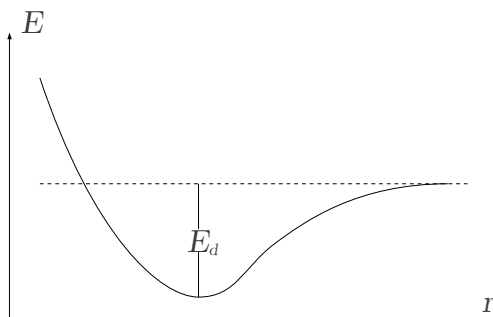


Figura 1.1: Energía de disociación

La energía de disociación es la energía necesaria para que dos núcleos se separen.

1.1.3. Transiciones moleculares

Una molécula dada puede tener muchas configuraciones electrónicas estables llamadas *estados estacionarios*. Si se considera una molécula diatómica, dependiendo del estado electrónico, se tendrán distintos potenciales con distintas distancias de equilibrio asociadas (figura 1.2).

La molécula puede pasar de un estado a otro si adquiere la energía necesaria de, por ejemplo, un fotón. El proceso es equivalente al de la condición de Bohr para los átomos. Por su parte, alrededor de cada una de las distancias de equilibrio, el potencial puede aproximarse mediante un potencial de oscilador armónico, al que le corresponden distintos niveles vibracionales (figura 1.3).

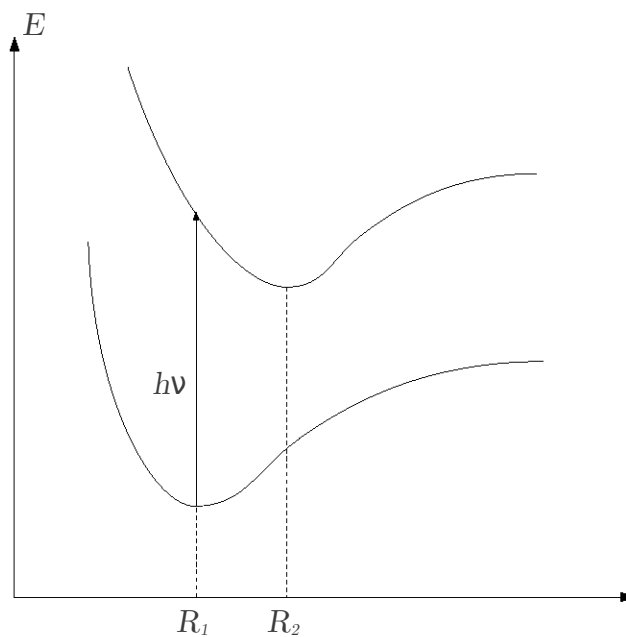


Figura 1.2: Estados estacionarios de una molécula diatómica
 Distintos estados estacionarios de una molécula diatómica, cada uno con una distancia de equilibrio distinta.

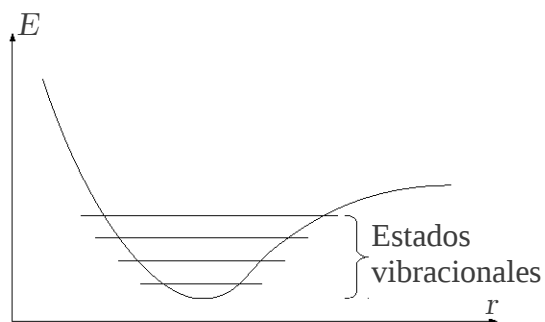


Figura 1.3: Niveles vibracionales
 A cada estado estacionario le corresponden distintos niveles vibracionales.

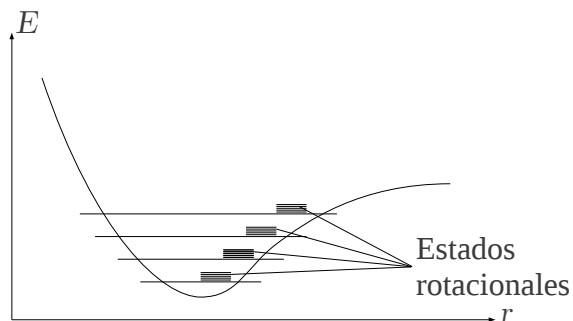


Figura 1.4: Niveles rotacionales
A cada nivel vibracional le corresponden distintos niveles rotacionales

De la misma forma, a cada uno de éstos corresponderán estados rotacionales cuánticos (figura 1.4). La separación entre las curvas de energía de dos estados es del orden de eV , por lo que la radiación involucrada en una transición entre ellas se encuentra en las regiones del UV y VIS, mientras que las transiciones vibracionales o rotacionales se encuentran en la región de IR y MO (figura 1.5).

Al tratarse de moléculas más complicadas, las curvas se traslapan y las transiciones se vuelven más complicadas. Se profundizará sobre esto en la sección dedicada a la espectrometría.

Si la energía de los fotones no es la energía de disociación, la energía transferida a la molécula induce transiciones electrónicas para el caso de radiación en UV y VIS, vibracionales para IR y/o rotacionales para MO. Si el fotón tiene energía igual o mayor que la energía de amarre de los electrones de valencia, la molécula se ioniza y cambian sus estados estacionarios.

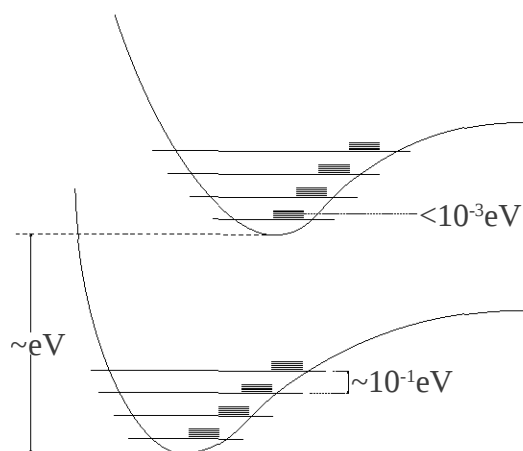


Figura 1.5: Niveles moleculares

Todos los niveles asociados a una molécula diatómica con dos estados estacionarios, en términos de la energía en función de la distancia entre sus átomos. A cada tipo de transición le corresponde un régimen de energía distinto.

1.2. Absorción multifotónica

Los potenciales de ionización de moléculas poliatómicas usualmente caen en el intervalo de 8 a 12 eV , por lo que para lograr su fotoionización eficiente, mediante la absorción de un sólo fotón, es necesario utilizar láseres que emiten en el *vacío ultravioleta* (VUV). Sin embargo, es posible lograr la ionización con fotones de energía menor si un proceso multifotónico tiene lugar.

Si la densidad de fotones en un haz es alta, es posible que la molécula absorba

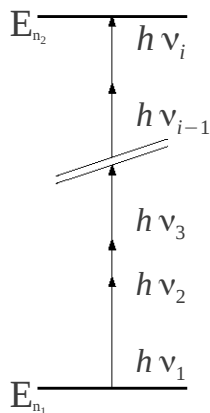


Figura 1.6: Absorción de múltiples fotones por parte de un sistema. La energía absorbida por el sistema es igual a la suma de las energías de todos los fotones. La cantidad de fotones y la energía de cada uno es, en principio, arbitraria.

de forma “simultánea” más de un fotón (figura 1.6) y así ionizarse, de manera que la energía absorbida es igual a la suma de la energía de cada uno de los fotones, y la condición de Bohr 1.2 puede expresarse ahora como

$$E_{n_2} - E_{n_1} = h \cdot (\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_i) \quad (1.3)$$

donde $h \cdot \nu_k$, con $1 \leq k \leq i$, es la energía del k -ésimo fotón, en una absorción de i fotones. Este fenómeno adquiere probabilidades considerables a intensidades de radiación de entre 10^7 y $10^{12} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Dixit, 1985).

La interacción se entiende bien para bajos órdenes (absorción de unos cuantos fotones). En el caso de moléculas poliatómicas, la complejidad impide cálculos mecánico-cuánticos detallados en su interacción con campos intensos de radiación láser, por lo que modelos que den cuenta de su interacción son invaluable para

predecir las probabilidades de ionización y disociación moleculares.

Este proceso se revisará con mucho más detenimiento en el capítulo dedicado a los procesos multifotónicos, así que sólo se mencionará que este mecanismo puede seguirse tanto por una ionización como por una disociación. Por lo pronto se explicará que existen dos formas posibles en que la absorción multifotónica tiene lugar, denominadas *resonante* y *no resonante*.

Absorción multifotónica resonante

Supóngase que una molécula absorbió múltiples fotones (digamos, $n + m$) y sufrió una transición entre los niveles $E_{inicial}$ y E_{final} . Si la diferencia entre $E_{inicial}$ y algún nivel $E_{intermedio}$ ($E_{inicial} < E_{intermedio} < E_{final}$) es igual a la suma de las energías de n de los fotones absorbidos, y la diferencia entre $E_{intermedio}$ y E_{final} es igual a la de m fotones absorbidos, esto es

$$E_{intermedio} - E_{inicial} = h \cdot (\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n) \quad (1.4)$$

$$E_{final} - E_{intermedio} = h \cdot (\nu_{n+1} + \dots + \nu_{n+m})$$

se dice que la absorción multifotónica fue *resonante* y al estado correspondiente a $E_{intermedio}$ se le llama *estado resonante*. Como la transición está caracterizada por los números n y m , se denomina absorción multifotónica $[n + m]$ y puede esquematizarse como en la figura 1.7.

Absorción multifotónica no resonante

Si, al absorber varios fotones, el sistema alcanza un nivel energético superior y ningún nivel de energía cumple lo dicho para el proceso resonante, es decir, no

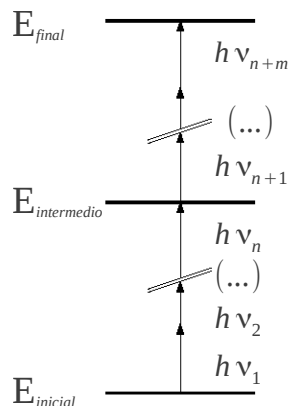


Figura 1.7: Absorción multifotónica resonante.

Nuevamente, la cantidad de fotones y su energía son, en principio, arbitrarias. Lo que caracteriza a este proceso es que la absorción de cierta cantidad de fotones hace al sistema pasar por un estado intermedio

hay estado resonante, el proceso se denomina absorción multifotónica *no resonante*. Se dice que el sistema pasa por estados virtuales, y éstos tienen una vida media relativamente pequeña, si se comparan con los estados reales. Para que el proceso ocurra la densidad de fotones en la región de interacción debe ser lo suficientemente grande de manera que dos o más fotones arriben simultáneamente a una región del espacio commensurable con el volumen molecular y puedan ser absorbidos, por lo que, comparativamente, la probabilidad de que ocurran procesos fuera de resonancia es mucho más baja que aquellos procesos que ocurren en resonancia. Este proceso se muestra en la figura 1.8

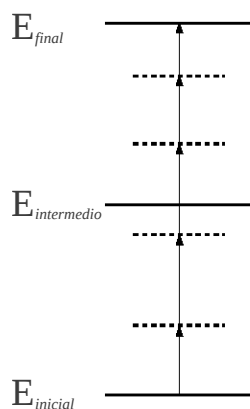


Figura 1.8: Absorción multifotónica no resonante

En la absorción multifotónica no resonante, la característica es que ninguna combinación de los fotones absorbidos hace pasar al sistema por un estado intermedio. Se dice que el sistema pasa por estados virtuales

1.3. Tunelaje

A intensidades mayores que $10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, el campo eléctrico de la radiación permite un nuevo tipo de proceso; la modificación del potencial coulombiano de la molécula.

Este fenómeno es cualitativamente distinto al anterior, por lo que hay que enfocarlo de manera distinta. La ionización de campo proporciona una descripción más completa de este fenómeno que las teorías multifotónicas. En este caso se considera que la radiación perturba al campo eléctrico en el que se mueven los electrones, y no se considera que los fotones dan energía a éstos. El campo eléctrico del láser a intensidades entre 10^{13} y $10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, causa modificaciones a las superficies de energía potencial coulombianas disminuyendo la barrera de potencial. Esto hace posible que los electrones de valencia atraviesen por efecto túnel la barrera formada ahora por

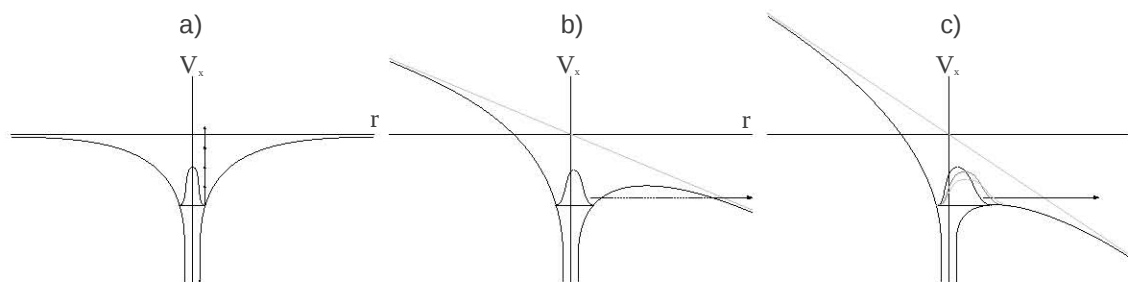


Figura 1.9: Interacción radiación materia a intensidades altas. Tres procesos pueden tener lugar al someter a una molécula a una alta densidad de fotones. La ionización multifotónica (a), el tunelaje (b) y la supresión de barrera (c).

el potencial molecular electrostático y el campo eléctrico instantáneo del láser. Por esto, esta ionización se denomina *ionización por tunelaje*

1.4. Supresión de barrera de potencial

Si la intensidad de la radiación es tan grande como para, no sólo reducir el tamaño de la barrera, sino disminuirlo al mínimo, se dice que hubo una *supresión* o *desaparición de barrera*. Se entiende que la diferencia entre este fenómeno y el anterior es de carácter meramente cuantitativo. La supresión de barrera se da a intensidades entre 10^{14} y $10^{15} W \cdot cm^{-2}$ (Mathur, 2007).

En la figura 1.9 se muestran los tres fenómenos hasta ahora descritos.

1.5. Formación de enlaces

Como se ha visto, las moléculas en campos fuertes pueden sufrir ionización y disociación por la expulsión de dos o más electrones, lo que a su vez provoca el

rompimiento de enlaces moleculares. Sin embargo, algunos experimentos (*Ibíd.*) han mostrado que, de manera contraintuitiva, campos extremadamente fuertes pueden inducir formación de enlaces en moléculas. Tales procesos ocurren generalmente en escalas de tiempo ultrarrápidas que compiten con el tiempo tomado por una molécula cargada para sufrir una disociación o incluso una “explosión coulombiana”, cuando está múltiplemente cargada. Tal formación de enlaces ocurre en algunas moléculas como consecuencia de la distorsión de las superficies de energía potencial molecular provocada por el campo eléctrico del láser. Esto se ha detectado con moléculas de alcohol.

No se trata de un régimen de interacción distinto al anterior, es más bien un fenómeno descubierto gracias al desarrollo de nuevos láseres.

Capítulo 2

Procesos multifotónicos

Ya se dijo que en el intervalo que llega hasta $10^{12}W \cdot cm^{-2}$, la interacción de la radiación con la materia puede provocar transiciones electrónicas, vibracionales y rotacionales dependiendo de la energía e intensidad de la radiación incidente. El sistema perturbado (átomo o molécula) tiende a regresar a su estado de mínima energía o dar origen a nuevas estructuras estables de menor energía. Esto permite estudiar la estructura dinámica de la materia; la medición de energía emitida en estos procesos de relajación, que dan lugar a procesos de luminiscencia, han sido el principio de todas las técnicas de espectrometría.

Para fines de análisis espectroscópico, lo óptimo es que el estado de la molécula que será sometida a la radiación esté en un estado electrónico base S_0 y un nivel vibracional fundamental. Esto, como se mencionará en la sección dedicada al marco experimental, puede lograrse de varias formas.

Los procesos que ocurren entre la absorción y la emisión de luz son normalmente ilustrados mediante un diagrama de Jabłoński. En un diagrama de Jabłoński típico (figura 2.1), los estados electrónicos singulete base, primero y segundo se denotan

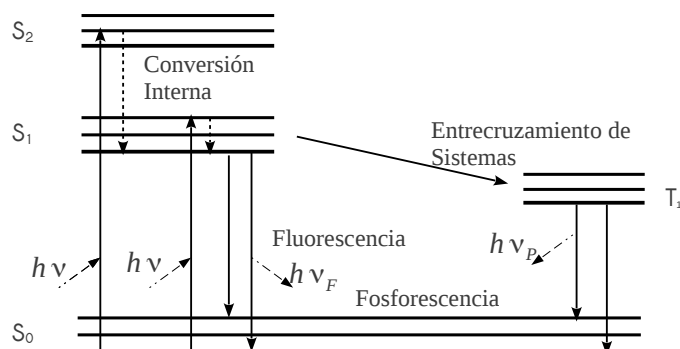


Figura 2.1: Diagrama de Jablonski típico

S_0 , S_1 y S_2 , respectivamente. En cada uno de estos niveles de energía electrónicos, el sistema puede existir en un número de niveles de energía vibracional, denotados por 0, 1, 2, etc. Las transiciones entre estados se representan como líneas verticales, para ilustrar la naturaleza instantánea de la absorción de la luz. Las transiciones ocurren en unos $10^{-15}s$, un tiempo muy corto para un desplazamiento significativo del núcleo de acuerdo al principio de Franck-Condon.

Después de la absorción de la luz, muchos procesos pueden ocurrir. La transición será entonces de S_0 a S_n , conservando el espín del sistema. Las transiciones de S_0 a T_n , un estado triplete, con paridad distinta, son poco probables. Salvo algunas raras excepciones, las moléculas en fases condensadas se relajan rápidamente al nivel vibracional más bajo de S_1 . Este proceso es llamado conversión interna y generalmente ocurre en $10^{-12}s$ o menos. La primera opción es que el regreso de S_1 a S_0 sea radiativa, y la emisión acompañada estará en las regiones VIS o UV. Este camino, conocido como *fluorescencia*, tiene tiempos de vida del orden de nanosegundos. Como los tiempos de vida de la fluorescencia son típicamente cercanos a $10^{-8}s$, la conversión interna puede completarse antes que la emisión. La emisión fluo-

cente generalmente resulta de un estado excitado en un estado vibracional más bajo, generalmente de S_1 .

El regreso al estado base ocurre típicamente a un estado vibracional excitado del estado base, que rápidamente ($10^{-12}s$) regresa al estado vibracional más bajo.

Por otro lado, si S_n posee algún punto de intersección con algún estado T_n , la molécula puede cambiar de estado de espín y ocupar dicho T_n . Este proceso se conoce como *entrecruzamiento de sistemas*. Como el cruce probablemente esté en un estado vibracional alto, el paso al estado vibracional más bajo de T_n provocará una emisión en el infrarrojo.

Posteriormente, el sistema irá del estado T_n al S_0 en una transición radiativa que se conoce como *fosforescencia* y se caracteriza por largos tiempos de vida media, de milisegundos o segundos, y longitudes de onda largas (energías menores) comparadas con la fluorescencia.

En la década de los 60 del siglo pasado se propuso por primera vez el mecanismo de la absorción multifotónica para explicar resultados de experimentos sobre ionización de gases con radiación láser en la región del visible y el infrarrojo. Según Lambropoulos (1980) es necesaria la absorción de entre 12 y 22 fotones de un láser de Rubi de 1.78 eV, o de uno Nd:glass de 1.17 eV, con flujos del orden de 10^{29} fotones/s cm^2 , para ionizar los gases Xenón, Argón, Neón y Helio, cuyos potenciales de ionización van de 12 a 25 eV.

Como ya se mencionó, los potenciales de ionización de moléculas poliatómicas usualmente caen en el intervalo de 8 a 12 eV, por lo que para lograr su fotoionización eficiente, mediante la absorción de un único fotón, sería necesario trabajar con láseres que emiten en el ultravioleta lejano, o ultravioleta extremo (VUV o XUV, longitudes

de onda menores a 200 nm, energías del orden de decenas de eV). Al usar fotones de energía menor, la ionización es necesariamente multifotónica.

Que una molécula absorba más de un fotón depende de que haya una densidad de fotones grande en sus inmediaciones. Mientras más fotones coincidan en una región conmensurable con las dimensiones de la molécula, mayor es la probabilidad de que interactúen con ella.

En un haz de láser, que se caracteriza por la coherencia de su radiación, la densidad promedio de fotones está dada por la ecuación (Joachin, 1974)

$$\bar{n}_f = \frac{I \cdot V}{h \nu c_m} \quad (2.1)$$

con I la intensidad de radiación (en $W \cdot cm^{-2}$), V el volumen molecular (en m^3), h la constante de Planck, ν la frecuencia de la radiación y c_m la velocidad de propagación de la luz en el medio. De este modo, la probabilidad de que n_f fotones se encuentren en una región conmensurable con el volumen molecular y sean susceptibles de ser absorbidos viene dada por (*Íbid.*)

$$P_{n_f} = \frac{\left[\frac{I \cdot V}{h \nu c_m} \right]^{n_f} \cdot e^{-\frac{I \cdot V}{h \nu c_m}}}{n_f!} \quad (2.2)$$

La absorción multifotónica da lugar a dos procesos básicos (figura 2.2): la ionización multifotónica (a) y la disociación multifotónica (b). Si la energía transferida al sistema, M , es suficiente para que un electrón alcance la energía de ionización E_i , tendremos un nuevo sistema M^+ ; o bien el sistema puede disociarse dando lugar a

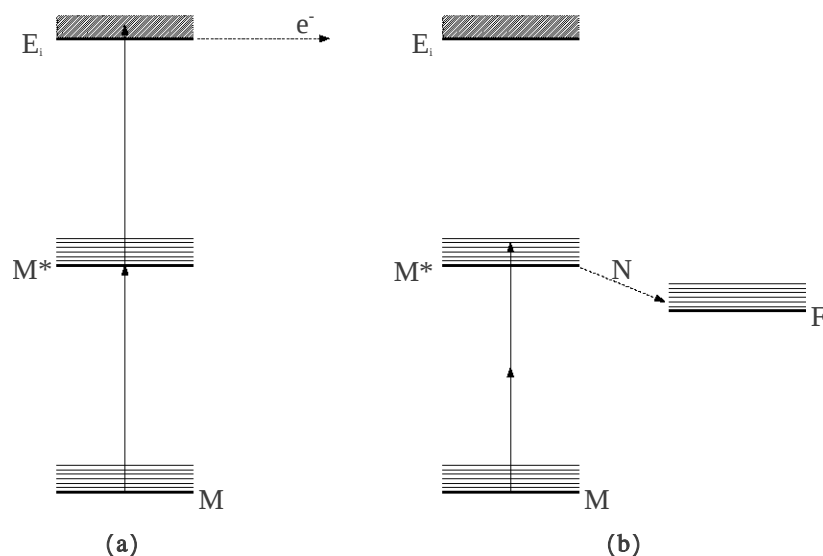


Figura 2.2: Ionización/disociación multifotónica

La absorción de dos o más fotones puede dar lugar a la ionización del sistema (a) o a su disociación (b).

nuevas especies.

Suele ocurrir que el sistema se ionice y posteriormente se disocie. En el caso más simple (figura 2.3), el resultado será una molécula neutra (N) y una con carga positiva (F^+). Este proceso se conoce como Ionización-Disociación (I-D).

Por otro lado, si el sistema inicial M , idealmente en un estado S_0 , adquiere una energía $E_d < E_i$, la molécula normalmente alcanza estados excitados en niveles vibracionales altos, lo que abre canales de disociación. Entonces se disocia en fragmentos neutros que, sometidos a una alta densidad de fotones, alcanzan frecuentemente sus energías de ionización completando el proceso Disociación-Ionización (D-I), como se muestra en la figura 2.4.

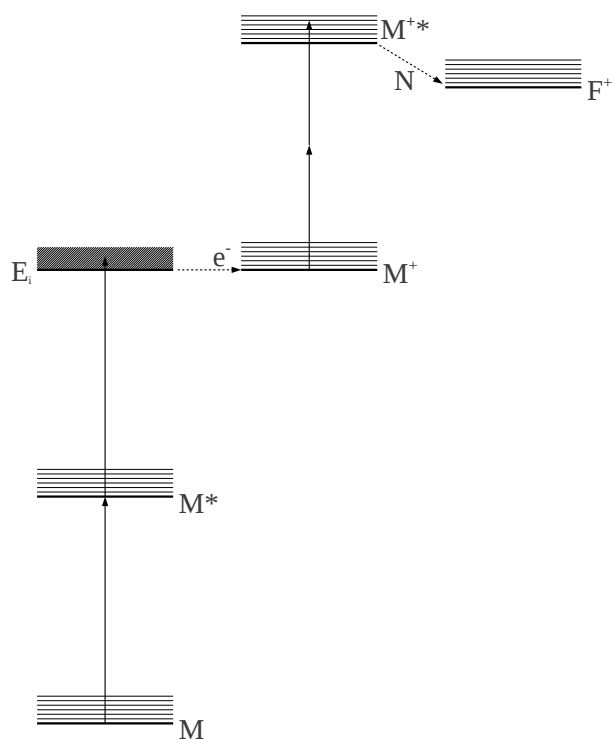


Figura 2.3: Ionización disociación

Si la densidad de fotones en la región de la molécula es alta, puede darse una ionización multifotónica seguida de una disociación.

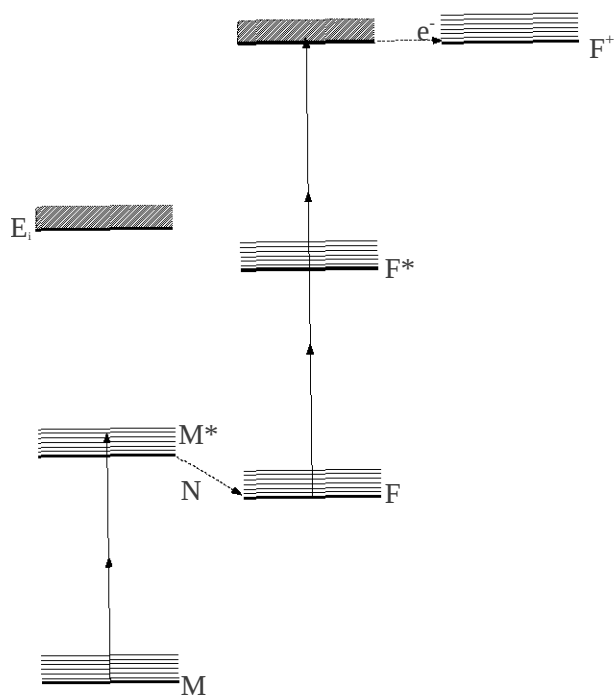


Figura 2.4: Disociación-ionización

También posible que los productos de una disociación se ionicen, completando el proceso disociación-ionización.

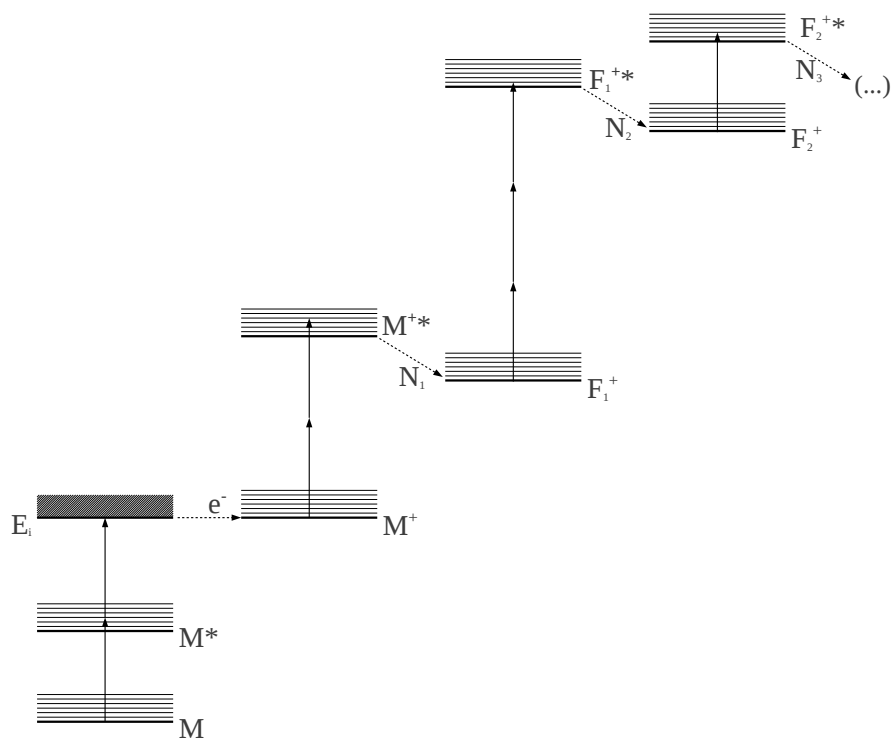


Figura 2.5: Proceso Ionización-Disociación ascendente

En las condiciones descritas para que se lleve a cabo una absorción multifotónica, la densidad de fotones es tal que raramente se da aislado cualquiera de ambos fenómenos. El proceso I-D puede consistir en la ionización seguida por múltiples disociaciones en las que, cada vez, el nuevo ion se somete a un bombardeo de fotones que favorecen su disociación. Esto se conoce como Ionización-Disociación ascendente en etapas (figura 2.5).

Igualmente, es posible que esto se interrumpa y que un ion se fragmente de una vez en varios nuevos iones. A este caso se le conoce como Ionización-Disociación

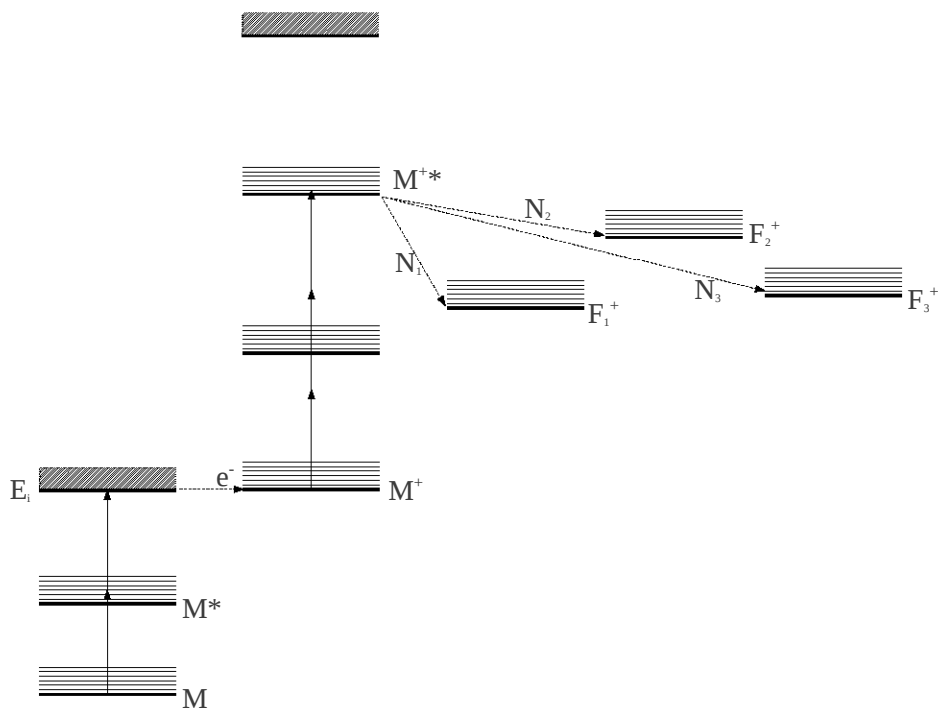


Figura 2.6: Ionización-Disociación interrumpida

interrumpida en etapas y se muestra en la figura 2.6.

La disociación seguida por la ionización de los fragmentos (D-I), se caracteriza por dar lugar a pocos iones, que dan mucha información sobre los modos vibracionales de la molécula original. Una forma de saber cuál de los procesos ocurre es acelerar los productos mediante un campo eléctrico y analizar las corrientes iónicas. Ese es el principio de la espectrometría de masas, con espectrómetros de tiempo de vuelo, como se verá en otro capítulo. La corriente iónica cambia en función de la intensidad de la radiación debido a que la probabilidad de que suceda un proceso D-I o uno I-D, y posteriormente se den procesos en cascada, está relacionada directamente con la intensidad, si consideramos constante la longitud de onda, o lo que es lo mismo,

la energía de los fotones. Al mismo tiempo, la densidad de los fotones depende de la intensidad de radiación, y de la densidad depende la cantidad de fotones susceptibles de ser absorbidos. De este modo tenemos dos variables dependientes, corriente iónica y número de fotones absorbidos, asociadas a una variable independiente, la intensidad de radiación. Desarrollada en el marco de la ionización multifotónica en átomos, la siguiente ecuación relaciona las tres variables:

$$CI = f(\sigma_n) \cdot I^n \quad (2.3)$$

donde del lado izquierdo aparece la corriente iónica, y a la derecha $f(\sigma_n)$, parámetro dependiente de la sección eficaz del proceso de absorción múltiple de fotones σ_n , e I , intensidad de radiación, elevada a la potencia n , el número de fotones mínimo requerido para que ocurra la disociación o la ionización de la molécula.

Capítulo 3

El coroneno; $C_{24}H_{12}$

El coroneno es un hidrocarburo aromático policíclico (HAP) de gran tamaño formado por 24 átomos de carbono y 12 de hidrógeno (figura 3.1), con una gran simetría y estabilidad. Pertenece al grupo D_{6h} por tener una estructura invariante ante rotaciones de $\frac{\pi}{6}$ sobre el plano σ_h (3.2). Se sabe que está presente en el medio interestelar como componente de un mineral llamado “karpatite” (Itoh, 2008).

Es un HAP alternante por estar constituido por la fusión de siete anillos benzenoides; seis anillos aromáticos rodeando un anillo hexagonal de carbono. Es peri-condensado porque los anillos forman un sistema cerrado; es el primer HAP peri-condensado compacto, después del pireno ($C_{16}H_{10}$). Tiene un volumen molar de $292\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ o un volumen molecular de 260.8 \AA^3 .

Por su afinidad electrónica positiva (0.47eV) es un candidato atractivo para representar a las moléculas aromáticas interestelares causantes de las bandas de emisión infrarroja (Carelli *et al.*, 2012).

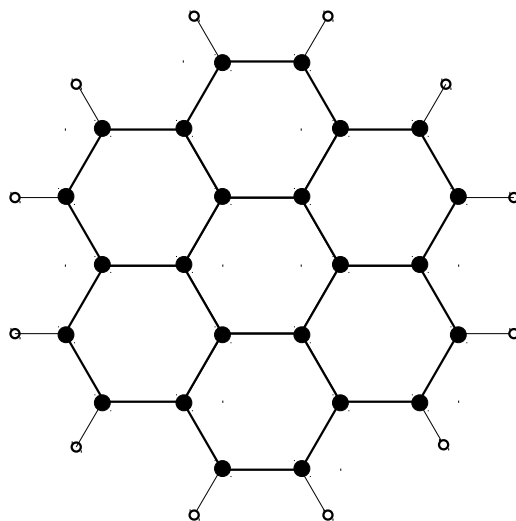
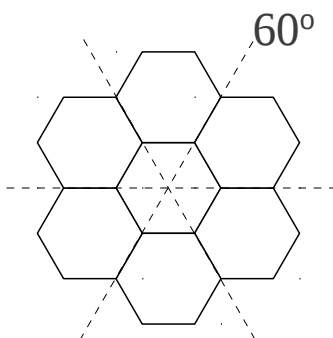
Figura 3.1: El coroneno $C_{24}H_{12}$ 

Figura 3.2: Simetría del coroneno
La estructura del coroneno es invariante ante rotaciones de 60° , $\frac{2\pi}{6}$

La energía de sus primeros cuatro estados excitados es inferior a 4.66eV (Bermúdez, 1986; Bienski, 1978; Nijegorodov, 2001; Sotoyama, 2006), que es la energía de un fotón de 266nm .

La absorción de un fotón da la energía para que la molécula alcance el estado S_4 , desde el que puede absorber otro fotón, disociarse o relajarse por acoplamiento vibracional para llegar a un estado de menor energía. Ho (1987) e Itoh (2008) han demostrado que existen una serie de mecanismos de relajación por acoplamiento vibracional, entre los estados $S_3 \rightarrow S_2$, $S_2 \rightarrow S_1$ y $S_1 \rightarrow S_0$, con tiempos de vida de 10^{-12} s los dos primeros y 10^{-9} s el último.

Que la molécula alcance su potencial de ionización, de 7.29eV , puede lograr mediante la absorción de dos fotones de 266nm (figura 3.3).

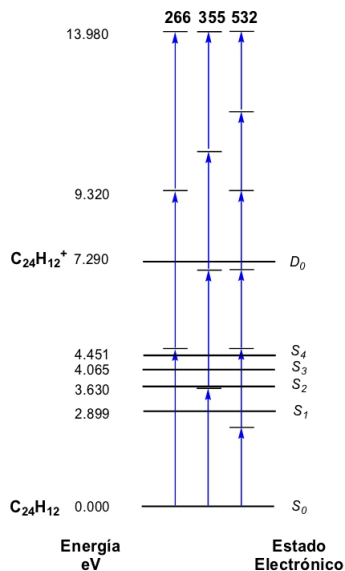


Figura 3.3: Diagrama de niveles de energía del coroneno (Poveda, 2009)

3.1. Rutas disociativas

Trabajos previos en el Laboratorio de Colisiones Atómicas y Moleculares del ICF-UNAM han propuesto las rutas disociativas que se presentan en la figura 3.4.

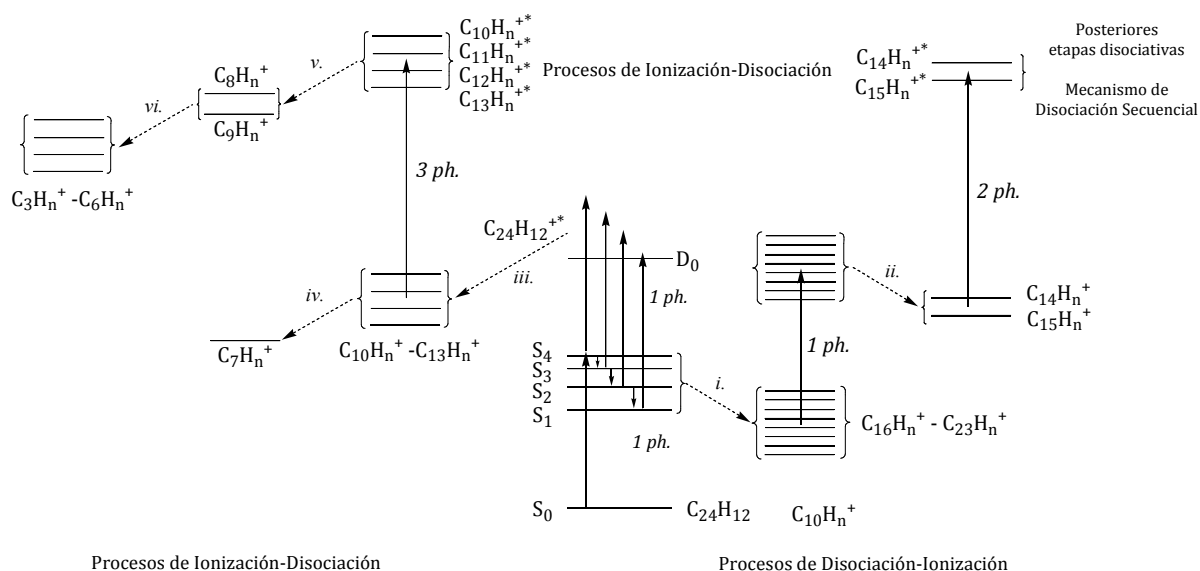


Figura 3.4: Rutas disociativas del coroneno
Rutas disociativas propuestas a partir de datos obtenidos en el Laboratorio de Colisiones Atómicas y Moleculares del ICF-UNAM. (Poveda, 2009)

Tales rutas disociativas propuestas contemplan los procesos ID y DI. En la absorción de un fotón, la molécula puede llegar al nivel S_4 y se abren dos posibilidades. Puede bajar mediante procesos de relajación a niveles S_3 , S_2 o S_1 y perder entre 8 y 11 átomos de carbono en el proceso marcado con la *i*; esto abre la ruta de los procesos DI. Por otro lado, al estar en niveles excitados, el coroneno puede absorber otro fotón y ionizarse para luego dar paso a moléculas más estables que $C_{24}H_{12}^+$ en niveles excitados, perdiendo entre 11 y 14 átomos de carbono; este camino, indicado como *iii* en la figura 3.4 abre paso a los procesos ID. Como puede verse en la figura,

prácticamente todos los productos son posibles.

3.2. Cúmulos

Mediante cálculos de primeros principios se obtienen a estructuras y arreglos geométricos estables y posibles (Obolensky 2007). Rapacioli (2009) calculó que configuraciones tipo S (sandwich, figura 3.5), tanto SE (sandwich eclipsed) como ST (sandwich twisted), son más estables que las configuraciones T (figura 3.7), aunque también son estables. De igual forma son estables las configuraciones PD (parallel displacement) (figura 3.6). La configuración-T se forma mediante la interacción entre los átomos de hidrógeno de una molécula y la estructura electrónica deslocalizada de la segunda. Las formas tipo S se presentan por acoplamiento coplanar de las nubes electrónicas moleculares deslocalizadas, fenómeno conocido como $\pi - \pi$ *apilamiento*.

El tamaño del cúmulo, esto es, el número de moléculas que interactúan, depende del tipo de interacción y estabilidad termodinámica alcanzada por el sistema durante la interacción. Duncan (1999) reportó la formación de cúmulos de coroneno de hasta 30 unidades moleculares mediante técnicas de desorsión láser. Tal procedimiento consiste, como se explicará con mayor detalle en la sección experimental, en hacer incidir un haz de láser a la superficie de una pastilla de la sustancia en estado sólido, excitando vibracionalmente las moléculas lo suficiente para romper las fuerzas de cohesión molecular. Mediante esta técnica se facilita la formación de cúmulos de la forma más eficiente conocida hasta ahora. Sin embargo, son tantas las posibilidades de formación de cúmulos que hoy es muy difícil la elucidación experimental de sus estructuras e interacciones.



Figura 3.5: Cúmulos. Configuraciones S. Imagen obtenida de Rapacioli (2009). Las configuraciones S pueden ser tanto SE (sandwich eclipsed) como ST (sandwich twisted). Ambas son estables.

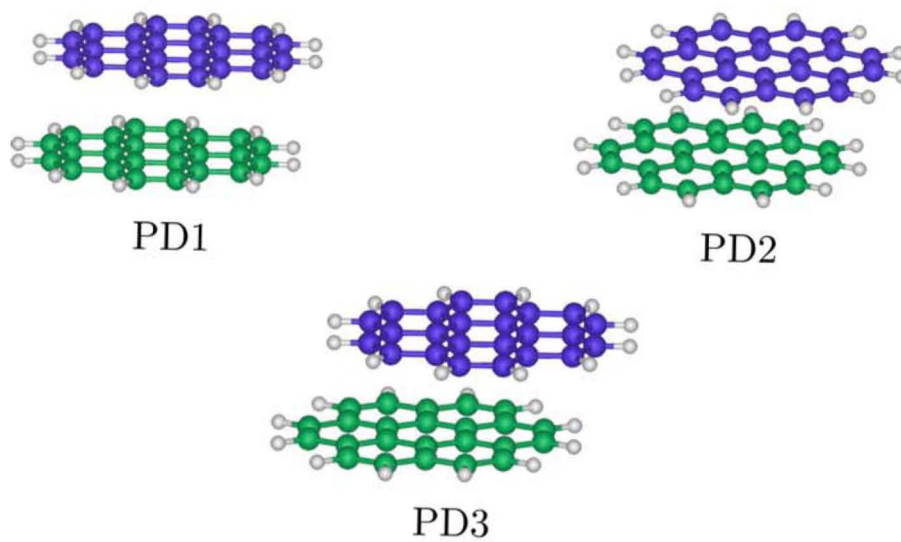


Figura 3.6: Cúmulos. Configuraciones PD. Imagen obtenida de Rapacioli (2009). Hay tres distintas configuraciones PD (parallel displacement), las tres estables.

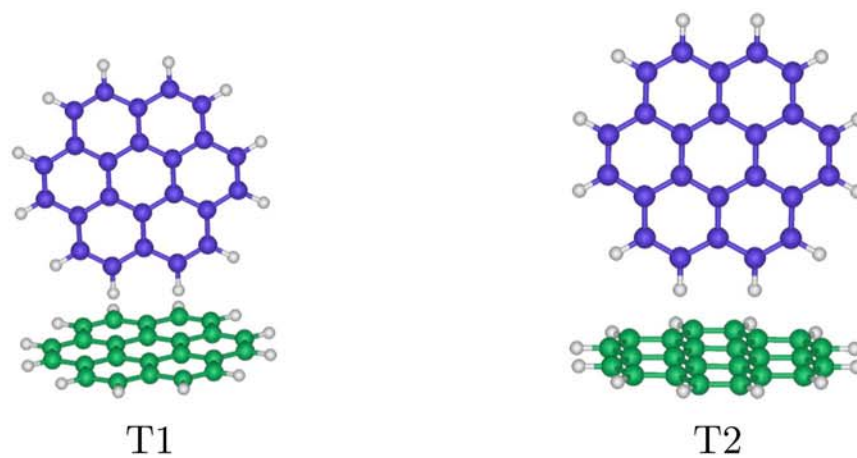


Figura 3.7: Cúmulos. Dos de las posibles configuraciones T. Imagen obtenida de Rapacioli (2009).

Parte II

Marco experimental

Capítulo 4

Espectrometría de masas

El conocimiento del peso molecular de una sustancia es importante para muchas áreas de la ciencia, para ello se desarrolló la espectrometría de masas, esto es, la obtención del espectro de masas de una muestra. Un espectro de masas es la representación bidimensional de la intensidad de una señal, en la detección de fragmentos iónicos, en función de su masa. Por ejemplo, en ocasiones puede determinarse la masa y la fórmula molecular de una sustancia mediante la obtención de su espectro de masas y la comparación con otros espectros conocidos. La intensidad de la señal está relacionada directamente con la abundancia de iones con cierta masa. El principio básico de operación de la espectrometría de masas es la generación de iones y su separación de acuerdo a su razón masa-número de carga (m/z). La separación de los fragmentos iónicos se efectúa con la ayuda de campos eléctricos y magnéticos que pueden ser estáticos o variables. Cualquier sistema de espectrometría de masas consta de un sistema de introducción de muestras, región de interacción, analizador de masas y sistema de detección de iones.

El sistema de introducción permite ingresar la muestra a la región de interacción,

donde sus componentes se ionizan y generalmente se fragmentan en su interacción con electrones, iones o fotones de alta energía; el caso de nuestro interés es la absorción multifotónica. Existen varios sistemas de introducción; de expansión adiabática, desorsión, desorsión láser asistida por matrices, entre otros.

Los iones producidos en la zona de interacción son acelerados hacia el analizador de masas, en el cual se separan. Es importante el sistema de vacío ya que el alto vacío reduce posibles colisiones de los iones en su tránsito a través del espectrómetro, lo cual se refleja en la resolución del sistema. Existen diferentes tipos de analizadores de masas; los analizadores de Tiempo de Vuelo (ToF), los cuadrupolares, los de trampa iónica, de sector magnético y eléctrico. Como se mencionó, en todos los casos se respeta el principio de la separación de iones a partir de su valor m/z .

Los paquetes de iones llegan a un detector. Regularmente se utiliza un detector multiplicador de dínodo continuo tipo channeltron. Éstos poseen una alta ganancia de corriente. Un dínodo es un cátodo que emite electrones cuando inciden sobre él partículas de cierta energía. Mediante un sistema computarizado se recolecta la información de las distintas intensidades. La intensidad de la señal, la altura del pico, es una medida del número de iones con un valor determinado m/z . Es muy común, en las condiciones de interés, que los iones detectados tengan número de carga z igual a 1, por lo que puede considerarse que los espectros contienen directamente la información de la masa.

4.1. Espectrómetro de masa, tiempo de vuelo

El funcionamiento de los espectrómetros de Tiempo de Vuelo (ToF) es más o menos simple y se usan ampliamente en diversas aplicaciones. Los iones positivos

se producen periódicamente por bombardeo de la muestra con electrones, iones o fotones de láser. Los iones formados se aceleran a través de campos electrostáticos en donde adquieren una energía cinética común. Con esto, sus velocidades varían en función de su valor m/z , por lo que partículas de menor m/z llegarán al detector de iones, al final de la trayectoria, antes que aquellas de mayor m/z , considerando, en una primera aproximación, que todos inician el trayecto al mismo tiempo y del mismo lugar en el espacio.

El primer prototipo de espectrómetro ToF fue desarrollado por Whiley y McLaren (1997). Cualquier analizador masas de este tipo tiene cuatro componentes básicos:

- Fuente de iones.
- Dispositivo de aceleración de iones, el cual aplica un potencial a los iones, que se traduce en energía cinética. La diferencia de potencial extrae los iones provenientes de la fuente en la dirección colineal al analizador de tiempo de vuelo.
- Región de deriva, de longitud y geometría variable, en la cual los iones de diferentes masas son separados a medida que recorren una distancia fija.
- Detector que genera una señal analógica que es amplificada y digitalizada convenientemente.

4.1.1. Fuente de iones

Algo importante a considerar al trabajar con moléculas es que éstas, a diferencia de los átomos, cuentan con grados de libertad rotacional y vibracional en los que se almacena energía. Para obtener mejores espectros la muestra debe estar a una baja

temperatura. Se necesitan moléculas en estados rotacionales y vibracionales bajos para garantizar la ionización selectiva y para evitar la detección de iones formados por motivos ajenos a la absorción multifotónica.

En espectrometría de masas, son principalmente tres los métodos utilizados para generar especies neutras para su posterior ionización: generación de haces moleculares efusivos, de haces moleculares supersónicos y desorción láser (Boesl, *et al.*, 1994). Cada uno tiene ventajas y desventajas que repercuten en la calidad de los espectros obtenidos.

Haces moleculares efusivos

La generación de haces moleculares efusivos es un método simple y efectivo. Consiste en la inyección de moléculas desde un tubo o cánula colocada entre los electrodos de la fuente de iones. Esto genera un haz continuo que se hace coincidir con el haz del láser para la interacción cuyo producto son los iones que se extraen en dirección perpendicular a los haces gracias al campo provocado por los electrodos (figura 4.1). Colimar el haz molecular reduce la distribución de velocidades perpendiculares al mismo, colineales a la trayectoria de los iones, reduciendo también los tiempos de regreso de los iones y mejorando la resolución de las masas. Posteriormente, las muestras para la espectrometría de masas pueden prepararse con un skimmer para su detección.

Haces moleculares supersónicos

La generación de haces moleculares supersónicos consiste en mezclar la muestra molecular con una de gas noble portador, en proporción típica de 1:100, y expandirla a través de un pequeño orificio, denominado nozzle, hacia una cámara de vacío (figura

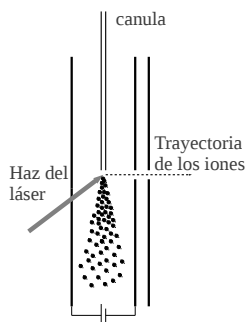


Figura 4.1: Generación de haces moleculares efusivos.

4.2). Esta expansión hace que la temperatura del gas portador alcance un valor bajo que favorece una muestra molecular con estados rotacionales y vibracionales también bajos, lo que reduce el número de bandas obtenidas en el espectro, al igual que el ancho de cada una. Sin embargo, investigaciones previas en el Laboratorio de Colisiones Atómicas y Moleculares del ICF-UNAM (San Román, 2008; Yépez, 2006; Poveda, 2009) han mostrado que el gas portador puede omitirse. La expansión supersónica de la muestra a ionizar es suficiente para obtener espectros útiles. Este método facilita la obtención de moléculas en estado base. De igual forma, este método puede ser eficiente para producir cúmulos moleculares. La colimación del haz permite obtener una densidad alta de gas en la región de interacción. Los haces supersónicos pueden producirse de modo pulsado utilizando válvulas magnéticas o piezoeléctricas, por lo que son fuentes adecuadas para ionización pulsada y análisis de masa mediante tiempo de vuelo, esto al sincronizar con los pulsos del láser y con el sistema de detección.

Desorción láser

Moléculas grandes y frágiles son difíciles de introducir en espectrómetros de masa

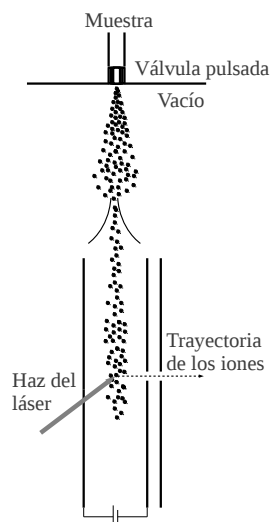


Figura 4.2: Haces moleculares supersónicos

dada su baja presión en fase vapor, sin embargo existen técnicas de desorción para resolver esto. Todas son pulsadas, por lo que son convenientes para técnicas de ionización con láser; una de las técnicas más exitosas para desorber moléculas neutras disminuyendo su fragmentación es la desorción láser combinada con ionización láser secundaria (figura 4.3). El problema para la resolución en la masa es la distribución de energía cinética debida a la extensión espacial el área donde se forman los iones. Se puede combinar con la técnica de haz molecular supersónico obteniendo resultados favorables. Esto para enfriar y reducir movimientos traslacionales e internos y para introducir a las moléculas a la región de interacción de la fuente de iones. Reducir la excitación y llevar a las moléculas a su estado base puede ayudar a reducir la fragmentación después de la desorción y antes de la ionización. El láser de desorción se enfoca en la superficie de la muestra. En otro método, llamado ionización de moléculas pesadas termalmente lábiles (“que se desprende por una sacudida”) con desorción láser UV asistido por matrices (Mamyrin, 1994), las moléculas analizadas

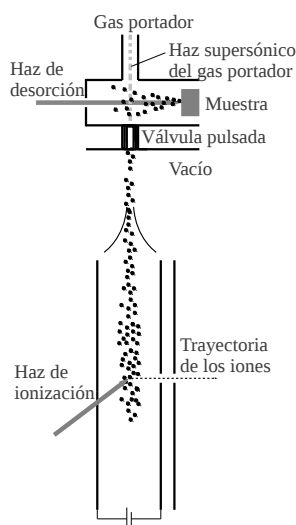


Figura 4.3: Sistema de introducción de la muestra mediante desorción láser.

son disueltas en una matriz de coeficiente de absorción relativamente alto en la región UV de la luz del láser, puede ser ácido de nicotina, que no excita la muestra de moléculas. Después del pulso láser, mucha energía se libera en la matriz como un resultado de reacciones fotoquímicas y aparecen partículas ionizadas, así como electrones y protones. Como resultado del exceso de energía, todas las especies explotan incluyendo la muestra intacta de moléculas como iones padres neutros, positivos o negativos, y iones protonados. El plasma que se expande en el vacío se enfría y la muestra de moléculas se estabiliza. Para producir los iones, la radiación puede usarse junto con otros métodos. Por ejemplo, el pulso del láser enfocado evapora la muestra de sustancia y la componente iónica se remueve por el campo eléctrico.

Estos tres métodos se presentan por ser adecuados para la ionización por láser, y dadas las intensidades disponibles hoy en láseres pulsados, se pueden estudiar gran variedad de procesos de absorción como los mencionados en el capítulo 2.

4.1.2. Dispositivo de aceleración

Como ya se mencionó, el principio fundamental de la espectrometría de masas a partir del tiempo de vuelo es que iones con la misma energía cinética en una zona de deriva, libre de campo, se separarán según su relación m/z . Es precisamente en la región de interacción donde los iones comienzan a adquirir esa energía cinética común. Por ahora se supondrá un dispositivo simple en el que dos placas generan un campo eléctrico constante en el tiempo y en el espacio, y que los iones empiezan a acelerarse desde el reposo.

En tales condiciones, la energía cinética de los iones es función del potencial y de la carga.

$$E_k = z \cdot e \cdot V_s \quad (4.1)$$

Esta energía cinética está relacionada con la masa del ion mediante la ecuación mecánica

$$E_k = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \quad (4.2)$$

por lo que

$$v = \left[\frac{2zeV_s}{m} \right]^{1/2} \quad (4.3)$$

Como se ha apenas sugerido, estos iones entrarán a una región libre de campo en la que, dado que tienen distintas velocidades, se separarán (figura 4.4). Sólo se agregará que si éstas viajaran una distancia libre de campo de longitud l , el tiempo en que la recorrerían también sería función de la razón m/z :

$$t_v = l \left[\frac{m}{2zeV_s} \right]^{1/2} \quad (4.4)$$

En las condiciones de este trabajo, interesa el caso en que la carga es igual uno,

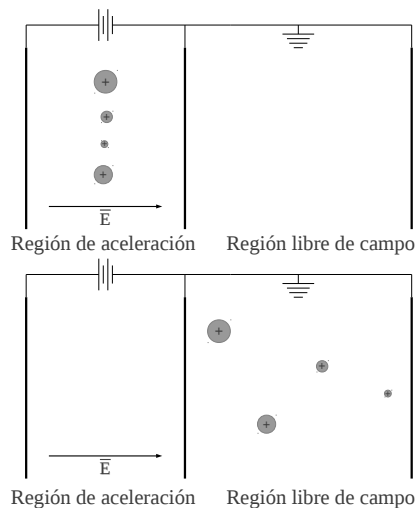


Figura 4.4: Sistema de aceleración de iones

Con la misma energía cinética, los iones más ligeros tienen una mayor velocidad y se separan de los pesados.

por lo que se considera que

$$t_v = l \left[\frac{m}{2eV_s} \right]^{1/2} \quad (4.5)$$

con lo que es posible identificar a cada ion a partir de su tiempo de vuelo.

Por otro lado, cuando se logra identificar una molécula en un espectro, regularmente el hidrógeno por ser la de menor masa posible, pueden encontrarse otras mediante la razón de sus tiempos

$$\frac{t_1}{t_2} = \left[\frac{m_1}{m_2} \right]^{1/2} \quad (4.6)$$

Sin embargo, un análisis más realista debe considerar dos hechos: 1) no todos los

iones se forman en un mismo plano, es decir, tienen una distribución espacial inicial, y 2) los iones no tienen por qué partir del reposo, es decir, existe una distribución de velocidades inicial debida a la velocidad inicial de las moléculas neutras o a la energía cinética relacionada con la formación de fragmentos durante la ionización. Ambos factores repercuten en el tiempo que permanecen los iones en la región de aceleración y la energía cinética con la que la abandonan, por lo que hay que considerarlos para lograr una mayor utilidad de los espectros.

La distribución espacial inicial de los iones en la fuente provoca energías potenciales diferentes que luego de la aceleración se traducen en energías cinéticas distintas, causando diferentes tiempos de vuelo. La distribución de velocidades inicial provoca el a veces llamado “efecto temporal de volteado” (Boesl, 1994) debido a que aquellos iones formados con una velocidad inicial en dirección contraria a la aceleración provocada por el campo eléctrico, primero tendrán que ser frenados y luego dirigidos en la dirección correcta. Como las velocidades iniciales exhiben una distribución, los “tiempos de volteado” también muestran una distribución causando un ensanchamiento del perfil de tiempo de vuelo en los espectros. Estos efectos se llaman “efectos espaciales” y en el siguiente apartado se abordarán sus posibles soluciones.

Otro hecho que interviene en el tiempo de vuelo de los iones es que no todos se forman al mismo tiempo, algunos inician el proceso antes que otros. Los efectos derivados de esto, “efectos temporales”, se reducen con tiempos de formación de iones más cortos, mayores campos de extracción, y las diversas técnicas de pulsación y sincronización mencionadas (*Ibíd.*).

En la década de 1950, Whiley y McLaren (1997) propusieron un dispositivo de aceleración dividido en dos regiones: una que únicamente separa a los iones de las demás partículas con carga negativa o neutras y otra en la que se lleva a cabo la

aceleración propiamente. El control sobre dos voltajes permitió encontrar configuraciones más adecuadas para una mayor resolución. Sin embargo, el problema que nos atañe sigue siendo el mismo, las dispersiones espacial y de velocidades al momento de la ionización.

4.1.3. Región de deriva

El camino más simple que pueden recorrer los iones al abandonar la región de aceleración es una trayectoria lineal que, en sí misma, ya posee lo necesario para que las moléculas con distintas masas se separen y sean distinguibles al final del viaje. Lo único que se debe garantizar es un buen sistema de vacío que extrajera aquellas impurezas que pudieran alterar el movimiento rectilíneo uniforme de las partículas. Sin embargo, como se mencionó al final del apartado pasado, los iones con una misma masa llegan a la región de deriva con distribuciones espaciales y de velocidades, de manera que en lugar de viajar en “paquetes”, se distribuyen y llegan al detector con una dispersión considerable tiempos. Esto tiene soluciones que, sin embargo, limitan la geometría de la trayectoria.

Tubo lineal

Los efectos de la dispersión espacial que tienen los iones al formarse pueden reducirse mediante la identificación del *plano focal* de su trayectoria en la región de deriva. La distribución espacial tiene dos consecuencias en iones con la misma masa; por un lado, aquéllos formados más lejos de la región de deriva salen necesariamente después; por otro lado, por estar más tiempo dentro del campo, son acelerados durante más tiempo y alcanzan una energía cinética mayor. Estos dos efectos son contrarios, el primero provoca que unos iones tarden más en llegar a la región de deriva,

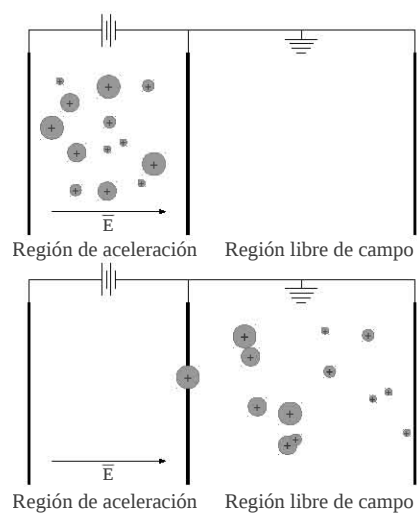


Figura 4.5: Distribución espacial inicial

La distribución espacial en la que se forman los iones genera una distribución de energías cinéticas de los iones al llegar a la región de deriva por lo que en general no es cierto que aquellos iones más ligeros viajen más rápido.

el segundo provoca que estos mismos que tardaron más, viajen más rápido en la región de deriva; de manera que uno y otro se contrarrestan a una distancia determinada, que define al plano focal. En éste, todos los iones de la misma masa (que se formaron al mismo tiempo y que no sufrieron efecto de “volteado”) llegan casi al mismo tiempo y la dispersión en el tiempo de vuelo se reduce. Esto determina la longitud del tubo a utilizarse, o en su defecto el voltaje de las placas que acelera a los iones.

Para una fuente de iones con sólo dos electrodos, es decir, de una sola región de aceleración, la distancia al plano focal es demasiado pequeña como para que la diferencia de vuelos sea suficiente y pueda detectarse. Una con dos regiones permite, mediante la variación de los dos campos, mayores distancias y tiempos de vuelo mucho más largos. Boesl y su equipo (1994) demostraron que una selección adecuada de la geometría de las dos regiones, además de la variación en la magnitud de los campos, permite una reducción en la dispersión aún mayor.

De este modo, un tubo lineal es capaz de resolver la distribución espacial de los iones al formarse, sin embargo es necesario más para resolver la distribución inicial de velocidades.

Reflectrón

El reflectrón es un dispositivo diseñado para resolver la gran dispersión energética inicial de los iones producidos que limita la resolución teóricamente posible para un dispositivo lineal (Mamyrin, 1994). En esencia se trata de un espejo de iones que consiste en un campo eléctrico reflector que cambia la dirección del movimiento de los iones.

Para entender el funcionamiento ahora hay que hacer una abstracción distinta y

suponer que todos los iones con una misma masa penetran a la región de deriva al mismo tiempo, pero con energías cinéticas distintas. Aquellos con energía cinética mayor recorren más rápido la región de deriva y entran primero al espejo de iones. Sin embargo, penetran más profundo en el campo reflector que los que tienen menos energía cinética. Esto da como resultado que aquellos iones con energía cinética mayor tienen un mayor tiempo de residencia en el reflector. Escogiendo potenciales apropiados, para iones con la misma masa, el menor tiempo de vuelo en la región de deriva se compensa con un mayor tiempo de residencia en el reflector. Por simetría, los iones van a salir del espejo con la misma energía con la que entraron, sin embargo lo que hace el reflector es convertir la distribución de energías en una distribución espacial en el espejo, que ahora funciona como una nueva fuente de iones. Colocando el sistema de detección en el plano focal de esta pseudo fuente, los iones con la misma masa llegarán al mismo tiempo sin importar su distribución de velocidades inicial.

De forma similar a lo dicho en el apartado anterior, un único reflector de campo uniforme sólo puede lograr un enfoque de primer orden en la dispersión de energía. Mamiryn (1994) y Boesl (1994) plantean una reducción de segundo orden con reflectores de dos campos (tres electrodos), uno de desaceleración/aceleración y otro de reflexión, variando geometría e intensidad de los campos adecuadamente. Así, al final de la región de deriva llegarán paquetes de iones agrupados según su masa.

4.1.4. Sistema de detección

Los paquetes de iones son concentrados mediante una lente Einzel¹ y registrados con un detector tipo channeltron. Éste genera una señal analógica que se amplifica y digitaliza. El detector está recubierto por una capa semiconductor de alta resisten-

¹Sistema óptico electrostático que permite enfocar partículas cargadas.

cia. Esta configuración forma un dínodo al aplicarse una diferencia de potencial entre los extremos. Un dínodo tiene la propiedad de emitir electrones cuando una partícula de cierta energía incide sobre él. Los electrones se aceleran a través del dínodo hacia un ánodo colector por efecto de la diferencia de potencial existente. En su camino hacia el ánodo los electrones golpean las paredes internas del detector, liberando más electrones. Como resultado, una avalancha de electrones se registra como un pulso de corriente a la salida del detector. Mediante un analizador multicanal se convierte la señal de voltaje en una señal digital que registra la amplitud de la señal de voltaje en función del tiempo. Las señales del detector se amplifican, registran y almacenan en un escalador multicanal.

4.1.5. Resolución

Es conveniente reconocer la diferencia entre tiempos de vuelo para dos iones de masas sucesivas. Considerando a la ecuación 4.4 como una buena aproximación, la diferencia de tiempos para dos iones sucesivos está dada por

$$\Delta t = t_2 - t_1 = \frac{l}{(2 \cdot e \cdot V_s)^{1/2}} \left[\left(\frac{m_2}{z_2} \right)^{1/2} - \left(\frac{m_1}{z_1} \right)^{1/2} \right]$$

El límite superior de separación entre iones de masas distintas está dado por la capacidad de diferenciar digitalmente los tiempos de vuelo de esas masas. Para iones de masas grandes, el sistema de digitalización debe hacer un muestreo de uno o mas GHz con un ancho de canal del orden de décimas de ns.

La capacidad de un analizador para diferenciar entre dos señales cercanas está dada por la resolución, R . En este caso, su valor se calcula como la relación entre la

masa del ion y la diferencia de masa entre los iones.

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (4.7)$$

y de 4.5

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{2z \cdot e \cdot V_s \cdot \left(\frac{t_1^2}{l^2}\right)}{2z \cdot e \cdot V_s \cdot \left(\frac{t_2^2}{l^2} - \frac{t_1^2}{l^2}\right)} \quad (4.8)$$

Haciendo $t_1 \rightarrow t$ y $t_2 \rightarrow t + \Delta t$

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t^2}{t^2 - (t + \Delta t)^2} \quad (4.9)$$

y si consideramos que $\Delta t \ll 1$ y $\Delta t^2 \rightarrow 0$

$$R = \frac{t}{2\Delta t} \quad (4.10)$$

4.2. Fenomenología

Existen algunos fenómenos que involucran procesos multifotónicos y que se han estudiado y caracterizado por muchos trabajos previos sobre ionización y disociación de hidrocarburos aromáticos policíclicos. A continuación se presentan y se relacionan con las manifestaciones que tienen en los espectros de masa.

4.2.1. Número de fotones absorbidos

Puede considerarse la sección eficaz de la absorción multifotónica constante, si se controlan todas las condiciones; se manera que, como se expuso en el capítulo 2, la relación entre la corriente iónica, la intensidad del láser y el orden del proceso dada por la ecuación 2.3, se convierte en:

$$CI = k \cdot I^n \quad (4.11)$$

donde CI denota la corriente iónica, I la intensidad del láser y n el orden del proceso. La constante k no tiene importancia en este trabajo. Esta relación se utiliza en el análisis de los datos llevándolos a una escala logarítmica, en tal caso

$$\log[CI] = \log[k] + n \cdot \log[I] \quad (4.12)$$

se trata de una recta con pendiente n . Se insiste en el hecho de que, a pesar de que en otros análisis el elemento aquí nombrado k , que ahora se manifiesta en forma de ordenada al origen, contiene sentido físico, en este caso sólo interesa la pendiente n , es decir, el número de fotones.

Es así que, a partir de las corrientes iónicas calculadas en un espectro, y su respectiva intensidad de radiación, la ecuación 4.12 permite saber el orden del proceso, la cantidad de fotones involucrados. El cálculo de la corriente iónica es un problema de análisis de datos experimentales que se tratará en su momento.

4.2.2. Eliminación de hidrógeno

Los procesos de eliminación de átomos de hidrógeno en moléculas de HAP, también conocidos como deprotonación o deshidrogenación, se pueden dar en las condiciones del medio interestelar difuso (Duley, 2006a). Las condiciones en las que se lleva a cabo la absorción multifotónica en el espectrómetro de masas tipo tiempo de vuelo (vacío y radiación ultravioleta intensa) son favorables para este proceso. La eliminación de átomos de hidrógeno no ocurre de forma directa, sino que debe ocurrir en varios pasos, perdiendo un átomo en cada uno (Van-Oanh *et al.*, 2006). La pérdida de hidrógeno puede ocurrir antes o después de la ionización. Si ocurre después, las estructuras estables corresponden a una cantidad par de hidrógenos (Duley, 2006b).

Este proceso tiene como resultado la formación de cúmulos de carbono o, en el caso del coroneno, estructuras del tipo $C_{24}H_x$, con x entre 1 y 11. Esto se manifiesta en los espectros como máximos en masas múltiplos de 12 (cúmulos de carbono), máximo correspondiente a 1 uma (átomo de hidrógeno), o máximos entre 288 y 299 uma (coroneno deshidrogenado, $C_{24}H_x$) para el caso del coroneno.

Otro proceso que tiene una repercusión importante en los espectros es que los átomos de hidrógeno resultantes pueden estar ionizados o ser neutros. Que existan ambas posibilidades permite una recombinación de hidrógeno, lo que implica la detección de un ion con masa 2.

4.2.3. Pérdida de acetileno C_2H_2

La ruptura simultánea de dos enlaces $C - C$ tiene como producto una molécula C_2H_2 conocida como acetileno. Este mecanismo es el responsable hipotético de la fotodestrucción total de los HAP en el medio interestelar (Poveda *et al.*, 2012). La

molécula de acetileno queda libre a intensidades de radiación lo suficientemente altas para una ionización multifotónica. Su energía de ionización es 11.4 eV , según datos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés), lo que se traduce en cierta cantidad de fotones absorbidos, dependiendo de la longitud de onda de la radiación incidente. De este modo, la pérdida de acetileno debe producir un máximo en 26 uma, y una determinada cantidad de fotones, dada por la ecuación 4.12, correspondiente a 11.4 eV .

Capítulo 5

Dispositivo experimental

Se describen aquí la fuente de radiación, el sistema de introducción de la fuente, la cámara de ionización o región de interacción y el analizador de masas que se emplearon para la adquisición de datos en el Laboratorio de Colisiones Atómicas y Moleculares para este experimento.

5.1. Fuente de radiación

Se utilizó la radiación de un laser Nd:YAG. Se obtuvieron el segundo, el tercero y el cuarto armónico a partir de duplicar los fundamentales para producir radiación de 532 nm, combinando el segundo armónico y el fundamental, de 1064 nm, para producir radiación de 355 nm. La radiación de 266 nm se obtuvo duplicando el segundo armónico. La primera se usó en la desorción mientras que la segunda para exponer a la muestra. El láser operó con velocidad de repetición de 30 Hz y con pulsos de ancho 7.5, 5.5 y 3.5 ns para el segundo, tercero y cuarto armónico, respectivamente. Las energías por pulso fueron del orden de 5 a 10 y 0.1 a 10 mJ para 355 y 266 nm,

respectivamente. La radiación se enfocó en la región de ionización usando lentes con distancia focal de 20 cm, obteniendo un punto focal con un diámetro de $100 \mu m^1$. En estas condiciones, fue posible obtener intensidades de radiación de 6.0×10^9 a $4.6 \times 10^{10} Wcm^{-2}$ y 1.7×10^9 a $2.8 \times 10^{10} Wcm^{-2}$ para 355 y 266 nm, respectivamente. A las intensidades del experimento, considerando la longitud de onda y las energías por pulso, el campo eléctrico de radiación es alrededor de $0.1V\text{\AA}^{-1}$, que no es suficiente para perturbar el potencial molecular electroestático y llevar al sistema al límite de la supresión parcial de la barrera de potencial. Así que todos los procesos se encuentran en el régimen de absorción múltiple de fotones.

5.2. Sistema de desorción láser

El coroneno es un PAH con una presión en fase vapor baja, por lo que la desorción láser es un método adecuado. La radiación infrarroja del fundamental del láser Nd:YAG se usa para desorber la muestra de una pastilla colocada en su trayectoria. La radiación se enfocó en la pastilla para obtener un punto de 1 mm de diámetro y energías por pulso del orden de 5 a 10 mJ. El vapor de la muestra se introdujo a la cámara a través de una válvula acoplada con el pulso láser, con un desfase que permitía un máximo en la densidad molecular cuando la radiación penetraba en la región de interacción. El tiempo de apertura de la válvula se controló para ajustar la presión en la cámara de ionización y se alcanzaron presiones de 2×10^{-6} torr. El vapor de la muestra se introdujo a la cámara sin la utilización de gas portador.

¹Para determinarlo se hizo incidir el haz sobre una placa pulida y se midió el diámetro usando un microscopio.

5.3. Cámara de ionización

Cuando la muestra en fase vapor entra en la cámara de ionización, mantenida a 2×10^{-8} torr mediante un sistema de doble bombeo turbomolecular, la muestra sufre una rápida expansión adiabática. Esto reduce los grados de libertad de las moléculas, alcanzando unos cuantos Kelvin. Un skimmer colocado cerca del acceso, contribuye a eliminar la dispersión transversal, lo que favorece el enfriamiento translacional. El haz molecular atravesó dos placas paralelas polarizadas a 3.5 y 3.0 kV que funcionaron para la extracción y aceleración de los productos de la interacción entre las moléculas y los fotones de la radiación láser. Cuando las moléculas se ionizan, los iones se aceleran hasta la energía final dada por el potencial de las placas, y son enfocados usando un lente Einzel para ser introducidos a la región libre de campo, el analizador de masas de tiempo de vuelo.

5.4. Analizador de masas de tiempo de vuelo

Los iones se separan dependiendo sus masas. Se operó con el modo reflectrón, lo que permitió resoluciones de hasta 7000. Cuando los iones llegaron al detector, la señal de corriente molecular se amplificó y convirtió en una señal de voltaje, que se almacenó usando un multicanal. Se usaron ventanas temporales de 40 u 80 μs . En estas condiciones fue posible usar un tiempo por canal en un intervalo de 10 a 1250 μs . Se acumuló la señal de 5000 disparos del láser para formar el espectro de tiempo de vuelo. Los espectros fueron analizados utilizando el programa de Chen Dong, Powder X, y otros programas de cálculo y estadística como Origin, GnuPlot y códigos en Python propios.

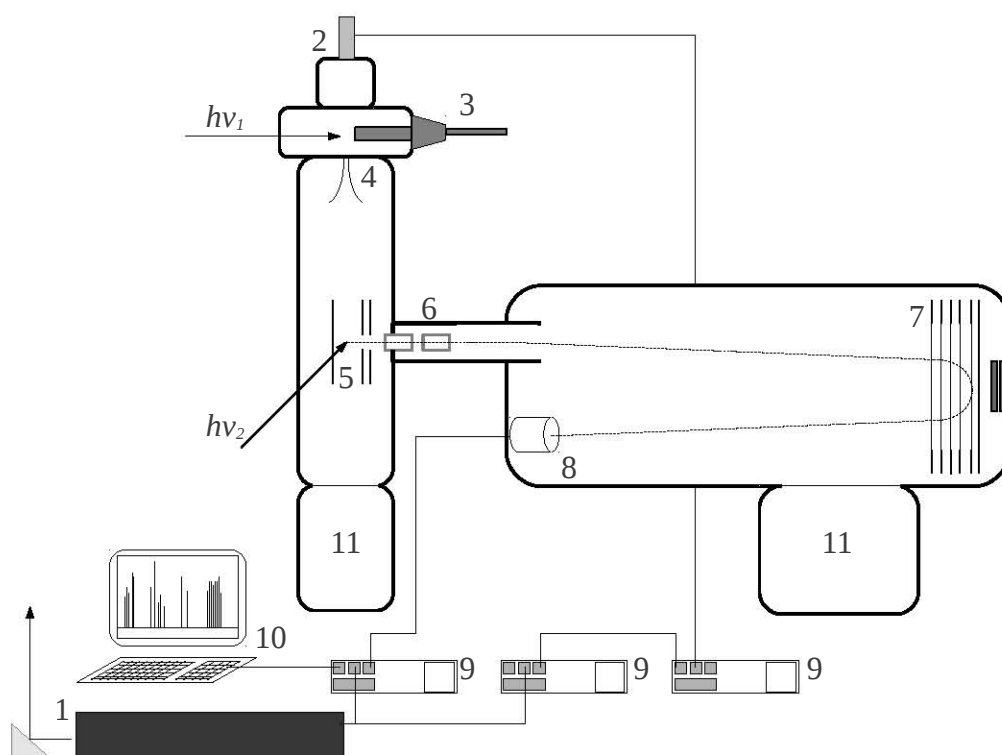


Figura 5.1: Dispositivo experimental

Láser (1); válvula pulsada (2); muestra (3); skimmer (4); región de interacción (5); lentes de deflexión (6); región de reflexión (7); lente Einzel (8); control de sincronización (9); sistema de adquisición de datos (10); sistemas de vacío (11).

Capítulo 6

Resultados y análisis

Se obtuvieron espectros útiles para veinte energías por pulso del láser distintas entre 0.6 mJ y 9.53 mJ , en 20 corridas que se muestran en el cuadro 6.1 junto con las intensidades de radiación correspondientes. Entonces se procedió al análisis de cada uno. Es importante que se haya trabajado con intensidades en dos órdenes de magnitud dentro del régimen de absorción multifotónica, lo que abre la posibilidad de un análisis satisfactorio de los espectros. En la figura 6.1 se presenta un ejemplo de corrientes iónicas tal y como las registra la computadora. En ella se grafican el número de cuentas en función del tiempo de vuelo. Los espectros en esta forma no sirven para un análisis de productos en un proceso de ionización o disociación, es necesario un trabajo previo para llevarlos del espacio de tiempos (de vuelo) al espacio de masas.

Cuadro 6.1: Energía por pulso e intensidad de radiación en cada corrida

Corrida	Energía	Intensidad
	mJ	Wcm^{-2}
1	0.6	1.70×10^9
2	1	2.83×10^9
3	1.4	3.96×10^9
4	1.67	4.72×10^9
5	2	5.66×10^9
6	2.37	6.70×10^9
7	2.97	8.39×10^9
8	3.43	9.71×10^9
9	3.7	1.05×10^9
10	4.07	1.15×10^{10}
11	4.37	1.24×10^{10}
12	5.4	1.53×10^{10}
13	6.17	1.74×10^{10}
14	6.8	1.92×10^{10}
15	7.33	2.07×10^{10}
16	8	2.26×10^{10}
17	8.6	2.43×10^{10}
18	8.9	2.52×10^{10}
19	9.13	2.58×10^{10}
20	9.53	2.70×10^{10}

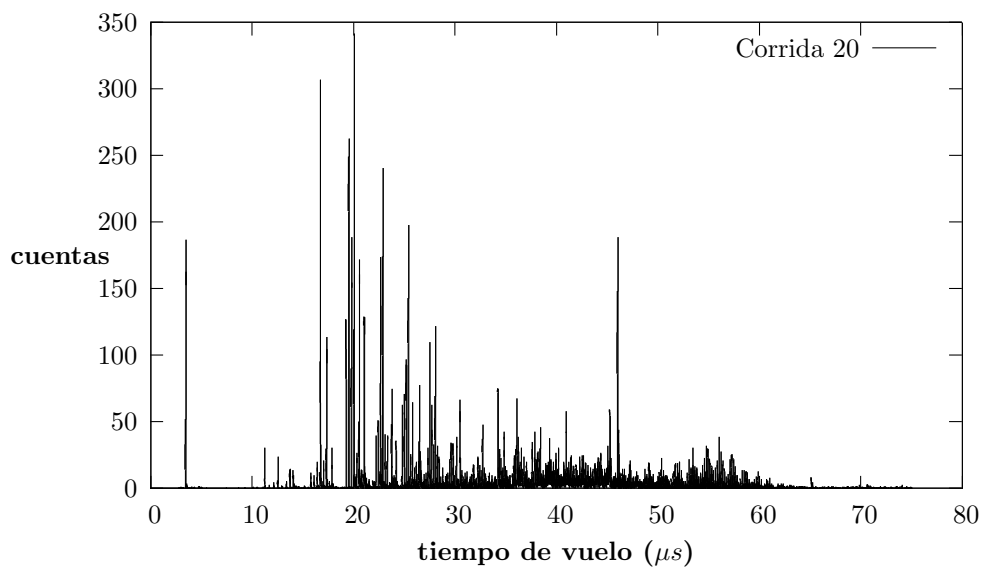


Figura 6.1: Espectro cuentas contra ToF

En cada corrida se obtienen las cuentas correspondientes a cada tiempo de vuelo

La primera parte del análisis consiste en la identificación de los iones producidos en la fragmentación y para ello es necesario determinar la relación que permita obtener sus valores m/z en función de los tiempos de vuelo. A cada máximo en la corriente, que significa un pico en el espectro, debe asociarse un valor m/z . El primer problema a resolver es la indeterminación de los tiempos de vuelo en los que están centrados los máximos originados por cada fragmento iónico cuyo perfil no está bien definido. Se trata de un problema que se resuelve estadísticamente. El segundo problema es determinar el área bajo cada pico para hacer el análisis de corrientes iónicas. Al ajustar los picos mediante curvas gaussianas se obtienen el máximo y el área, y esto se hizo mediante el programa de análisis de datos Powder X (figura 6.2).

6.1. Curva de calibración

Después de este tratamiento se elaboró la curva de calibración mediante la identificación de los iones. En este caso se asignaron los valores de masa a cada tiempo de vuelo que satisficieran una relación de segundo grado, suponiendo en principio que era muy poco probable encontrar iones doblemente cargados. Una buena forma de empezar es razonando que las masas detectadas sólo podrían ser una combinación de átomos de 1 uma, o de 12 uma. De esta forma, los iones más ligeros necesariamente serían H^+ y C^+ . A partir de eso se obtuvieron posibles masas correspondientes a cada máximo y se encontró la ecuación que ajustara una curva a los datos experimentales. El procedimiento seguido en este trabajo fue partir de los iones con menor tiempo de vuelo y ajustar una primera ecuación de segundo grado. Esta curva sirvió como guía para estimar una a una las masas de los iones subsecuentes que, a su vez, debían

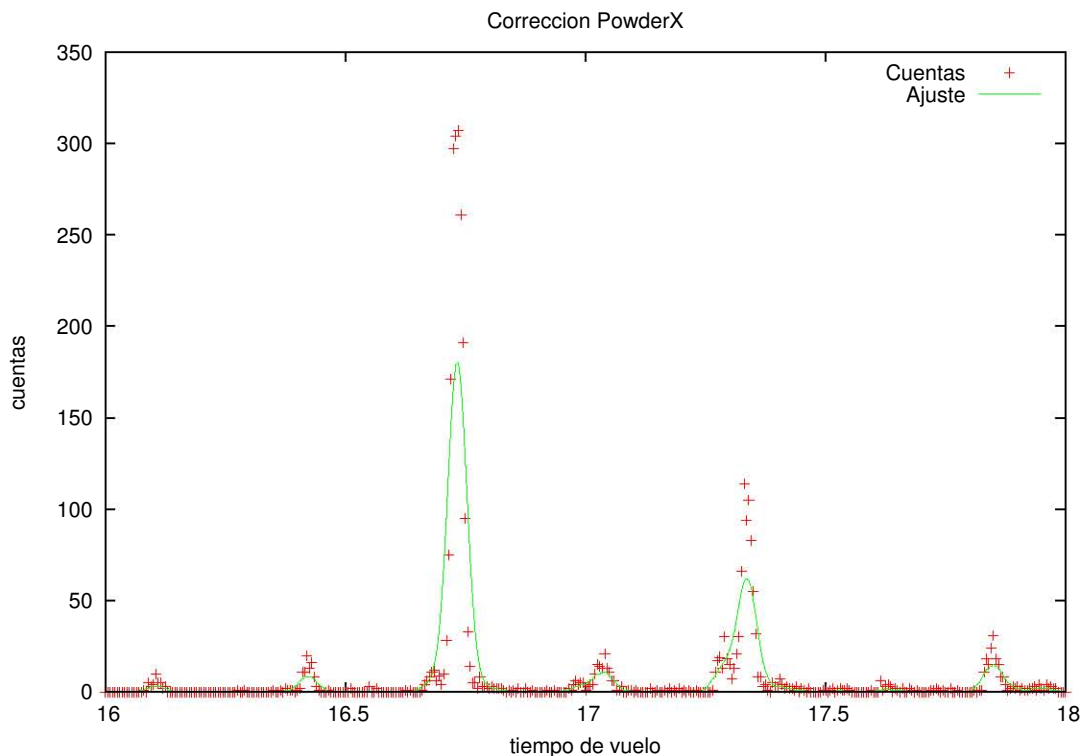


Figura 6.2: Aproximación gaussiana a máximos

Acercamiento al espectro de cuentas respecto al tiempo de vuelo (rojo), y ajuste gaussiano que genera el programa Powder X para poder calcular el tiempo de vuelo correspondiente al pico (tiempo en donde se ubica el máximo) y la corriente inicia asociada a tal tiempo de vuelo (área bajo la curva).

aproximarse de manera cada vez más precisa por una nueva ecuación. El resultado final se presenta en la figura 6.3

La parábola obtenida al final del proceso es la *curva de calibración* y lo que permite es asociar una masa a cada tiempo de vuelo, con lo que aplicando tal función a todos los tiempos de vuelo se logra tener a las masas como dominio y como rango el número de cuentas. De este modo se obtuvieron los espectros de masas para las distintas intensidades del láser con las que se realizó el experimento. Se presentan en

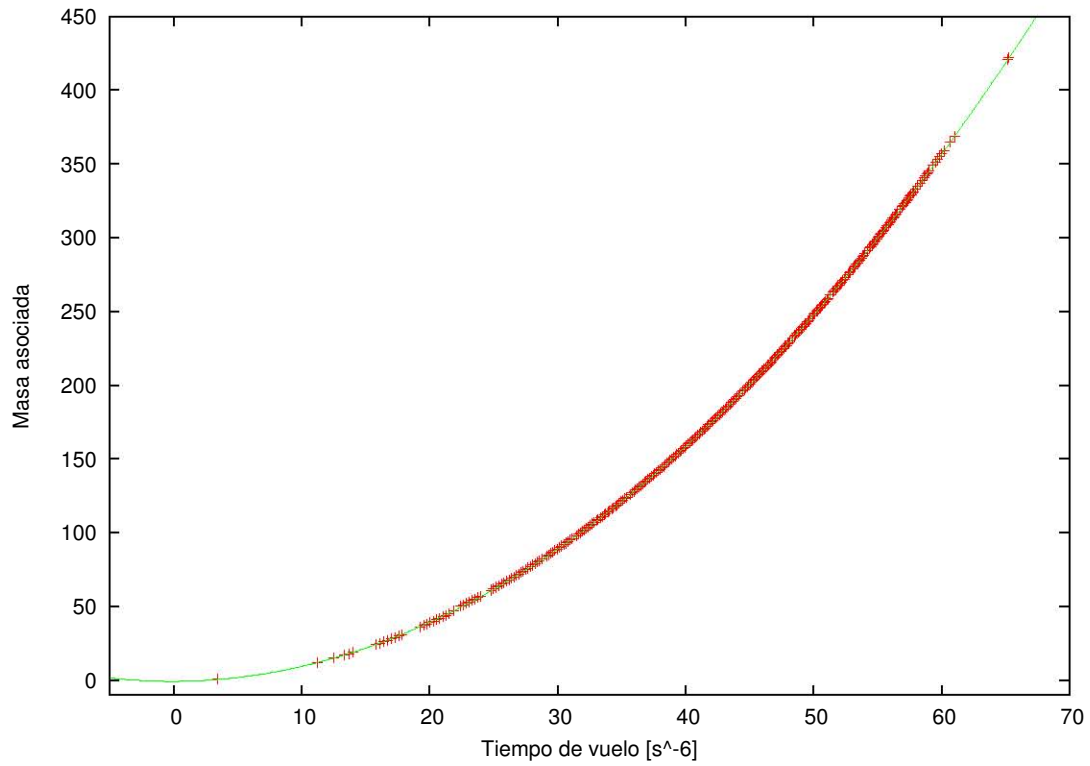


Figura 6.3: Curva de calibración

En el eje de las x se grafican los tiempos de vuelo, mientras en el eje de las y se grafican las masas correspondientes a cada tiempo de vuelo para que la relación sea de segundo grado. En verde aparece la ecuación cuadrática que mejor ajusta los datos, denominada curva de calibración del espectro.

la figura 6.4 varios espectros obtenidos a distintas intensidades.

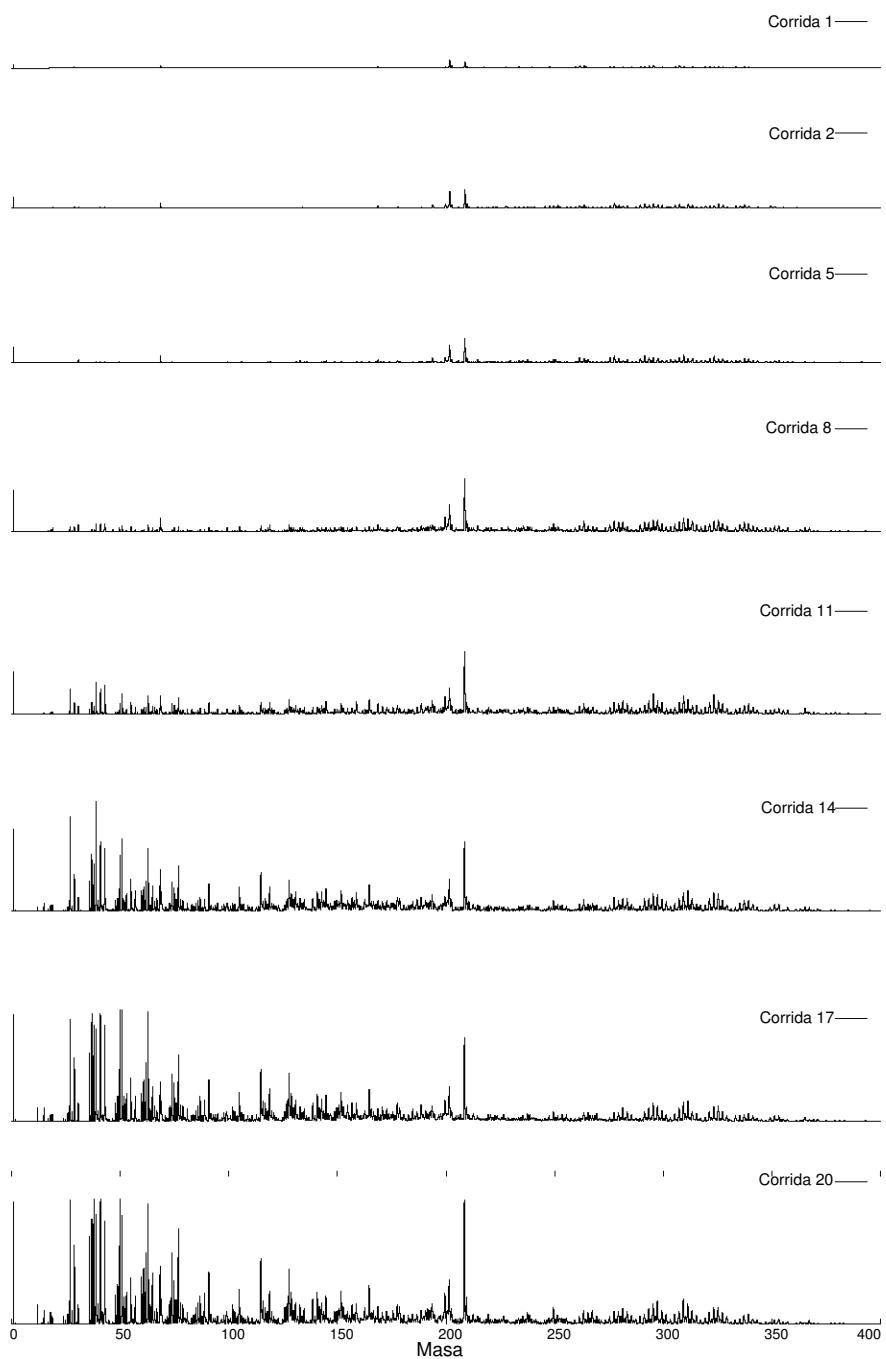


Figura 6.4: Espectros

Algunos de los espectros obtenidos a distintas intensidades del láser. En el dominio aparecen los números atómicos mientras que en el contradominio el número de cuentas. Estos espectros ya permiten hacer observaciones cualitativas sobre lo que está sucediendo en la interacción del coroneno con la radiación del láser.

6.2. Corrientes y espectros

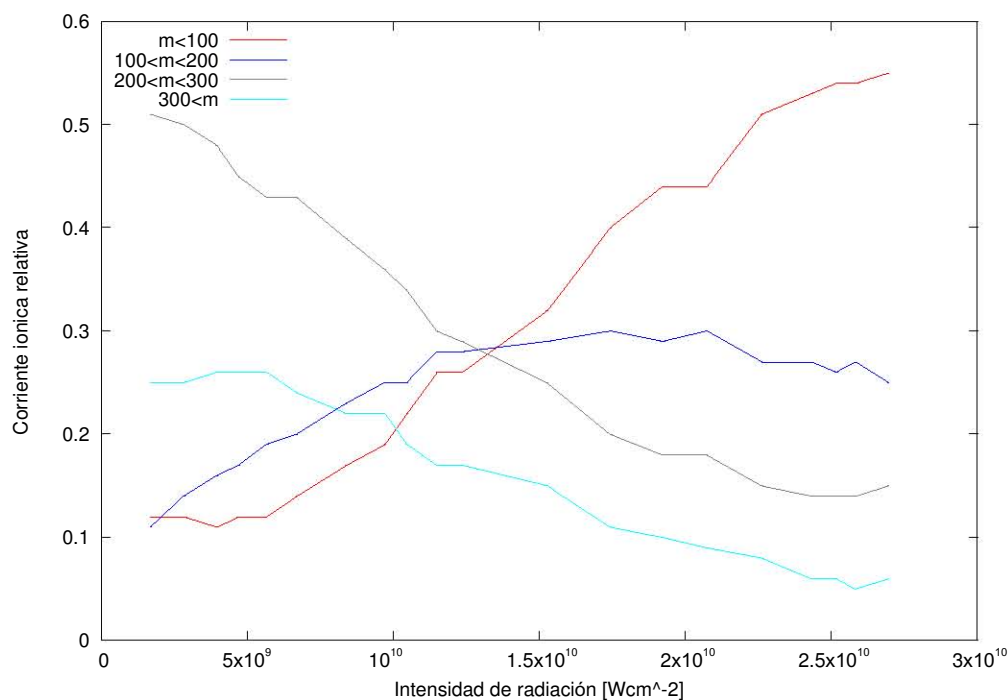


Figura 6.5: Corrientes iónicas relativas por grupos de masas respecto a la intensidad del láser.

Una primera observación a la figura 6.4 indica la presencia de más iones ligeros (masas menores a 100 uma) a intensidades de radiación altas. Esto es congruente con la teoría dado que, como se indicó en el capítulo 4, una mayor intensidad corresponde a una mayor densidad de fotones, y esto a una mayor probabilidad de que sucedan procesos multifotónicos. Al haber más probabilidad de que los procesos multifotónicos ocurran, se esperan más procesos de disociación, y el resultado son productos de masa menor. Por otro lado, los espectros muestran una menor presencia de iones ligeros para menores intensidades de radiación. El régimen de radiación con

menor intensidad permite dar cuenta de la estructura de las moléculas que se están bombardeando ya que puede revelar modos de vibración en las moléculas grandes.

En un intento de dar cuenta de esta relación que hay entre corrientes iónicas e intensidades del láser de forma cuantitativa, se graficaron las corrientes relativas para distintos grupos de masas respecto a las intensidades del láser con las que se trabajó. El resultado se presenta en la figura 6.5. Por otro lado, la figura 6.6 presenta la corriente iónica total en función de la intensidad del láser, mostrando que existe una relación lineal entre ésta y los fragmentos detectados.

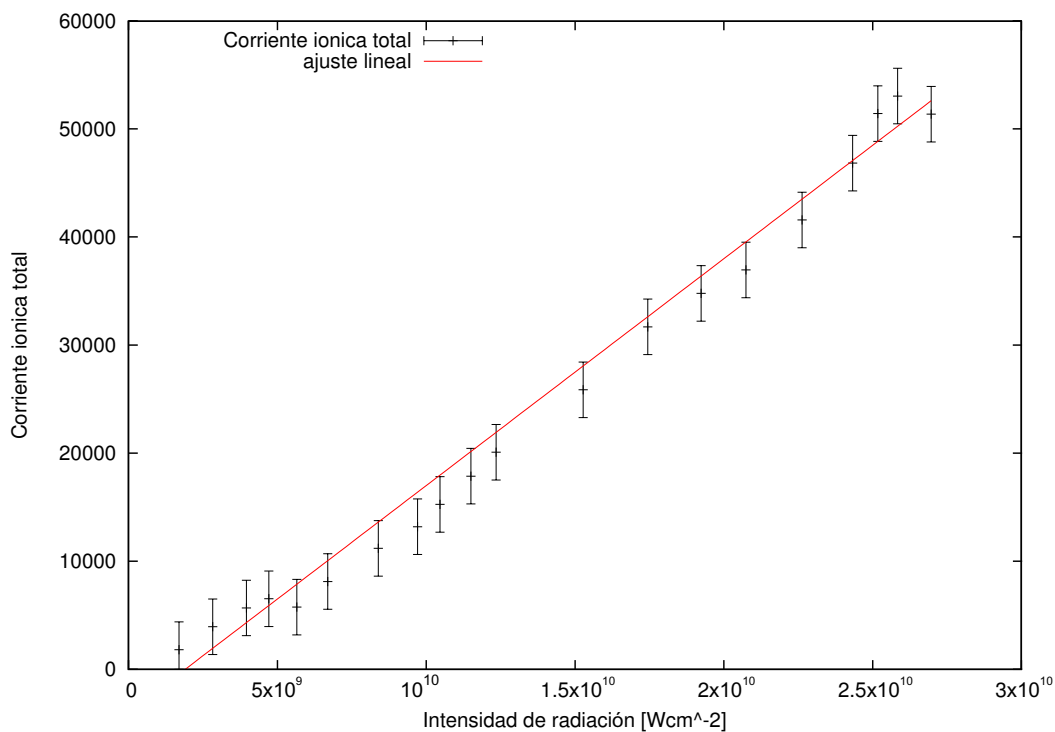


Figura 6.6: Corrientes iónicas totales respecto a la intensidad del láser. A mayor intensidad del láser, más fragmentos se obtienen. Las barras de error corresponden al 5 % que el programa PowderX especifica en el cálculo del área.

A partir del espectro obtenido a una intensidad del láser de $2.7 \times 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$, que es la que más iones tiene por los motivos antes expuestos, se presentan a continuación las gráficas y las tablas con los iones detectados, con la masa que se les asignó (para la elaboración de la curva de calibración), la masa calculada (a partir de la curva de calibración) y el área bajo la curva gaussiana ajustada.

Cuadro 6.2: Iones detectados con masas entre 1 y 47 unidades de masa atómica

Tiempo (μs)	Masa p. (uma)	Masa c. (uma)	Símbolo	Área (cuentas/ μs)
3.47	1	1.01	H	1061.8
11.25	12	12.02	C	175.3
12.16	14	14.09	CH_2	
12.55	15	15.03	CH_3	141.3
13.36	17	17.08	CH_5	29.2
13.75	18	18.11	CH_6	129
14.05	19	18.94	CH_7	72.3
15.79	24	24.01	C_2	70.9
16.11	25	25	C_2H	41.8
16.43	26	26.02	C_2H_2	98.4
16.74	27	27.04	C_2H_3	1980.9
17.04	28	28.03	C_2H_4	134.6
17.34	29	29.05	C_2H_5	690.8
17.87	31	30.87	C_2H_7	165.2
19.27	36	35.98	C_3	763.4
19.54	37	37.01	C_3H	1645.3
19.8	38	38.01	C_3H_2	1141.6
20.07	39	39.04	C_3H_3	2208.8
20.31	40	40	C_3H_4	175.8
20.56	41	41	C_3H_5	1138.4
20.77	42	41.87	C_3H_6	170.7
21.06	43	43.06	C_3H_7	896.1

Masa p., masa propuesta para la elaboración de la curva de calibración

Masa c., masa calculada a partir de la curva de calibración

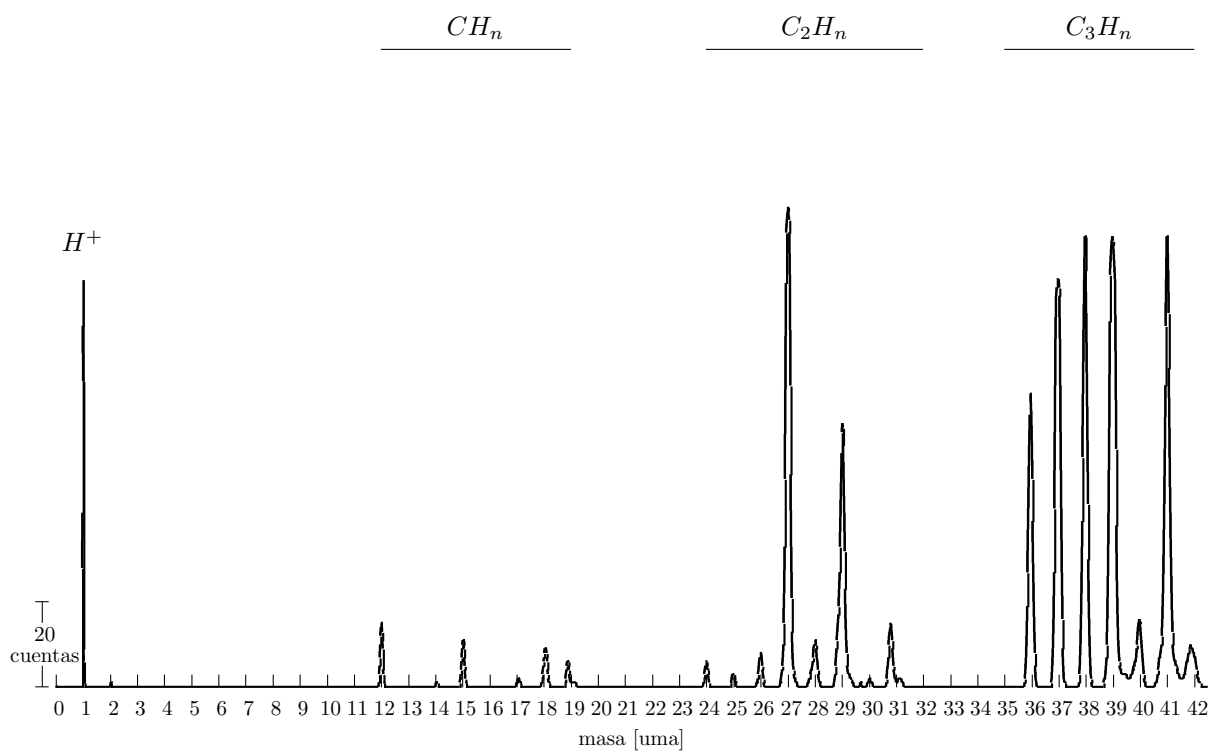


Figura 6.7: Espectro de masas del coroneno, a una intensidad de $2.7 \times 10^{10} W cm^{-2}$, entre los números atómicos 1 y 46.

Cuadro 6.3: Iones detectados con masas entre 48 y 95 unidades de masa atómica

Tiempo (μs)	Masa p. (uma)	Masa c. (uma)	Símbolo	Área (cuentas/ μs)
22.21	48	47.96	C_4	257.3
22.44	49	48.96	C_4H	342.7
22.67	50	50	C_4H_2	1176.6
22.9	51	51.01	C_4H_3	1623.7
23.12	52	52	C_4H_4	234.4
23.34	53	53.01	C_4H_5	302.4
23.55	54	53.97	C_4H_6	27.1
23.78	55	55.07	C_4H_7	433.8
23.99	56	56.03	C_4H_8	54.4
24.21	57	57.06	C_4H_9	246.5
24.8	60	59.93	C_5	453.4
25.01	61	60.94	C_5H	535.7
25.21	62	61.96	C_5H_2	621.6
25.42	63	62.99	C_5H_3	1426.3
25.62	64	63.97	C_5H_4	171.7
25.82	65	64.99	C_5H_5	486.1
26.02	66	66.03	C_5H_6	123.1
26.21	67	67	C_5H_7	141.3
26.51	68.5	68.55	$C_{11}H_5$	505.2
26.6	69	69.05	C_5H_9	200.2
26.98	71	71.04	C_5H_{11}	42.6
27.15	72	71.92	C_6	72.8
27.33	73	72.92	C_6H	200.6
27.52	74	73.93	C_6H_2	679.3
27.71	75	74.95	C_6H_3	379.7
27.89	76	75.95	C_6H_4	216
28.07	77	76.97	C_6H_5	904.6
28.25	78	77.94	C_6H_6	212.9
28.44	79	78.98	C_6H_7	181
28.6	80	79.93	C_6H_8	51
28.79	81	80.99	C_6H_9	111.6
29.15	83	83.03	C_6H_{11}	66.8
29.3	84	83.87	C_7	89.7
29.48	85	84.92	C_7H	161.5
29.64	86	85.9	C_7H_2	212.7
29.82	87	86.9	C_7H_3	267

Masa p., masa propuesta para la elaboración de la curva de calibración

Masa c., masa calculada a partir de la curva de calibración

Cuadro 6.3: (continuación)

Tiempo (μs)	Masa p. (uma)	Masa c. (uma)	Símbolo	Área (cuentas/ μs)
29.98	88	87.89	C_7H_4	73.5
30.16	89	88.92	C_7H_5	288.1
30.32	90	89.9	C_7H_6	56
30.5	91	90.95	C_7H_7	493.4
30.66	92	91.92	C_7H_8	100.9
30.83	93	92.96	C_7H_9	61.1
30.99	94	93.92	C_7H_{10}	57.3
31.16	95	94.96	C_7H_{11}	77.4

Masa p., masa propuesta para la elaboración de la curva de calibración

Masa c., masa calculada a partir de la curva de calibración

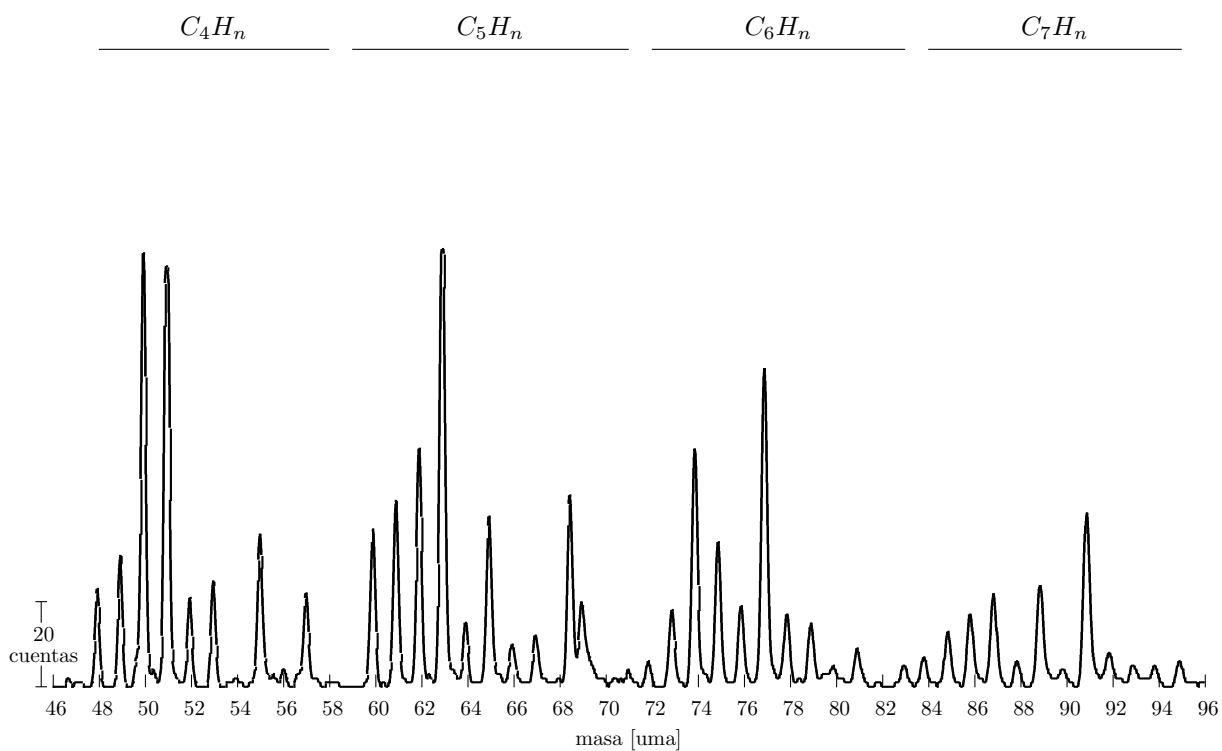


Figura 6.8: Espectro de masas entre 48 y 95. Intensidad de $2.7 \times 10^{10} W cm^{-2}$.

Cuadro 6.4: Iones detectados con masas entre 96 y 143 unidades de masa atómica

Tiempo (μs)	Masa p. (uma)	Masa c. (uma)	Símbolo	Área (cuentas/ μs)
31.48	97	96.99	C_8H	64.5
31.63	98	97.87	C_8H_2	85.7
31.79	99	98.87	C_8H_3	
31.85	100	99.3	C_8H_4	228.6
32.1	101	100.88	C_8H_5	72.8
32.26	102	101.87	C_8H_6	181.6
32.42	103	102.89	C_8H_7	111.4
32.57	104	103.87	C_8H_9	68.8
32.74	105	104.93	C_8H_9	327.2
32.89	106	105.94	C_8H_{10}	89.6
33.04	107	106.86	C_8H_{11}	59.5
33.19	108	107.86	C_9	49.7
33.35	109	108.91	C_9H	88.8
33.49	110	109.83	C_9H_2	53.4
33.64	111	110.81	C_9H_3	61.9
33.78	112	111.78	C_9H_4	30.5
33.94	113	112.84	C_9H_5	64.6
34.09	114	113.83	C_9H_6	36.1
34.24	115	114.87	C_9H_7	616.8
34.39	116	115.84	C_9H_8	200.7
34.53	117	116.85	C_9H_9	166.4
34.7	118	117.95	C_9H_{10}	136.5
34.84	119	118.93	C_9H_{11}	286.8
34.98	120	119.9	C_{10}	120.3
35.11	121	120.77	$C_{10}H$	81.9
35.26	122	121.82	$C_{10}H_2$	55.6
35.41	123	122.91	$C_{10}H_3$	74.3
35.69	125	124.87	$C_{10}H_5$	46.7
35.82	126	125.8	$C_{10}H_6$	166.2
35.97	127	126.82	$C_{10}H_7$	199.7
36.11	128	127.84	$C_{10}H_8$	527.6
36.25	129	128.85	$C_{10}H_9$	305.4
36.4	130	129.9	$C_{10}H_{10}$	128
36.53	131	130.87	$C_{10}H_{11}$	194
36.67	132	131.85	C_{11}	79.8
36.81	133	132.88	$C_{11}H$	180.4
36.94	134	133.83	$C_{11}H_2$	87.3
37.07	135	134.77	$C_{11}H_3$	146.1

Masa p., masa propuesta para la elaboración de la curva de calibración

Masa c., masa calculada a partir de la curva de calibración

Cuadro 6.4: (continuación)

Tiempo (μs)	Masa p. (uma)	Masa c. (uma)	Símbolo	Área (cuentas/ μs)
37.21	136	135.83	$C_{11}H_4$	33.1
37.34	137	136.77	$C_{11}H_5$	29.1
37.48	138	137.77	$C_{11}H_6$	35.2
37.61	139	138.77	$C_{11}H_7$	250.8
37.74	140	139.74	$C_{11}H_8$	69.5
37.89	141	140.83	$C_{11}H_9$	305.4
38.02	142	141.8	$C_{11}H_{10}$	174.1
38.16	143	142.87	$C_{11}H_{11}$	209.6

Masa p., masa propuesta para la elaboración de la curva de calibración

Masa c., masa calculada a partir de la curva de calibración

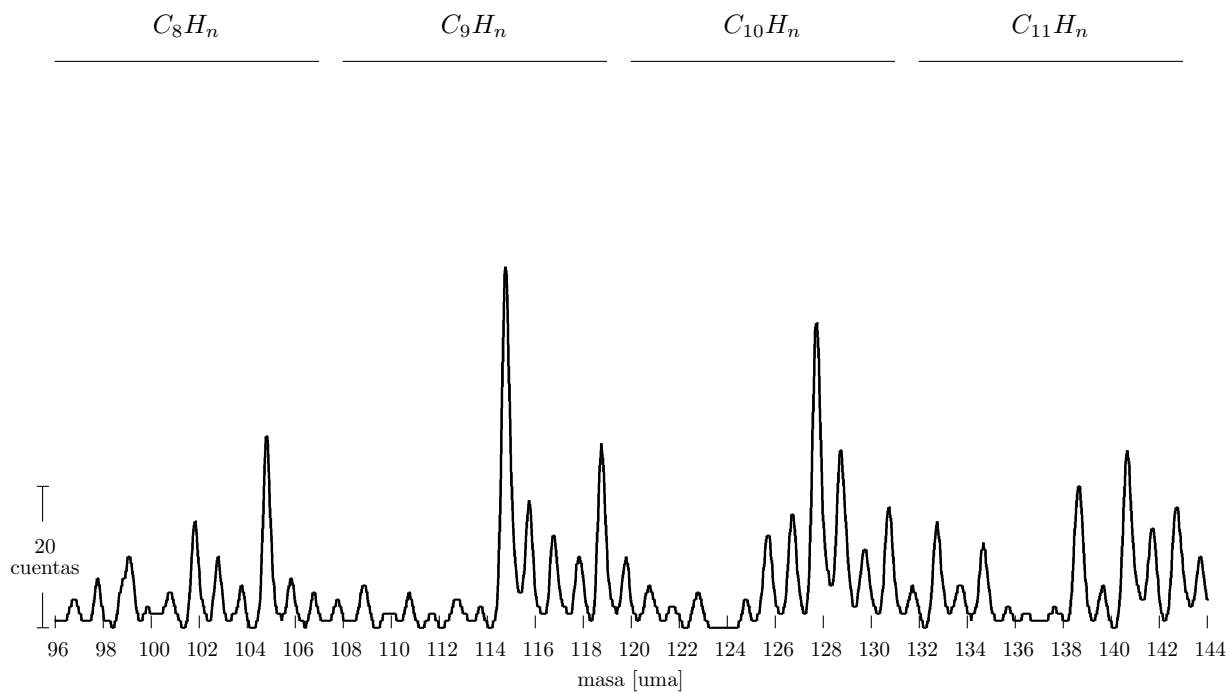


Figura 6.9: Espectro de masas entre 96 y 143. Intensidad de $2.7 \times 10^{10} W cm^{-2}$.

Cuadro 6.5: Iones detectados con masas entre 144 y 191 unidades de masa atómica

Tiempo (μs)	Masa p. (uma)	Masa c. (uma)	Símbolo	Área (cuentas/ μs)
38.29	144	143.83	C_{12}	113.2
38.42	145	144.83	$C_{12}H_1$	243.5
38.55	146	145.81	$C_{12}H_2$	61.1
38.68	147	146.82	$C_{12}H_3$	65.2
38.82	148	147.86	$C_{12}H_4$	40.1
38.94	149	148.8	$C_{12}H_5$	124.5
39.06	150	149.74	$C_{12}H_6$	113.6
39.19	151	150.74	$C_{12}H_7$	164.3
39.32	152	151.77	$C_{12}H_8$	312.1
39.45	153	152.74	$C_{12}H_9$	182.7
39.57	154	153.72	$C_{12}H_{10}$	103.1
39.71	155	154.79	$C_{12}H_{11}$	131.1
39.84	156	155.77	C_{13}	85.5
39.97	157	156.8	$C_{13}H$	180.2
40.09	158	157.78	$C_{13}H_2$	98.9
40.22	159	158.8	$C_{13}H_3$	182.5
40.33	160	159.7	$C_{13}H_4$	56.9
40.46	161	160.75	$C_{13}H_5$	59.4
40.57	162	161.64	$C_{13}H_6$	52.5
40.7	163	162.67	$C_{13}H_7$	144.4
40.82	164	163.65	$C_{13}H_8$	95.3
40.96	165	164.72	$C_{13}H_9$	366
41.08	166	165.71	$C_{13}H_{10}$	105.7
41.21	167	166.75	$C_{13}H_{11}$	136.1
41.33	168	167.78	C_{14}	66
41.45	169	168.73	$C_{14}H$	155.5
41.57	170	169.73	$C_{14}H_2$	57.4
41.7	171	170.81	$C_{14}H_3$	108.9
41.82	172	171.77	$C_{14}H_4$	52.4
41.94	173	172.78	$C_{14}H_5$	113.5
42.05	174	173.71	$C_{14}H_6$	79
42.17	175	174.7	$C_{14}H_7$	55.1
42.29	176	175.66	$C_{14}H_8$	137.1
42.41	177	176.67	$C_{14}H_9$	74
42.53	178	177.69	$C_{14}H_{10}$	187
42.65	179	178.67	$C_{14}H_{11}$	167.7
42.77	180	179.68	C_{15}	55.5
42.89	181	180.7	$C_{15}H$	91.5
43.01	182	181.76	$C_{15}H_2$	28.6
43.12	183	182.72	$C_{15}H_3$	82.7

Masa p., masa propuesta para la elaboración de la curva de calibración

Masa c., masa calculada a partir de la curva de calibración

Cuadro 6.5: (continuación)

Tiempo (μs)	Masa p. (uma)	Masa c. (uma)	Símbolo	Área (cuentas/ μs)
43.24	184	183.71	$C_{15}H_4$	55
43.36	185	184.73	$C_{15}H_5$	107.7
43.48	186	185.78	$C_{15}H_6$	53.4
43.59	187	186.72	$C_{15}H_7$	99.1
43.71	188	187.79	$C_{15}H_8$	27.9
43.81	189	188.64	$C_{15}H_9$	142.3
43.93	190	189.65	$C_{15}H_{10}$	79.8
44.05	191	190.68	$C_{15}H_{11}$	136

Masa p., masa propuesta para la elaboración de la curva de calibración

Masa c., masa calculada a partir de la curva de calibración

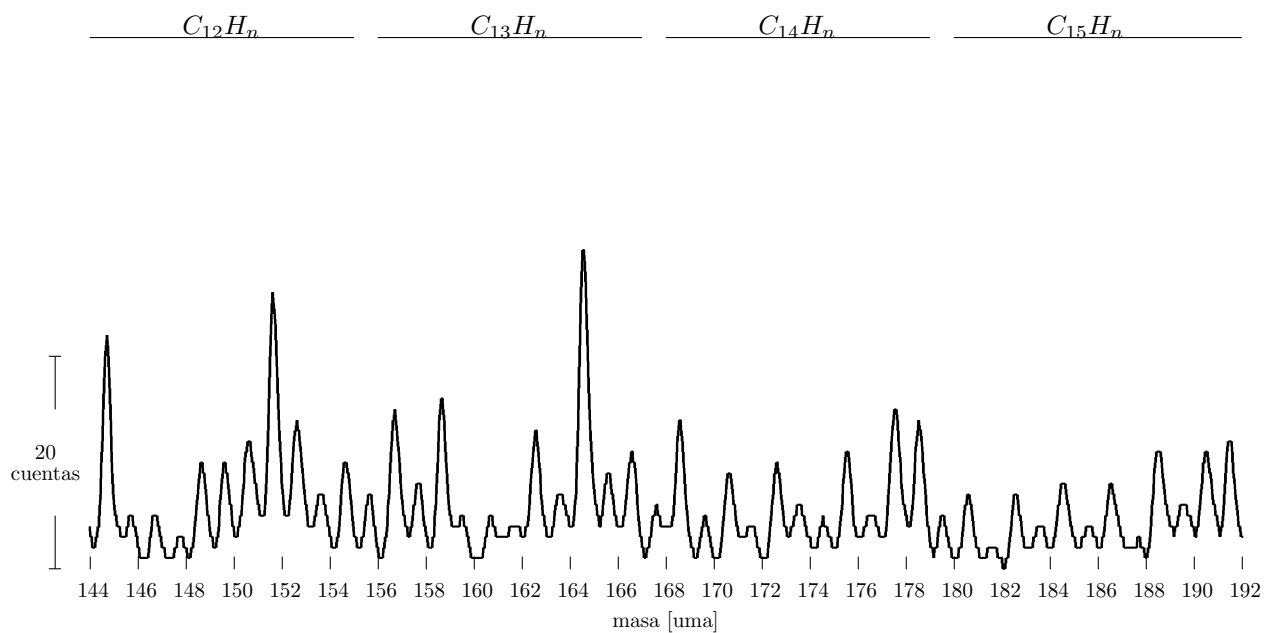


Figura 6.10: Espectro entre 144 y 191. Intensidad de $2.7 \times 10^{10} W cm^{-2}$.

Cuadro 6.6: Iones detectados con masas entre 192 y 239 unidades de masa atómica

Tiempo (μs)	Masa p. (uma)	Masa c. (uma)	Símbolo	Área (cuentas/ μs)
44.16	192	191.63	C_{16}	142.6
44.28	193	192.71	$C_{16}H$	134.2
44.39	194	193.69	$C_{16}H_2$	197.3
44.5	195	194.67	$C_{16}H_3$	106.7
44.62	196	195.68	$C_{16}H_4$	37.6
44.74	197	196.72	$C_{16}H_5$	78.6
44.84	198	197.68	$C_{16}H_6$	74.8
44.96	199	198.72	$C_{16}H_7$	69.9
45.06	200	199.61	$C_{16}H_8$	292.8
45.19	201	200.72	$C_{16}H_9$	129.3
45.28	202	201.57	$C_{16}H_{10}$	390.7
45.39	203	202.58	$C_{16}H_{11}$	134.2
45.51	204	203.61	C_{17}	37.9
45.62	205	204.63	$C_{17}H$	43
45.73	206	205.63	$C_{17}H_2$	45.4
45.84	207	206.62	$C_{17}H_3$	68.6
45.95	208	207.56	$C_{17}H_4$	31.6
46.06	209	208.57	$C_{17}H_5$	1198.1
46.17	210	209.57	$C_{17}H_6$	216.1
46.28	211	210.61	$C_{17}H_7$	73.7
46.39	212	211.63	$C_{17}H_8$	41
46.5	213	212.62	$C_{17}H_9$	90
46.61	214	213.59	$C_{17}H_{10}$	42.6
46.71	215	214.57	$C_{17}H_{11}$	76.6
46.82	216	215.56	C_{18}	57
46.93	217	216.57	$C_{18}H$	29.8
47.03	218	217.55	$C_{18}H_2$	35.7
47.15	219	218.6	$C_{18}H_3$	52.9
47.25	220	219.59	$C_{18}H_4$	89.8
47.36	221	220.62	$C_{18}H_5$	47
47.46	222	221.58	$C_{18}H_6$	38.3
47.57	223	222.61	$C_{18}H_7$	53.8
47.68	224	223.57	$C_{18}H_8$	32.7
47.78	225	224.57	$C_{18}H_9$	52.9
47.89	226	225.55	$C_{18}H_{10}$	48.7
47.99	227	226.59	$C_{18}H_{11}$	75.6
48.1	228	227.54	C_{19}	36.8
48.2	229	228.55	$C_{19}H$	47.2
48.3	230	229.53	$C_{19}H_2$	
48.41	231	230.57	$C_{19}H_3$	23.7

Masa p., masa propuesta para la elaboración de la curva de calibración

Masa c., masa calculada a partir de la curva de calibración

Cuadro 6.6: (continuación)

Tiempo (μs)	Masa p. (uma)	Masa c. (uma)	Símbolo	Área (cuentas/ μs)
48.51	232	231.51	$C_{19}H_4$	28.6
48.62	233	232.56	$C_{19}H_5$	39.2
48.72	234	233.52	$C_{19}H_6$	61.5
48.83	235	234.55	$C_{19}H_7$	57.1
48.93	236	235.51	$C_{19}H_8$	71.1
49.03	237	236.54	$C_{19}H_9$	42.4
49.13	238	237.54	$C_{19}H_{10}$	106.9
49.24	239	238.55	$C_{19}H_{11}$	83.7

Masa p., masa propuesta para la elaboración de la curva de calibración

Masa c., masa calculada a partir de la curva de calibración

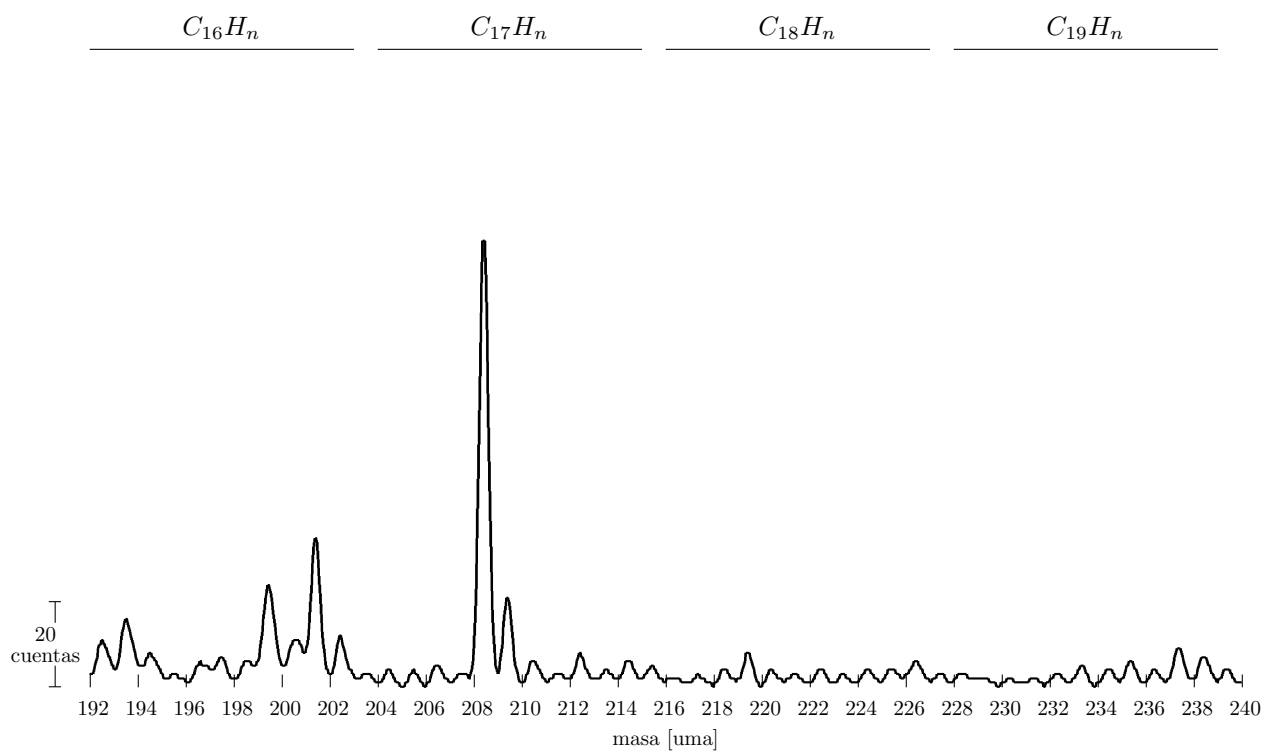


Figura 6.11: Espectro entre 192 y 239. Intensidad de $2.7 \times 10^{10} W cm^{-2}$.

Cuadro 6.7: Iones detectados con masas entre 240 y 287 unidades de masa atómica

Tiempo (μs)	Masa p. (uma)	Masa c. (uma)	Símbolo	Área (cuentas/ μs)
49.34	240	239.5	C_{20}	48.3
49.44	241	240.53	$C_{20}H$	42.6
49.54	242	241.51	$C_{20}H_2$	44.4
49.65	243	242.54	$C_{20}H_3$	29.8
49.75	244	243.5	$C_{20}H_4$	18.6
49.85	245	244.54	$C_{20}H_5$	
49.95	246	245.49	$C_{20}H_6$	30.5
50.05	247	246.52	$C_{20}H_7$	37
50.15	248	247.49	$C_{20}H_8$	62.7
50.25	249	248.5	$C_{20}H_9$	45.9
50.35	250	249.47	$C_{20}H_{10}$	145.3
50.45	251	250.49	$C_{20}H_{11}$	48.2
50.55	252	251.49	C_{21}	85.3
50.65	253	252.5	$C_{21}H$	61.7
50.75	254	253.5	$C_{21}H_2$	60.8
50.86	255	254.55	$C_{21}H_3$	46.9
50.95	256	255.5	$C_{21}H_4$	64.4
51.05	257	256.54	$C_{21}H_5$	38.1
51.14	258	257.45	$C_{21}H_6$	21.9
51.25	259	258.54	$C_{21}H_7$	
51.34	260	259.45	$C_{21}H_8$	35.7
51.44	261	260.48	$C_{21}H_9$	
51.54	262	261.43	$C_{21}H_{10}$	62.1
51.64	263	262.46	$C_{21}H_{11}$	27.6
51.73	264	263.43	C_{22}	123.6
51.83	265	264.46	$C_{22}H$	46.4
51.93	266	265.44	$C_{22}H_2$	103
52.02	267	266.44	$C_{22}H_3$	45.2
52.12	268	267.46	$C_{22}H_4$	137.2
52.22	269	268.44	$C_{22}H_5$	39.9
52.32	270	269.45	$C_{22}H_6$	74.2
52.41	271	270.47	$C_{22}H_7$	47
52.51	272	271.43	$C_{22}H_8$	41.5
52.61	273	272.45	$C_{22}H_9$	
52.7	274	273.41	$C_{22}H_{10}$	33.5
52.79	275	274.42	$C_{22}H_{11}$	22.7
52.89	276	275.39	C_{23}	63.9
52.99	277	276.43	$C_{23}H$	
53.08	278	277.39	$C_{23}H_2$	116
53.17	279	278.4	$C_{23}H_3$	40.3

Masa p., masa propuesta para la elaboración de la curva de calibración

Masa c., masa calculada a partir de la curva de calibración

Cuadro 6.7: (continuación)

Tiempo (μs)	Masa p. (uma)	Masa c. (uma)	Símbolo	Área (cuentas/ μs)
53.27	280	279.41	$C_{23}H_4$	114.4
53.36	281	280.4	$C_{23}H_5$	57.3
53.46	282	281.42	$C_{23}H_6$	128.5
53.56	283	282.44	$C_{23}H_7$	46.3
53.65	284	283.42	$C_{23}H_8$	115.5
53.74	285	284.4	$C_{23}H_9$	36.9
53.84	286	285.43	$C_{23}H_{10}$	78.9
53.93	287	286.41	$C_{23}H_{11}$	31.9

Masa p., masa propuesta para la elaboración de la curva de calibración

Masa c., masa calculada a partir de la curva de calibración

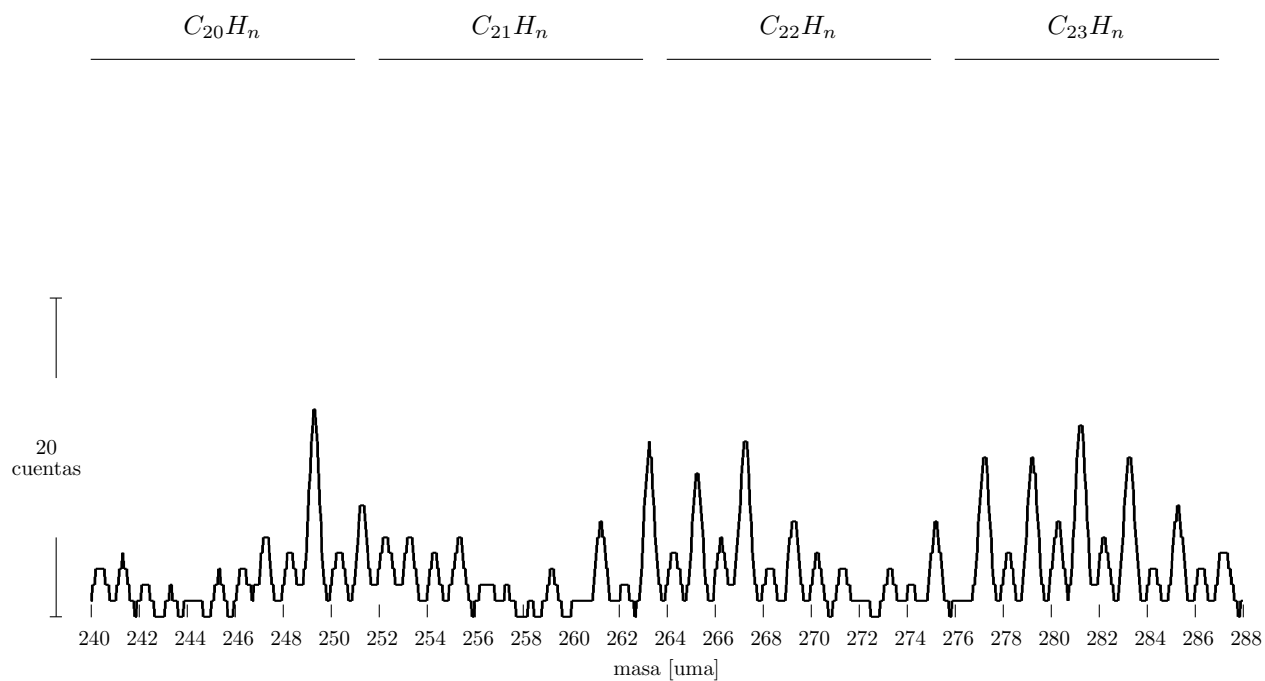


Figura 6.12: Espectro entre 240 y 287. Intensidad de $2.7 \times 10^{10} W cm^{-2}$.

Cuadro 6.8: Iones detectados con masas entre 288 y 336 unidades de masa atómica

Tiempo (μs)	Masa p. (uma)	Masa c. (uma)	Símbolo	Área (cuentas/ μs)
54.02	288	287.38	C_{24}	53
54.11	289	288.37	$C_{24}H$	
54.2	290	289.35	$C_{24}H_2$	66.7
54.3	291	290.38	$C_{24}H_3$	
54.39	292	291.36	$C_{24}H_4$	93.1
54.49	293	292.38	$C_{24}H_5$	31.6
54.58	294	293.37	$C_{24}H_6$	123.2
54.67	295	294.38	$C_{24}H_7$	44.7
54.76	296	295.38	$C_{24}H_8$	183.7
54.86	297	296.38	$C_{24}H_9$	62.5
54.95	298	297.38	$C_{24}H_{10}$	203.7
55.04	299	298.39	$C_{24}H_{11}$	28.7
55.13	300	299.39	$C_{24}H_{12}$	124
55.31	302	301.32		102.6
55.49	304	303.3		46
55.67	306	305.28		90.2
55.86	308	307.37		120.9
56.04	310	309.37		200.4
56.13	311	310.37		57.5
56.22	312	311.37		178
56.31	313	312.37		35.5
56.4	314	313.37		110.8
56.58	316	315.38		77.6
56.75	318	317.29		43.1
56.93	320	319.31		56.4
57.11	322	321.34		103.1
57.28	324	323.27		133.8
57.46	326	325.31		152.5
57.64	328	327.36		99.9
57.81	330	329.3		62.4
58.15	334	333.21		34.8
58.33	336	335.28		52

Masa p., masa propuesta para la elaboración de la curva de calibración

Masa c., masa calculada a partir de la curva de calibración

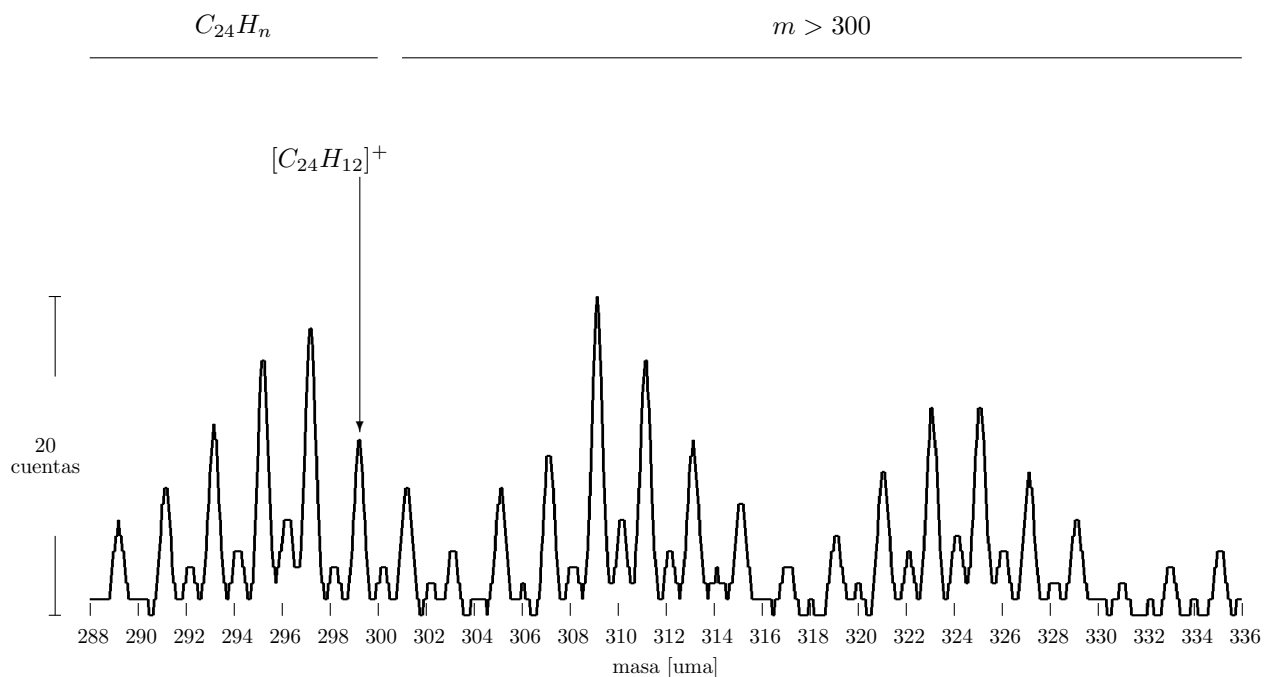


Figura 6.13: Espectro de masas del coroneno, a una intensidad de $2.7 \times 10^{10} W cm^{-2}$, entre los números atómicos 288 y 336.

Como se dijo, se eligió el espectro correspondiente a la mayor intensidad por ser en el que se detectan más iones. En tal espectro, el ion molecular parece no ser abundante, sin embargo un acercamiento en todos los espectros al ion molecular muestra que en realidad sí aparece pero en ese espectro estaba recorrido a la izquierda (figura 6.14). Lo que sucede es que, mientras más alta es la intensidad del láser, los iones son producto de interacciones cada vez más energéticas, por lo que los iones adquieren más energía cinética que los hace reducir ligeramente su tiempo de vuelo y, por ello, aparentan tener una menor masa (Poveda *et al.*, 2012).

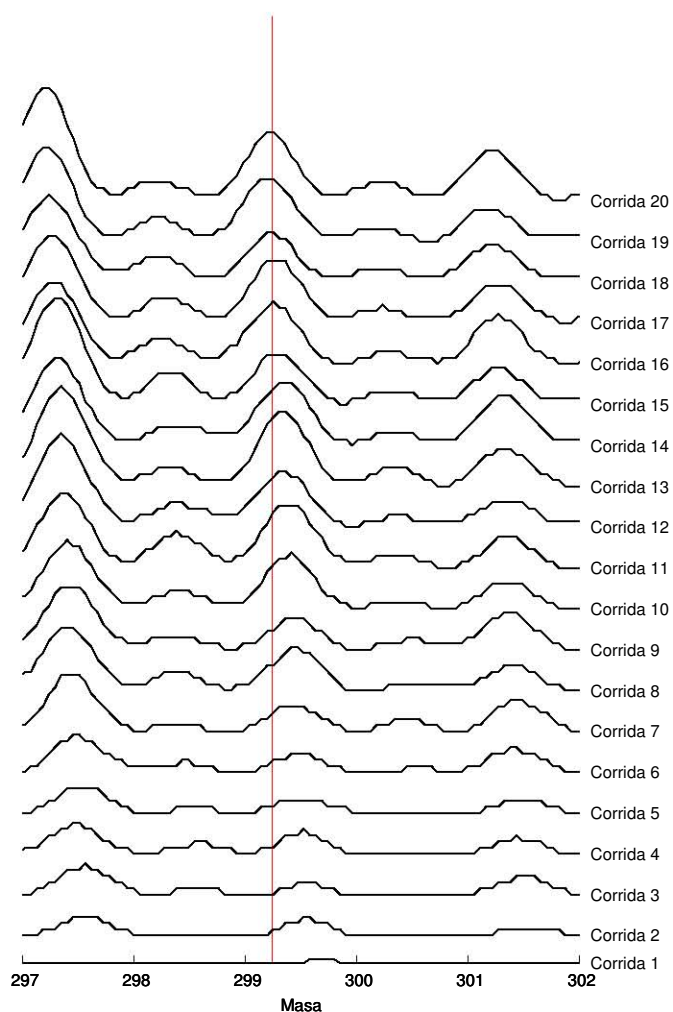


Figura 6.14: Ion molecular; todas las intensidades

Al comparar los espectros correspondientes a cada una de las intensidades de radiación, notamos que un máximo que en la corrida 20 aparece cercano a una masa 299 uma (marcado con rojo), en las primeras corridas aparece más cerca de la masa 300 uma.

Esto mismo explica por qué hay un máximo entre los valores 208 y 209. Como lo muestra la figura 6.15, el máximo correspondería a la masa 209. En todos los casos, y principalmente para masas mayores, este efecto produce que los iones aparenten ser

más ligeros, y se explica también la diferencia entre las masas asignadas y las masas calculadas presentadas en las tablas.

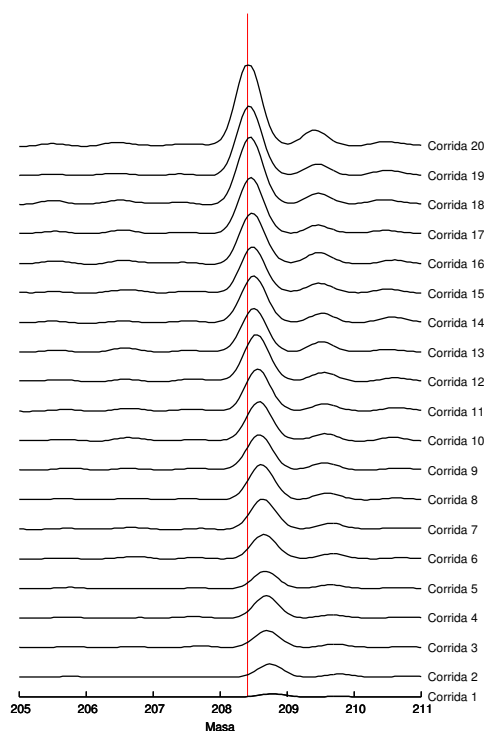


Figura 6.15: Ion correspondiente a 209 uma

Al comparar los espectros correspondientes a cada una de las intensidades de radiación, notamos que un máximo que en la corrida 20 aparece a la mitad entre 208 y 209 uma (marcado con rojo), en las primeras corridas aparece más cerca de la masa 209 uma.

6.3. Cantidad de fotones absorbidos

Como se explicó en la sección 4.2, la ecuación 4.12 relaciona a la corriente iónica y la intensidad de radiación mediante el orden del proceso multifotónico. La corriente iónica está asociada con el área bajo la curva que se ajustó a las cuentas registradas.

La curva y el área se obtuvieron mediante el uso del programa PowderX. La intensidad del láser se obtuvo para cada corrida según el cuadro 6.1. A partir de esos datos se aplicó una regresión lineal entre los logaritmos de ambos conjuntos de datos, para cada ion observado, y los resultados se presentan a continuación. También se calculó así el número aproximado de iones absorbidos para la producción de un grupo de iones mediante el mismo procedimiento: encontrar la relación entre el área bajo la curva y la intensidad del láser. Los fotones absorbidos para la formación de una familia de iones se presentan al final de cada familia en los siguientes cuadros.

Cuadro 6.9: Fotones absorbidos calculados por ion

ToF (μs)	Masa (uma)	Símbolo	Fotones	R^2	ToF (μs)	Masa (uma)	Símbolo	Fotones	R^2
3.47	1	H	1.13	0.98	25.62	64	C_5H_4	2.36	0.92
11.25	12	C	4.18	0.98	25.82	65	C_5H_5	2.25	0.95
12.16	14	CH_2	4.18	—	26.02	66	C_5H_6	1.75	0.95
12.55	15	CH_3	1.97	0.97	26.21	67	C_5H_7	2.1	0.97
13.36	17	CH_5	1.23	0.88	26.51	68.5	$C_{11}H_5$	1.01	0.96
13.75	18	CH_6	1.1	0.93	26.6	69	C_5H_9	1.67	0.96
14.05	19	CH_7	0.89	0.85	26.98	71	C_5H_{11}	1.5	0.88
		CH_n	1.37	0.91			C_5H_n	1.96	0.97
15.79	24	C_2	4.8	0.91	27.15	72	C_6	1.87	0.85
16.11	25	C_2H	3.57	0.85	27.33	73	C_6H	1.99	0.9
16.43	26	C_2H_2	1.95	0.91	27.52	74	C_6H_2	2.71	0.97
16.74	27	C_2H_3	3.52	0.97	27.71	75	C_6H_3	2.59	0.97
17.04	28	C_2H_4	1.47	0.97	27.89	76	C_6H_4	2.18	0.94
17.34	29	C_2H_5	2.74	0.86	28.07	77	C_6H_5	2.63	0.96
17.87	31	C_2H_7	1.02	0.96	28.25	78	C_6H_6	2.23	0.96
		C_2H_n	2.39	0.95	28.44	79	C_6H_7	2.28	0.98
19.27	36	C_3	4.02	0.97	28.6	80	C_6H_8	1.45	0.93
19.54	37	C_3H	3.97	0.99	28.79	81	C_6H_9	2.08	0.92
19.8	38	C_3H_2	3.92	0.98	29.15	83	C_6H_{11}	1.77	0.89
20.07	39	C_3H_3	3.22	0.98			C_6H_n	2.68	0.99
20.31	40	C_3H_4	2.93	0.95	29.3	84	C_7	1.78	0.91
20.56	41	C_3H_5	2.35	0.97	29.48	85	C_7H	2.01	0.94
20.77	42	C_3H_6	1.73	0.93	29.64	86	C_7H_2	2.21	0.93
21.06	43	C_3H_7	2.56	0.96	29.82	87	C_7H_3	2.47	0.98
		C_3H_n	2.88	0.98	29.98	88	C_7H_4	2.15	0.95
22.21	48	C_4	3.39	0.96	30.16	89	C_7H_5	2.39	0.96
22.44	49	C_4H	3.67	0.98	30.32	90	C_7H_6	1.62	0.93
22.67	50	C_4H_2	2.82	0.91	30.5	91	C_7H_7	2.14	0.97
22.9	51	C_4H_3	3.25	0.97	30.66	92	C_7H_8	2	0.96
23.12	52	C_4H_4	3.12	0.99	30.83	93	C_7H_9	1.56	0.89
23.34	53	C_4H_5	2.68	0.97	30.99	94	C_7H_{10}	1.11	0.9
23.55	54	C_4H_6	1.26	0.94	31.16	95	C_7H_{11}	1.75	0.96
23.78	55	C_4H_7	2.13	0.96			C_7H_n	2.23	0.98
23.99	56	C_4H_8	1.93	0.87	31.48	97	C_8H	1.73	0.94
24.21	57	C_4H_9	2.03	0.93	31.63	98	C_8H_2	1.61	0.9
		C_4H_n	2.91	0.98	31.79	99	C_8H_3	1.56	0.73
24.8	60	C_5	3.25	0.98	31.85	100	C_8H_4	1.36	0.94
25.01	61	C_5H	2.98	0.98	32.1	101	C_8H_5	1.83	0.94
25.21	62	C_5H_2	3.41	0.96	32.26	102	C_8H_6	1.95	0.94
25.42	63	C_5H_3	2.92	0.96	32.42	103	C_8H_7	2.03	0.97

Cuadro 6.9 (Continuación): Fotones absorbidos calculados por ion

ToF (μs)	Masa (uma)	Símbolo	Fotones	R^2	ToF (μs)	Masa (uma)	Símbolo	Fotones	R^2
32.57	104	C_8H_8	1.64	0.81	37.89	141	$C_{11}H_9$	2.34	0.98
32.74	105	C_8H_9	2.13	0.97	38.02	142	$C_{11}H_{10}$	1.93	0.93
32.89	106	C_8H_{10}	1.65	0.92	38.16	143	$C_{11}H_{11}$	1.85	0.97
33.04	107	C_8H_{11}	1.62	0.93			$C_{11}H_n$	1.97	0.99
		C_8H_n	1.92	0.99	38.29	144	C_{12}	1.71	0.9
					38.42	145	$C_{12}H$	1.92	0.96
33.19	108	C_9	1.17	0.8	38.55	146	$C_{12}H_2$	1.5	0.89
33.35	109	C_9H	1.54	0.91	38.68	147	$C_{12}H_3$	1.4	0.88
33.49	110	C_9H_2	1.39	0.92	38.82	148	$C_{12}H_4$	1.57	0.93
33.64	111	C_9H_3	1.78	0.87	38.94	149	$C_{12}H_5$	1.42	0.93
33.78	112	C_9H_4	1.14	0.8	39.06	150	$C_{12}H_6$	1.97	0.96
33.94	113	C_9H_5	1.62	0.94	39.19	151	$C_{12}H_7$	1.54	0.97
34.09	114	C_9H_6	1.71	0.9	39.32	152	$C_{12}H_8$	1.8	0.97
34.24	115	C_9H_7	2.59	0.94	39.45	153	$C_{12}H_9$	1.9	0.96
34.39	116	C_9H_8	1.88	0.95	39.57	154	$C_{12}H_{10}$	1.86	0.92
34.53	117	C_9H_9	2.03	0.98	39.71	155	$C_{12}H_{11}$	1.59	0.91
34.7	118	C_9H_{10}	1.48	0.95			$C_{12}H_n$	1.77	0.99
34.84	119	C_9H_{11}	1.78	0.98	39.84	156	C_{13}	1.33	0.86
		C_9H_n	2.08	0.99	39.97	157	$C_{13}H$	1.59	0.96
34.98	120	C_{10}	1.65	0.94	40.09	158	$C_{13}H_2$	1.29	0.92
35.11	121	$C_{10}H$	1.81	0.89	40.22	159	$C_{13}H_3$	1.93	0.94
35.26	122	$C_{10}H_2$	1.55	0.94	40.33	160	$C_{13}H_4$	1.15	0.83
35.41	123	$C_{10}H_3$	1.58	0.76	40.46	161	$C_{13}H_5$	1.47	0.92
35.69	125	$C_{10}H_5$	1.3	0.97	40.57	162	$C_{13}H_6$	0.93	0.61
35.82	126	$C_{10}H_6$	2.03	0.95	40.7	163	$C_{13}H_7$	1.65	0.97
35.97	127	$C_{10}H_7$	2.24	0.91	40.82	164	$C_{13}H_8$	1.64	0.92
36.11	128	$C_{10}H_8$	2.3	0.96	40.96	165	$C_{13}H_9$	1.91	0.96
36.25	129	$C_{10}H_9$	2.25	0.98	41.08	166	$C_{13}H_{10}$	1.71	0.95
36.4	130	$C_{10}H_{10}$	1.62	0.92	41.21	167	$C_{13}H_{11}$	1.65	0.92
36.53	131	$C_{10}H_{11}$	1.82	0.96			$C_{13}H_n$	1.76	0.98
		$C_{10}H_n$	2.07	0.98	41.33	168	C_{14}	0.94	0.91
36.67	132	C_{11}	1.57	0.92	41.45	169	$C_{14}H$	0.78	0.96
36.81	133	$C_{11}H$	1.73	0.95	41.57	170	$C_{14}H_2$	1.17	0.9
36.94	134	$C_{11}H_2$	1.69	0.95	41.7	171	$C_{14}H_3$	1.56	0.93
37.07	135	$C_{11}H_3$	1.93	0.86	41.82	172	$C_{14}H_4$	1.6	0.93
37.21	136	$C_{11}H_4$	1	0.88	41.94	173	$C_{14}H_5$	1.33	0.94
37.34	137	$C_{11}H_5$	1.14	0.8	42.05	174	$C_{14}H_6$	1.55	0.94
37.48	138	$C_{11}H_6$	1.15	0.89	42.17	175	$C_{14}H_7$	1.29	0.85
37.61	139	$C_{11}H_7$	2.1	0.96	42.29	176	$C_{14}H_8$	1.62	0.91
37.74	140	$C_{11}H_8$	1.42	0.88	42.41	177	$C_{14}H_9$	1.42	0.89

Cuadro 6.9 (Continuación): Fotones absorbidos calculados por ion

ToF (μs)	Masa (uma)	Símbolo	Fotones	R^2	ToF (μs)	Masa (uma)	Símbolo	Fotones	R^2
42.53	178	$C_{14}H_{10}$	1.12	0.98	46.71	215	$C_{17}H_{11}$	0.9	0.82
42.65	179	$C_{14}H_{11}$	1.53	0.88			$C_{17}H_n$	0.82	0.95
		$C_{14}H_n$	1.23	0.99	46.82	216	C_{18}	0.83	0.87
42.77	180	C_{15}	1.07	0.84	46.93	217	$C_{18}H$	0.96	0.63
42.89	181	$C_{15}H$	1.32	0.88	47.03	218	$C_{18}H_2$	0.53	0.76
43.01	182	$C_{15}H_2$	1.04	0.84	47.15	219	$C_{18}H_3$	0.51	0.67
43.12	183	$C_{15}H_3$	1.4	0.91	47.25	220	$C_{18}H_4$	0.81	0.85
43.24	184	$C_{15}H_4$	1.25	0.9	47.36	221	$C_{18}H_5$	0.85	0.83
43.36	185	$C_{15}H_5$	1.29	0.94	47.46	222	$C_{18}H_6$	0.67	0.75
43.48	186	$C_{15}H_6$	1.5	0.94	47.57	223	$C_{18}H_7$	0.97	0.87
43.59	187	$C_{15}H_7$	1.54	0.93	47.68	224	$C_{18}H_8$	0.81	0.74
43.71	188	$C_{15}H_8$	1.07	0.76	47.78	225	$C_{18}H_9$	1.27	0.87
43.81	189	$C_{15}H_9$	1.45	0.92	47.89	226	$C_{18}H_{10}$	0.78	0.83
43.93	190	$C_{15}H_{10}$	1.17	0.81	47.99	227	$C_{18}H_{11}$	0.89	0.86
44.05	191	$C_{15}H_{11}$	1.2	0.95			$C_{18}H_n$	0.78	0.93
		$C_{15}H_n$	1.34	0.97	48.1	228	C_{19}	0.42	0.59
44.16	192	C_{16}	1.31	0.95	48.2	229	$C_{19}H$	0.55	0.8
44.28	193	$C_{16}H$	1.31	0.88	48.41	231	$C_{19}H_3$	0.82	0.76
44.39	194	$C_{16}H_2$	0.85	0.87	48.51	232	$C_{19}H_4$	0.49	0.55
44.5	195	$C_{16}H_3$	1.11	0.93	48.62	233	$C_{19}H_5$	0.6	0.73
44.62	196	$C_{16}H_4$	0.96	0.63	48.72	234	$C_{19}H_6$	0.45	0.8
44.74	197	$C_{16}H_5$	0.95	0.89	48.83	235	$C_{19}H_7$	0.99	0.88
44.84	198	$C_{16}H_6$	1.26	0.91	48.93	236	$C_{19}H_8$	0.62	0.67
44.96	199	$C_{16}H_7$	1.49	0.89	49.03	237	$C_{19}H_9$	0.67	0.83
45.06	200	$C_{16}H_8$	0.82	0.85	49.13	238	$C_{19}H_{10}$	0.8	0.87
45.19	201	$C_{16}H_9$	0.96	0.81	49.24	239	$C_{19}H_{11}$	1.09	0.92
45.28	202	$C_{16}H_{10}$	0.36	0.84			$C_{19}H_n$	0.63	0.91
45.39	203	$C_{16}H_{11}$	0.57	0.9	49.34	240	C_{20}	0.54	0.72
		$C_{16}H_n$	0.75	0.95	49.44	241	$C_{20}H$	0.84	0.78
45.51	204	C_{17}	0.67	0.74	49.54	242	$C_{20}H_2$	0.76	0.76
45.62	205	$C_{17}H$	1.16	0.82	49.65	243	$C_{20}H_3$	0.74	0.74
45.73	206	$C_{17}H_2$	0.62	0.88	49.75	244	$C_{20}H_4$	0.31	0.49
45.84	207	$C_{17}H_3$	1.03	0.86	49.85	245	$C_{20}H_5$	0.74	0.67
45.95	208	$C_{17}H_4$	0.66	0.71	49.95	246	$C_{20}H_6$	0.4	0.69
46.06	209	$C_{17}H_5$	0.79	0.94	50.05	247	$C_{20}H_7$	0.73	0.8
46.17	210	$C_{17}H_6$	0.73	0.94	50.15	248	$C_{20}H_8$	0.29	0.48
46.28	211	$C_{17}H_7$	1.13	0.81	50.25	249	$C_{20}H_9$	0.79	0.79
46.39	212	$C_{17}H_8$	0.97	0.83	50.35	250	$C_{20}H_{10}$	0.66	0.8
46.5	213	$C_{17}H_9$	1.16	0.91	50.45	251	$C_{20}H_{11}$	0.71	0.78
46.61	214	$C_{17}H_{10}$	1.03	0.8			$C_{20}H_n$	0.55	0.9

Cuadro 6.9 (Continuación): Fotones absorbidos calculados por ion

ToF (μs)	Masa (uma)	Símbolo	Fotones	R^2	ToF (μs)	Masa (uma)	Símbolo	Fotones	R^2
50.55	252	C_{21}	0.75	0.76	52.89	276	C_{23}	0.2	0.25
50.65	253	$C_{21}H$	1.04	0.78	52.99	277	$C_{23}H$	0.46	0.6
50.75	254	$C_{21}H_2$	0.8	0.81	53.08	278	$C_{23}H_2$	0.48	0.62
50.86	255	$C_{21}H_3$	1.04	0.87	53.17	279	$C_{23}H_3$	0.75	0.54
50.95	256	$C_{21}H_4$	0.73	0.91	53.27	280	$C_{23}H_4$	0.66	0.8
51.05	257	$C_{21}H_5$	0.87	0.76	53.36	281	$C_{23}H_5$	0.8	0.71
51.14	258	$C_{21}H_6$	0.41	0.45	53.46	282	$C_{23}H_6$	0.76	0.87
51.25	259	$C_{21}H_7$	0.66	0.6	53.56	283	$C_{23}H_7$	0.91	0.84
51.34	260	$C_{21}H_8$	0.2	0.33	53.65	284	$C_{23}H_8$	1	0.86
51.44	261	$C_{21}H_9$	0.96	0.86	53.74	285	$C_{23}H_9$	0.78	0.73
51.54	262	$C_{21}H_{10}$	0.22	0.34	53.84	286	$C_{23}H_{10}$	0.86	0.89
51.64	263	$C_{21}H_{11}$	0.58	0.74	53.93	287	$C_{23}H_{11}$	0.84	0.73
		$C_{21}H_n$	0.56	0.91			$C_{23}H_n$	0.65	0.89
51.73	264	C_{22}	0.42	0.72	54.02	288	C_{24}	0.54	0.72
51.83	265	$C_{22}H$	0.49	0.72	54.11	289	$C_{24}H$	0.82	0.74
51.93	266	$C_{22}H_2$	0.82	0.75	54.2	290	$C_{24}H_2$	0.28	0.36
52.02	267	$C_{22}H_3$	0.98	0.86	54.3	291	$C_{24}H_3$	0.44	0.57
52.12	268	$C_{22}H_4$	0.81	0.9	54.39	292	$C_{24}H_4$	0.42	0.69
52.22	269	$C_{22}H_5$	1.04	0.85	54.49	293	$C_{24}H_5$	0.4	0.64
52.32	270	$C_{22}H_6$	0.77	0.88	54.58	294	$C_{24}H_6$	0.53	0.87
52.41	271	$C_{22}H_7$	1.24	0.94	54.67	295	$C_{24}H_7$	0.95	0.81
52.51	272	$C_{22}H_8$	0.46	0.6	54.76	296	$C_{24}H_8$	0.73	0.92
52.61	273	$C_{22}H_9$	0.76	0.79	54.86	297	$C_{24}H_9$	0.83	0.76
52.7	274	$C_{22}H_{10}$	0.4	0.56	54.95	298	$C_{24}H_{10}$	0.88	0.87
52.79	275	$C_{22}H_{11}$	0.48	0.44	55.04	299	$C_{24}H_{11}$	0.7	0.78
		$C_{22}H_n$	0.64	0.93	55.13	300	$C_{24}H_{12}$	0.76	0.87
							$C_{24}H_n$	0.62	0.91

El cuadro 6.9 presenta tres cosas notables; en la columna de fotones absorbidos aparecen números no enteros (y en muchas ocasiones, ni casi enteros), en la del coeficiente de correlación R^2 aparecen números lejanos a la unidad, y la cantidad de fotones absorbidos calculada para el ion molecular es 0.61, cuando la teoría expuesta en el capítulo 3 indica que se necesitan 2.

Existen varias explicaciones de por qué se calculan cantidades no enteras de fotones. La relación entre intensidad y corriente iónica con la que se trabajó da información sobre la absorción de la que son fruto los iones detectados, por lo que nada puede decir sobre si estos iones posteriormente se ionizan o disocian; estos procesos en cascada son comunes en el régimen en el que se trabajó. Es por esto que la corriente iónica detectada es menor o igual a la corriente iónica fruto de la absorción multifotónica. Esto degenera el número de fotones absorbidos (Robin, 1980).

También debemos considerar que la relación entre intensidad y corriente iónica utilizada se encontró en el contexto de procesos multifotónicos atómicos. Ya que en los átomos no hay grados de libertad que sí hay en las moléculas, debe considerarse una corrección debida a la energía de fotones que son absorbidos pero se traducen en energía interna más que en producción de iones.

Otro factor a considerar que es más claro si se observa la gráfica de corriente iónica contra tiempo en escala log-log, por ejemplo del ion molecular (figura 6.16), es que los datos no describen un comportamiento lineal en todo el dominio. El proceso parece saturarse a partir de $1.5 \times 10^{10} Wcm^{-2}$, dejando una región con un comportamiento lineal (fig 6.17). Descartando esos puntos en el análisis, la pendiente de la recta ajustada es 1.70 ± 0.15 . Esta cantidad se aproxima más a la cantidad de fotones necesarios para ionizar el coroneno. La diferencia es aceptable considerando que parte de la energía de los fotones se convierte en energía de vibración y rotación de la molécula, o que una fracción de los iones moleculares se disocian después.

En otro orden de ideas, Scarborough *et al.* (2011) proponen dividir las intensidades del régimen de ionización multifotónica en subregímenes, dado que el sistema que recibe los fotones para ser ionizado pudo encontrarse en estados excitados. Esto significaría que una molécula excitada puede ionizarse con menos fotones de los que

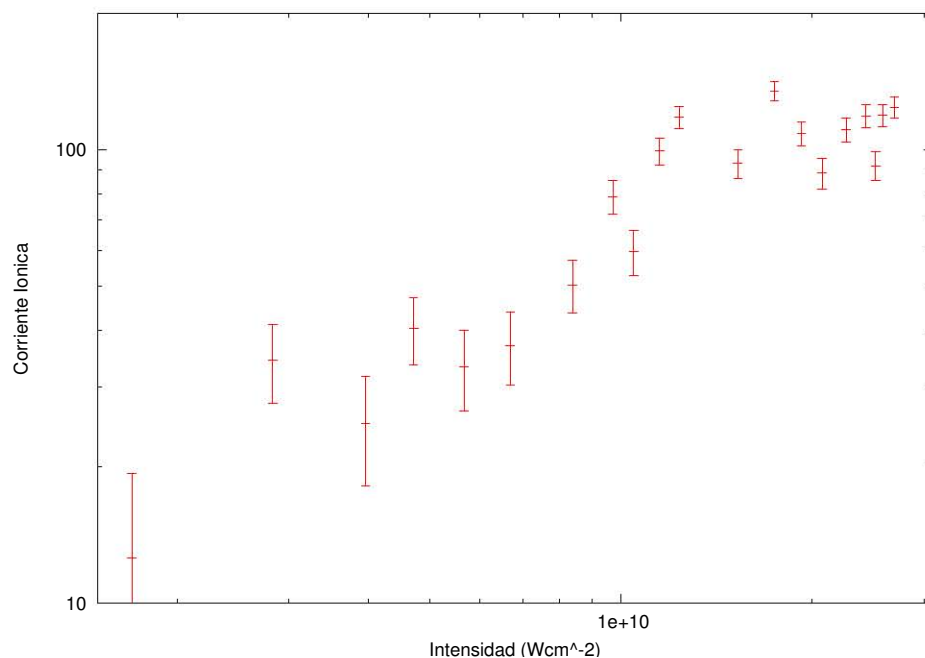


Figura 6.16: Corriente iónica contra tiempo del ion molecular, escala logarítmica. Para encontrar el número de fotones mediante la ecuación 4.12. Las barras indican el 5% de incertidumbre que establece el programa PowderX para el cálculo de las áreas bajo la curva.

necesitaría para ionizarse desde el estado S_0 , contradiciendo el planteamiento del capítulo 2. En tal caso, la pendiente se modificaría a lo largo de las intensidades de radiación. De manera que se tiene otro argumento para seleccionar las partes que parecen corresponder a una misma pendiente, como se hizo en la figura 6.17. Esto indica que, para el estudio de los iones generados en la absorción multifotónica, debe hacerse el análisis de los regímenes y subregímenes de intensidades, y no puede hacerse con un proceso automatizado como el hecho para el cuadro 6.9, aunque es una primera aproximación aceptable.

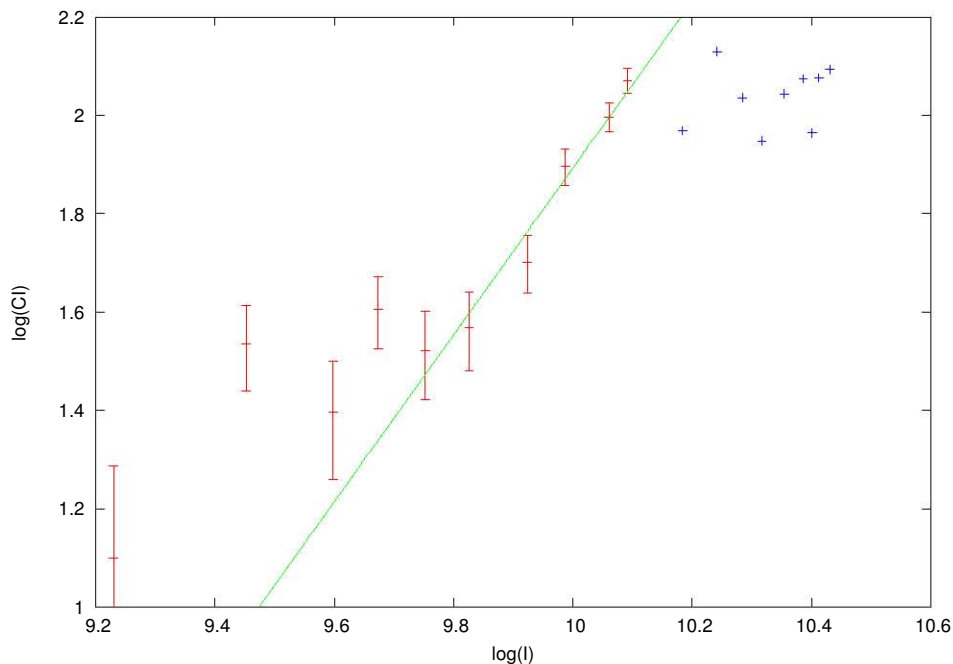


Figura 6.17: Ajuste lineal corriente contra intensidad, ion molecular. Para los puntos marcados en azul, correspondientes a las corridas 12 en adelante (intensidad de $1.53 \times 10^{10} Wcm^{-2}$ y mayores) el proceso parece saturarse ya que, aunque aumente la intensidad, la cantidad de iones no crece. El cálculo indica la absorción de 1.70 ± 0.15 fotones.

6.4. Eliminación de hidrógeno

La eliminación de hidrógeno puede explicar la formación de H^+ y H_2^+ observados en los espectros (figura 6.18). La figura 6.13 muestra la detección de iones $C_{24}H_x$, destacando aquellos con x par como se mencionó en la sección 4.2. En nuestro caso fue un mecanismo importante dada la gran cantidad de hidrógeno detectado, y la presencia de iones H_2^+ que, aunque en mucho menor proporción, también fueron detectados. La presencia de máximos correspondientes a H_2 , aunque tenues y sólo en intensidades de radiación altas, indica que tuvo lugar la recombinación de hidrógeno.

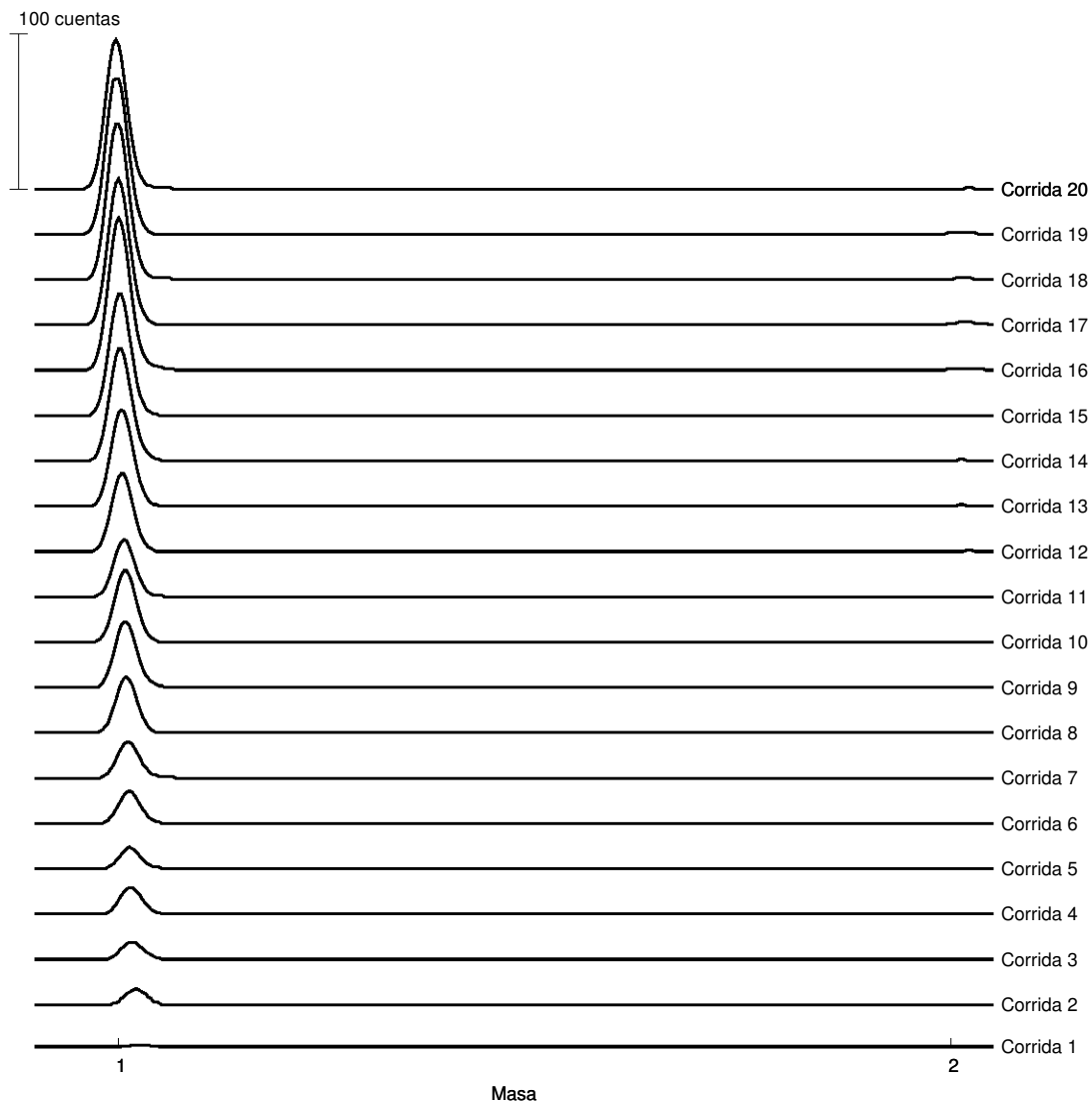


Figura 6.18: Detalle de los espectros en las masas 1 y 2 una
Los iones corresponden a H^+ y H_2^+ . La presencia de H^+ es considerable, la de H_2^+ no tanto, pero se detectó la formación de tal ion a intensidades altas.

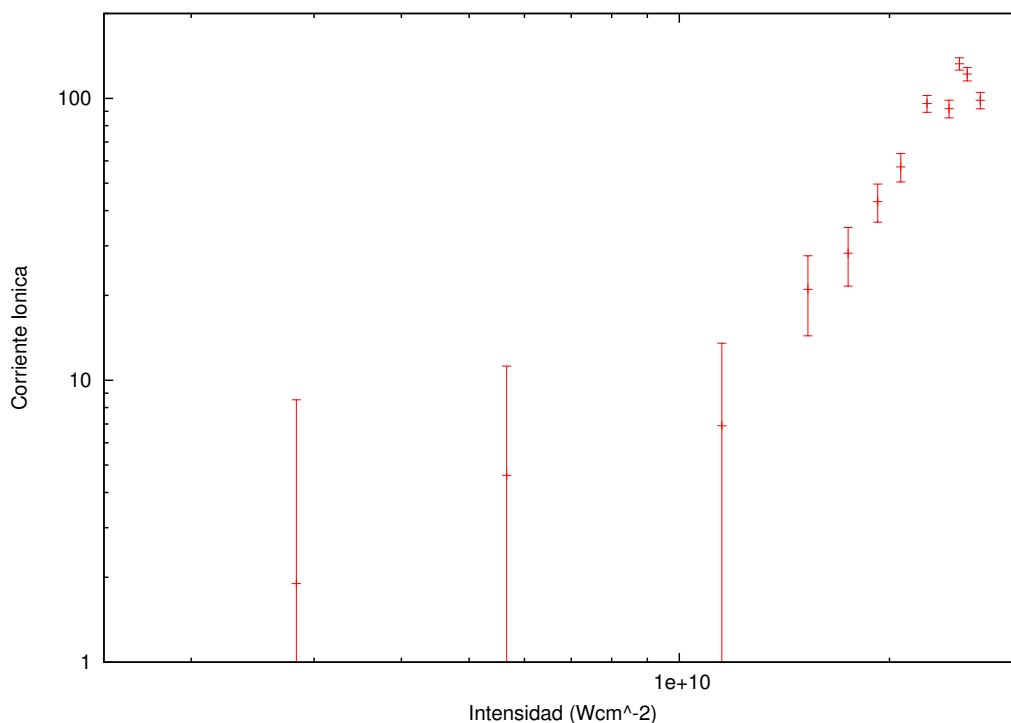


Figura 6.19: Corriente iónica contra intensidad del láser, 26 uma. Escala logarítmica. Máximo correspondiente a C_2H_2 .

6.5. Pérdida de acetileno

A pesar de que muchos autores plantean la pérdida de acetileno (sección 4.2) como un mecanismo importante en la fotodestrucción de los HAP, en los espectros del coroneno obtenidos en este trabajo no aparece como uno de los iones más abundantes, aunque sí se detectó. A partir de la gráfica de intensidad de corriente iónica en función de la intensidad de radiación (figura 6.19), se hizo un análisis equivalente al que se hizo con el ion molecular. El acetileno no apareció en todos los espectros, desapareciendo en la mayoría de las intensidades en el orden de $10^9 Wcm^{-2}$. Eso hizo

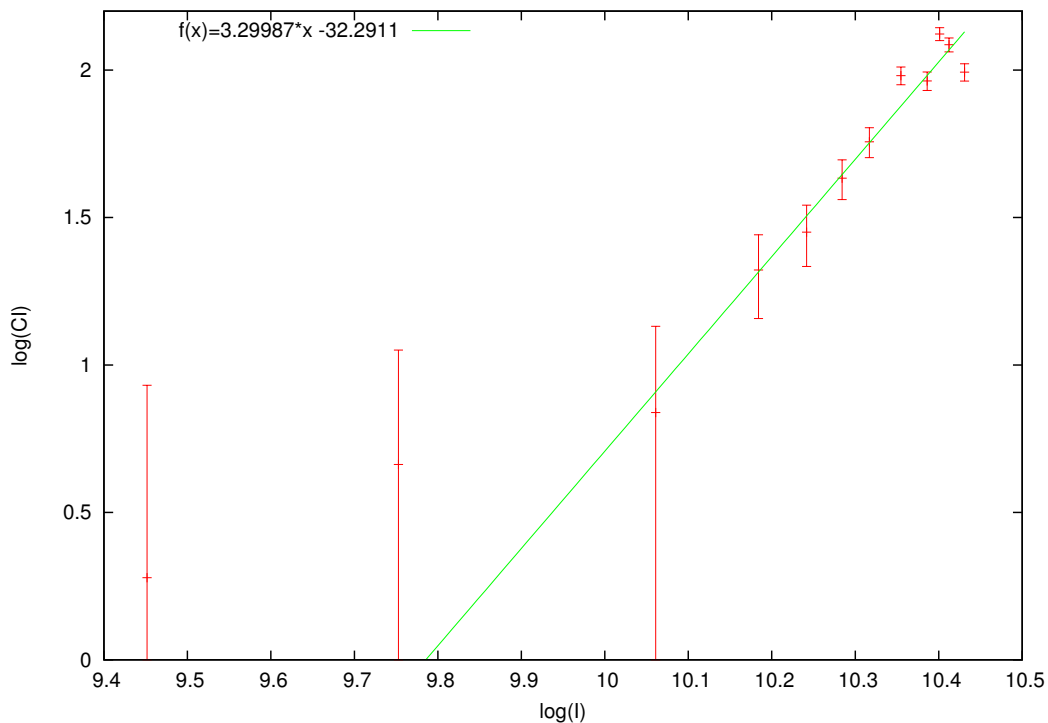


Figura 6.20: Ajuste lineal corriente contra intensidad. Acetileno.
La pendiente de la recta es 3.30 ± 0.32 .

pensar que los dos datos que aparecen en la región menor a $1 \times 10^{10} W cm^{-2}$ debían descartarse. Haciendo esto, se procedió a ajustar la línea recta a los datos restantes (figura 6.20). La energía de ionización del acetileno es $11.400 eV$, que corresponde a la absorción de al menos tres fotones de 266 nm. Al analizar la corriente iónica correspondiente a 26 uma se calcularon 3.30 ± 0.32 fotones. De esto se desprende que se arrancó al de la molécula y posteriormente se fotoionizó.

El hecho de que el ion correspondiente a 26 uma haya aparecido principalmente a intensidades altas se debe a que a intensidades bajas es poco probable que el acetileno arrancado del coroneno por una absorción multifotónica, absorba otros tres fotones

para ionizarse después. La densidad de fotones necesaria para que se de este proceso sólo se alcanza a intensidades altas.

6.6. Cúmulos de coroneno

Otra conclusión a la que se llega a partir de la simple observación de los espectros es que se encontraron masas superiores a 300 unidades atómicas. Esto habla de la presencia de cúmulos en la muestra que, al disociarse, dieron lugar a estructuras con masa mayor que el coroneno.

6.7. Deprotonación total y formación de cúmulos de carbono

Como se observó en la sección 6.2, se detectaron todos los iones con masas múltiplo de 12 uma, es decir, la masa del átomo de carbono. Matemáticamente, estas masas podrían corresponder a moléculas de la forma C_nH_{12} , con n entre 1 y 23, pero hasta ahora no hemos encontrado en la literatura la posibilidad de que el coroneno pierda un carbono sin perder ningún hidrógeno, y sí que los HAP pierdan uno a uno los hidrógenos. Al observar la estructura del coroneno se antoja difícil la primera opción, por lo que nos orientamos a pensar que se trata de cúmulos de carbono C_n con n entre 1 y 24

6.7. DEPROTONACIÓN TOTAL Y FORMACIÓN DE CÚMULOS DE CARBONO99

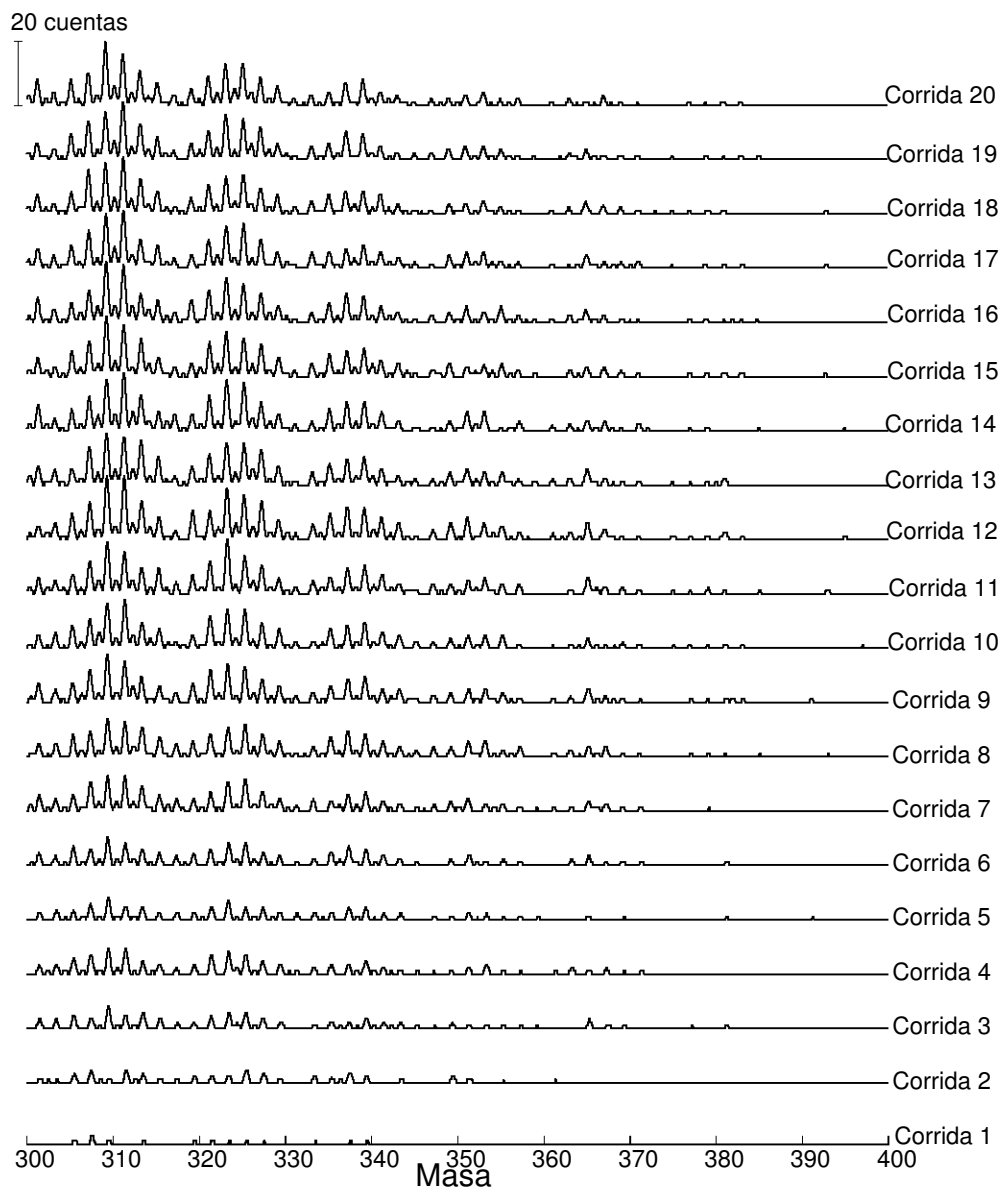


Figura 6.21: Iones detectados con masa mayor a 300 uma.

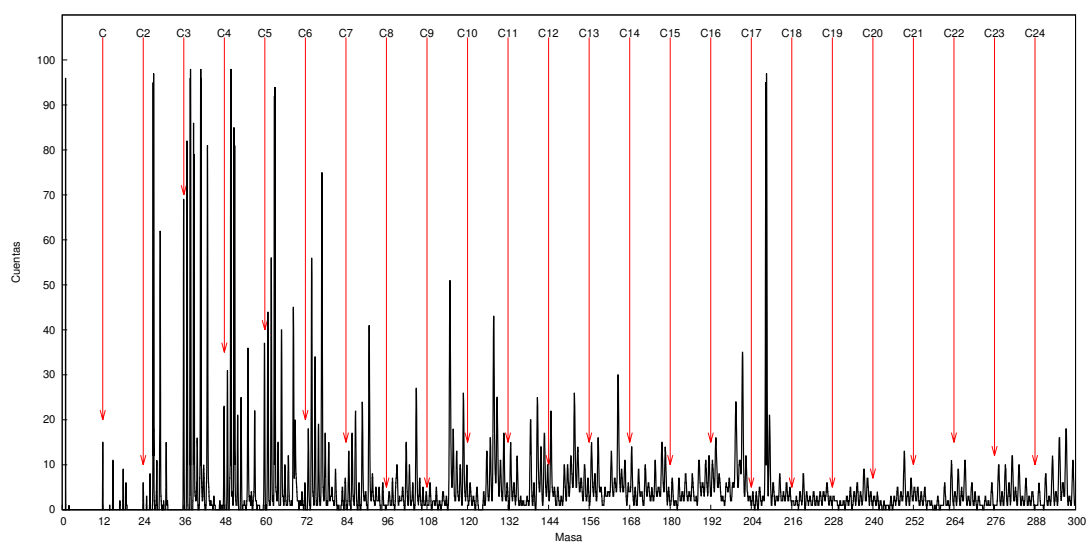


Figura 6.22: Cúmulos de carbono detectados en el espectro del coroneno
En el espectro correspondiente a la mayor intensidad se observan todos los cúmulos de carbono.

Conclusiones

Se obtuvieron veinte espectros de masa para distintas intensidades de radiación y se encontraron e identificaron más de trescientos máximos. Con ellos se elaboró una curva de calibración y se caracterizó a cada ion. Se tuvo una muy buena resolución, pudiendo diferenciar iones consecutivos con masas mayores a 350.

Se estimaron las corrientes iónicas agrupándolas según sus masas, observando que para intensidades de láser mayores predominan los iones ligeros, mientras que, relativamente, a intensidades del láser menores predominan las masas mayores, teniendo particular importancia la presencia de iones con masa mayor a 300. Igualmente, se observó una relación lineal entre la intensidad del láser y la corriente iónica total, relación que da cuenta del mismo fenómeno. Se verificó que la predominancia de iones ligeros o pesados depende de la intensidad del láser. Esto es de gran importancia en los trabajos experimentales de absorción multifotónica ya que en el futuro se podrán concentrar los esfuerzos en el estudio de ciertas familias de iones en particular, al conocer las intensidades para las cuales su aparición es predominante. Lo que podría seguir en esta línea es hacer grupos de masas más acotados, ya que en este trabajo se hicieron grupos de 100 unidades de diferencia.

Se calculó el número de fotones absorbidos para la formación de cada uno de los iones y posteriormente se analizó particularmente el ion molecular, calculando

que absorbió alrededor de 1.7 fotones. Si se compara con los 2 necesarios para la ionización, y considerando los factores planteados en el capítulo 6, se trata de un cálculo exitoso.

El cálculo de los fotones absorbidos por la molécula para ionizarse se logró mediante el análisis detenido de los espectros y las intensidades de radiación, incorporando elementos como la separación en subregímenes de intensidad. Esto da pie para siguientes análisis de otros iones con los mismos datos, o para aproximarse a nuevos espectros. Esto es un avance significativo en los trabajos previos sobre el coroneno ya que, enriqueciendo el análisis con la bibliografía reportada, se encontraron algunas razones por las cuales el cálculo de fotones no era satisfactorio y además se propone un procedimiento para realizar un cálculo más preciso. De esta forma se podrán analizar los iones importantes para estudiar las superficies de energía del coroneno.

Se encontraron en los fragmentos todos aquellos propuestos por otros autores antes en la disociación del coroneno, porque de hecho se encontraron iones C_nH_i para cada n entre 1 y 24, con la ventaja de que gracias a una mayor resolución es posible caracterizar más precisamente las rutas. Esto deja abierto el camino para proponer rutas disociativas que se refieran a iones específicos y no ya conjuntos de iones. Con la alta resolución obtenida fue posible superar un procedimiento que resultaba poco claro y que consistía en trabajar con familias de iones completas aplicando la ecuación de la absorción multifotónica. Ahora, con los cuidados que amerita trabajar con moléculas y no con átomos, se puede proceder al análisis de cada fragmento.

Un rasgo característico de los espectros obtenidos es la presencia de masas mayores a 300, lo que habla de la necesaria presencia de cúmulos en el haz molecular que se usa para la ionización de la molécula. Se vuelve una línea de investigación

muy atractiva la de dilucidar el tipo de configuraciones que forman los cúmulos de coroneno y cómo es la fragmentación de éstos. Para ello es necesario el trabajo teórico de los cálculos de mecánica cuántica que permitan entender cuáles son las configuraciones más estables de cúmulos de coroneno, pero también y sobre todo las configuraciones estables de cúmulos formados por moléculas fragmento de coroneno y/o moléculas de coroneno, que son los que se observan en los espectros.

Un ion presente y característico es el de H^+ , principalmente para intensidades altas, lo que muestra la presencia del proceso de eliminación de hidrógeno en la disociación del coroneno o de los iones formados por la disociación del coroneno. Además, para intensidades altas se encontró el ion H_2^+ , por lo que se puede afirmar que hubo recombinación de hidrógeno.

La presencia de prácticamente todos los iones C_n permite concluir que el proceso de deprotonación total tuvo importancia en el proceso de disociación de la molécula. Con esto, esta investigación hace aportes importantes para el estudio de las moléculas formadas únicamente por átomos de carbono y su notable estabilidad.

Se comprobó la pérdida de acetileno como proceso existente en la fragmentación del coroneno. Aunque no es una ruta que predomine, el cálculo de fotones absorbidos por la molécula no deja lugar a dudas de que el acetileno es un producto en la fotodisociación del $C_{24}H_{12}$. Al tiempo que se desarrolló un procedimiento analítico para mejorar el cálculo de los fotones absorbidos, se descarta la pérdida de acetileno como el principal responsable de la fotodestrucción del coroneno, lo que obliga a siguientes trabajos a buscar mecanismos más importantes. La comprensión de tales mecanismos será un avance importante en el estudio de los HAP tanto en el terreno de la salud como en el de la astrofísica.

Bibliografía

- Allamandola L. J., Tielens A. G. G. M., Barker J. R., *The Astrophysical Journal Supplement Series*, (1989), 71, 733-755.
- Bermudez G., Chan L. Y. "Excitation spectra and fluorescence spectra of coronene in a jet", *J. Phys. Chem.* 90, (1986) 5029-5034
- Bienski L.D. *Fluorescence of coronene*. Ph.D. Thesis. Texas A&M University (1978)
- Boesl U., Weinkauff R., Weickhardt C., Schlag E.W. "Laser ion sources for time-of-flight mass spectrometry". *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 131 (1994) 87-124
- Carelli, F., Gianturo, F. A. "Resonant dynamics of gas-phase electron-driven reactions: The coronene molecule as a prototype in planetary atmospheres and interstellar clouds", *Computational and Theoretical Chemistry* 990 (2012) 67-74.
- Daz N. E., Alfaro J.M., Garza H., *Ciencia UANL*, (2001), Vol. IV, No 4, 420-425.
- Disdier B., Arfi C., Pastor J., Pauli A.M., Portugal H., *Analuís*, (1999), 27, 235-241.

- Dixit S., McKoy, V. "Theory of resonantly enhanced multiphoton processes in molecules" *J. Chem. Phys.* 82 (**1985**) 3546-3553.
- Duley, W., "A plasmon resonance in dehydrogenated coronene ($C_{24}H_x$) and its cations and the origin of the interstellar extinction band at 217.5 nanometers" *The astrophysical journal*, 639:L59-L62, (**2006**) marzo 10
- Duley, W., "Dehydrogenated cations of coronene, $C_{24}H_x^+$: the source of many diffuse interstellar bands" *The astrophysical journal*, 643:L21-L24, (**2006**) mayo 20
- Duncan M. A., Knight A.M., Negishi Y., Nagao S., Nakamura Y., Kato A., Nakajima A., Kaya K. "Production of jet-cooled coronene and coronene cluster anions and their study with photoelectron spectroscopy". *Chemical Physics Letters* 309 (**1999**) 49-54
- Ekern S. P., Marshall A. G., Szczepanski J., Vala M., *The Astrophysical Journal*, (**1997**), 488, L39-L41
- Ekern S. P., Marshall A. G., Szczepanski J., Vala M., *J. Phys. Chem. A*, (**1998**), 102, 3498-3504.
- Fuentes Cruz, César David, *Fotodisociación de pentadieno con radiación laser de 266 nm*, Tesis de licenciatura, F. Ciencias, UNAM, (**2009**)
- Ho C.-J., Rabbitt R.J., Topp M.R. "Spectroscopy of a picosecond excited state: The $S_2(B_{1u})/S_0(A_{1g})$ transition of Coronene". *J. Phys. Chem.* 91 (**1987**) 5599-5607
- Itoh T. "Multiple fluorescence and the electronic relaxation processes of coronene vapor: The fluorescence from the S_1 , S_2 and S_3 states". *J. Mol. Spec.* 252 (**2008**) 115-120.

- Joachin, H., Ulrich, D., “Computer methods for sampling from gamma, beta, poisson and binomial distributions, *Computing* 12 (1974) 223-246. Citado en Poveda (2009)
- Lambropoulos P., *Applied Optics*, (1980), 19 (23), 3926-3933.
- Lesellier E. *Analisis*, (1999), 27, 241-249.
- Mamyrin, B.A. “Laser assisted reflectron time-of-flight mass spectrometry”. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 131 (1994) 1-19
- Mathur, D., “Matter in strong fields: from molecules to living cells”, *Journal of Physics: Conference Series*, (2007), 88.
- Muños Rugeles, Leonardo, *Fotoionización y fotodisociación de alcoholes lineales por absorción múltiple de fotones*, Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias, Escuela de química, Universidad industrial de Santander-UNAM, Bucaramanga, (2010)
- Nijegorodov N., Mabbs R., Downey W.S. “Evolution of absorption, fluorescence, laser and chemical properties in the series of compounds perylene, benzo(ghi)perylene and coronene”. *Spectrochimia Acta Part A* 57 (2001) 2673-2685.
- Obolensky O.I., Semenikhina V.V., Solovyov A.V., Greiner W. “Interplay of electrostatic and van der Waalss forces in coronene dimer”. *International Journal of Quantum Chemistry* 107 (2007) 1335-1343.
- Poveda Jaramillo, J. C., *Fotoionización y fotodisociación de hidrocarburos aromáticos policíclicos*, Tesis de Doctorado, (2009), Posgrado en Ciencias Químicas, UNAM, México.

- Poveda, J. C., Álvarez, I., Cisneros, C., “Molecular ionization-dissociation of naphthalene in the multiple photon absorption regimes” *Naphtalene: Structure, properties and applications*, (2012), Nova Science Publishers Inc.
- Rapacioli M., Spiegelman F., Talbi D., Mineva T., Goursot A., Heine T., Seifert G. “Correction for dispersion and Coulombic interactions in molecular clusters with density functional derived methods: Application to polycyclic aromatic hydrocarbon clusters”, *J. Chem. Phys.*, 130, 244304 (2009)
- Robin, M. “Multiphoton fragmentation and ionization” *Applied optics* Vol. 19, No. 23 Diciembre (1990)
- San Román Rodríguez, A., *Fragmentación del 2,3-benzantraceno (C₁₈H₁₂) con radiación láser de 355 nm*, Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM, (2008).
- Scarborough, T., Strohaber, J., Foote, D., McAcy, C., Uiterwaal, C. “Ultrafast REMPI in benzene and the monohalobenzenes without the focal volume effect” *Phys. Chem. Phys.* (2011), 13, 13783-13790
- Sotoyama W., Sato H., Matsuura A., Sawatari N. “Ab initio configuration interactions singles (CIS) study on polycyclic aromatic molecules (I): Correlation between calculated and observed excitation energies”. *Journal of Molecular Structure THEOCHEM* 759 (2006) 165-169
- Van-Oanh, N., Désesquelles, P., Douin, S., Bréchnignac, Ph., “Photofragmentation of the fluorene cation: I. new experimental procedure using sequential multiphoton absorption” *J. Phys. Chem. A*. 110 (2006) 5592

Whiley W.C. y McLaren I.H., J. *Mass Spectrom.* (**1997**), 32, 4-11

Yépez Martínez, Tochtli Cuauhtli, *Aplicaciones del láser: ionización y disociación multifotónica de fluoreno*, Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM, (**2006**).