



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICA)  
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

FOTÓLISIS DEL NITROMETANO EN EL LÍMITE DE TRANSICIÓN  
MULTIFOTÓNICA

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:  
ANA DENHI MARTÍNEZ FARFÁN

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

MIEMBRO COMITÉ TUTOR  
DR. IGNACIO ÁLVAREZ TORRES  
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

MIEMBRO COMITÉ TUTOR  
DR. RAMIRO GARCÍA GARCÍA  
INSTITUTO DE FÍSICA

MÉXICO, D. F. JUNIO 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	V
<b>ABSTRACT</b> .....	VI
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>OBJETIVOS</b> .....	6
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>I. Fundamentos de la fotoionización y fotodisociación</b> .....	7
I.1 Fotoionización .....	8
I.2 Fotodisociación .....	9
I.3 Procesos multifotónicos .....	10
I.3.1 Ionización y disociación multifotónica .....	10
I.3.2 Mecánica de reacción en procesos MFI .....	12
I.4 Efecto de la intensidad de radiación .....	16
I.5 Estimación de la densidad fotónica .....	21
I.6 Cálculo del número de fotones absorbidos .....	22
I.7 Espectrometría de masas por tiempo de vuelo .....	26
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>II. Diseño experimental</b> .....	28
II.1 Fuente de iones .....	29
II.2 Fuente de energía: Láser Nd:YAG .....	30
II.3 Sistema de inserción de la muestra .....	35
II.3.1 Generación del haz molecular .....	38
II.3.2 Haces efusivos y supersónicos .....	38
II.4 Formación de los iones: simultaneidad y circuito de retardo .....	40
II.5 Aceleración mediante la polarización de los electrodos .....	41
II.6 Tubo de vuelo .....	42
II.7 Tubo de vuelo tipo reflectrón .....	43

II.8 Sistema de vacío .....	46
II.9 Sistema de adquisición de datos .....	47
II.9.1 Analizador multicanal .....	48
II.10 Resolución .....	50
<b>CAPÍTULO 3</b>	
<b>III. Fotoionización y fotodisociación del Nitrometano</b> .....	<b>52</b>
III.1 Estados electrónicos moleculares .....	52
III.2 Energías de disociación y ionización .....	54
III.3 Procesos de disociación del nitrometano .....	56
III.4 Descripción del trabajo experimental .....	62
III.5 Fotoionización del nitrometano a 532 nm .....	70
III.5.1 Comparación de espectros con y sin gas de arrastre .....	73
III.5.2 Energía de los procesos disociativos .....	78
III.5.3 Propuestas de vías disociativas moleculares .....	81
III.6 Fotoionización del nitrometano a 355 nm .....	83
III.6.1 Comparación de espectros con y sin gas de arrastre .....	88
III.6.2 Energía de los procesos disociativos .....	90
III.6.3 Propuestas de vías disociativas moleculares .....	93
III.7 Fotoionización del nitrometano a 266 nm .....	96
III.7.1 Energía de los procesos disociativos .....	100
III.7.2 Propuestas de vías disociativas moleculares .....	102
III.7.3 Agregados o Clústeres .....	103
<b>RESULTADOS</b> .....	<b>105</b>
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>108</b>
<b>RECOMENDACIONES</b> .....	<b>110</b>
<b>Apéndice I</b> .- Fundamentación de la medida .....	<b>111</b>
<b>Apéndice II</b> .- PowderX .....	<b>118</b>
<b>Bibliografía</b> .....	<b>128</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Procesos de absorción de un fotón .....	7
<b>Figura 2.</b> Absorción secuencial y simultánea.....	8
<b>Figura 3.</b> Fotoionización .....	8
<b>Figura 4.</b> Disociación .....	9
<b>Figura 5.</b> Mecanismos ID(Ionización-Disociación) y DI(Disociación-Ionización).....	12
<b>Figura 6.</b> Multifotoionización resonante REMPI (1+1) y (2+1).....	13
<b>Figura 7.</b> Multifotoionización no resonante NREMPI (1+1) .....	14
<b>Figura 8.</b> Mecanismo de Ladder Switching.....	16
<b>Figura 9a.</b> Mecanismos de ionización por efecto del campo. MFI .....	17
<b>Figura 9b.</b> Mecanismos de ionización por efecto del campo. Tunelaje .....	18
<b>Figura 9c.</b> Mecanismos de ionización por efecto del campo. Supresión de barrera .....	18
<b>Figura 10.</b> Diagrama del sistema de espectrometría R-TOF.....	28
<b>Figura 11.</b> Fotografía de la región de interacción .....	29
<b>Figura 12.</b> Pulso de salida de un láser Nd <sup>3+</sup> :YAG operando a 1064 nm, (a) Pulso del láser operando sin Q-Switch. (b) Pulso del láser con Q-Switch .....	31
<b>Figura 13.</b> Vista isométrica de los componentes internos del láser Lab-Series.....	33
<b>Figura 14A.</b> Fotografías de la configuración de los dispositivos de inserción de la muestra (A) Parte externa.....	36
<b>Figura 14A.</b> Fotografías de la configuración de los dispositivos de inserción de la muestra (B) Parte interna .....	37

<b>Figura 15.</b> Esquema de la expansión supersónica: formación del haz supersónico.....	39
<b>Figura 16.</b> Dispersión espacial en la formación de los iones.....	41
<b>Figura 17.</b> Tubo de vuelo : Tipo lineal.....	42
<b>Figura 18.</b> Esquema del Reflectrón .....	43
<b>Figura 19.</b> Tubo de vuelo: Tipo Reflectrón.....	44
<b>Figura 20.</b> Bomba de vacío: Esquema bomba turbomolecular.....	45
<b>Figura 21.</b> Esquema de una placa de microcanal (MCP) .....	47
<b>Figura 22.</b> Curva de calibración a 266 nm .....	48
<b>Figura 23.</b> Resolución para diferentes masas en un espectro R-TOF de nitrometano a 266 nm .....	48
<b>Figura 24.</b> Resolución para diferentes masas en un espectro R-TOF de nitrometano a 355 nm .....	49
<b>Figura 25.</b> Resolución para diferentes masas en un espectro R-TOF de nitrometano a 532 nm .....	49
<b>Figura 26.</b> Geometría del estado base del nitrometano.....	52
<b>Figura 27.</b> Energías de disociación del nitrometano.....	54
<b>Figura 28.</b> Vías disociativas del nitrometano $\text{CH}_3\text{NO}_2$ .....	55
<b>Figura 29.</b> Espectro de tiempo de vuelo a 355 nm sin gas portador .....	61
<b>Figura 30.</b> Curva de calibración con 355 nm .....	63
<b>Figura 31.</b> Curva de calibración con 532 nm .....	63
<b>Figura 32.</b> Espectros de tiempo de vuelo de nitrometano sin gas portador a 532 nm y energía de radiación baja .....	65

<b>Figura 33.</b> Espectros de tiempo de vuelo de nitrometano sin gas portador a 532 nm y energía de radiación alta .....	66
<b>Figura 34.</b> Espectros de masas del nitrometano a distintas energías de radiación con 532 nm. Identificación de señales con mayor abundancia .....	66
<b>Figura 35.</b> Espectros de masas a 532 nm, sin gas de arrastre (a, b) y con gas helio (c, d).....	68
<b>Figura 36.</b> Espectros de masas a 532 nm, sin gas de arrastre (a, b) y con gas argón (c, d).....	69
<b>Figura 37.</b> Comparación del crecimiento de la corriente iónica en función de la energía para $H^+$ con distinto gas de arrastre utilizando radiación de 532 nm .....	70
<b>Figura 38.</b> Comparación del crecimiento de la corriente iónica en función de la energía para $C^+$ con distinto gas de arrastre utilizando radiación de 532 nm .....	70
<b>Figura 39.</b> Espectros a $\sim 1.79 \times 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , (a) sin gas portador, (b) con helio como gas portador, (c) con argón como gas portador .....	71
<b>Figura 40.</b> Cálculo de fotones para $H^+$ .....	72
<b>Figura 41.</b> Cálculo de fotones para $C^+$ .....	72
<b>Figura 42.</b> Cálculo de fotones para $CH_3^+$ .....	73
<b>Figura 43.</b> Cálculo de fotones para $C_2^+$ .....	73
<b>Figura 44.</b> Energías de disociación del nitrometano.....	75
<b>Figura 45.</b> Espectros de tiempo de vuelo de nitrometano sin gas portador a 355 nm y energía de radiación baja .....	77
<b>Figura 45.</b> Espectros de tiempo de vuelo de nitrometano sin gas portador a 355 nm y energía de radiación alta .....	78

<b>Figura 47.</b> Espectros de masas del nitrometano a distintas energías de radiación con 355 nm. Identificación de señales con mayor abundancia .....	78
<b>Figura 48.</b> Corrientes iónicas de algunos de los iones más abundantes a 355 nm de la muestra de nitrometano sin gas portador .....	80
<b>Figura 49.</b> Comportamiento de la corriente iónica total en función de la intensidad de radiación para 532 nm y 355 nm sin gas portador. ....	80
<b>Figura 50.</b> Comparación del crecimiento de la corriente iónica de $H^+$ en función de la energía de radiación con distinto gas de arrastre. ....	81
<b>Figura 51.</b> Comparación del crecimiento de la corriente iónica de $C^+$ en función de la energía de radiación con distinto gas de arrastre. ....	81
<b>Figura 52.</b> Cálculo de fotones para $H^+$ .....	84
<b>Figura 53.</b> Cálculo de fotones para $C^+$ .....	84
<b>Figura 54.</b> Formas estructurales (a)nitro-metano y (b)nitrito de metilo .....	85
<b>Figura 55a.</b> Comportamiento de los iones $C^+$ y $CH_3^+$ .....	86
<b>Figura 55b.</b> Comportamiento de los iones $CH^+$ y $CH_2^+$ .....	86
<b>Figura 56.</b> Comportamiento de los iones $O^+$ y $OH^+$ .....	87
<b>Figura 57.</b> Comparación de espectros de tiempo de vuelo de los fragmentos iónicos del nitrometano sin gas portador a 266 nm .....	88
<b>Figura 58.</b> Espectros de tiempo de vuelo de nitrometano sin gas portador a 266 nm.....	90
<b>Figura 59.</b> Ampliación del espectro de tiempo de vuelo de nitrometano sin gas portador a 266 nm .....	91

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Valores obtenidos para el parámetro de Keldysh que muestran el proceso multifotónico dominante .....	20
<b>Tabla 2.</b> Valores de la probabilidad de coherencia para 2, 3 y 4 fotones .....	22
<b>Tabla 3.</b> Relación de los armónicos con sus energías .....	33
<b>Tabla 4.</b> Propiedades del pulso láser .....	34
<b>Tabla 5.</b> Relación de densidad fotónica en función de la intensidad .....	35
<b>Tabla 6.</b> Velocidades y tiempos de vuelo de iones de distintas masas a 355 nm .....	44
<b>Tabla 7.</b> Asignación electrónica para cada uno de los átomos que conforman la molécula de nitrometano .....	52
<b>Tabla 8.</b> Estados electrónicos excitados del nitrometano, notación de Flicker .....	53
<b>Tabla 9.</b> Estados electrónicos excitados del nitrometano, notación de Goebbert .....	53
<b>Tabla 10.</b> Relación del ión con su masa a 532 nm .....	67
<b>Tabla 11.</b> Número de fotones necesarios para la formación del ión con radiación de 532 nm.....	73
<b>Tabla 12.</b> Energía de radiación absorbida para la formación del ión con radiación de 532 nm .....	74
<b>Tabla 13.</b> Relación del ión con su masa a 355 nm .....	79
<b>Tabla 14.</b> Corriente iónica de algunos iones a diferentes energías para 355 nm .....	82
<b>Tabla 15.</b> Número de fotones necesarios para la formación del ión con radiación de 355 nm.....	83
<b>Tabla 16.</b> Energía de radiación absorbida para la formación del ión con radiación de 355 nm .....	83
<b>Tabla 17.</b> Relación del ión con su masa a 266 nm .....	89
<b>Tabla 18.</b> Número de fotones necesarios para la formación del ión con radiación de 266 nm.....	91
<b>Tabla 19.</b> Energía de radiación absorbida para la formación del ión con radiación de 266 nm.....	92
<b>Tabla 20.</b> Clústeres identificados a 266nm .....	94

## RESUMEN

Se utilizó la técnica de espectrometría de masas por tiempo de vuelo en la investigación de los fragmentos iónicos producidos por la interacción de fotones de 532 nm, 355 nm y 266 nm con la expansión adiabática de moléculas de nitrometano ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ). En los espectros obtenidos se identificaron iones como:  $\text{H}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{C}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}^+$ ,  $\text{CHNO}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}^+$  en la interacción de fotones a 532 nm. Se observó el fenómeno de la eliminación de hidrógeno molecular así como la ausencia del ión padre el cual se identificó únicamente a 266 nm con muy poca abundancia. El uso de gases portadores como helio (He) y argón (Ar) modificó la intensidad y la producción de los iones. El cambio más significativo se obtuvo cuando se usó helio como gas portador. Se compararon algunos de los resultados reportados con los ya existentes en la literatura. Basándose en los resultados experimentales se proponen diferentes vías disociativas para la producción de los fragmentos iónicos del nitrometano.

**Palabras claves:** Espectrometría de masas por tiempo de vuelo, fragmentos iónicos, nitrometano, gas portador, vías disociativas.

## ABSTRACT

The time of flight (TOF) mass spectrometry technique was used to identify the ionic fragments produced by the interaction of photons of 532 nm, 355 nm and 266 nm with the adiabatic expansion of the molecules of nitromethane. From the TOF spectra ions like  $H^+$ ,  $C^+$ ,  $CH^+$ ,  $CH_2^+$ ,  $CH_3^+$ ,  $C_2^+$ ,  $C_2H^+$ ,  $HCO^+$ ,  $CHNO^+$ ,  $CH_3NO^+$  were obtained. Phenomena as molecular hydrogen elimination was observed as well as a very small amount of parent ion at 266 nm. The use of carrier gases (He, Ar) modify the intensity and the production of the ions. These effects were more significant when He was used. Some of the results reported were compared with the results from other laboratories. Based on our experimental results, different dissociative channels are proposed for the production of the ionic fragments of nitromethane.

**KEY WORDS:** Time of flight mass spectrometry, ionic fragments, nitromethane, carrier gas, dissociative channels.

# INTRODUCCIÓN

Las fuentes energéticas no renovables han sido generadoras de investigación en diferentes ramas de la ciencia, una de ellas es la física atómica y molecular. En particular se han intensificado los estudios en el campo de la combustión, debido a la necesidad actual de una combustión eficiente combinada con una baja producción de contaminantes, como el dióxido y monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y azufre, entre otros.

Para comprender mejor los procesos de combustión, es necesario el estudio a nivel molecular de diferentes procesos dentro de los cuales se encuentran la fotoionización y fotodisociación. La fotodisociación se define como la ruptura molecular debida a la absorción de radiación luminosa. La fotoionización se puede entender como el proceso donde la absorción de uno o más fotones por la molécula o átomo, conduce al desprendimiento electrónico, dejando así a una partícula ionizada.

Dentro de la infinidad de moléculas existentes relacionadas con la combustión, se ha seleccionado para la investigación al nitrometano, ya que es uno de los combustibles líquidos más limpios y de alto rendimiento. Al decir limpio, se refiere a que, gracias al oxígeno contenido en el nitrometano se quema mucho menos oxígeno atmosférico en comparación a hidrocarburos como la gasolina. Por lo que hay un interés importante en conocer sus procesos intermoleculares en el estudio de la química atmosférica.

El nitrometano ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) es el nitroalcano más sencillo. A pesar de esto posee una estructura electrónica muy compleja. Los nitroalcanos son un grupo interesante de moléculas con algunas propiedades químicas y físicas inusuales. Estas propiedades se deben a la naturaleza electronegativa de los átomos que lo constituyen y al gran momento dipolar que caracteriza a la molécula y que le permite formar iones negativos (aniones) [1], por medio de captura electrónica cuando está en fase gaseosa, así como iones positivos (cationes) siendo los más comunes  $\text{CH}_3^+$  y  $\text{NO}^+$  también en fase gaseosa.

El momento dipolar crece mientras más grande sea la diferencia de electronegatividad de los átomos que conforman a la molécula. La distancia entre la separación de las cargas es

un factor decisivo en el tamaño del dipolo, que se expresa en unidades de Debye donde 1 Debye (D) equivale a  $3.34 \times 10^{-30}$  cm. El momento dipolar calculado para el nitrometano es de  $3.46 \pm 0.02$ D [2].

Este compuesto orgánico se considera una de las sustancias contaminantes del aire, encontrándose en concentraciones de alrededor de  $10 \mu\text{g} / \text{m}^3$  [3].

Entre algunos de los usos principales se han identificado combustible para autos de carrera, agente explosivo, disolvente industrial, químico intermediario en la síntesis de biocidas, productos agrícolas y otros productos intermedios, removedor de adhesivos, estabilizador de disolvente de limpieza en seco y lubricante multiuso. Todos estos atributos hacen del nitrometano una sustancia importante de estudio en diversas áreas. Entre ellas resaltan las aplicaciones como combustible líquido por estar relacionada con la contaminación del aire, ya que en la fotodisociación del nitrometano algunos de sus fragmentos son relevantes en la química atmosférica, tal es el caso del  $\text{NO}_2$  (dióxido de nitrógeno).

La fotoquímica de su estado fundamental y su estado iónico, se explica en gran parte por la pérdida de 3 orbitales moleculares ocupados por el fragmento  $\text{NO}_2$ : el primer orbital perdido es no ligado y se localiza fuera del plano del orbital  $\pi$ , los otros dos orbitales que son casi degenerados y se localizan dentro del plano del orbital de pares solitarios. De los dos orbitales de pares solitarios, uno contribuye al carácter ligado de CN (banda  $\sigma$ ), mientras que el otro es ligeramente anti ligado y confinado a los átomos de oxígeno.

Por su parte, la fotofísica del nitrometano se caracteriza por un espectro de absorción electrónico del  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  que consiste en dos transiciones en la región UV, la primera con una banda “fuerte” cerca de los 198 nm (6.25 eV) que corresponde a una transición  $\pi^* \leftarrow \pi$  de un electrón no ligado perteneciente al fragmento  $\text{NO}_2$  y la segunda con una banda “débil” centrada alrededor de los 270 nm (4.6 eV) que corresponde a una transición  $\pi^* \leftarrow \sigma$ , a pesar de que hay muchas otras transiciones que se observan vía VUV, estas son las más estudiadas.

La presente tesis se centra en la investigación experimental de la interacción entre radiación láser y un haz molecular de nitrometano en el régimen de transición

multifotónico. El objetivo principal es el estudio de la fragmentación de dicha molécula mediante el proceso de absorción multifotónica con intensidades de radiación en intervalos de  $10^8 - 10^{11} \text{ W}\cdot\text{cm}^2$ , asegurando densidades fotónicas suficientes para los procesos multifotónicos.

Un parámetro para indicar el tipo de proceso que se tiene a partir de la interacción radiación láser y moléculas es el parámetro de Keldysh ( $\gamma$ ), del cual se habla en la sección I.4 donde se demuestra que de acuerdo al valor del parámetro determinado en función de las condiciones experimentales, la fragmentación sucede en un régimen de ionización multifotónica cuando  $\gamma \gg 1$ .

El experimento se ha realizado en un intento de ilustrar los procesos de este gas en la atmósfera y comprender la física básica de los procesos de interacción de fotones con las moléculas. A pesar de que en condiciones atmosféricas su interacción es mucho más compleja, con estos experimentos se tiene una base para estudios posteriores y posibles aplicaciones.

Para el estudio de la fragmentación molecular mediante la interacción láser se usó la técnica de espectrometría de masas por tiempo de vuelo en modo Reflectrón, R-TOFMS (*Reflectron-Time Of Flight Mass Spectroscopy*), en la región de frecuencias del visible y ultravioleta. Este estudio da lugar a la identificación de vías de disociación preferentes por la molécula en ciertas regiones de energía.

La espectrometría de masas basada en la medición del tiempo de vuelo de los fragmentos moleculares ionizados es actualmente la forma más prometedora para el estudio de la producción de iones resultado de la ionización o fragmentación de las moléculas, debido a su sencillez, precisión en la separación de las masas y la rapidez con que se obtiene el espectro. El fundamento de la bondad de la medida tiene su base en la aceleración simultánea de los iones a la misma energía cinética, la precisión de la medida del tiempo en que recorren la misma distancia y la rapidez del registro de su llegada a los detectores. Uno de los objetivos de esta tesis es estudiar desde un punto de vista experimental los procesos de ionización y disociación para la molécula y a partir de este estudio, proponer una vía específica de fragmentación para algún producto.

Debido a que las bandas de absorción características de esta molécula son 198 nm y 270 nm, la mayoría de las investigaciones sobre la fotodisociación del nitrometano han sido realizadas con esas dos longitudes de onda. En esta investigación se presentan los resultados del estudio de los procesos de fotoionización y fotodisociación del nitrometano, con radiación láser de 266 nm, 355 nm, y 532 nm. Siendo 266 nm la longitud de onda que más se acerca a una de las bandas de absorción.

Cabe destacar que pocos estudios han tratado el proceso de fotoionización del nitrometano a energías con las que se utilizan en esta investigación, por lo que algunos de los resultados reportados son novedosos y otros se comparan con los ya existentes en la literatura.

La tesis se desglosa en tres capítulos seccionados de la siguiente manera:

**Capítulo 1. Fundamentos de la fotoionización y fotodisociación:** Se introduce la fundamentación teórica necesaria para explicar los procesos de interacción de la radiación láser con la materia, analizando aspectos moleculares relacionados con eficiencias de absorción y el efecto de la intensidad de radiación para identificar el tipo de proceso por el cual se llega a la ionización o disociación. Se presenta la probabilidad de transición de un proceso de n-fotones como función de la intensidad del láser, a partir del cual se puede obtener el **orden** del proceso. Se llama **orden** en la presente investigación, al número de fotones involucrados en el proceso.

**Capítulo 2. Diseño experimental:** Se detalla el montaje experimental utilizado. Se incluye el principio o base de la medida (el cual se puntualiza en el apéndice I) y el funcionamiento de los detectores, la metodología de análisis de datos y la medición de los parámetros cinemáticos.

**Capítulo 3. Fotoionización y fotodisociación del nitrometano:** Las primeras secciones se dedican a la descripción propiamente del nitrometano, así como a la interacción de éste con la radiación láser incorporando estudios previos realizados por distintos grupos de investigación con algunas técnicas similares a las utilizadas en la presente tesis. Se comparan resultados donde se muestran similitudes y nuevas aportaciones.

El resto de las secciones que conforman al capítulo 3, corresponden al trabajo de investigación experimental realizado en el Laboratorio de Física Atómica Molecular y Óptica Experimental del Instituto de Ciencias Físicas (FAMOE-ICF).

Básicamente se describe el experimento y los resultados a las longitudes de onda de 532 nm y 355 nm que se encuentran más alejadas de las bandas de absorción del nitrometano, seguido de los resultados obtenidos a 266 nm, donde se observó una mayor producción de fragmentos ionizados. Se detectaron iones provenientes de agregados o “clusters” de nitrometano, presentándose una mayor producción a 266 nm. Para cada una de las longitudes de onda utilizadas se listan los productos iónicos obtenidos a partir del proceso de Disociación-Ionización del nitrometano, se presenta la dependencia entre la intensidad de la radiación y la producción de los iones y se proponen vías de disociación para algunos de los fragmentos. Se muestran las diferencias al utilizar gas de arrastre y cuando no se usa, para algunas longitudes de onda. Se comparan los resultados y se presentan las conclusiones.

Al final se anexan el **Apéndice I** que contiene la fundamentación de la medida donde se detalla la sincronía con la que se realizaron los experimentos y bajo la cual se garantiza la precisión de la medida, además se adjuntan algunos resultados de cálculos de velocidades para algunos iones.

**Apéndice II** muestra programas de análisis de datos y las especificaciones necesarias para interpretar adecuadamente los resultados experimentales.

# OBJETIVOS

## Objetivo general

- Utilizar la espectrometría R-TOF para estudiar la fragmentación de un haz molecular de nitrometano en el régimen de absorción multifotónica de acuerdo al criterio de Keldysh, al interactuar con la radiación láser de 266 nm, 355 nm y 532 nm. A partir de esta interacción, identificar los procesos de ionización y disociación.

## Objetivos particulares

- Mostrar los efectos del uso de un gas de arrastre en la fragmentación del nitrometano como resultado de la absorción multifotónica para longitudes de onda de 532 nm, 355 nm y 266 nm. Así como la dependencia de la formación de los fragmentos iónicos con la intensidad de radiación.
- Comparar los resultados obtenidos a 266 nm con los que se encuentran en la literatura y presentar las diferencias en la producción de fragmentos iónicos producto de un proceso de Disociación-Ionización.
- Proponer algunas vías disociativas para algunos fragmentos generados por la absorción múltiple de fotones.

# CAPÍTULO 1

## I. Fundamentos de la fotoionización y fotodisociación

El estudio de los procesos disociativos y ionizantes que involucran la absorción de fotones es de gran importancia para el entendimiento de procesos físicos y químicos que ocurren en las moléculas. Ayudan a proporcionar respuesta a preguntas como: ¿Qué le sucede a la molécula después de recibir radiación? , ¿Qué enlace se rompe?, ¿Cuántas vías de disociación hay para la molécula de estudio? ¿Cuántos fragmentos se originan después de la Disociación-Ionización?

Las moléculas pueden ser excitadas por radiación electromagnética. Esta excitación promueve a la molécula a un estado fuera del equilibrio, al cual le sigue un proceso de relajación para regresar al estado de equilibrio, este proceso puede ser una simple relajación vibracional, una transición electrónica o bien puede haber una transición radiativa a otros estados produciendo los procesos de fluorescencia y fosforescencia. Puede ocurrir también que la molécula pierda electrones o bien se disocie.

Los tiempos característicos de cada proceso son: relajación vibracional  $10^{-12}$  s [4], transición electrónica  $10^{-18}$  s, fluorescencia  $10^{-9}$  s, fosforescencia  $10^{-3}$  s [4], ionización  $10^{-9}$  -  $10^{-11}$  s y disociación  $10^{-13}$  -  $10^{-14}$  s. Esta tesis se enfocara a los procesos de ionización y disociación que involucran la absorción de uno o varios fotones.

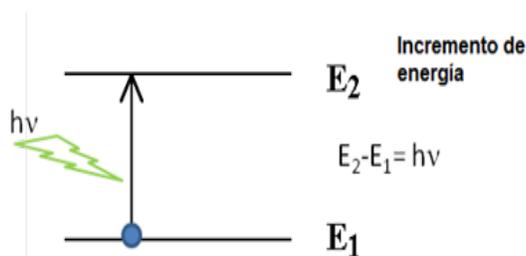


Figura 1.- Proceso de absorción de un fotón.

El mecanismo de absorción de los fotones puede ser a estados propios del sistema o bien a estados virtuales.

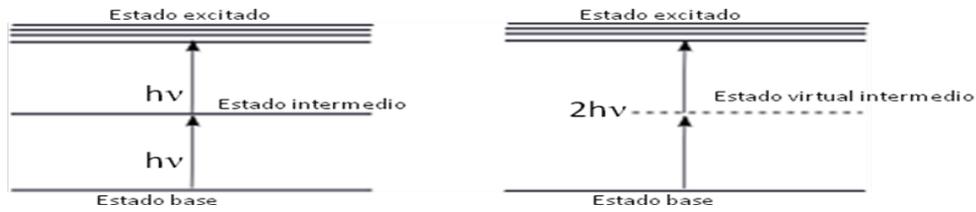


Figura 2.- En (a) se presenta la absorción de 2 fotones que involucra un estado propio y en (b) se muestra una absorción que implica un estado virtual.

### I.1 Fotoionización

Se llama fotoionización al proceso de emisión de uno a más electrones de un átomo o molécula, causado por el impacto de uno o varios fotones. Sin embargo, existe una condición, sólo cuando  $n$  número de fotones tienen la suficiente energía cuántica equivalente a la diferencia de energía que se tiene entre el estado inicial y el estado final (continuo) del átomo o molécula en cuestión, se puede decir que la partícula ha quedado positivamente cargada, es decir, que ha sido ionizada. Las energías de ionización son únicas para cada átomo o molécula, dentro de los primeros veinte elementos de la tabla periódica las energías de ionización oscilan entre 5.1 eV a 24.6 eV, correspondiendo este último valor al helio. Y en el caso de las moléculas poliatómicas las energías de ionización oscilan entre 7 eV a 15 eV [5].

Para ejemplificar este proceso se muestra el caso más simple, la fotoionización de un átomo de carbono.

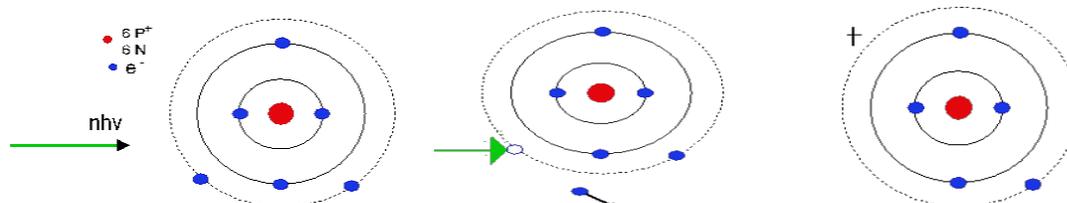


Figura 3.- Fotoionización del átomo de carbono, cuya energía de ionización es 11.3 eV.

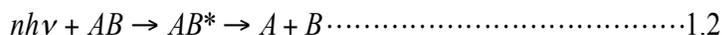
El uso de radiación láser para ionizar proporciona una gran ventaja debido a la monocromaticidad de la fuente. El proceso de ionización es una forma de cuantificar las propiedades eléctricas.

Una manera para detectar al átomo o molécula ionizado es detectando al electrón liberado o bien al ión resultante con un multiplicador de electrones. Si se utiliza radiación láser lo suficientemente intensa para provocar el proceso de excitación, basta con la absorción de un fotón del haz del láser para que el proceso de ionización pueda ocurrir, esto en dependencia de la energía de ionización que requiera la partícula.

## I.2 Fotodisociación

Se llama fotodisociación cuando el impacto de uno o varios fotones en moléculas o iones moleculares rompe un enlace molecular. Existen distintos casos disociativos producidos por el impacto de uno o varios fotones que a continuación se enlistan:

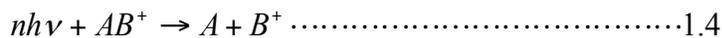
Disociación de una molécula en fragmentos neutros en el estado electrónico base.



Disociación de una molécula en fragmentos neutro y excitado electrónicamente.



Disociación de un ión molecular.



Ionización disociativa de una molécula.

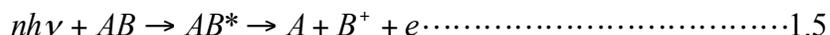


Figura 4 .- Disociación de una molécula de oxígeno cuya energía de disociación es 5.16 eV. (veáse la ecuación 1.2)

La energía de disociación de las moléculas depende de la forma en cómo están unidos los átomos que la conforman, es decir, de su estructura molecular. Esta energía de disociación puede medirse de varias maneras; ya sea desde el mínimo de la curva de energía potencial que describe el enlace principal de la molécula o bien como un cambio en la entalpía estándar cuando se rompe un enlace debido a una reacción.

### **I.3 Procesos multifotónicos**

Los procesos multifotónicos son aquellos en los que se tiene una absorción continua de fotones por parte de un átomo o molécula. La “multiabsorción” puede ocurrir de dos maneras ya sea secuencial o simultánea. La primera involucra la interacción con estados reales y la segunda con estados virtuales. Ambas tienen como fin alcanzar un estado excitado y dependen de la potencia de la radiación incidente.

Si la duración del pulso láser es mayor que la vida media del estado entonces la molécula se disocia en fragmentos neutros que posteriormente se ionizan; si por el contrario la duración del pulso es menor que el tiempo de vida media del estado, entonces es posible alcanzar el nivel de ionización de la molécula. De manera que los procesos de ionización y disociación están relacionados con la intensidad, la energía y el ancho temporal del pulso láser. La absorción multifotónica presente en los procesos multifotónicos de ionización y disociación es posible cuando se tienen fuentes de radiación con altas potencias. Un átomo, molécula o ión, podrá absorber simultáneamente 2 o más fotones.

En los procesos multifotónicos la energía de un fotón es pequeña comparada con el potencial de ionización, esto implica que para alcanzar la ionización o la fragmentación se requieren varios fotones.

#### **I.3.1 Ionización y disociación multifotónica**

El término ionización multifotónica se usa para definir un proceso donde dos o más fotones son absorbidos por un sistema para ionizarse [6]. Los procesos de ionización

multifotónica requieren un campo de radiación intensa para que la absorción de más de un fotón por una molécula sea posible. Con una alta densidad fotónica puede haber canales de transición que antes no eran permitidos. Al igual que la ionización, la disociación multifotónica generalmente requiere una radiación láser intensa para asegurar la absorción de varios fotones, antes de que ocurra la relajación vibracional del nivel previamente excitado. Con un fotón absorbido es posible rebasar el límite de disociación y el mismo resultado se puede conseguir absorbiendo dos o más fotones, que aporten la energía suficiente para lograr la disociación. Bajo estas condiciones, si la molécula es excitada a un estado de energía por debajo del nivel de ionización, pero con la energía suficiente para alcanzar la disociación, entonces la molécula se fragmenta dando lugar a especies neutras (véase ecuación 1.2) las cuales pueden absorber fotones para luego ionizarse o volverse a fragmentar. Así que, si el estado excitado intermedio después de absorber un fotón tiene un tiempo de vida más corto que el ancho temporal del pulso láser, el proceso de disociación seguido de ionización se beneficia. Si por el contrario el ancho del pulso láser es menor que el tiempo de vida del estado excitado intermedio, entonces la ionización predispone a la disociación. Por lo tanto a medida que el ancho temporal del pulso láser sea más estrecho, los canales de disociación serán más escasos [7].

Se identifican dos mecanismos: el de Disociación – Ionización (DI), que ocurre cuando la molécula presenta estados predisociativos y se disocia antes de ionizarse y la producción del ión molecular presenta baja probabilidad. Y el mecanismo de Ionización-Disociación, en el cual la molécula absorbe los suficientes fotones para ionizarse y posteriormente se disocia, en este caso se observa la formación abundante del ión molecular.

En la figura 5 se muestran los mecanismos por los cuales se pueden obtener especies ionizadas mediante la absorción múltiple de fotones. Es importante notar de la figura 5 que para el mecanismo DI se tiene primero la absorción previa de dos fotones, que coincide con un estado disociativo y produce una primera disociación, dejando a los fragmentos en un estado excitado, a partir del cual al absorber tres fotones más, se alcanza la ionización de uno de los fragmentos. El mecanismo ID muestra la absorción de

cuatro fotones con los cuales se obtiene el ión molecular que se disocia dejando un fragmento iónico y uno neutro, que pueden continuar absorbiendo fotones para alcanzar una doble ionización y ionización, respectivamente. Que los fragmentos sean precursores del ión molecular es una de las características particulares del mecanismo DI. Otra de las características particulares del proceso de Disociación-Ionización es la formación de iones ligeros, es decir, conformados por pocos átomos.

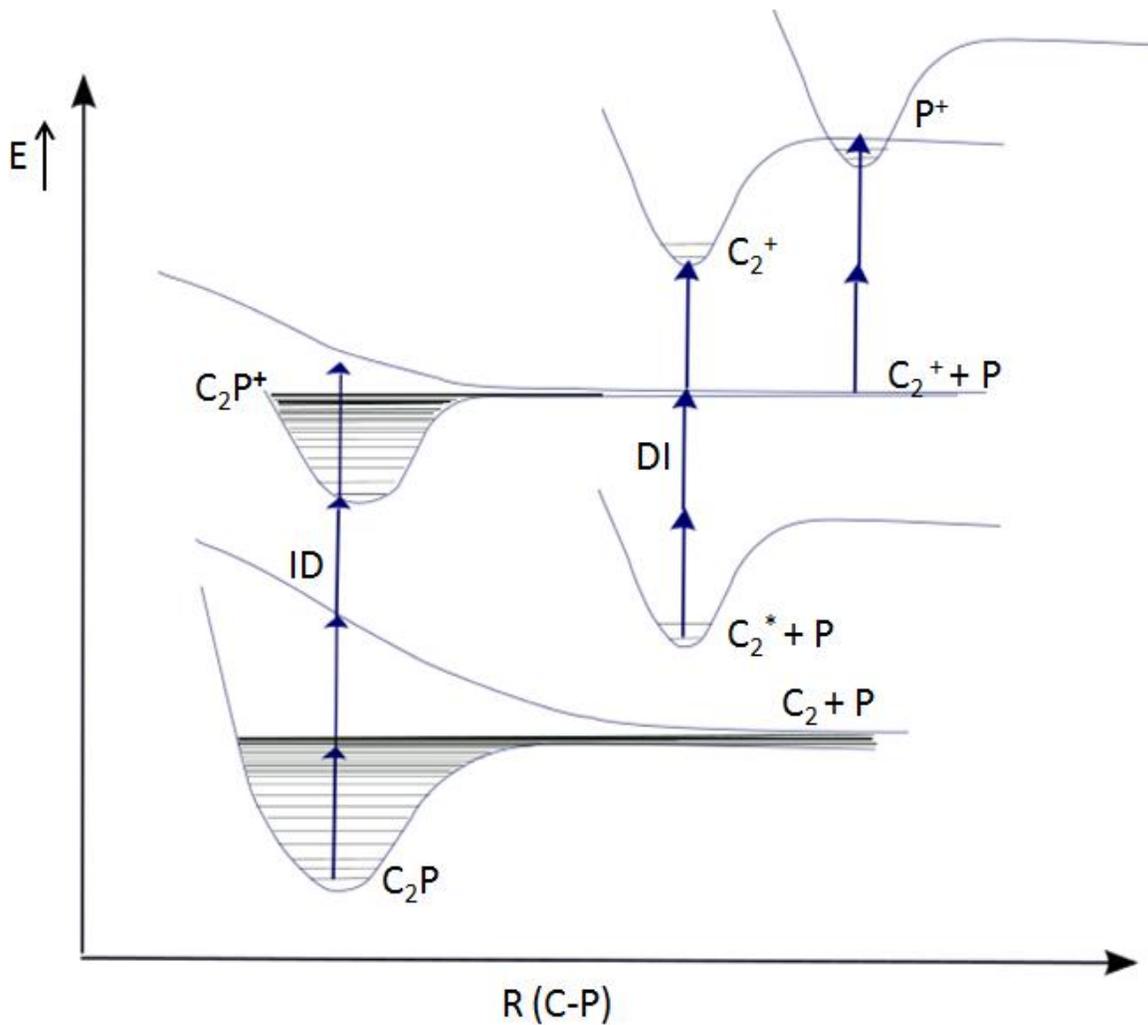


Figura 5.- Mecanismo de Ionización-Disociación (ID) conseguido por la absorción de 4 fotones y Disociación-Ionización (DI) conseguido por la absorción de 5 fotones.

### I.3.2 Mecánica de reacción en procesos MFI

Cada proceso de multifotoionización (MFI) o MPI (por sus siglas en inglés) involucra a un átomo o molécula descritos por su estructura electrónica y por la orientación espacial de sus estados ligados, así como también alude a la radiación con la que interactúa, caracterizada por su longitud de onda, el estado de polarización, la intensidad del campo y la variación temporal de estos parámetros.

Los procesos MFI presentan dos tipos de absorción: resonante y no resonante. La primera origina al proceso conocido como multifotoionización resonante REMPI (por sus siglas en inglés) y el segundo como multifotoionización no resonante NRMPI (por sus siglas en inglés).

En el proceso resonante (REMPI) la absorción de  $i$  fotones, transporta a la molécula a un estado propio, desde el cual la molécula puede absorber un número adicional de fotones  $[j]$ , que proveen la energía suficiente para que un electrón alcance el continuo y la molécula quede ionizada. El orden del proceso será  $[i + j]$ , en la figura 6 se representan dos procesos resonantes.

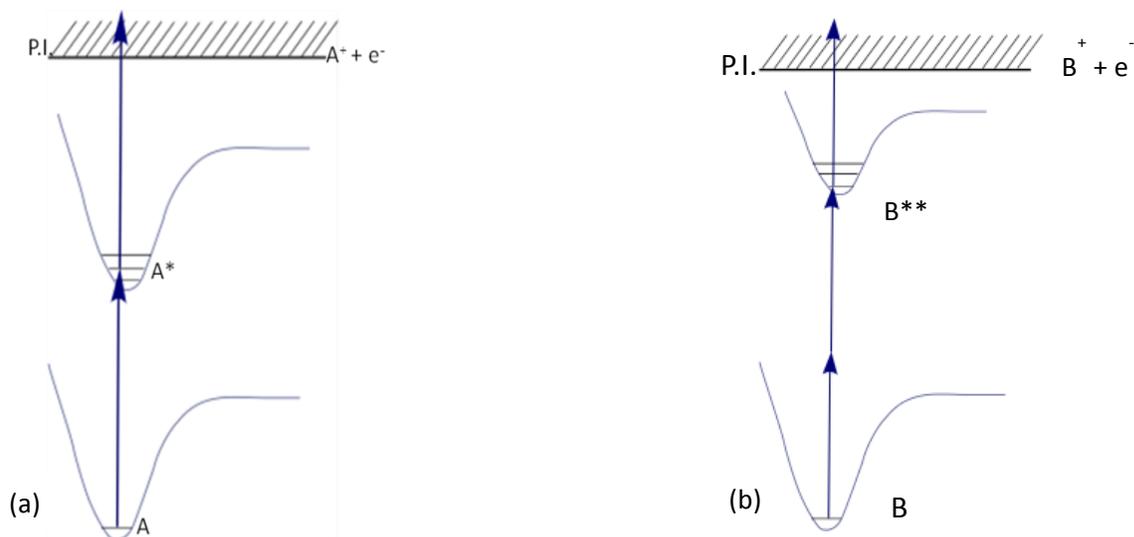


Figura 6.- En (a) se tiene un proceso resonante de absorción de dos fotones  $[1 + 1]$  vía un estado excitado, en la figura (b) se tiene un proceso resonante  $[2 + 1]$  vía un estado excitado más energético que el anterior.

Si la absorción de fotones lleva a la molécula a estados electrónicos propios y éstos coinciden con la energía del láser incidente, entonces la probabilidad de ionización se incrementa y por ende la señal del ión, esto debido a que los estados resonantes intermedios tienen una duración, que algunas veces es del orden de la duración del pulso láser, lo que permite la absorción secuencial de fotones.

Cuando el proceso de absorción de  $[i + j]$  fotones involucra estados virtuales, el proceso no es resonante. En la figura 7 se representa procesos no resonantes.

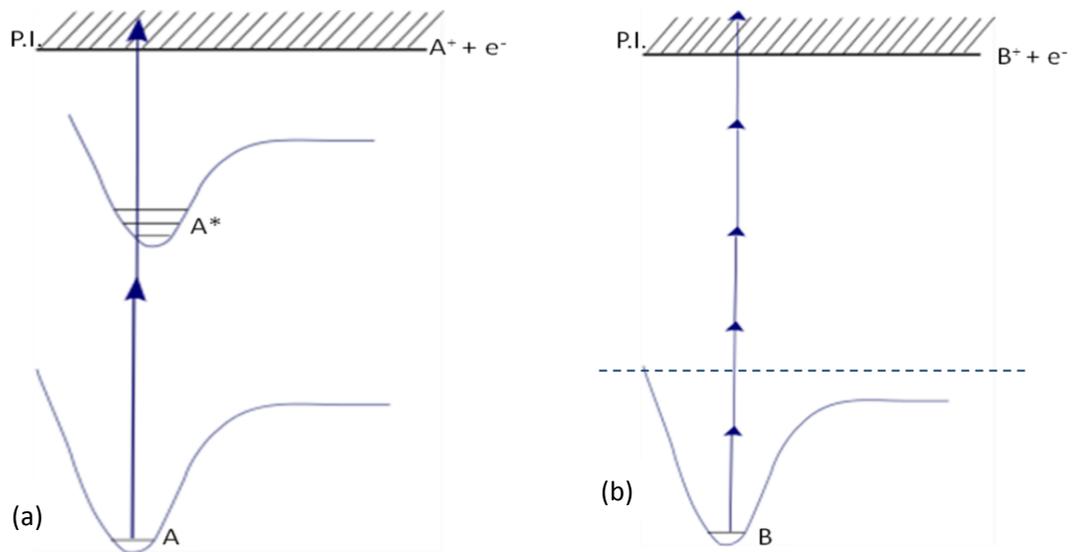


Figura 7.- En (a) se tiene un proceso no resonante de absorción de dos fotones  $[1+1]$ , que involucra un estado virtual para alcanzar la ionización, en la figura (b) se tiene un proceso resonante que involucra a la multifotoionización, tras la absorción simultánea de 5 fotones.

Al final, el patrón de fragmentación obtenido depende de la intensidad del láser, la longitud de onda y el ancho del pulso, ya que estos parámetros determinan la cantidad de energía depositada en las moléculas o iones involucrados, antes de su fragmentación. La densidad de fotones en la región de interacción debe ser lo suficientemente grande para que dos o más fotones lleguen al mismo tiempo a una región del espacio comparable con el volumen molecular y puedan ser absorbidos.

Se han propuesto varios mecanismos para tratar de dilucidar la formación de los iones en el proceso MFI, dentro de los cuales destaca el modelo de *ladder switching*, que involucra a la excitación y disociación como dos mecanismos entrelazados dependientes de la densidad fotónica del pulso de luz, así como de la duración de éste.

Ahora bien, en el proceso de multiabsorción los fotones que se absorben y excitan a la molécula incrementan la probabilidad de ionización hasta un punto en el que es muy probable que se detenga el proceso de excitación. A este punto se le conoce como *switching point*, que ocurre cuando la tasa de absorción fotónica equipara a la velocidad de disociación, de manera que se produce la fragmentación.

Este proceso modula el comportamiento de la disociación, ya que la molécula no puede alcanzar un nivel muy alto de excitación de manera arbitraria.

En el modelo de *ladder switching*, se favorece la disociación antes de la ionización de la molécula, que es el caso de esta investigación.

Si la razón de bombeo de fotones en el ión padre (considerando a éste como la molécula original en su primer estado de ionización) es mucho más rápida que la razón de ionización pero más lenta que la de relajación, entonces se espera que el mecanismo de *ladder switching* describa la disociación (fragmentación) del ión padre. Por el contrario si la razón de bombeo en la molécula padre es más lenta que la de disociación, entonces considerando a la molécula neutra como una nueva especie con una distribución de exceso de energía interna dada, el modelo de *ladder switching* se puede utilizar para describir la disociación del ión que se obtiene después de ionizar alguno de los fragmentos neutros de la disociación de la molécula padre [8].

Mientras la duración del pulso láser se mantenga en el dominio de tiempo de nanosegundos, la fragmentación del ión molecular puede desarrollarse a través del modelo de *ladder switching*. Este mecanismo ocurre cuando la molécula posee energías de disociación tan pequeñas como es el caso del nitrometano, en el que bajo ciertas condiciones primero presenta un proceso de disociación que puede dejar a uno de los fragmentos excitado, el cual absorbe fotones adicionales para ionizarse. El ión generado se encuentra en un siguiente “escalón energético” donde probablemente se disocie y

repita el mecanismo de *ladder switching* o bien el proceso de absorción multifotónica le permita una doble ionización.

La figura 8 presenta el esquema del mecanismo de *ladder switching* donde se tienen los dos casos. El primero cuando se parte de la formación directa del ión molecular y a partir de este se tiene la fragmentación. El otro caso, cuando después de la absorción de un fotón se produce la disociación que deja a los fragmentos con posibilidades de absorber más fotones para alcanzar la ionización y continuar con el proceso escalonado. El límite de este mecanismo viene dado por la duración del pulso láser y el tiempo de interacción entre la radiación y la molécula.

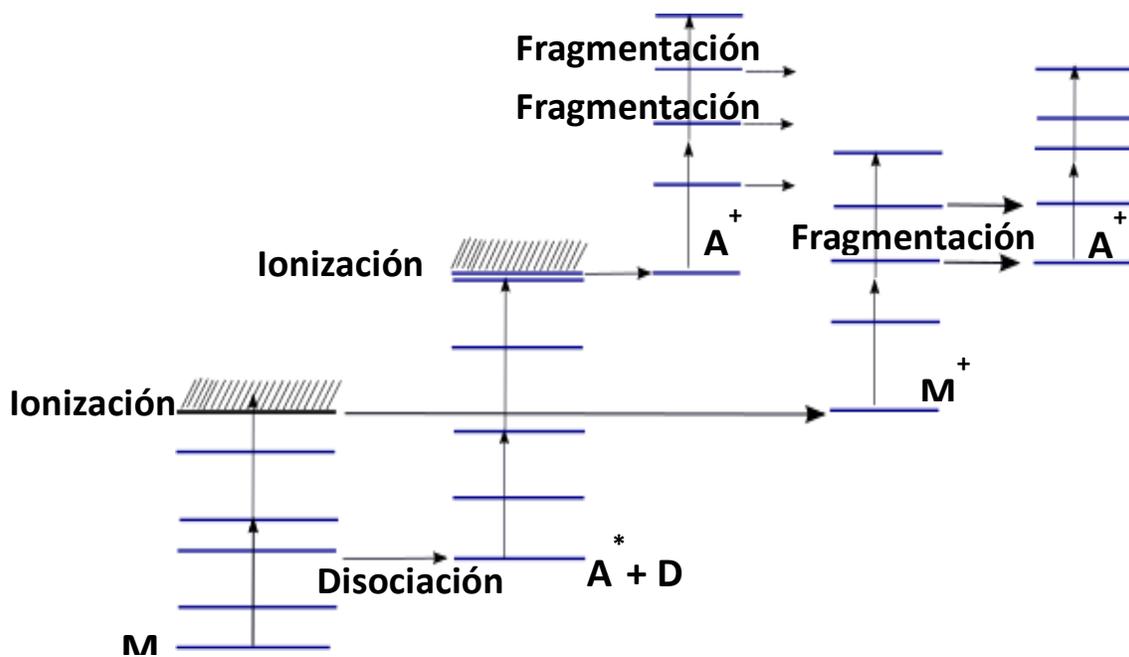


Figura 8.- Mecanismo de absorción basado en el modelo de ladder switching.

Existe otro modelo conocido como *ladder climbing* el cual consiste en la absorción simultánea de fotones que permite generar al ión padre, que puede disociarse o absorber fotones adicionales para alcanzar un estado de mayor excitación que permita el acceso a algunas vías de disociación y producir fragmentos iónicos precedentes del ión padre. La diferencia con el modelo de *ladder switching* se presenta en la arbitrariedad de la

absorción de fotones. Además de que la duración del pulso láser también repercute en la selección del mecanismo, por lo general si la duración del pulso es de femtosegundos el mecanismo que se presentan es *ladder climbing*, por el contrario si es de nanosegundos la probabilidad de tener *ladder switching* es muy grande.

#### **I.4 Efecto de la intensidad de radiación**

Los mecanismos que son responsables de la ionización y disociación molecular están en su totalidad relacionados con la longitud de onda, la intensidad de la radiación y la duración del pulso láser. Como se había mencionado, es necesario el uso de una radiación intensa, para que se presente un proceso de multifotoionización y multifotodisociación producido por la absorción multifotónica.

El proceso de Multifotoionización (MFI) normalmente se lleva a cabo en un intervalo de intensidades por unidad de área de  $10^8 - 10^{11} \text{ W*cm}^{-2}$  [9] que proporciona las condiciones para la formación de iones. Estos valores de intensidad describen un modo de ionización multifotónica que corresponden al parámetro de Keldysh,  $\gamma \gg 1$  [10]. Con el parámetro de Keldysh se caracterizan 3 regímenes en los cuales puede ocurrir la ionización, estos son, multifotónico (MF), tunelaje (T) y supresión de barrera (SB).

Además del proceso MFI cuando la intensidad de radiación incrementa su magnitud a ordenes mayores de  $10^{11} \text{ W*cm}^{-2}$ , el campo eléctrico de la radiación comienza a distorsionar el potencial electrostático (PE) de la molécula con la que interactúa, de manera que el potencial de ionización (PI) característico del sistema se ve reducido.

Los procesos que exhiben esta característica son el de ionización por tunelaje (IT) y el de ionización por supresión de barrera (ISB).

En esta tesis con las intensidades por unidad de área alcanzadas experimentalmente se manifiesta un proceso de absorción multifotónico. En la figura 9a se esquematiza la perturbación del potencial molecular en función de la intensidad de radiación y se compara cuando se tiene un caso de absorción multifotónico. Las figuras 9b y 9c muestran los mecanismos de tonelaje y supresión de barrera, respectivamente, ambos se comparan con el caso multifotónico.

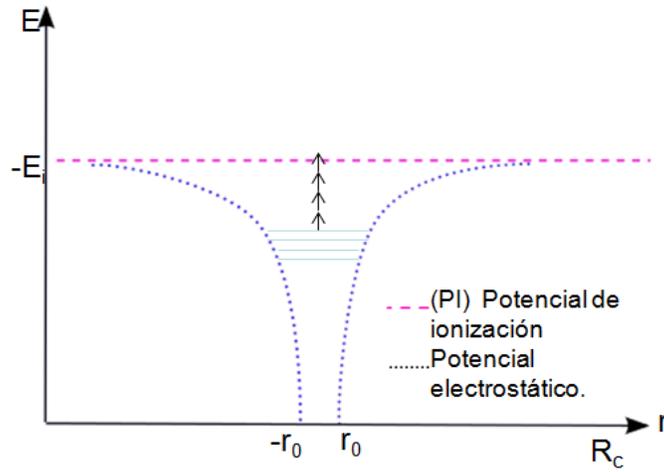


Figura 9a.- Proceso Multifotónico ( $10^8 - 10^{11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

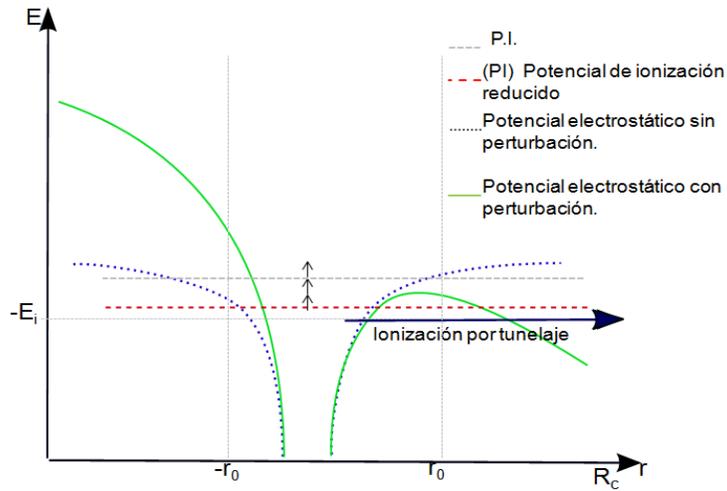


Figura 9b.- Tunelaje ( $10^{11} - 10^{12} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

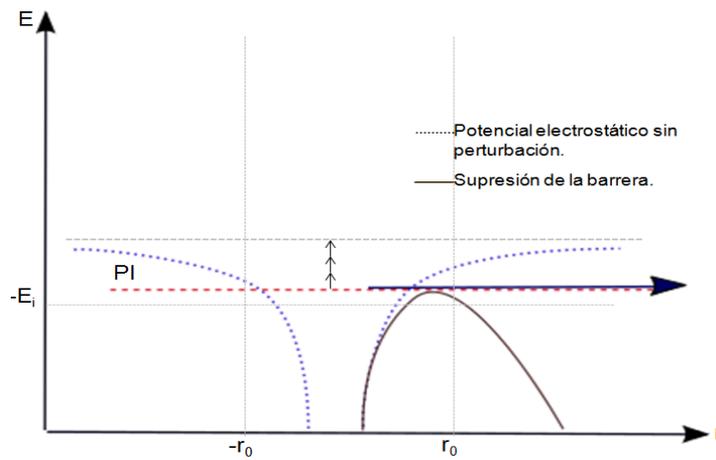


Figura 9c.- Supresión de barrera ( $> 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

En las figuras 9a, 9b y 9c se presentan mecanismos de ionización generados con la perturbación del potencial molecular, en orden de aparición: multifotónico, tunelaje y supresión de barrera.

Para el tratamiento de los casos mencionados se han desarrollado diferentes métodos que modelan los efectos que produce el campo de radiación electromagnética mediante la introducción de cotas energéticas en el campo de ionización. Bajo estas condiciones uno de los más usados es el modelo propuesto por Keldysh donde el potencial de ionización, la intensidad del campo eléctrico y la frecuencia del láser, predicen el mecanismo de ionización. Originalmente este modelo fue diseñado para átomos y ha tratado de ser adaptado para moléculas. Este modelo puede utilizarse para establecer si la ionización por tunelaje o el proceso de multifotoionización (MFI) pueden ocurrir. Para decidirlo es común recurrir a un parámetro de adiabaticidad o parámetro de Keldysh [11]. Una de las maneras de obtener este parámetro es considerar que la probabilidad de tunelaje permanece constante y que el tiempo de tunelaje está determinado por el tiempo libre medio de un electrón que pasa a través de una barrera de ancho  $l$  defino por la ecuación:

$$l = \frac{PI}{eE_0} \dots\dots\dots 1.7$$

$PI$  es potencial de ionización y  $E_0$  es la intensidad del campo eléctrico.

Ahora si la energía cinética promedio del electrón es igual al potencial de ionización, de acuerdo con el teorema del virial, la velocidad promedio del electrón será:

$$\langle v \rangle = \left( \frac{2PI}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots 1.8$$

donde  $m_e$  es la masa del electrón. De la ecuación 1.8 se puede obtener el tiempo promedio para que el electrón pase la barrera de longitud  $l$ , y se le conoce como tiempo de tunelaje, cuya frecuencia  $\omega_l$  está dada por la ecuación:

$$\omega_t = \frac{\langle v \rangle}{\iota} = \frac{\sqrt{2e^2 \cdot E_0^2}}{\sqrt{PI \cdot m_e}} \dots\dots\dots 1.9$$

Entonces, hasta frecuencias del orden de  $\omega_t$ , el efecto túnel se determina por el valor instantáneo de la intensidad del campo eléctrico. [12]

Basados en la aproximación de un potencial de rango cero, se relaciona la frecuencia del pulso láser  $\omega_0$  con la frecuencia de tunelaje  $\omega_t$ , para la obtención del parámetro de Keldysh y se presenta en la ecuación 1.10:

$$\gamma = \frac{\omega_0}{\omega_t} = \sqrt{\frac{2PI \cdot m_e \cdot \omega_0^2}{e^2 \cdot E_0^2}} \dots\dots\dots 1.10$$

Si  $\gamma \gg 1$ , el tiempo para que el proceso de tunelaje suceda no es suficiente y por lo tanto el proceso dominante será el MFI, si por el contrario  $\gamma \ll 1$ , la ionización por tunelaje ocurre [13]. La probabilidad de tunelaje depende de la altura de la barrera en comparación con la energía del electrón y del ancho de la barrera. Así que si se tiene una energía de ionización baja y un campo eléctrico alto, el proceso de tunelaje ocurre.

El grupo de Castillejo [14] utiliza el parámetro de Keldysh para describir hidrocarburos con la siguiente ecuación:

$$\gamma = \sqrt{\frac{PI}{1.87 \times 10^{-13} \cdot I \lambda^2}} \dots\dots\dots 1.11$$

$PI$  es el potencial de ionización molecular (en eV) en ausencia de radiación láser,  $I$  es la intensidad de radiación ( $W \cdot cm^{-2}$ ) y  $\lambda$  es la longitud de onda del láser ( $\mu m$ ). El número  $1.87 \times 10^{-13}$  es una constante que contiene la constante de Planck, el radio de Bohr, la permitividad en el vacío, la masa y la carga del electrón.

En esta tesis, el régimen bajo el cual los fragmentos alcanzan su ionización se determinó utilizando la ecuación 1.11, para la cual se consideró a la máxima intensidad de radiación de cada longitud de onda para calcular  $\gamma$ . En la tabla 1 se muestran los valores para el parámetro de Keldysh. Evidentemente el proceso que concierne a esta investigación es la multifotoionización, por lo tanto  $\gamma \gg 1$ .

Tabla 1.- Los valores obtenidos para el parámetro de Keldysh.

$\lambda$ (nm)	$\gamma$
532	66
355	143
266	253

Otro proceso de ionización se da por la supresión de barrera debido a un gran incremento en el campo eléctrico, que provoca la liberación del electrón. Esto se esquematiza en la figura 9c. En resumen, los procesos de multifotoionización (MFI), ionización por tunelaje (IT) y ionización por supresión de barrera (ISB), se establecen de acuerdo a un intervalo de intensidad por unidad de área.

Si el intervalo oscila entre  $10^8 - 10^{11} \text{ W*cm}^{-2}$  el proceso será MFI, si es entre  $10^{11} - 10^{12} \text{ W*cm}^{-2}$  el proceso probable es IT y si esta potencia por unidad de área supera los  $10^{13} \text{ W*cm}^{-2}$  entonces el proceso que ocurre es ISB. Este último es el que modifica de manera más drástica al potencial electrostático de la molécula.

En esta tesis se mantiene un intervalo de intensidad de radiación por unidad de área entre  $10^8 - 10^{11} \text{ W*cm}^{-2}$  y  $\gamma \gg 1$ , por lo que el proceso de estudio es la multifotoionización (**MFI**).

## I.5 Estimación de la densidad fotónica

El comportamiento de una colección de fotones, depende de la distribución de energía que haya entre ellos, es por esto que ahora a esta colección de fotones simultáneos en un volumen comparable al volumen molecular se le considera una densidad fotónica  $\varphi$  y

como tal se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$\varphi = \frac{n_f}{V} \dots\dots\dots 1.12$$

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

$$\rho = \frac{I}{c_{medio}} \dots\dots\dots 1.13$$

donde la velocidad de la luz en el medio,  $c_{medio}$ , es igual a la velocidad de la luz en el vacío dividida por el índice de refracción del medio  $n$ :

$$c_{medio} = \frac{c}{n} \dots\dots\dots 1.14$$

Por lo que, si cada fotón porta una energía  $h\nu$ , la densidad fotónica en función de la intensidad del haz, queda:

$$\phi = \frac{I}{h\nu c_{medio}} \dots\dots\dots 1.15$$

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

$$P_{n_f}^{coherente} = \frac{\overline{n_f}^{n_f} \cdot e^{-\overline{n_f}}}{n_f!} \dots\dots\dots 1.16$$

Donde el número de fotones  $n_f$  que tenemos durante un tiempo promedio es expresado en función de la intensidad, el volumen y la energía del fotón como:

$$\overline{n_f} = \frac{IV}{h\nu c_{medio}} \dots\dots\dots 1.17$$

Relacionando la ecuación 1.16 con 1.17, se ve que la probabilidad de coherencia es proporcional al volumen molecular, por lo que si éste aumenta hay una probabilidad mayor de interacción entre la molécula y el fotón o fotones involucrados, es decir, aumenta la absorción fotónica. Considerando el volumen molecular del nitrometano de  $\sim 74 \text{ \AA}^3$  e intensidades del orden de  $10^{10} \text{ W*cm}^{-2}$ . Las probabilidades de coherencia para 2, 3 y 4 fotones, se presentan en la tabla 2, para cada una de las longitudes de onda utilizadas en esta investigación.

Tabla 2.- Valores de la probabilidad de coherencia para 2, 3 y 4 fotones.

Longitud de onda(nm)	Fotones		
	2	3	4
532	$3.97 \times 10^{-8}$	$3.69 \times 10^{-12}$	$2.59 \times 10^{-16}$
355	$6.26 \times 10^{-9}$	$2.33 \times 10^{-13}$	$6.54 \times 10^{-18}$
266	$1.45 \times 10^{-9}$	$2.63 \times 10^{-14}$	$3.56 \times 10^{-19}$

### 1.6 Cálculo del número de fotones absorbidos

La probabilidad de la absorción multifotónica dependerá del número de fotones incidentes en la molécula, por unidad de tiempo. Después de la absorción de los fotones, la molécula puede alcanzar un estado repulsivo y disociarse en una escala de tiempo corto que normalmente es del orden de los picosegundos  $10^{-12}$  s. Estos fragmentos producto de la disociación pueden absorber fotones adicionales para ionizarse y producir fragmentos ionizados de la molécula original. Los fotones adicionales absorbidos durante el proceso de ionización están en función del potencial de ionización.

Para la descripción del proceso de absorción multifotónica se pueden utilizar dos formalismos teóricos, ya sea cuántico o semiclásico. En el primer enfoque tanto el sistema (haz molecular) y la radiación láser son analizados con mecánica cuántica. En el enfoque semiclásico el sistema se describe cuánticamente y el campo se analiza de manera clásica. Una de las condiciones para utilizar la teoría semiclásica es considerar al número de fotones mayor que el número de moléculas absorbentes. La visión semiclásica utiliza la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo en la cual el efecto del campo de radiación está representado por un hamiltoniano efectivo, esta aproximación lleva a hamiltonianos periódicos en el tiempo, en los que se asume una variación sinusoidal de la radiación láser, haciendo más manejable la teoría comparada con el análisis cuántico. Se ha demostrado que el enfoque semiclásico conduce a resultados que son equivalentes a los obtenidos a partir de la teoría completamente cuántica, cuando se está en regiones de campos fuertes.

Bajo estos argumentos la probabilidad de transición multifotónica del estado  $|i\rangle$  al estado  $|f\rangle$  es el cuadrado del módulo de la amplitud de transición. Si se considera una transición de n-fotones en el orden más bajo de la teoría de perturbaciones y se utiliza la aproximación dipolar, la probabilidad de transición es:

$$P_{i \rightarrow f}^{(n)} = \left| -2\pi i \left( \frac{1}{\hbar} \right)^n \left( \frac{E}{2} \right)^n \delta(\omega_i - \omega_f + n\omega) \right. \\ \left. \times \langle f | D_\lambda G(\omega_i + (n-1)\omega) \times D_\lambda G(\omega_i + (n-2)\omega) \cdots D_\lambda G(\omega_i + \omega) D_\lambda | i \rangle \right|^2 \dots\dots\dots 1.18$$

la amplitud de transición está en función del campo y del operador dipolar de la molécula, entonces para conocer la probabilidad de transición para la absorción de n-fotones se determina la probabilidad por unidad de tiempo de interacción que está dada por :

$$W_{i \rightarrow f}^{(n)} \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{P_{i \rightarrow f}^{(n)}}{T} = 2\pi (2\pi\alpha F \omega / e^2) |T_{i \rightarrow f}^{(n)}|^2 \delta(\omega_i + n\omega - \omega_f) \dots\dots\dots 1.19$$

y se define:

$$\delta(\omega_i + n\omega - \omega_f) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{T}{2\pi}$$

para  $\omega_i + n\omega = \omega_f$ . El flujo de fotones  $F = \left(\frac{E^2}{8\pi}\right) \frac{1}{\hbar\omega} c$  se interpreta como el número de fotones por unidad de área por unidad de tiempo y la constante de estructura fina  $\alpha = e^2/\hbar c$  [15]. Normalmente este flujo se representa como la intensidad definida por la cantidad de energía radiante fluyendo por segundo por unidad de área  $I = F\hbar\omega$ , de manera que la probabilidad de absorción está en función de la intensidad de la radiación incidente. Los elementos de la matriz  $T_{i \rightarrow f}^{(n)}$  que se presenta en la ecuación 1.19, se definen en la ecuación 1.20:

$$T_{i \rightarrow f}^{(n)} = \langle f | D_\lambda G(\omega_i + (n-1)\omega) \times D_\lambda G(\omega_i + (n-2)\omega) \cdots D_\lambda G(\omega_i + \omega) D_\lambda | i \rangle \dots\dots\dots 1.20$$

La presencia de la función delta en la ecuación 1.19 implica que ésta no se encuentra bien definida, así que es conveniente considerar un pequeño intervalo de frecuencias  $d(\omega_f)$  y proponer una función que represente una transición de un estado discreto inicial a un estado discreto final como se muestra en ecuación 1.21:

$$S(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{1/(2t_f)}{(\omega_i - \omega_f + n\omega)^2 + [1/(2t_f)]^2} \dots\dots\dots 1.21$$

donde  $t_f$  es el tiempo de vida asociado a la transición  $i \rightarrow f$ .

También puede considerarse una transición al estado final del continuo con una densidad de estados  $\rho(\varepsilon_{kf})$  definida por la ecuación 1.22, la energía del electrón es

$$\varepsilon_{kf} = \hbar\omega_{kf} = (\hbar^2 k_f^2 / (2\mu)).$$

$$\rho(\varepsilon_{k_f}) \equiv \frac{\mu k_f}{\hbar^2} \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \dots\dots\dots 1.22$$

Esta ecuación supone que las ondas en el continuo están normalizadas a la unidad de la densidad en el volumen  $L^3 \rightarrow \infty$ . Así que bajo estas condiciones se considera la integración de la ecuación 1.19 sobre un pequeño intervalo de frecuencias e incorporando la función  $S(\omega)$  se obtiene la probabilidad de transición de n-fotones a un estado ligado definido como:

$$\frac{dW_{i \rightarrow f}^{(n)}}{d\Omega} \equiv 2\pi(2\pi\alpha F\omega/e^2)^n |T_{i \rightarrow f}^{(n)}|^2 S(\omega) \dots\dots\dots 1.23$$

Ahora si la integral de 1.19 se hace con respecto a  $d(\hbar\omega_{k_f})$  y se incorpora la densidad de los estados finales, se obtiene la probabilidad de ionización para n-fotones, es decir, la probabilidad de ionización multifotónica. La cual se presenta en la ecuación 1.24 que muestra que el electrón liberado tras la ionización sale en dirección  $\Omega \equiv (\theta_{k_f}, \varphi_{k_f})$ , por lo tanto la probabilidad diferencial de la ionización queda definida.

$$\frac{dW_{i \rightarrow f}^{(n)}(k_f)}{d\Omega} \equiv 2\pi(2\pi\alpha F\omega/e^2)^n |T_{i \rightarrow f}^{(n)}(k_f)|^2 \hbar\rho(\varepsilon_{k_f}) \dots\dots\dots 1.24$$

La probabilidad de ionización total  $W_{i \rightarrow f}^{(n)}$  se obtiene integrando la probabilidad diferencial con respecto a las variables angulares del electrón liberado (véase ecuación 1.24).

$$W_{i \rightarrow f}^{(n)} = \int \frac{dW_{i \rightarrow f}^{(n)}}{d\Omega} d\Omega$$

$$= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \frac{dW_{i \rightarrow f}^{(n)}}{d\Omega} \dots\dots\dots 1.25$$

La correspondiente sección transversal se encuentra dividiendo la probabilidad de transición total entre el flujo de fotones incidentes y se tiene que:

$$\frac{W_{i \rightarrow f}^{(n)}}{F} \equiv \sigma_{i \rightarrow f}^n \equiv \frac{W_{i \rightarrow f}^{(n)} \hbar \omega}{I} \dots\dots\dots 1.26$$

A partir de la ecuación 1.26 se puede obtener la probabilidad de ionización por n-fotones con la n-ésima potencia del flujo de fotones  $F$  o bien con la intensidad  $I$ .

Desde un punto de vista experimental la ecuación 1.26 se reescribe, considerando la probabilidad de ionización como la corriente iónica, que depende totalmente de la radiación recibida por la molécula. Para determinar la corriente iónica basta con integrar la señal del espectro que representa la intensidad del fragmento ionizado, o sea conocer el área bajo la curva de la señal que se quiera analizar.

Un espectro de tiempo de vuelo despliega varias señales que indican el tiempo de arribo de los fragmentos iónicos, de acuerdo con la relación masa/carga, al detector. Su posición respecto del origen representa la masa del fragmento iónico, y la altura la intensidad de producción de dicho fragmento. Como el cálculo del área bajo la curva de cada señal representa la intensidad de producción del ión, la razón de esa intensidad como función de la intensidad del láser, determina el **orden** del proceso, es decir, el número de fotones necesarios para que ocurran los procesos de disociación o ionización.

Es decir en un mecanismo de excitación multifotónica, el número de fotones absorbidos está relacionado con el proceso de ionización a través de la ecuación de potencias definida por:

$$Y = \sigma^{(n)} \cdot I^n \dots\dots\dots 1.28$$

Y corresponde a la corriente iónica,  $I$  a la intensidad del láser,  $\sigma^{(n)}$  es la sección eficaz y  $n$  es el número de fotones. La expresión para  $\sigma^{(n)}$  contiene la suma sobre todos los posibles estados moleculares incluyendo al continuo [16]. Esta sección eficaz está en

función de los fotones absorbidos, su valor numérico disminuye en varios órdenes de magnitud conforme se incrementa el número de fotones en la absorción multifotónica. Las secciones eficaces para la absorción de dos fotones son aproximadamente del orden de los  $10^{-48}$ - $10^{-54}$   $\text{cm}^4 \cdot \text{s}$  y para una transición que implica tres fotones son aproximadamente del orden de los  $10^{-80}$ - $10^{-86}$   $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^2$  con la intensidad de radiación expresada en unidades de  $\frac{\text{fotones}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$  [17].

### 1.7 Espectrometría de masas por tiempo de vuelo

La técnica de espectrometría de masas añade selectividad a las técnicas de análisis de masas cuando en ellas se emplea un láser para la ionización, ya que tomando en cuenta que cada molécula tiene niveles energéticos definidos y que sólo es capaz de absorber fotones con energía que coincide con la diferencia energética entre dos o varios niveles, dependiendo de la longitud de onda utilizada. La espectrometría de masas del tipo TOF, consiste básicamente en una región de extracción, una región libre de campo y una zona de detección en la cual los fragmentos cargados positivamente son detectados. El cálculo de su tiempo de vuelo, se considera desde la ionización hasta la detección y está en función de la relación masa/carga. El espectro generado es una serie de “picos”, cada uno corresponde a un ión. La altura, su intensidad y el ancho proporcionan información sobre la energía cinética inicial de los iones, lo que permite relacionar la distribución de tiempos de vuelo, TOF (por sus siglas en inglés) de la siguiente manera:

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta t}{t} \dots\dots\dots 1.29$$

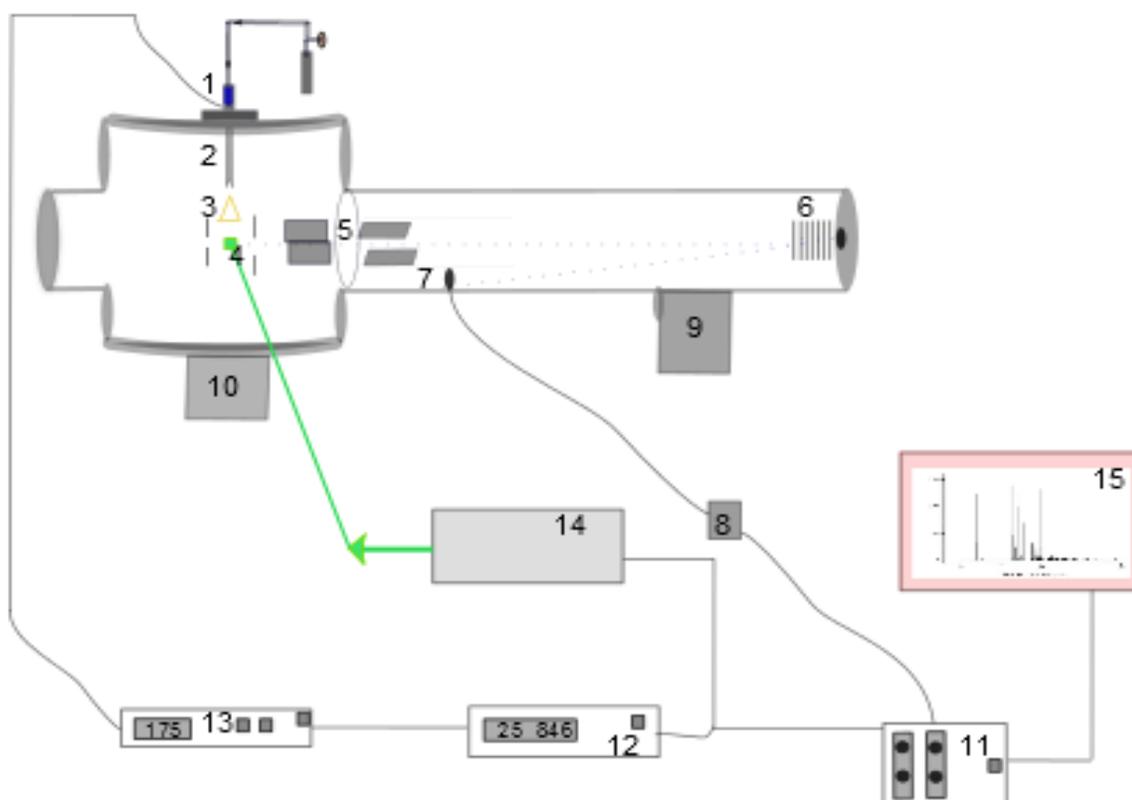
Sin embargo esta relación tiene una ligera desventaja ya que para iones de las mismas masas con diferencias en la energía cinética inicial, debido a la existencia de una distribución espacial a la hora de recibir la radiación láser, genera una distribución en las velocidades iniciales, lo que hace que la resolución en energía no sea la óptima. Para solucionar esto se usa el dispositivo Reflectrón, con el cual se corrigen estas diferencias en

la energía cinética de los iones, esto es, iones de la misma masa y velocidades distintas serán detectados al mismo tiempo. Por lo tanto con este dispositivo se introduce una mejoría en la resolución del espectro. Su funcionamiento y ensamble se detallan en el capítulo 2 que corresponde al diseño experimental.

## CAPÍTULO 2

### II. Diseño experimental

El sistema de espectrometría de masas por tiempo de vuelo tiene dos modalidades de operación: una en modo lineal y otra en modo reflectrón, en la figura 10 se muestra el diagrama del sistema utilizado en el experimento que cuenta con los dos modos. El sistema consta básicamente de cuatro elementos: la fuente de iones, el tubo de vuelo, el sistema de adquisición de los datos y el sistema de vacío.



1. Válvula pulsada, 2. Extensión, 3. Skimmer, 4. Región de interacción, placas de aceleración y extracción, 5. Óptica de enfoque y placas de deflexión, 6. Región de discos reflectores, 7. Detector del R-TOF, 8. Preamplificador, 9 y 10. Sistema de vacío, 11. Módulo ORTEC, 12. Retardador, 13. Control electrónico de la válvula, 14. Láser, 15. Sistema de adquisición de datos.

Figura 10.- Diagrama del sistema de espectrometría R-TOF

Su funcionamiento básico se puede describir de manera que una vez que el haz molecular es posicionado en la región de interacción donde se producen iones con distintas relaciones de masa/carga ( $m/z$ ), los iones son acelerados por la acción de un campo eléctrico uniforme producido por un par de electrodos que se encuentran a un potencial positivo y de diferente magnitud, luego se liberan en una zona libre de campo denominada tubo de vuelo o tubo de deriva y finalmente llegan al detector. A continuación se describen cada uno de los sistemas que lo componen.

## II.1 Fuente de iones

Los iones se forman a partir de la interacción ortogonal entre la radiación láser con el flujo molecular en el espacio limitado por dos electrodos que se encuentran a un potencial positivo y de diferente magnitud. La polarización se hace de manera que los iones positivos formados por la interacción láser-muestra (en esta caso nitrometano) se liberan en una zona libre de campo denominada tubo de vuelo o tubo de deriva y los fotoelectrones hacia un analizador de energía. Para ello los electrodos están separados 3.1 cm y tienen rejillas de 95 por ciento de transparencia de manera que al aplicar el voltaje a los electrodos, los iones positivos y los fotoelectrones viajan en direcciones opuestas. Estas rejillas tienen un diámetro de 2 cm y están situadas de manera que su centro coincida con el eje del tubo de vuelo. La aceleración de los iones está dada por la diferencia de potencial entre los electrodos. La separación de las placas se muestra en la figura 11.

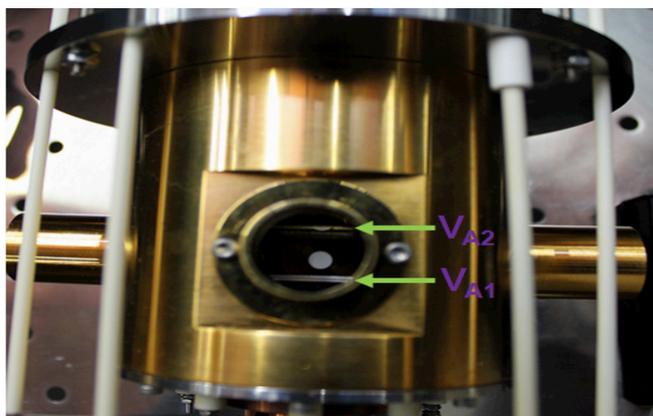


Figura 11.- Fotografía de la región de interacción donde se ve la separación de las placas;  $V_{A2}$  indica la placa de extracción y el  $V_{A1}$  indica la placa de repulsión.

Estos electrodos montados en el interior de la cámara de ionización, sometidos a alto vacío, van conectados a la fuente de alto voltaje que produce el campo eléctrico. A cada uno de ellos se le ajusta un potencial de voltaje positivo, la placa de repulsión lleva un voltaje mayor que la de extracción, la diferencia es la responsable de la aceleración con la que salen los iones hacia la región libre de campo. Para obtener una buena resolución en el espectro, es decir que los diferentes picos se distingan bien, es necesario el ajuste preciso de los valores de los potenciales.

Los parámetros utilizados en el experimento para los espectros tomados a 266 nm fueron  $V_{A1} = 1900v$  correspondiente a la placa de extracción y  $V_{A2} = 4000v$  para la placa de repulsión, proporcionando una aceleración de 2.1 keV para los iones.

Para las mediciones a 355 nm y 532 nm los potenciales fueron  $V_{A1} = 3500$  y  $V_{A2} = 2000$ , estas diferencias en los potenciales se deben al ajuste para lograr una mejor resolución, ya que cada vez que la longitud de onda y la muestra a analizar se modifican en el experimento, todos los parámetros en la medición deben ser optimizados.

## II.2 Fuente de energía: Láser Nd: YAG

Para los procesos de absorción multifotónica se usó la radiación proveniente de un láser como la fuente de energía necesaria en el experimento debido a las intensidades que se pueden obtener. Los láseres se caracterizan por tres elementos fundamentales: un medio activo, un sistema de bombeo y una cavidad resonante. En el medio activo se consigue situar más átomos en un estado excitado que en el estado de más baja energía de la transición electrónica utilizada en el láser, es decir, es el lugar donde se lleva a cabo la inversión de población que consiste básicamente en mantener en un estado excitado al cristal, en este caso  $Nd^{3+}:YAG$  (neodimio triplemente ionizado dopado con óxido de itrio y aluminio (YAG, siglas en inglés)), mediante un constante suministro de energía al medio para que sin importar el tiempo de relajación del cristal siempre se encuentre en un estado altamente energético. Este tipo de láser está modelado en un sistema de cuatro niveles. La inversión del sistema en el cristal amplifica la luz conforme ésta pasa a través

del material con ayuda del sistema de bombeo, el cual puede consistir en otro láser, una lámpara de flash, una corriente o una descarga eléctrica dependiendo del tipo de láser. Finalmente después de la inversión de población se tiene una cavidad óptica definida por dos espejos que proveen la retroalimentación al medio activo. Estos espejos reflejan la luz polarizada en una dirección y dejan pasar la luz no polarizada en la dirección ortogonal. Uno de los espejos, el acoplador de salida, transmite una fracción de la energía almacenada, que corresponde al pulso láser. Sin embargo, la duración de este pulso es muy largo ( $>ns$ ). Recuérdese que un ancho temporal corto es importante para determinar el valor de la intensidad de radiación, ecuación 2.2.

Para conseguir un pulso corto es común usar un sistema llamado Q-Switch. El Q-Switch es un interruptor electro-óptico compuesto por un reflector, un polarizador, una placa  $\lambda/4$  de onda y celdas Pockels.

Vale la pena notar que en general la potencia del láser no es constante a lo largo del pulso, sino que tiene ligeras variaciones que se muestran como picos agudos y estrechos, véase la figura 12a, estos picos podrían influir de manera considerable en la irradiancia, pero precisamente el uso del Q-Switch modifica este pulso de manera que estas variaciones sean las mínimas, como se muestra en la figura 12b.

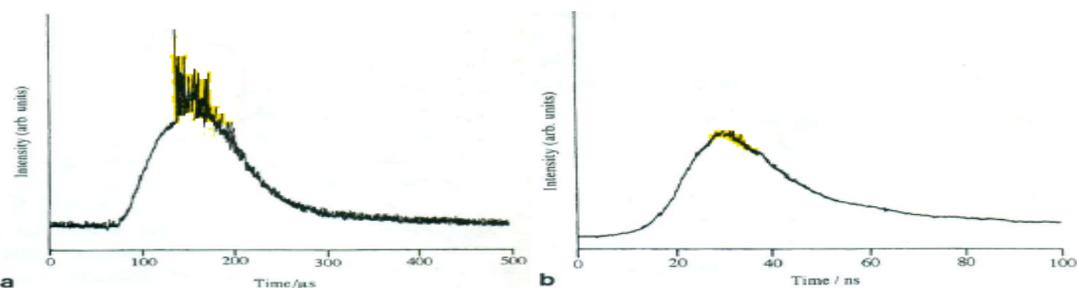


Figura 12.- Pulso de salida de un láser  $Nd^{3+}$ :YAG operando a 1064 nm, (a) Pulso del láser operando sin Q-Switch. (b) Pulso del láser con Q-Switch; nótese que en ambas figuras están presentes los picos de los que se habló. Figura tomada de [18].

En el presente trabajo de investigación se usa un láser de cuarta generación del tipo de estado sólido que utiliza un cristal de Nd:YAG con una frecuencia de 30 Hz y anchos de pulso del orden de nanosegundos ( $ns$ ).

El medio activo es neodimio triplemente ionizado ( $\text{Nd}^{+3}$ ) encargado de generar la inversión de población que produce la luz coherente láser.

Este medio es bombeado ópticamente por lámparas de descarga pulsada de xenón, la cavidad resonante es inestable ya que el acoplador de salida consiste en un espejo con reflectividad parcial, radialmente variable montado sobre un sustrato transparente y alineado con el eje de la cavidad. La salida en este láser de Nd:YAG (ver figura 13) tiene una densidad fotónica muy alta en cada disparo gracias al sistema Q-Switch, ya que durante su funcionamiento las lámparas de descarga pulsada excitan los iones de Nd por aproximadamente 200  $\mu\text{s}$ , para conformar una gran inversión de población.

En el punto máximo de la inversión de población un pulso rápido de alto voltaje se aplica a las celdas pockel, resultando un pulso menor a 10 ns y un máximo de potencia de varias decenas de *mega-watts*. Este pulso corto con un pico alto de potencia máxima, es la clave de la utilidad del pulso láser de Nd:YAG ya que este pico permite tener un “mezclador” de frecuencia, así como un “doblador” de frecuencia; además de que un pulso corto provee una excelente resolución temporal de fenómenos rápidos, tales como reacciones químicas o procesos intramoleculares.

La emisión fundamental del láser de Nd:YAG mejor conocida como el primer armónico es de 1064 nm. La interacción de la radiación de 1064 nm con el cristal de KD\*P (Fosfato Dideuterio de Potasio), un doblador de frecuencia, produce una onda secundaria con la mitad de la longitud de onda del primer armónico que genera radiación de 532 nm, el 2° armónico. Esta radiación, al pasar por otro cristal KD\*P genera una radiación de 266 nm que corresponde al 4° armónico. Cuando la radiación de 532 nm es mezclada con la de 1064 nm, se obtiene radiación de 355 nm correspondiente al 3° armónico.

Estas cuatro longitudes de onda 1064 nm, 532 nm, 355 nm y 266 nm cubren el espectro electromagnético que abarca una región desde el infrarrojo hasta el ultravioleta, lo que reitera la utilidad de un láser Nd:YAG [19].

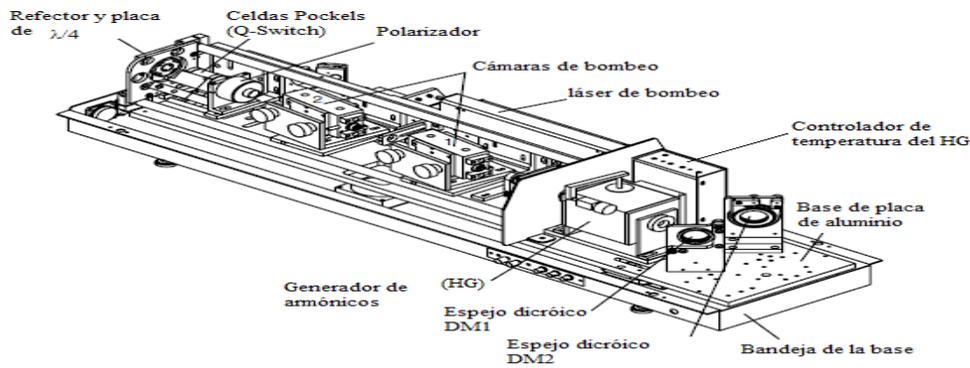


Figura 13.- Vista isométrica de los componentes internos de la estructura del láser Lab-Series.

Con una frecuencia de 30 Hz, las energías por pulso a 1064 nm alcanzan los valores de 275 mJ, usando el 2° armónico sólo se tiene 100 mJ por pulso debido al proceso de doblado, para el 3° armónico de un láser de Nd:YAG (Quanta-Ray Lab-Series), el proceso de mezclado ocasiona algunas pérdidas que limitan las energías por pulso a 40 mJ, y para el 4° armónico esta disminución en la energía es más evidente ya que tan sólo alcanza 6 mJ, por lo que las intensidades máximas utilizadas a 266 nm , 355 nm y 532 nm son distintas.

A 266 nm las energías utilizadas fueron de 1 mJ a 5 mJ. Para 355 nm las energías por pulso fueron de 1.6 mJ a 27 mJ, mientras que para 532 nm las energías fueron de 6 mJ a 37 mJ. Con estas energías es posible la absorción de uno a cinco fotones, dependiendo de la longitud de onda. Las intensidades por unidad de área máximas alcanzadas para cada armónico están relacionadas con sus respectivas energías como se muestra en la tabla 3, que presenta los valores con los que fue caracterizado el sistema en esta tesis a las tres longitudes de onda utilizadas; 266 nm, 355 nm y 532 nm.

Tabla 3.- Relación de los armónicos con sus energías.

Longitud de onda( nm)	Energía (eV)	Intensidad(W/cm <sup>-2</sup> )
532	2.32	6.38E+10
355	3.49	2.55E+10
266	4.66	1.63E+10

Esta intensidad se calculó en función de la máxima energía por pulso alcanzada con el láser para cada armónico, el ancho temporal y el área del punto focal para cada longitud de onda. La energía por pulso está en función de la potencia promedio que se determinó con un medidor de potencia NOVA- OPHIR OPTRONICS LTD, con las siguientes relaciones:

$$E_{pulsos} (J/pulso) = \frac{Potencia_{prom} (W) * s}{30 pulso} \dots\dots\dots 2.1$$

$$I (W/cm^2) = \frac{Energía_{pulsos} (J/pulso)}{\Delta t_{pulsoláser} (s/pulso) * A_{puntofocal} (cm^2)} \dots\dots\dots 2.2$$

De la ecuación 2.2 se observa que la intensidad está en función de la duración del pulso láser y del área del punto focal. Es importante notar que para cada una de las longitudes de onda utilizadas en este experimento se tiene una duración de pulso distinta, por lo tanto las intensidades máximas para cada longitud de onda serán diferentes y la probabilidad en el proceso de absorción multifotónica a 266 nm es mayor debido a que el ancho de pulso es más corto que el de las otras longitudes. Por esto, se presenta una mayor producción de iones cuando se utiliza esta longitud de onda.

Para determinar el área del punto focal, identificada en la ecuación con  $A_{puntofocal}$ , se midió experimentalmente el diámetro del pulso láser de la siguiente manera: se enfocó el láser usando una lente con una distancia focal de 12.5 cm, se incidieron pulsos de luz sobre una placa y el diámetro de la marca se determinó observándola al microscopio. Los valores obtenidos experimentalmente para el diámetro de cada longitud de onda se enlistan en la tabla 4.

Tabla 4.- Propiedades del pulso láser.

	Longitud de onda (nm)		
	266	355	532
Ancho temporal (ns)	4.5	6.5	8.5
Diámetro del punto focal (μs)	130.2	175.2	175.2

Para tener densidades fotónicas altas, en la región de interacción (véase número 4 de la figura 10), el haz del láser se enfocó usando una lente con una distancia focal de 12.5 cm. El punto focal se hizo coincidir de manera perpendicular con el haz molecular en la región interna de las placas paralelas que conforman la zona de interacción. Cada vez que se modifica la longitud de onda en el láser se debe alinear el haz del láser y el haz molecular que se describirá posteriormente. Este proceso no presenta más problemas que los de abrir la cámara, romper y restituir el vacío.

De acuerdo a los distintos valores de intensidad por unidad de área, se obtuvieron las siguientes densidades fotónicas que se muestran en la tabla 5.

Tabla 5.- Relación de densidad fotónica en función de la intensidad.

Intensidad por unidad de área (W/cm <sup>2</sup> )	Densidad fotónica ( fotones/ cm <sup>3</sup> )
10 <sup>8</sup>	≈ 10 <sup>16</sup> - 10 <sup>17</sup>
10 <sup>9</sup>	≈ 10 <sup>17</sup> - 10 <sup>19</sup>
10 <sup>10</sup>	≈ 10 <sup>19</sup> - 10 <sup>20</sup>

### II.3 Sistema de inserción de la muestra

El nitrometano se obtuvo comercialmente (97% pureza, Sigma-Aldrich) en estado líquido. Para su inserción, se colocó ~ 1 ml en un contenedor a una presión equivalente a ~258 Torr. Debido a que la muestra se encuentra en estado líquido, se debe vaporizar para que pueda utilizarse en el experimento.

La presión de vapor del nitrometano es de 3.7 KPa (27.75 Torr) a 20 °C, así que el contenedor se calentó aproximadamente 28 °C .

La expansión hacia el interior de la cámara de ionización, se hizo a través de una tubería conectada a una bomba de vacío que permite mantener una presión de ~10<sup>-2</sup> Torr, por medio de estas conexiones se asegura que la muestra esté libre de contaminantes

externos. Esta tubería termina en la conexión de una válvula pulsada (lota One) que tiene un orificio de entrada de 0.5 mm de diámetro, y está sincronizada con el arribo de la señal del pulso láser por medio de un retardo temporal de  $\sim 26$  ms que permite la interacción de la radiación con el haz molecular de manera eficiente (Ver apéndice 1).

La válvula electromecánica de alta respuesta, permite el paso del gas desde el reservorio hasta la cámara del reflectrón, que se encuentra en condiciones de alto vacío.

La válvula pulsada (véase 1 en la figura 10) está formada por un pistón de cerámica acoplado a un resorte al que magnéticamente se le contrae y expande con un período que se puede fijar, y así obtener a la nube del nitrometano pulsada dentro de la cámara. El tiempo que permanece abierta la válvula se encuentra en la escala de microsegundos, en el caso presente, osciló entre  $170 - 200 \mu s$ , ajustándose para mantener la presión al interior del sistema entre  $9 \times 10^{-7}$  y  $2 \times 10^{-6}$  Torr.

A esta válvula se le adaptó una extensión de 10 cm de largo con una terminación de punta cónica de 2mm de diámetro diseñada en el laboratorio para disminuir la longitud entre el haz molecular y el skimmer. Más adelante se hace notar que esta distancia contribuye a la eficiencia del experimento.

El skimmer es usado como colimador antes de llegar a la zona de interacción con la radiación. Tiene una estructura cónica con un diámetro de 0.5 mm en la punta y un diámetro de  $\sim 25$  mm en la base por donde pasa el haz a la región de interacción (véase 4 en la figura 10).

Estos dispositivos se encuentran a diferentes presiones, la extensión y el skimmer están a  $\sim 10^{-8}$  Torr, mientras que al interior de las conexiones precedentes a la cámara se encuentra a  $\sim 10^{-2}$  Torr.

En las figuras 14(A)-(B) se puede observar el arreglo de cada uno de los dispositivos involucrados en este sistema.

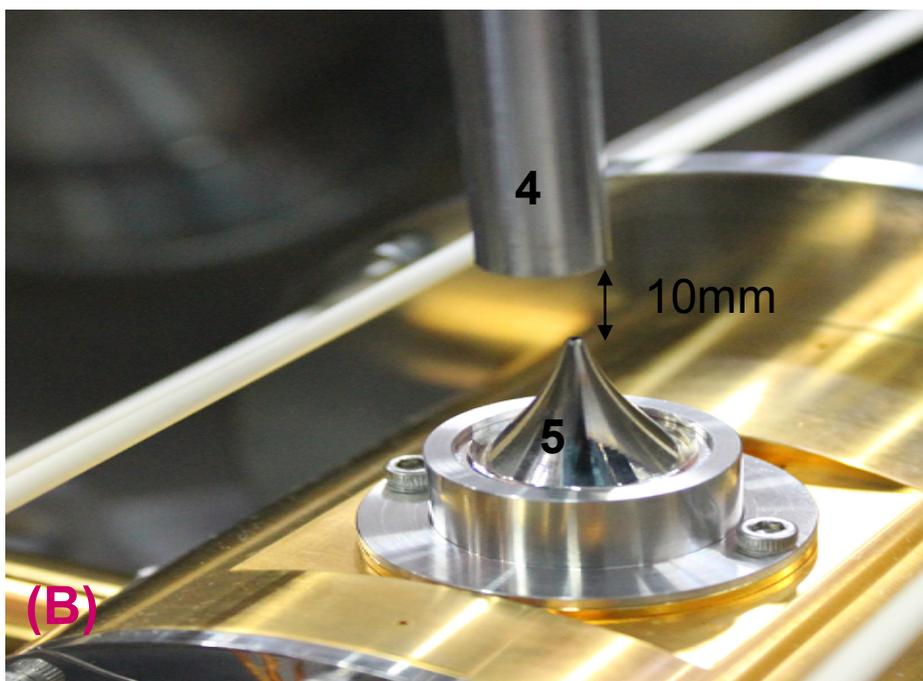


Figura 14.- Fotografías de la configuración de los dispositivos de inserción de la muestra; en la imagen (A) el número 1 identifica al contenedor de la muestra en este caso nitrometano en fase líquida, el 2 a las conexiones previas a la válvula pulsada; por medio de estas conexiones se tiene un vacío previo a la inserción, el 3 es la válvula pulsada. En la imagen (B), 4 indica la extensión de la válvula con la cual se genera el haz efusivo y 5 corresponde al skimmer, también se señala la distancia que hay entre los dos.

### II.3.1 Generación del haz molecular

Para los procesos de multifotoionización se tienen dos métodos comúnmente utilizados para la inserción de la muestra: generando un haz efusivo o mediante un haz supersónico. Ambos requieren contar con un haz molecular, el cual se forma mediante una expansión adiabática que es el proceso termodinámico por el cual se pasa de una presión mayor a una menor sin que se tome o ceda calor al exterior, como resultado se tiene el enfriamiento vibracional del sistema garantizando que la producción de iones sea sólo debido a la interacción de la radiación láser con las moléculas en un estado no excitado.

La densidad del haz molecular se calcula considerando el tiempo de apertura de la válvula pulsada, el tamaño del orificio de la válvula y la presión dentro de la cámara. En un haz pulsado, se pueden obtener densidades de  $10^{13}$  moléculas/cm<sup>3</sup> con temperaturas traslacionales inferiores a 1 K. La temperatura rotacional en el haz será muy cercana a la temperatura traslacional, mientras el enfriamiento de los grados de libertad vibracionales será menor [20].

### II.3.2 Haces efusivos y supersónicos

Cuando se tiene la expansión del gas hacia una zona de baja presión y el orificio por donde pasa es mucho más pequeño que el camino libre medio de las moléculas, entonces éstas pueden “escapar” a la siguiente cámara. De manera que la distribución de velocidades, así como la distribución de los grados de libertad de las moléculas sean las mismas tanto en el haz molecular como en el contenedor. A este tipo de haces se les conoce como *haces moleculares efusivos*.

Por el contrario, si el agujero por donde pasan las moléculas se incrementa de tamaño, y el camino libre medio de las moléculas del gas es más pequeño que este orificio, se tienen varias colisiones en la paredes del orificio, dando como resultado un enfriamiento traslacional. A este gas de moléculas se le conoce como jet molecular supersónico.

Si durante el proceso de expansión del haz molecular se coloca un skimmer que sirve como colimador, que permite el paso de las moléculas que presentan componentes de

velocidad paralelas a la propagación del haz, entonces se tiene un haz molecular supersónico. Este proceso de expansión se da bajo gradientes de presión, de manera que el enfriamiento traslacional en las moléculas depende de la distancia del orificio de efusión y el skimmer (colimador). Dependiendo de su separación será el espacio que tenga el gas para su expansión. Se sabe que un gran número de colisiones promueve una expansión adiabática, que se manifiesta como una disminución en la temperatura.

Normalmente para seleccionar la posición del skimmer, se considera una relación entre la fuente-skimmer, donde la fuente es el haz que sale de la extensión de la válvula pulsada. Si estos dos dispositivos se encuentran a una distancia corta,  $< 1\text{cm}$ , el número de Mach queda totalmente determinado por la distancia entre la extensión y el skimmer[20].

La figura 15 muestra un esquema de la expansión supersónica, en la que los cambios drásticos de presión que se tienen al pasar del contenedor inicial del gas molecular al interior de la cámara, aunado a las múltiples colisiones que se presentan con el gas de arrastre o las paredes de la boquilla de expansión, generan un proceso de expansión adiabático por lo tanto la generación del haz supersónico frío es inevitable.

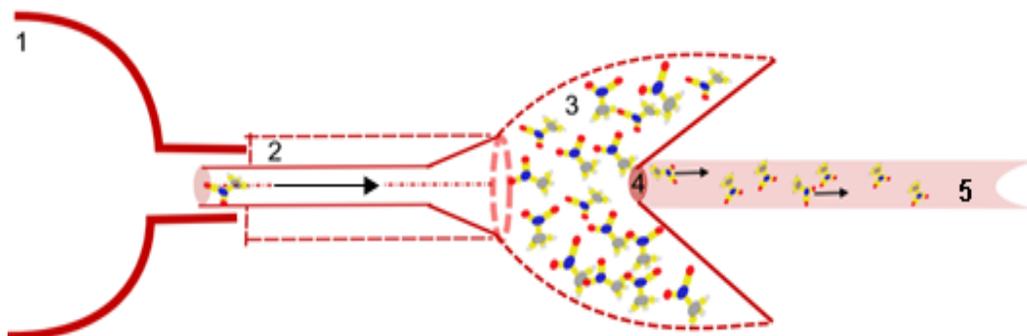


Figura 15.- La parte indicada con el 1 se refiere a la válvula pulsada, 2 es la extensión de ésta que ya se encuentra a vacío, en la región 3 se lleva a cabo la expansión que se ve colimada por el skimmer cuya entrada se muestra en 4, finalmente en 5 se tiene la generación del haz supersónico.

Un *haz supersónico* de moléculas frías es necesario para el experimento, para asegurar que la formación de iones proceda de la interacción fotón-molécula. Este requerimiento

se satisface generando el haz supersónico, con el fin de tener mayor control sobre los datos y que se reduzcan los grados de libertad del sistema.

La temperatura final en el haz está limitada por la formación de clusters (conjuntos moleculares), está disminuye cuando las moléculas se expanden en un gas noble antes de entrar a la cámara, este gas se conoce como gas de arrastre o gas portador. El uso de este gas no sólo repercute en la temperatura, sino que también puede promover la formación de algunos clusters.

Debido a las múltiples colisiones entre el gas portador y las moléculas, se consigue un enfriamiento más efectivo en las moléculas que van a interactuar con la radiación, por lo que la velocidad de flujo del gas quedará determinada por la masa del gas de arrastre, la temperatura y presión del haz molecular. Para las mediciones de esta investigación se considera al conjunto de un gas de arrastre y un haz molecular como una nube, la cual está formada por el gas molecular de nitrometano y helio y argón como gases de arrastre. Por lo que se comparan resultados con y sin gas de arrastre para las diferentes longitudes de onda que van del UV al visible.

#### **II.4 Formación de los iones.- simultaneidad y circuito de retardo.**

Para tener una producción eficiente de iones es necesario garantizar que la interacción de láser-nitrometano esté completamente sincronizada, es decir, que el pulso láser que sea enviado incida en óptima posición con la nube disponible para ionizar. Esto garantiza la simultaneidad de la interacción, o sea que todas las moléculas pertenecientes al haz molecular interactúan al mismo tiempo con la radiación láser. Para asegurar esta simultaneidad, se consideraron: primero, que la densidad fotónica sea ligeramente mayor a la densidad molecular, segundo, que los tiempos de apertura de la válvula pulsada sean del orden de microsegundos ( $10^{-6}$  seg) y que la duración del pulso láser sea de nanosegundos ( $10^{-9}$  seg). Por lo que cuando el pulso láser se dirige a colisionar con la nube molecular, ésta le parece quieta como si fuera una fotografía, dando el tiempo suficiente para que los fotones interactúen con la mayor parte de las moléculas de la nube.

Ahora con respecto a los tiempos de formación de los iones, éstos serán distintos dependiendo de las vías disociativas que siga cada fragmento o ión, lo único que se puede decir es que estos tiempos estarán en el orden de los nanosegundos. Los detalles sobre el tiempo de apertura de la válvula y el tiempo de retardo para que el disparo del láser incida en la mejor posición de la nube de nitrometano se encuentran en el Apéndice I.

## II.5 Aceleración mediante la polarización de los electrodos.

La interacción láser-haz molecular ha producido en la región de interacción fragmentos positivos, negativos y neutros. La selección de los fragmentos positivos se lleva a cabo mediante la polarización de los electrodos. En este experimento fue de  $\sim 1.5$  keV. Pero dado que la nube de fragmentos posee una dispersión espacial inherente, el efecto de la interacción con los electrodos será ligeramente distinto para cada uno de los iones. En la figura 24 se muestra la dispersión espacial que se tiene en los iones. Es importante notar que para iones con la misma masa esta dispersión trae como consecuencia variaciones en sus tiempos de vuelo, que se reflejan en la resolución del espectro, es el caso de un espectrómetro de tiempo de vuelo lineal.

En la presente investigación se utilizó un espectrómetro de tiempo de vuelo tipo Reflectrón que compensa la dispersión espacial mejorando la resolución.

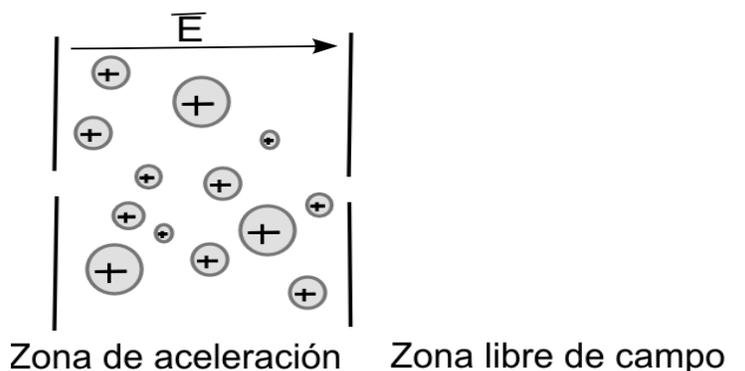


Figura 16.- Dispersión espacial en la zona de aceleración.

Si se supone que los iones parten del reposo, se puede decir que la energía cinética en función del potencial al cual han sido sometidos, realiza sobre ellos un trabajo representado con la siguiente ecuación:

$$W = z \cdot e \cdot V_s \dots\dots\dots 2.3$$

Una vez formados los iones, la polarización de los electrodos los acelera, la energía cinética con la cual abandonan la zona de aceleración se representa como:

$$E_k = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \dots\dots\dots 2.4$$

De las ecuaciones 2.3 y 2.4, se determina la velocidad de cada ión durante su viaje hasta llegar a la zona del detector (ecuación 2.5), la cual está en función de su masa y de la aceleración adquirida por el potencial al que fue sometido de acuerdo a la expresión:

$$v = \left( \frac{2zeV_s}{m} \right)^{1/2} \dots\dots\dots 2.5$$

Ya que la masa es inversamente proporcional a la velocidad, los iones más ligeros viajan más rápido. A partir de esta relación se puede obtener el tiempo de vuelo de los iones en la región libre de campo. Para recorrer una distancia  $l$ , se requiere:

$$t_v = l \left( \frac{m}{2zeV_s} \right)^{1/2} \dots\dots\dots 2.6$$

Las ecuaciones 2.5 y 2.6 muestran la velocidad y el tiempo que tendrán los fragmentos ionizados en su viaje al detector.  $V_s$  indica el voltaje de aceleración y  $m$  es la masa del ión.

La distancia,  $l$ , en el Reflectrón, es la distancia que recorren los iones en la región libre de campo, hasta el detector y es aproximadamente de 2 metros.

Algunos cálculos de velocidades y tiempos para los iones se muestran en el Apéndice I.

## II.6 Tubo de vuelo

Una vez que se aceleran los iones, pasan a través de óptica de enfoque antes de llegar a las placas de deflexión del plano XY (véase número 5 de la figura 10), que dirige el haz hacia la entrada del tubo de vuelo. Esta óptica, tiene la finalidad de alinear los iones generados en la fuente que serán liberados en la zona libre de campo denominada tubo de vuelo, para viajar libremente hasta alcanzar el detector. Los iones formados después de salir de la región de aceleración recorren el tubo, separándose con una relación de masa y carga ( $m/z$ ). El tubo de vuelo lineal se encuentra limitado en la resolución debido a la dispersión espacial de la que se habló en la sección anterior.

En la figura 17 se muestra un esquema del sistema del tubo de vuelo de tipo lineal.

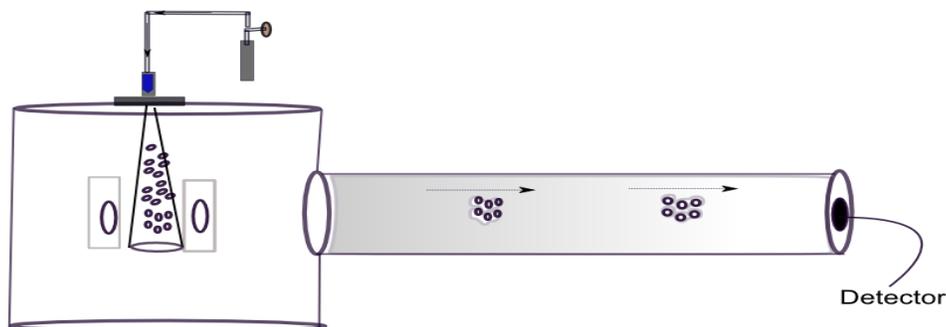


Figura 17.- Tubo de vuelo con detección en modo lineal.

## II.7 Tubo de vuelo: tipo Reflectrón

Para corregir la dispersión energética en iones con la misma masa, en el espectrómetro de tiempo de vuelo lineal, se usó el tubo de vuelo tipo Reflectrón. En él, los iones con mayor energía cinética penetran más la zona del campo reflector por lo que su camino de vuelo se vuelve más "largo", compensando así la ligera ventaja temporal del ión con menor

energía y misma masa. Por lo tanto ambos iones con la misma relación masa/carga llegan a la zona de detección en tiempos iguales. En la figura 18 se presenta un esquema del Reflectrón, donde se muestra su funcionamiento para dos iones de la misma  $m/z$  con distintas energías cinéticas y una dispersión espacial inicial. La trayectoria punteada corresponde al ión con mayor energía cinética y la trayectoria sólida es para el ión con menor energía cinética.

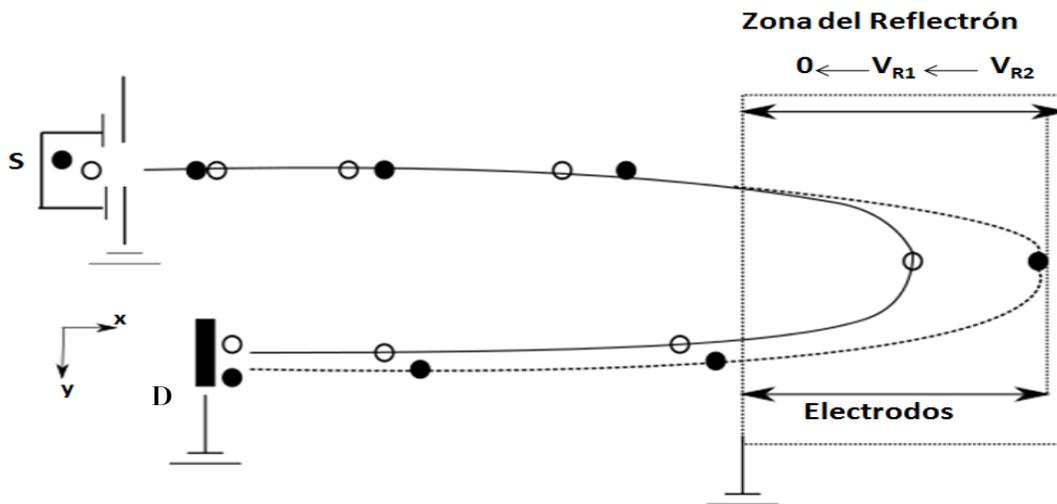


Figura 18 .- Esquema del Reflectrón: **S** indica la fuente de iones, **D** el detector; el círculo relleno se utiliza para el ión con mayor energía cinética y el círculo vacío se utiliza para el de menor energía cinética. La línea punteada señala la trayectoria imaginaria del ión que penetra más la zona del Reflectrón.

Dentro del tubo de tiempo de vuelo, compuesto por la región libre de campo y la zona del Reflectrón, las diferencias de energía para iones de la misma masa/carga se corrigen y finalmente llegan al detector simultáneamente. La zona del Reflectrón (véase 6 en la figura 10) cuenta con una serie de discos los cuales sirven como un espejo para los iones. El primer disco está conectado a tierra, el segundo, al primer electrodo de retardo  $V_{R1}$ , los siguientes discos retardan a los iones de acuerdo a la energía que tengan, hasta llegar al electrodo  $V_{R2}$ , el cuál modifica la dirección de los iones reflejándolos hacia la región libre

de campo para concluir en el detector y finalmente la señal sea recolectada. La longitud de penetración en la región de los discos dependerá de la energía que tenga el ión al entrar a la zona.

Para una buena resolución se requiere que  $V_{R2} > V_{R1}$ . Así se asegura que no se afecta la velocidad con la que sale el ión de la región del Reflectrón, sino simplemente se frena y acelera. Por lo que la corrección en energía ocurre por el tiempo que pasan los iones en el campo reflector compensando las diferencias de tiempo de vuelo en las regiones libres de campo.

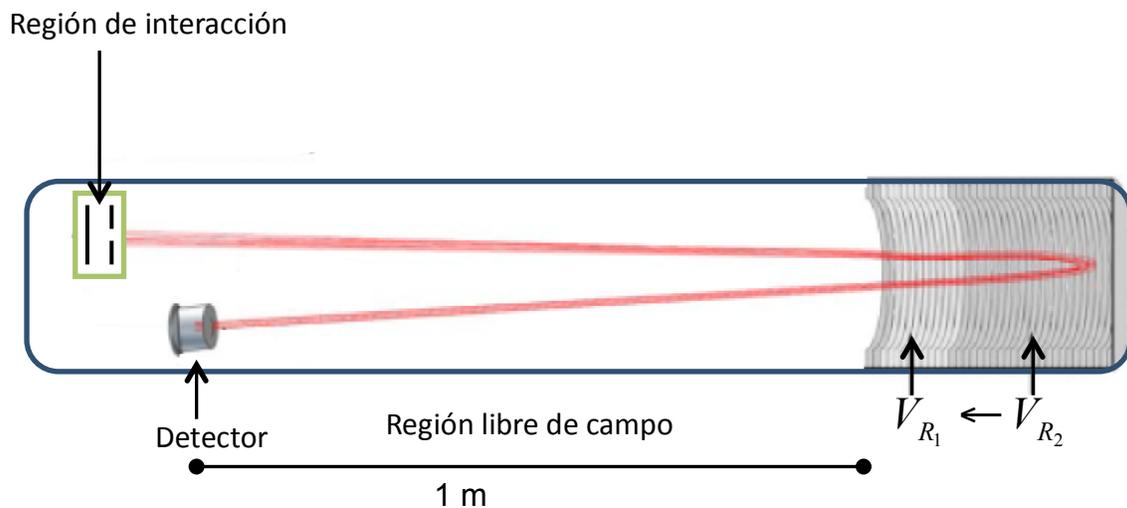


Figura 19.- Tubo de tiempo de vuelo tipo: Reflectrón.

En la tabla 6 se muestra una relación de los tiempos de vuelo y las velocidades en función de la masa, una observación que se puede hacer respecto a los valores es que son consistentes con el hecho de que conforme la masa aumenta en los iones la velocidad disminuye y por lo tanto el tiempo que le toma llegar al detector es más largo, aquí sólo se muestra una comparación para 6 iones, en el apéndice I se muestra una tabla con valores para las tres longitudes de onda.

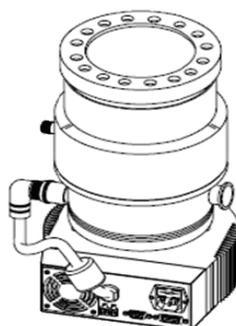
Tabla 6.- Velocidades y tiempos de vuelo de iones de distintas masas a 355 nm.

355 nm ( 3.49 eV)			
Masa	Ión	Velocidad (cm/seg)	Tiempo (seg)
1	H	5.36E+07	3.73E-06
12	C	1.55E+07	1.29E-05
15	CH3	1.43E+07	1.4451E-05
30	NO o COH2	9.79E+06	2.04E-05
46	NO2	7.90E+06	2.53E-05
61	CH3NO2	6.86E+06	2.91E-05

## I.8 Sistema de vacío

Para poder asegurar una alta pureza en la muestra gaseosa a estudiar se necesita contar con un sistema de alto vacío, generando un vacío “libre” de vapores de aceite. Esto se garantiza usando bombas turbo-molecular (ver figura 20) que poseen una velocidad rotatoria de 42000 r.p.m y una velocidad de bombeo del orden de 550 l/s la cual permite alcanzar vacíos del orden de  $10^{-8}$  Torr.

Estas bombas reciben apoyo de una bomba rotatoria libre de hidrocarburos, que posee una velocidad de 23000 rpm y cuya presión de vacío base es  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  Torr.



Modelo 969-8923

Figura 20.- Esquema de bomba turbo-molecular.

Para la bomba turbo, el medidor de vacío con que se cuenta es un *Cold Cathode Ion Gauge*, que consta de un filamento de emisión, una red de extracción de electrones y un colector; los electrones emitidos por el filamento son acelerados hacia la rejilla y chocan con cualquier molécula gaseosa presente; estas colisiones producen iones positivos que son atraídos por el colector generando una señal proporcional a la densidad de iones formados, este medidor tiene un intervalo dinámico de medición entre  $10^{-5}$  a  $10^{-8}$  Torr.

Las bombas turbomoleculares necesitan un sistema de apoyo cuyas presiones están entre  $10^{-3}$  Torr y la atmosférica, para medir las presiones en este sistema se utiliza un medidor Pirani, cuyo principio de operación se basa en los cambios de temperatura que sufre un termistor en contacto con el gas residual. Cuando la presión en la cámara se reduce, el efecto de enfriamiento disminuye y la temperatura del alambre se eleva. Estas variaciones de temperatura se traducen en variaciones de voltaje entre las terminales del alambre. De esta manera una vez conocidos el voltaje característico sobre el alambre y la corriente que fluye sobre este, la resistencia y presión en el interior de la cámara quedan determinados.

## **II.9 Sistema de adquisición de datos**

Para el dispositivo de detección de partículas cargadas se utilizaron placas de microcanal (*channelplates*) acopladas a un analizador multicanal y a una computadora. Las placas de microcanal funcionan de manera similar a un chaneltron, las partículas que inciden en su superficie, producen electrones que sucesivamente a lo largo del canal se multiplican produciendo un pulso de corriente que se hace pasar por un preamplificador que lo convierte en pulso de voltaje para ser registrado. Las placas de microcanal (*MicroChannelPlate MCP*) son detectores de partículas compuestas por una gran cantidad de tubos (canales). Cada tubo posee un diámetro de  $25\ \mu\text{m}$  y una longitud aproximada de 1 mm, la distancia de separación entre los tubos (de centro a centro) es de  $\sim 32\ \mu\text{m}$ . La placa de microcanal que se utiliza en el experimento tiene 5 cm de diámetro y un grosor de  $\sim 1$  mm. Cada tubo de la placa posee una cubierta interna conductora, recubierta con dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), que al recibir a los iones generan un pulso de corriente que se va

multiplicando hasta llegar al colector. Los tiempos de detección de la placa de microcanal son del orden de nanosegundos ( $10^{-9}$  s) con lo que se garantiza que se hará la detección de todos los iones que contenga la nube ya que los tiempos de llegada de los iones son menores en 3 órdenes de magnitud.

Un ión incidente que entra en un canal emite 2-3 electrones de la pared del canal, que son acelerados gracias a una tensión de polarización positiva y viajan a lo largo de trayectorias parabólicas golpeando la superficie produciendo electrones secundarios. Este proceso en cascada se repite muchas veces a lo largo del canal, para producir un pulso de  $10^6$  electrones, que emergen de la parte posterior de la placa.

En la figura 21 se muestra un esquema de las placas de microcanal, así como la cascada de electrones que se propaga a lo largo del tubo hasta llegar al colector. Los tiempos de recolección de señal son del orden de los picosegundos ( $10^{-12}$  s).

La primera figura proporciona las características físicas de la placa de microcanal y en la segunda se muestra una vista frontal de la placa que se caracteriza por tener forma de panel.

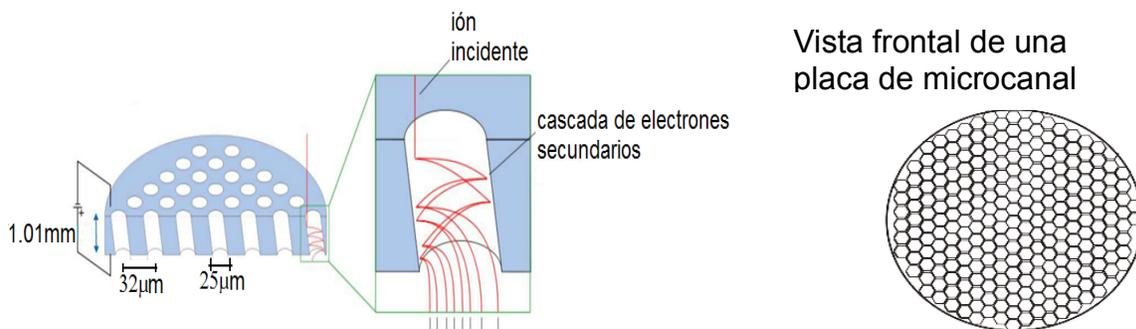


Figura 21.- Esquema de una placa de microcanal (MCP)

### II.9.1 Analizador multicanal

La señal de voltaje del preamplificador es de unos cuantos milivolts, la cual puede ser digitalizada por un analizador de tiempo de picosegundo (*picotime analyzer*) ORTEC Modelo 9308-PCI, variable hasta 65000 canales con una resolución digital de

1.25 ns/canal. Es necesario que el tiempo de muestreo tenga valores lo suficientemente pequeños para poder reconstruir adecuadamente el espectro a partir de las señales digitalizadas (Apéndice I).

Para la lectura de los datos se utiliza el programa PTA32 de alta resolución capaz de registrar eventos temporales en un intervalo de 0-325 ms con una precisión de picosegundos. Los archivos generados salen con una extensión propia. Después de obtener el espectro completo se utilizó un código en Matlab para modificar la extensión a una más manipulable, ver apéndice II.

Una vez generado el espectro se pueden calcular los tiempos de vuelo de cada ión. Los tiempos de vuelo de dos iones con la misma carga y distinta masa están relacionados con la siguiente ecuación:

$$\frac{t_1}{t_2} = \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots 2.7$$

Si los iones tienen la misma masa pero distinta carga, esto es, si los iones son múltiplemente cargados, la relación en sus tiempos de vuelo es dada por:

$$\frac{t_1}{t_2} = \left( \frac{m_1 \cdot z_2}{m_2 \cdot z_1} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots 2.8$$

Por lo que el tiempo de vuelo tiene un papel importante en cuanto a la determinación de la masa de los iones. En esta tesis se utiliza la ecuación 2.7 para el cálculo de las masas ya que ninguno de los iones identificados es multicargado, es decir,  $z_2 = z_1 = 1$ .

A este método se le denomina iterativo, a partir del cual se construye una curva de calibración (figura 22.) con la que se obtiene una ecuación que proporciona adecuadamente los valores de la masa.

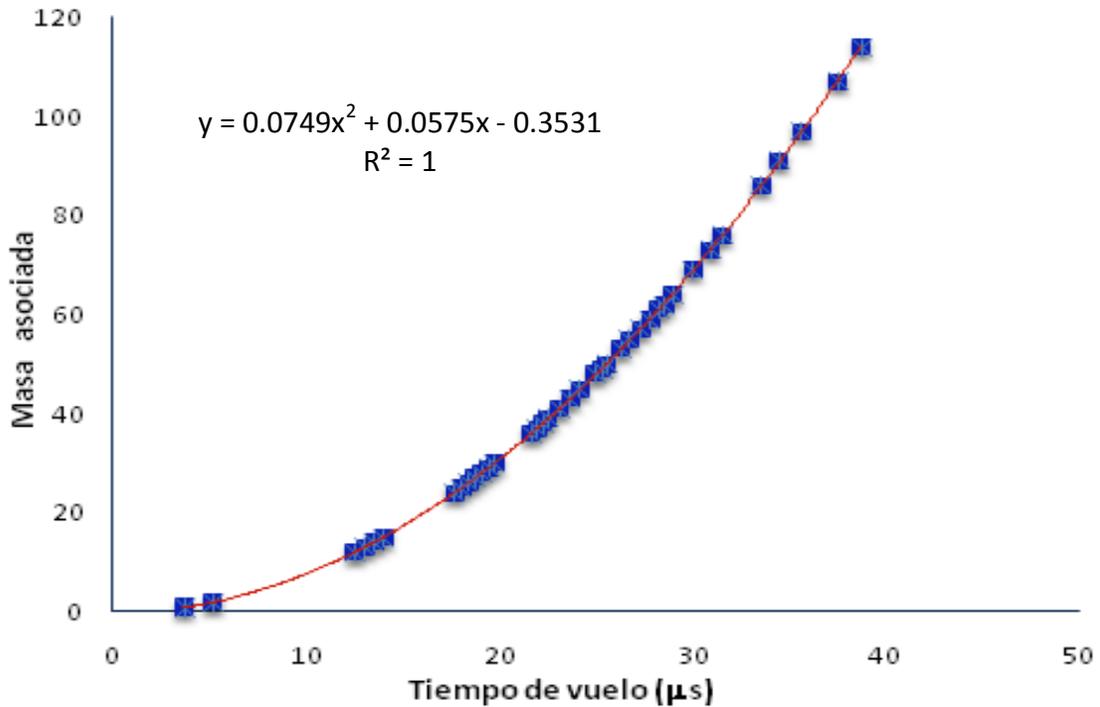


Figura 22.- Curva de calibración para los iones formados por absorción multifotónica con 266 nm

Para la obtención de los espectros y para cada longitud de onda se calculó una curva de calibración. En el siguiente capítulo se muestran otras curvas de calibración.

## II.10 Resolución.

En base a la resolución se fundamenta la exactitud de los resultados, en este caso si se pueden diferenciar las señales correspondientes a dos iones con valores de masa/carga ( $m/z$ ) cercanos. El valor de la resolución se determina por la relación entre la masa del ión y la diferencia de las masas involucradas, se representa mediante la siguiente ecuación:

$$R = \left( \frac{m}{\Delta m} \right) \dots\dots\dots 2.9$$

Donde se puede relacionar a la masa en función del tiempo, de manera que la ecuación 2.9 puede escribirse como:

$$R = \left( \frac{m}{\Delta m} \right) = \frac{t_v}{2\Delta t_v} \dots\dots\dots 2.10$$

donde  $t_v$  corresponde al tiempo de vuelo del ión seleccionado y  $\Delta t_v$  corresponde al ancho de la señal (pico) a la mitad del máximo [22]. En las figuras 23 -25 se muestran algunos de los valores de resolución calculados para distintas masas.

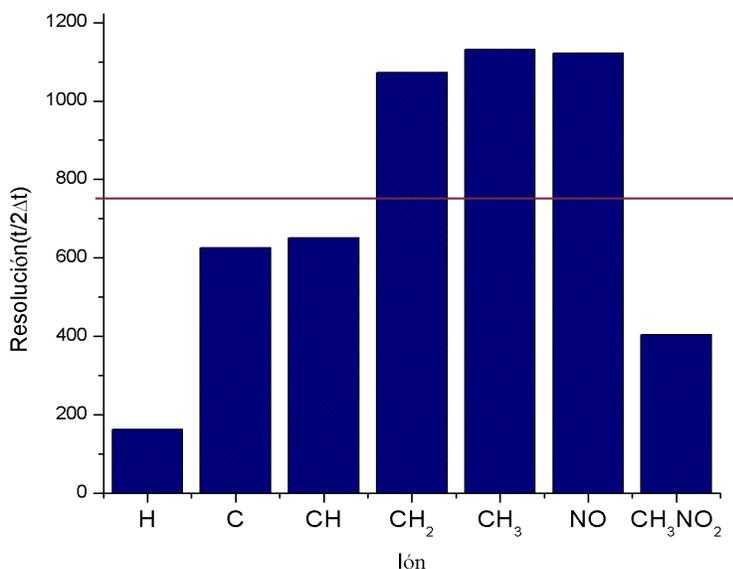


Figura 23.- Resolución para diferentes masas de un espectro TOF de nitrometano a 266 nm, la línea horizontal indica el valor promedio que es de 738.

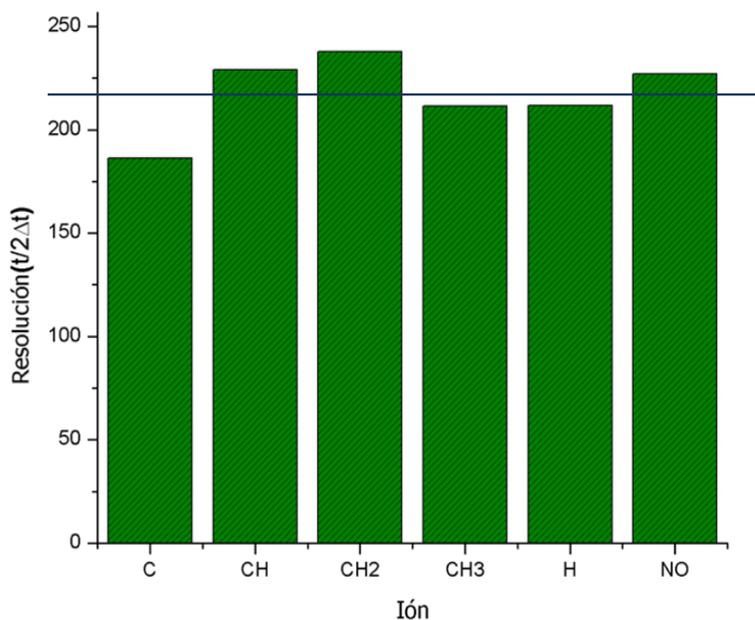


Figura 24.- Resolución para diferentes masas de un espectro TOF de nitrometano a 355 nm, la línea horizontal indica el valor promedio que es de 217.

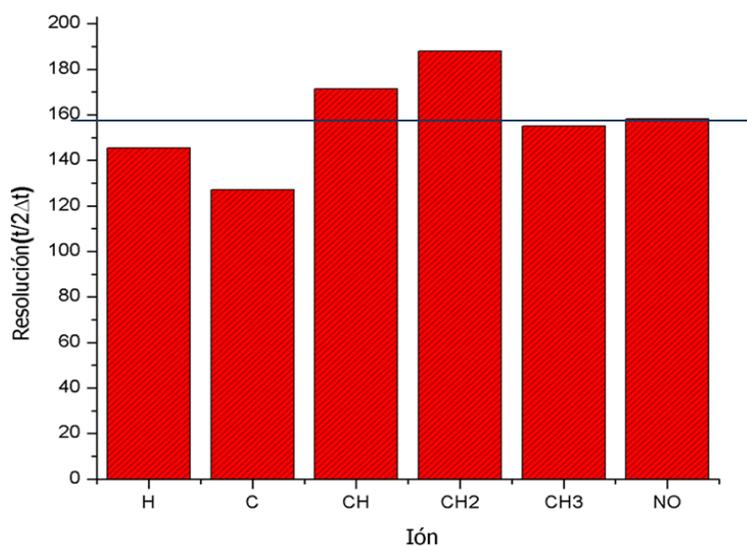


Figura 25.- Resolución para diferentes masas de un espectro TOF de nitrometano a 532 nm, la línea horizontal indica el valor promedio que es de 158.

De las figuras se observa que hay una dependencia entre la longitud de onda y la resolución, que puede no ser tan evidente de la ec. 2.10, pero la dependencia viene del término  $\Delta t_v$ .

## CAPÍTULO 3

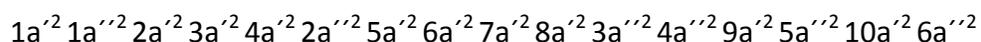
### III. Fotoionización y fotodisociación del nitrometano

En este capítulo, las primeras tres secciones muestran: propiedades físicas y químicas del nitrometano, una revisión de algunos resultados publicados anteriormente sobre diferentes modelos experimentales y teóricos enfocados a procesos de ionización y disociación del nitrometano, así como algunas comparaciones con los resultados obtenidos en esta tesis. El resto del capítulo presenta el experimento realizado, sus resultados y análisis.

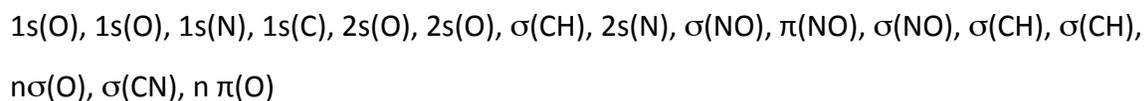
#### III.1 Estados electrónicos moleculares

Mientras que la estructura de los niveles de energía para moléculas diatómicas puede determinarse de manera relativamente sencilla, el grado de complejidad aumenta cuando se trata de moléculas poliatómicas, debido a las múltiples distancias y orientaciones nucleares, el traslape de los estados, etcétera. Por esto, un punto importante a considerar es la estructura del sistema molecular poliatómico para la determinación de sus propiedades físicas y químicas, así como los procesos que pueden ocurrir cuando interacciona con fotones provenientes de campos de láser intensos. Como se mencionó, su ionización y disociación son el resultado de las características de la radiación: energía del fotón, energía por pulso, intensidad y la interacción con la molécula.

En base a la geometría que posea la molécula se definen sus estados electrónicos, para el nitrometano, en su geometría de estado base (véase figura 26), su configuración electrónica está dada por.



Y corresponde con la siguiente asignación de los orbitales moleculares:



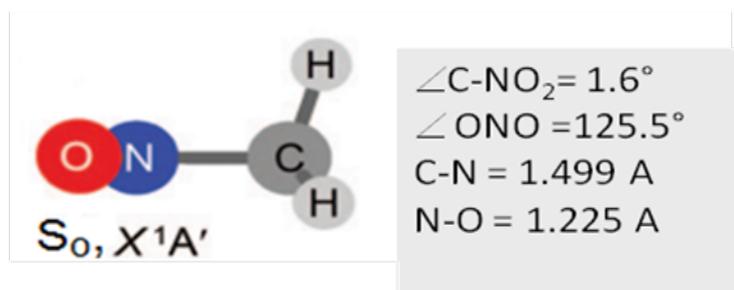


Figura 26.- Geometría del estado base  $S_0, X^1A'$  de la molécula neutra de nitrometano.

La complejidad del estudio de los estados electrónicos se debe a que conforme se incrementa el número de electrones de la molécula, ocurre un traslape en sus estados dificultando el cálculo. Para esta configuración Arenas [23], utiliza una distribución de 14 electrones en 11 orbitales. El número total de electrones para la molécula de nitrometano es de 32, en la tabla 7 se muestra su distribución.

Tabla 7.- Asignación electrónica para cada uno de los átomos que conforman la molécula de nitrometano.

CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	
Átomo	# de electrones
C	6
H	1
H	1
H	1
N	7
O	8
O	8

Cálculos *ab initio* SCF realizados por Murrell [24], proponen que el orbital molecular ocupado con la menor energía tiene carácter  $\pi$  y simetría  $a_2$  en notación  $C_{2v}$ . Aunque el grupo molecular del nitrometano es  $C_s$ , para propósitos prácticos es común designarlo como  $C_{2v}$ , el cual se refiere al grupo puntual de nitro ( $-\text{NO}_2$ ). Por su parte Flicker [25], refiere a:  $a_2(\pi)$ ,  $a_1(\pi)$  y  $b_2(n)$ , como los orbitales moleculares ocupados más altos del

nitrometano y  $b_1(\pi^*)$  como el orbital más bajo no ocupado (virtual). A su vez Goebbert [26], presenta un compilado de algunos estados electrónicos de bajas energías y sus correspondientes energías de transición. Obtenidos mediante cálculos de SCF con teoría de perturbaciones de segundo orden CASPT2 y una base ANO-L para identificar algunos de estos estados en diferentes geometrías.

En base a estos cálculos se muestran las tablas 8 y 9 con estados electrónicos del nitrometano una propuesta por Flicker y la otra por Goebbert.

Tabla8.- Estados electrónicos excitados del nitrometano [25]

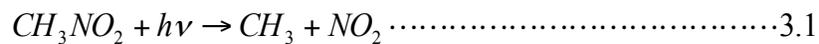
Estado base $X^1A_1 \rightarrow$	Energía de transición vertical(eV)	
	Teórico	Experimental
$1^3B_2(\pi,\pi^*)$	3.01 <sup>d</sup> , 3.13 <sup>e</sup>	-
$1^3B_1(\sigma,\pi^*)$	3.71 <sup>d</sup>	-
$1^3A_2(n,\pi^*)$	4.60 <sup>d</sup>	-
$1^1B_1(\pi,\pi^*)$	3.41 <sup>e</sup> , 4.41 <sup>d</sup>	-
$1^1A_2(n,\pi^*)$	3.86 <sup>e</sup> , 4.5 <sup>d</sup>	4.3 <sup>g</sup> , 4.43 <sup>h</sup>
$1^1B_2(\pi,\pi^*)$	5.80 <sup>d</sup> , 6.43 <sup>e</sup>	6.1 <sup>g</sup>
$1^3A_1(^cCH_3,\pi^*)$	7.64 <sup>d</sup> , 8.49 <sup>e</sup>	-
$2^1A_1(^cCH_3,\pi^*)$	-	-
$1^1A_1(\sigma,\sigma^*)$	9.70 <sup>e</sup>	9.3 <sup>g</sup>

Tabla9.- Estados electrónicos excitados del nitrometano [26]

Estado base $X^1A' \rightarrow$	Energía de transición vertical(eV)
	Teórico
$a^3A''$	3.75
$b^3A''$	3.78
$c^3A'$	4.11
$A^1A''$	4.22, 3.97, 4.3
$B^1A'$	4.58, 4.29, 4.5
$C^1A''$	6.63, 6.15, 6.25, 6.5

### III.2 Energías de disociación e ionización

La energía de disociación determina cómo será el mecanismo de fragmentación de la molécula, mientras que la energía de ionización da la cota mínima de energía necesaria para llevar a un electrón de un fragmento de molécula al continuo. Las ecuaciones 3.1 y 3.2 muestran dos canales de disociación propuestos anteriormente usando fotones de 193 nm (6.42 eV) [28, 29, 30]. En donde los productos de disociación son neutros.



Debido a las características de los láseres disponibles en el laboratorio para observar esos mecanismos sería necesaria la absorción de 2 fotones de 532 nm, y bastaría con un fotón de 266 nm o de 355 nm para lograrlo. En esta investigación, se consideraron ambas vías encontrándose que la que propone como fragmentos a CH<sub>3</sub>O y NO, ecuación 3.2, concuerda mejor con los resultados obtenidos.

Esta vía de disociación se analizará con más detalle en la siguiente sección, así como los mecanismos de disociación que sigue el nitrometano de acuerdo a la energía que absorba. En la figura 27 se muestran algunas de estas energías de disociación para las cuales se proponen vías disociativas para el nitrometano.

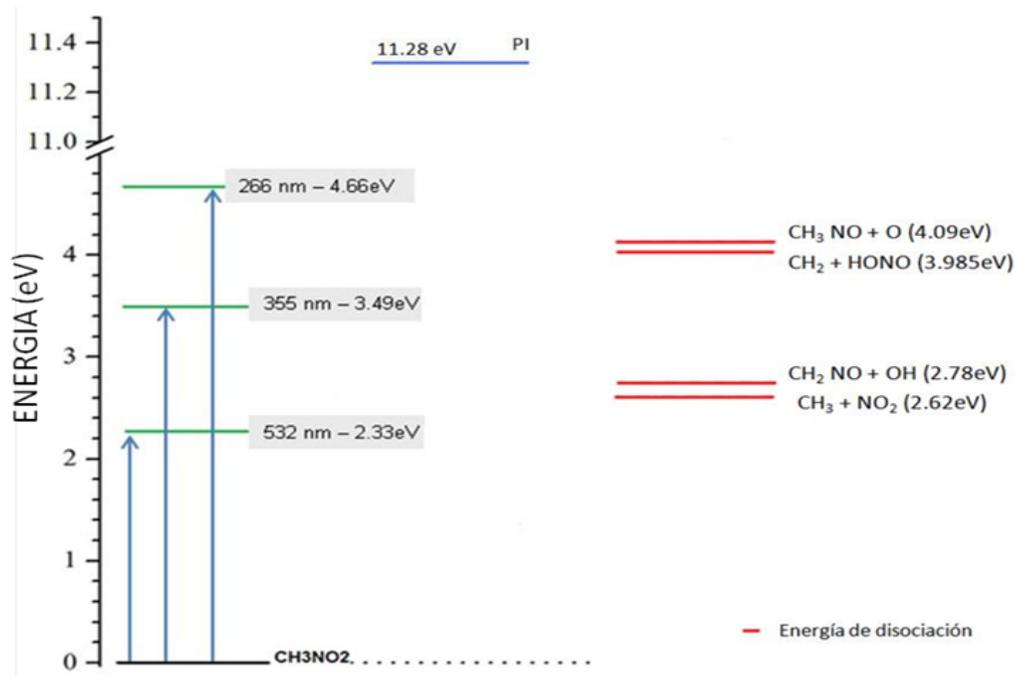


Figura 27.- Debido al potencial de ionización y a las energías del láser disponibles en el laboratorio, el nitrometano requiere procesos de absorción multifotónica para ionizar a la molécula, por lo que el mecanismo de Disociación-Ionización es predominante.

La figura 28 muestra otras vías disociativas del nitrometano ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ), donde se puede ver que posee energías de disociación muy pequeñas, ya que basta la absorción de un fotón de 532 nm (2.33 eV) para acceder al primer estado disociativo. Por lo que el mecanismo de Disociación-Ionización se favorece. La energía de ionización del nitrometano es aproximadamente de 11.28 eV, lo que justifica que sea más sencillo obtener el ión molecular cuando se utilizan fotones con altas energías, en esta tesis sólo fue posible observar al ión molecular a 266 nm con intensidades de radiación de  $10^9 - 10^{10} \text{ W}\cdot\text{cm}^2$ .

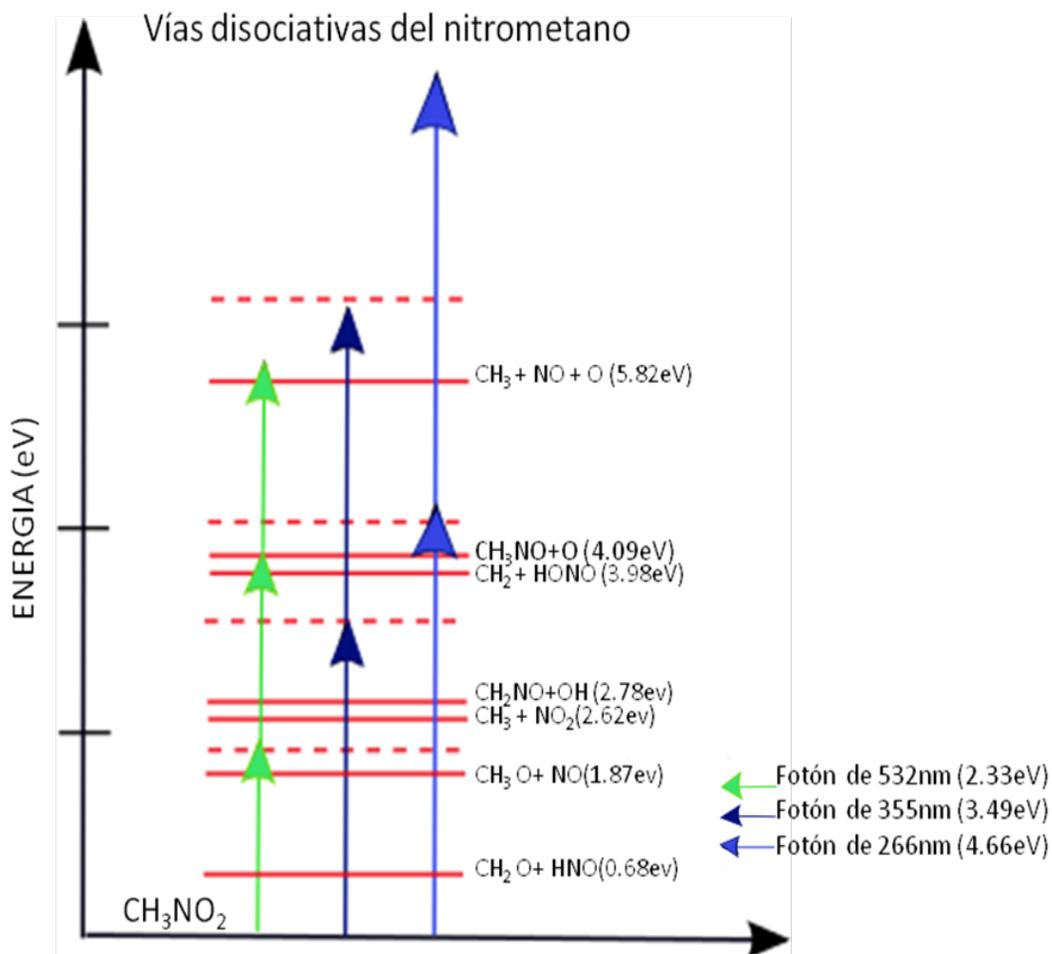


Fig.28.-Absorción múltiple de fotones para las primeras vías de disociación del nitrometano [27].

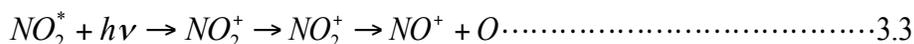
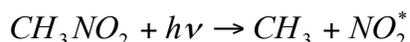
### III.3 Procesos de disociación del nitrometano (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)

Como se expuso en el capítulo anterior la fragmentación de un ión está en función de la intensidad del láser, es decir, depende del flujo de fotones que interaccionan con el haz molecular, así como de la longitud de onda. A continuación se muestra una serie de trabajos donde se utilizan diferentes longitudes de onda para el estudio de la disociación del nitrometano. Se comparan los resultados obtenidos en esta investigación con los que se presenta en cada uno de los artículos.

Se comienza la discusión con el artículo de Butler [28], con fotones de 193 nm (6.42 eV) en el régimen de los ns. Obtienen un flujo de fotones de 10<sup>18</sup> fotones/cm<sup>2</sup>, bajo estas condiciones reportan 6 procesos disociativos para el nitrometano a excepción de los que corresponden a las energías 0.68 eV y 2.78 eV en la figura 28. Proponen una nueva vía que da lugar a los fragmentos CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> y H. A partir de estas vías reportan los siguientes fragmentos iónicos: NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, NO<sup>+</sup>, O<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, CH<sub>2</sub><sup>+</sup> o N<sup>+</sup> y CH<sup>+</sup>. En esta tesis con ninguna de las longitudes de onda se logró obtener a NO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Este resultado se discutirá más adelante.

Cuando se utilizan fotones de 266 nm y 355 nm se identifican los iones: NO<sup>+</sup>, O<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, CH<sub>2</sub><sup>+</sup> o N<sup>+</sup> y CH<sup>+</sup>, y a 532 nm : NO<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, CH<sub>2</sub><sup>+</sup> o N<sup>+</sup> y CH<sup>+</sup>.

Por su parte Blais [29], considera principal la vía disociativa dada por la siguiente ecuación:  $CH_3NO_2 + h\nu \rightarrow CH_3 + NO_2$ . Con radiación de 193 nm, reporta como fragmentos de disociación a CH<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>, argumentando que estos se encuentran en su estado base electrónico. Utilizando la misma longitud de onda Moss [30], indica la misma vía disociativa principal con la diferencia que deja al radical NO<sub>2</sub> en un estado excitado, a partir del cual absorbe un fotón más, se ioniza y se disocia en NO<sup>+</sup> + O, es decir, el fragmento excitado absorbe un fotón extra que provoca su ionización y posterior disociación (ver ecuación 3.3.



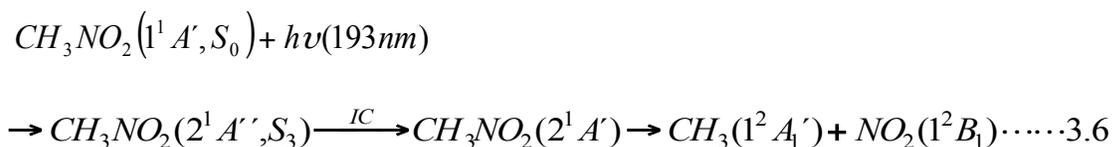
Además propone como vías secundarias, a las que se presentan en 3.4 y 3.5, ambas con fragmentos neutros como resultado de la disociación a 193 nm.

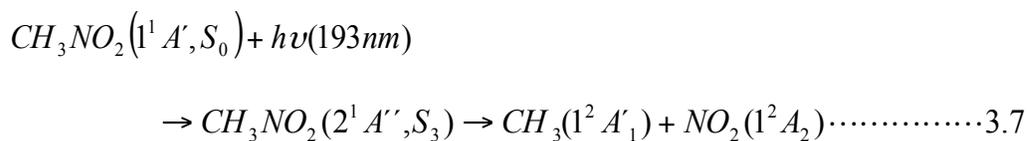


Y al referirse a la ecuación 3.3 menciona que el proceso de disociación tiene una vía alterna para llegar al mismo resultado, considerando que el fragmento de NO<sub>2</sub> queda con un exceso de energía que se concentra en la excitación vibracional del mismo y produce su fragmentación en NO + O, sin la necesidad de absorber el segundo fotón.

En todos los trabajos donde se estudió la fotodisociación del nitrometano a 193 nm se tiene como canal principal de disociación, aquel que da lugar a los fragmentos NO<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>. En esta investigación tanto para el caso con 532 nm como para 355 nm, CH<sub>3</sub><sup>+</sup> proviene de este canal disociativo. Para su formación requiere la absorción de ~14 eV .

El grupo de Arenas [31], hace uso de métodos computacionales para explorar las superficies de energía potencial relacionadas a los fragmentos NO<sub>2</sub> y NO y considera la absorción de un fotón de 193 nm. Obtiene dos vías de disociación que coinciden con la ecuación 3.3, cada una con diferente distribución de estados electrónicos pero al final obtienen los mismos fragmentos. El artículo presenta de manera más detallada los estados electrónicos en los que queda cada fragmento después de la disociación. Y no reporta especies iónicas ya que sólo considera la absorción de un fotón. Para sus cálculos se usó la teoría de campo autoconsistente (SCF), y las superficies de energía potencial y llegaron a la conclusión de que con fotones de 193 nm, las vías disociativas son:





la ecuación 3.6 representa la vía principal y 3.7 un vía con menor probabilidad.

El proceso de fotodisociación del nitrometano es complicado por su alto número de estados electrónicos involucrados. Además de los 193 nm, varios grupos se han dedicado a estudiarlo a diferentes longitudes de onda, por ejemplo, el grupo de Kilic[32], utiliza pulsos de láser de femtosegundos (fs) y nanosegundos a 375 nm y a 750 nm. Comparan resultados y encuentran que en ambos hay producción de especies iónicas. Estos resultados se encuentran en función del régimen temporal del láser. El ión padre sólo se observa cuando utilizaron pulsos de fs, por lo que proponen para este caso la ruta ID (Ionización-Disociación) como el proceso dominante en la dinámica de la fragmentación molecular. Sin embargo al utilizar pulsos de nanosegundos el mecanismo predominante es DI (Disociación-Ionización).

Las especies iónicas más abundantes utilizando 90 fs a 375 nm fueron:  $CH_3^+$ ,  $NO^+$ ,  $NO_2^+$ ,  $CH_3NO_2^+$  y reporta los iones  $C^+$ ,  $H^+$  y  $H_2^+$ , pero con menor abundancia. En cambio para el régimen de los 10 ns a 375 nm sólo reportaron al  $NO^+$  como único fragmento visible. Lo que para esta tesis es contrastante puesto que en los resultados de los experimentos realizados en el laboratorio con pulsos de 6.5 ns a 355 nm se ha encontrado no sólo al  $NO^+$ , sino por lo menos 20 especies iónicas más, destacando el  $C^+$ ,  $H^+$ ,  $CH_3^+$ ,  $H_2O^+$  y  $C_2^+$ .

Dentro del mismo artículo de Kilic, para energías de 750 nm en escala temporal de los fs se detectan a los iones  $H^+$ ,  $CH_3^+$ ,  $NO^+$ ,  $NO_2^+$ ,  $CH_3NO_2^+$ . Sus intensidades se ven disminuidas en especial la del ión molecular al compararla con el espectro a 375 nm.

Kwok [33], estudia la fotodisociación a 266 nm con pulsos de duración de 7ns y energías de 50mJ y no observa señal alguna de los fragmentos comúnmente reportados como resultado de la fotodisociación, concluyendo que el nitrometano excitado a 266 nm no se disocia directamente bajo condiciones de colisiones libres, pero si cuando el haz molecular contiene pequeñas fracciones de dímeros o trímeros de nitrometano, es decir, cuando hay

formación de clusters, reporta dos señales correspondientes a las masas 61 y 122, las cuales se deben al proceso de predisociación provocado por la excitación vibracional en el cluster molecular.

Un caso distinto presenta Xian-fang [34], que utiliza un fotón de 266 nm para la fotodisociación del nitrometano con una técnica experimental diferente a la descrita en esta tesis y sólo reporta al fragmento neutro OH, correspondiente a la masa 17.

Con las condiciones experimentales que presentan ambos artículos [33, 34], no es posible la formación de ningún ión proveniente del nitrometano. Caso distinto al de esta tesis, que emplea un proceso de absorción multifotónica, y en las mediciones con 266 nm se obtuvo la formación de varios iones que incrementan su producción en función de la intensidad de radiación. Además se identificó la formación de algunos clusters, así como algunos iones provenientes de la disociación de clústers de nitrometano. En el siguiente capítulo se presentan estos y otros resultados.

Al igual que Kilic, pero con distintas longitudes de onda, Guo[35] hace un análisis a 226 nm y 271 nm, con tiempos del orden de los nanosegundos y femtosegundos, es decir, pulsos cortos y largos. Utiliza una técnica combinada de espectrometría de masas de tiempo de vuelo (TOFMS) y espectroscopía de fluorescencia inducida por láser (LIF), para encontrar que en el régimen de los nanosegundos con 226 nm los productos fueron:  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}^+$ . El ión correspondiente a la masa 45 ( $\text{CH}_3\text{NO}^+$ ) forma parte del grupo de iones que se identifican con las tres longitudes de onda que competen a esta investigación. El fragmento  $\text{OH}^+$ , tanto en el régimen de los *fs* como en los *ns* se reporta como señal de baja intensidad lo que implica que su formación es a través de un canal de disociación con baja probabilidad. Por el contrario en el régimen de los femtosegundos a 226 nm se observa la formación de los iones  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{NO}^+$  y  $\text{NO}_2^+$ . La obtención de esos iones, se explica a través de un proceso de absorción de 4-fotones, el fragmento  $\text{NO}_2$  se excita y ioniza para después disociarse y dar lugar al  $\text{NO}^+$ , mientras que la formación del  $\text{CH}_3^+$  requiere la absorción de 3-fotones. Ya que en ambos regímenes temporales no se reporta la observación del ión padre, se concluye que la formación de estos iones no es a partir de la ionización de los productos neutros de la disociación del nitrometano.

Para las medidas realizadas a 271 nm en el régimen de los fs se reporta la formación de  $CH_3^+$ ,  $NO^+$ ,  $NO_2^+$  y  $CH_3NO_2^+$ . Los tres primeros con una intensidad bastante menor comparada con la del ión padre. La presencia de éste sugiere que los fragmentos iónicos reportados vienen de un proceso de disociación del ión padre. Así que con estas dos escalas de tiempo se presentan dos procesos distintos uno de (DI) Disociación-Ionización para tiempos de ns y otro (ID) Ionización-Disociación para tiempos fs.

Como se señaló en el primer capítulo, si el ancho del pulso es muy corto con respecto al tiempo de vida media del estado excitado, entonces se promueve la ionización y si es muy largo el primer proceso a ocurrir es la disociación.

No sólo en la región V/UV se ha estudiado el Nitrometano. Wodtke [36], investiga la disociación multifotónica en el infrarrojo y reporta los iones  $CH_3^+$ ,  $NO^+$ ,  $NO_2^+$  y  $HCO^+$ , mencionando un proceso de isomerización en el ión molecular excitado como lo indica la siguiente reacción:



a partir de la cual se pueden formar  $NO^+$  y  $HCO^+$  después de que los fragmentos absorban 1 o 2 fotones.

El fragmento  $HCO^+$  correspondiente a la masa 29, es uno de los más abundantes en las tres longitudes de onda utilizadas en esta tesis.

Dentro de la línea teórica se tienen varios grupos de investigación, de los cuales el grupo de Rodriguez [37], presenta la mecánica de fotodisociación del nitrometano a 193 nm con las curvas de energía potencial para los primeros estados electrónicos, que incluyen algunas transiciones de estado. Cada una de las curvas conlleva a una vía de disociación que produce  $CH_3$  y  $NO_2$ . Si bien los fragmentos para cada vía propuesta son los mismos, la diferencia radica en el estado excitado en el que queda el fragmento  $NO_2$ .

En la siguiente sección se da una descripción del experimento, se explican los pasos a seguir para la identificación de cada ión con su respectiva masa/carga, así como su análisis. Se continúan las secciones con la presentación de espectros del nitrometano

fotoionizado con radiación láser de 266 nm, 355 nm y 532 nm. El orden de la presentación de los resultados es el siguiente; primero los de 532 nm seguido de los de 355 nm y por último de 266 nm. Se proponen algunas vías disociativas moleculares que pueden dar origen a un ión determinado. Y se muestra la comparación de los espectros con y sin gas de arrastre para las longitudes de onda de 355 nm y 532 nm.

Un fotón de 532 nm corresponde a una energía de 2.32 eV, uno de 355 nm a 3.49 eV y uno de 266 nm a 4.66 eV. Los valores de irradiancia para cada longitud de onda fueron: desde  $2.23 \times 10^9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $1.23 \times 10^{10} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  para 266 nm, para 355 nm de  $1.02 \times 10^9$  a  $1.63 \times 10^{10} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  y para 532 nm de  $2.3 \times 10^9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $1.79 \times 10^{10} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

De acuerdo con las energías de disociación reportadas en la sección III.2 para el nitrometano (ver figura 28) basta con la absorción de un fotón de cualquiera de las tres longitudes de onda para alcanzar alguna de las vías disociativas que caracterizan al nitrometano, a partir de la cual los fragmentos pueden absorber fotones y seguir procesos de Disociación-Ionización.

### **III.4 Descripción del trabajo experimental**

Una vez establecidos los parámetros necesarios en el sistema experimental, los cuales se describieron en el capítulo 2 y se mostraron en la figura 10, se obtuvieron a través de un software especializado, espectros de tiempo de vuelo que como se mencionó en la sección II.7.1, poseen un formato propio que necesita ser codificado para generar archivos que permitan una manipulación más sencilla de los datos correspondientes a cada uno de los espectros mediante un software estándar. En el apéndice II se encuentra de manera detalla este procedimiento. Los espectros se generaron con el programa PTA32 de alta resolución que registra el muestreo de datos con precisión de picosegundos. En base a los resultados obtenidos para cada una de las longitudes de onda e intensidades, se identificaron diferentes fragmentos iónicos. Con referencia a esto, una vez generado el espectro en el formato deseado, se obtuvo el tiempo de vuelo de cada uno de los “picos” que fueron seleccionados para considerarse como señal de un ión. Esta selección estuvo

basada en las siguientes características: la abundancia de la señal y la forma de ésta. El ajuste necesario para determinar el tiempo de vuelo depende de estas características.

La figura 29 muestra un espectro "típico", compuesto solamente por los datos de salida del sistema de adquisición sin ajustes, este espectro se obtuvo a 355 nm y 5.3 mJ de energía de radiación.

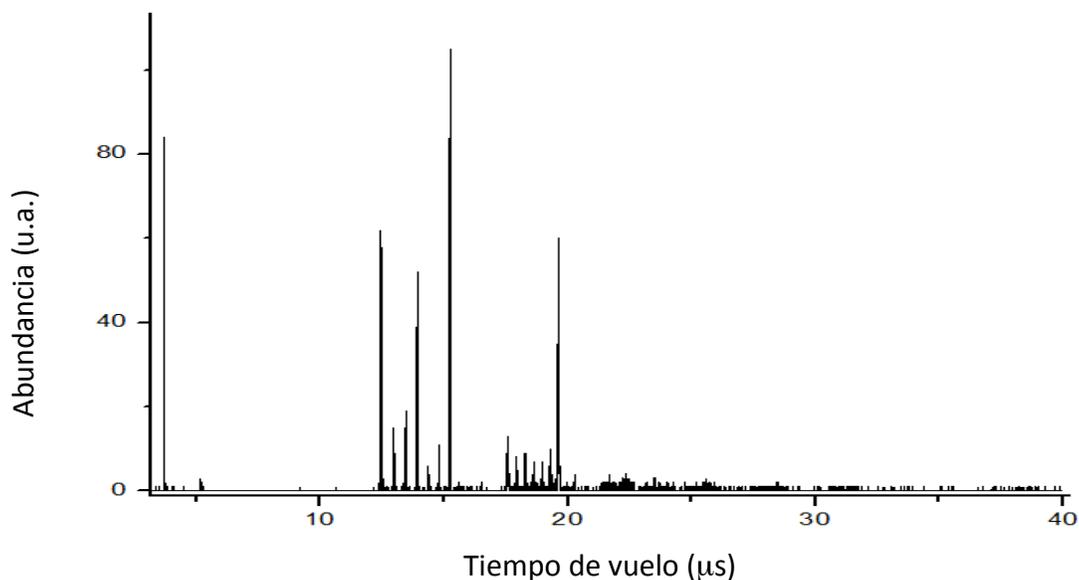


Figura 29.- Espectro de tiempo de vuelo a 355 nm.

Para el tratamiento de los datos en principio, se puede utilizar cualquier programa de análisis. En esta tesis se describen dos de ellos en el apéndice II.

La determinación del tiempo de vuelo para cada pico se consiguió después de ampliar la zona donde se encuentra el pico, hacerle a éste un ajuste de una curva gaussiana y tomar el punto máximo de la curva como el tiempo de vuelo del ión.

A la primer señal se le asignó el valor de masa/carga igual a 1 y se identificó como el ión más ligero que corresponde a  $H^+$ , más adelante se describe sobre esta identificación que relaciona el valor  $m/z$  y su ión correspondiente. Recuérdese que el valor de la carga en todos los iones identificados es 1, por ser iones monocargados. Se consideró este primer

valor de  $m/z$  con su respectivo tiempo de vuelo, así como el tiempo de vuelo de la siguiente señal y con estos datos se utilizó la ecuación 2.7 mostrada en la sección II.7.1 para determinar el valor de  $m_2$ :

$$\frac{t_1}{t_2} = \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$t_1$  y  $t_2$  corresponden a los tiempos de vuelos de estas masas. El cálculo del valor  $m/z$  del tercer ión está en función del segundo y así consecutivamente.

De manera similar, se obtuvieron los valores restantes de masa/carga de cada una de las señales que corresponden a los iones que conforman el espectro utilizando la misma ecuación.

Con el objeto de tener un proceso de calibración se grafican los valores de  $m/z$  que se obtuvieron contra los tiempos de vuelo de cada ión. Esto generó una curva, a la cual se le ajustó una línea de tendencia polinómica de segundo orden, con la que se obtuvo una ecuación como la que se presenta a continuación:

$$y = ax^2 \pm bx \pm c$$

$a$ ,  $b$  y  $c$ , así como el orden de los signos en la ecuación dependen totalmente de los datos de la curva. El valor de  $x$  en la ecuación se sustituyó por el valor del tiempo de vuelo, la  $y$  representa al valor de la masa que se rectificó o en su defecto se sustituyó por uno nuevo. A estas curvas generadas se les llamó curvas de calibración y se obtuvo una para cada uno de los valores de intensidad que se alcanzó con cada longitud de onda.

Las figuras 30 y 31 muestran las curvas de calibración de 355 nm y 532 nm, ambas calculadas con un valor de intensidad similar. Para 266 nm la curva se muestra en la figura 20, de la sección II.7.1

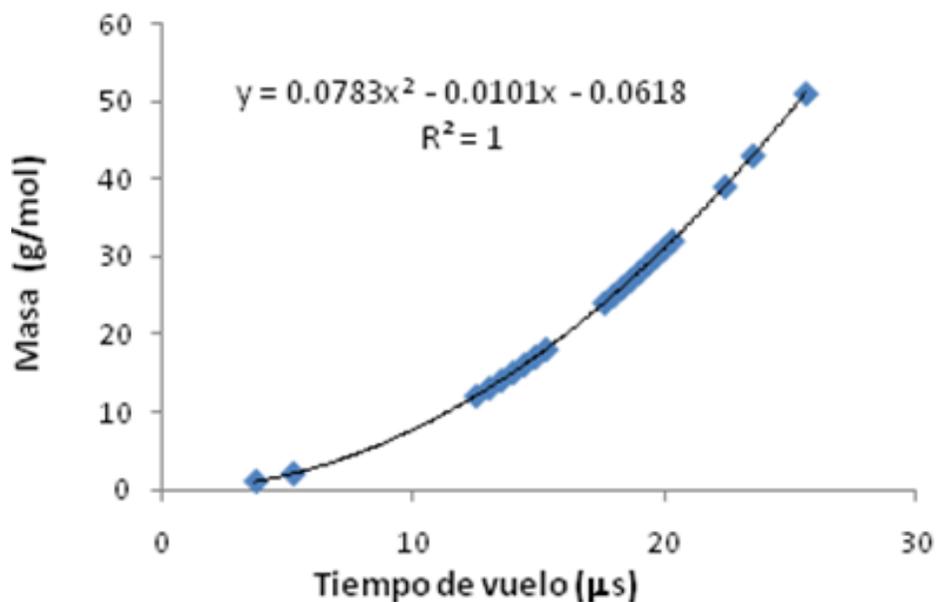


Figura 30.- Curva de calibración para los iones formados por absorción multifotónica con 355 nm.

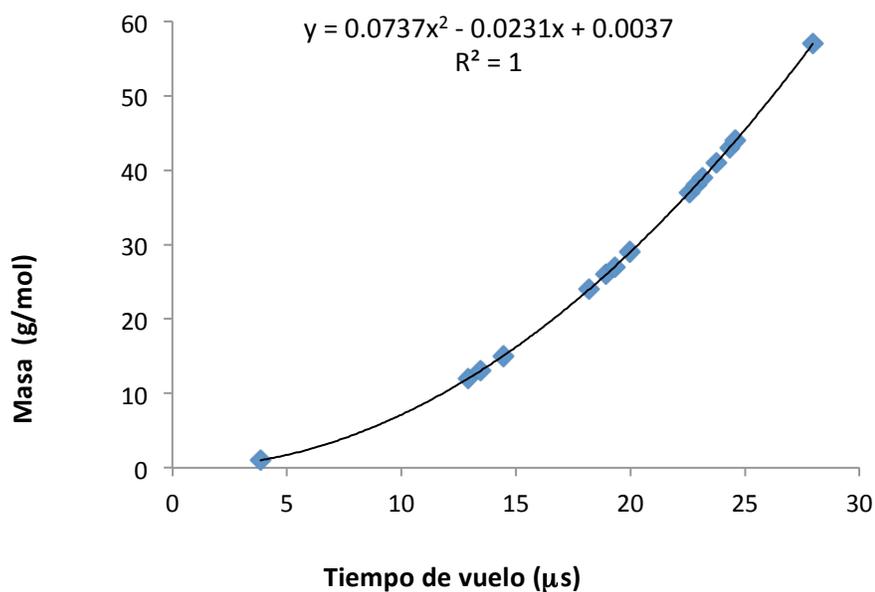


Figura 31.- Curva de calibración para los iones formados por absorción multifotónica con 532 nm

Una vez conocidas las masas se identificó a cada una de estas de acuerdo a los átomos que componen a la molécula y a las posibles combinaciones de éstos, recuérdese que el nitrometano es  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ .

Se asignó a los iones  $C^+$ ,  $CH^+$ ,  $CH_2^+$ ,  $CH_3^+$  y en algunos casos  $H_2^+$ , con sus respectivas razones de  $m/z$ : 12, 13, 14, 15 y 2. Estos iones pertenecen a las primeras señales después de  $H^+$  ( $m/z=1$ ).

Posterior a la identificación de cada una de las masas encontradas con su correspondiente ión se calculó la corriente iónica de cada señal y se obtuvo un espectro de masa contra corriente iónica para cada una de las intensidades alcanzadas. Esta corriente se determina calculando el área bajo la curva de cada "pico". La descripción del análisis se presenta en el apéndice II.

Además se calculó la corriente iónica total, la cual se define como la suma de la corriente iónica de cada ión identificado en el espectro. Esta corriente se gráfica en función de la intensidad de radiación para dos longitudes de onda distintas con el fin de mostrar con que energía fotónica se tiene una mayor eficiencia del proceso de absorción multifotónica. ( véase figura 45)

Como parte de este análisis se calculó el orden del proceso (**n**), es decir, el número de fotones asociados a la generación de algunos de los iones. Para esto se utilizó la ecuación  $Y = \sigma \cdot I^n$ , que se presentó en la ecuación 1.28. sección I.6 . El valor calculado para **n**, no fue un valor entero, esto se debió a que es un cálculo estadístico. Además que la ecuación utilizada fue desarrollada para átomos y adaptada para moléculas, aún así proporciona una buena aproximación.

De acuerdo a la sección referida, los datos que se requieren debido al régimen multifotónico que se tiene son: la intensidad del láser  $I$  y la corriente iónica que corresponde a la  $Y$ . Con estos datos se obtuvo una gráfica logarítmica que presenta a la Corriente iónica contra la Intensidad. A la curva resultante se le ajusta una ecuación de potencias que generalmente se presenta como  $y = ax^n$ , donde  $a$  es una constante muy pequeña y el exponente **n** de la  $x$  es el valor del número de fotones.

Esta ecuación se presenta acompañada de su respectivo coeficiente de determinación  $R^2$  que proporciona la exactitud del valor de **n**. Este coeficiente adquiere valores entre 0 y 1, siendo el 1 el que representa la mayor exactitud.

De esta manera se realizó el cálculo de fotones que se presenta como parte del análisis para algunos de los iones. El procedimiento descrito desde el comienzo de esta sección, se hizo para cada una de las señales de cada espectro y longitud de onda. De manera que se generó un conjunto de datos bastante extenso, los más representativos se presentan en las siguientes secciones.

### III.5 Fotoionización del nitrometano con 532 nm

La energía de los fotones a 532 nm, es suficiente para que tras la absorción de un fotón la molécula se disocie. La figura 29 presenta los espectros de la disociación del nitrometano analizada por espectrometría de tiempo de vuelo (TOF) en modo Reflectrón, sin gas de arrastre, tomados a tres diferentes intensidades de radiación. Estos espectros son los que se obtienen directamente una vez que se realiza el experimento.

Para esta longitud de onda, las cotas de intensidad por unidad de área fueron de  $2.93 \times 10^9 - 1.79 \times 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  (6-36.66 mJ), con 58 y 66 como los respectivos valores de parámetro de Keldysh. Los espectros obtenidos para energías de radiación menores de 14.5mJ muestran una producción escasa de fragmentos iónicos y una baja resolución en las señales, como se puede ver en la figura 32. A pesar de esto se alcanzan a distinguir grupos de señales en los que se identifican algunos iones, como es el caso de  $\text{H}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{C}_2^+$ .

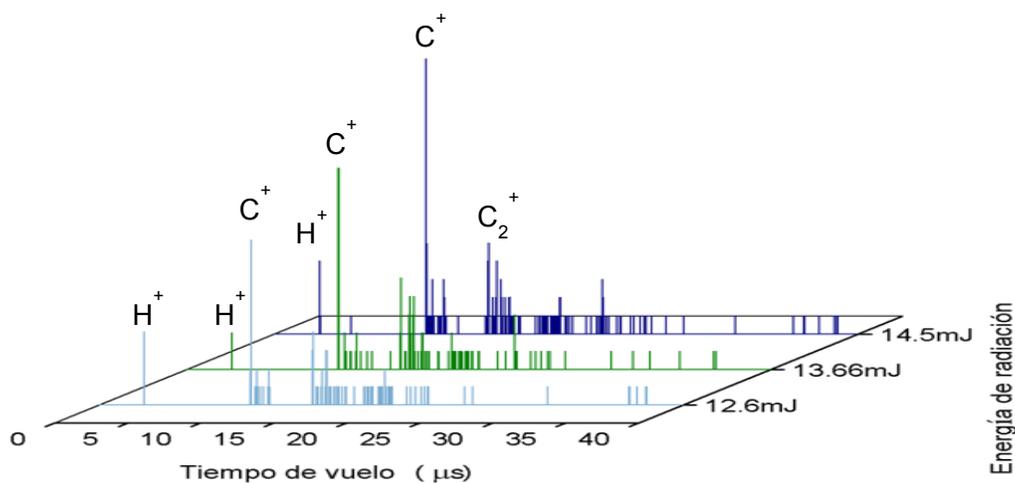


Figura 32.- Espectros de tiempo de vuelo de nitrometano sin gas portador a 532 nm y energía de radiación baja.

Para la longitud de onda de 532 nm y ancho del pulso de 8.5 ns, el proceso de absorción multifotónica del nitrometano no se ve favorecido bajo estas condiciones debido a que se trata de procesos de absorción no resonantes.

Por ello, es necesario utilizar energías mayores a los 15mJ para favorecer la ionización, esto se observa en la figura 33. Donde se distinguen mejor los grupos de señales, así como se observa una mayor producción de fragmentos iónicos.

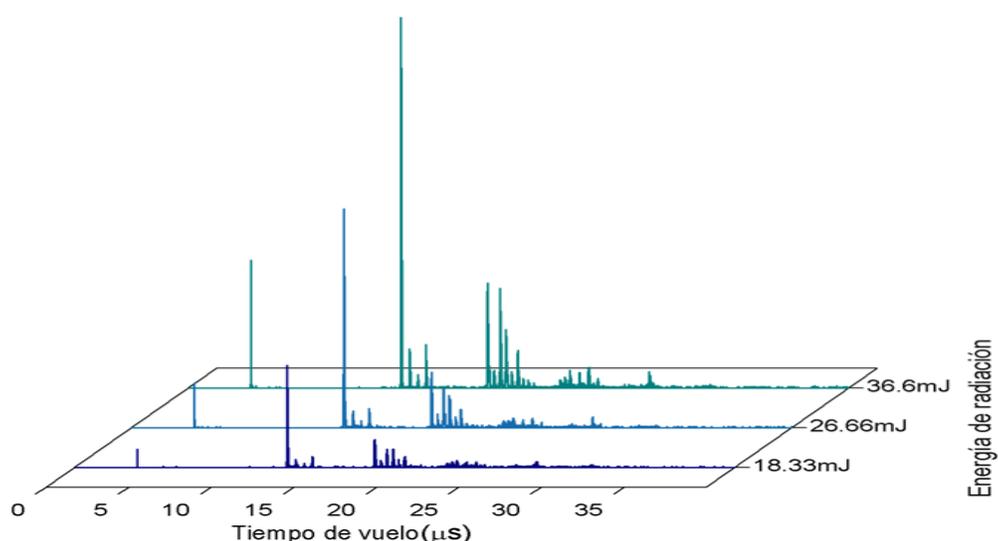


Figura 33.- Espectros de tiempo de vuelo de nitrometano sin gas portador a 532 nm y mayor energía de radiación.

A partir de estos espectros se hace evidente el incremento proporcional de la señal con la energía. En la figura 34 se identifican algunos de los picos con su masa y se compara su abundancia en función del incremento de la energía de radiación. También se presentan algunos iones provenientes de la disociación de clusters de nitrometano, tal es el caso del grupo de iones de  $C_2H_n^+$ ,  $n=0-3$  ( $m/z = 24-27$ ). La identificación de cada señal con su respectiva relación,  $m/z$ , se hizo de acuerdo a lo que se presentó en la sección anterior.

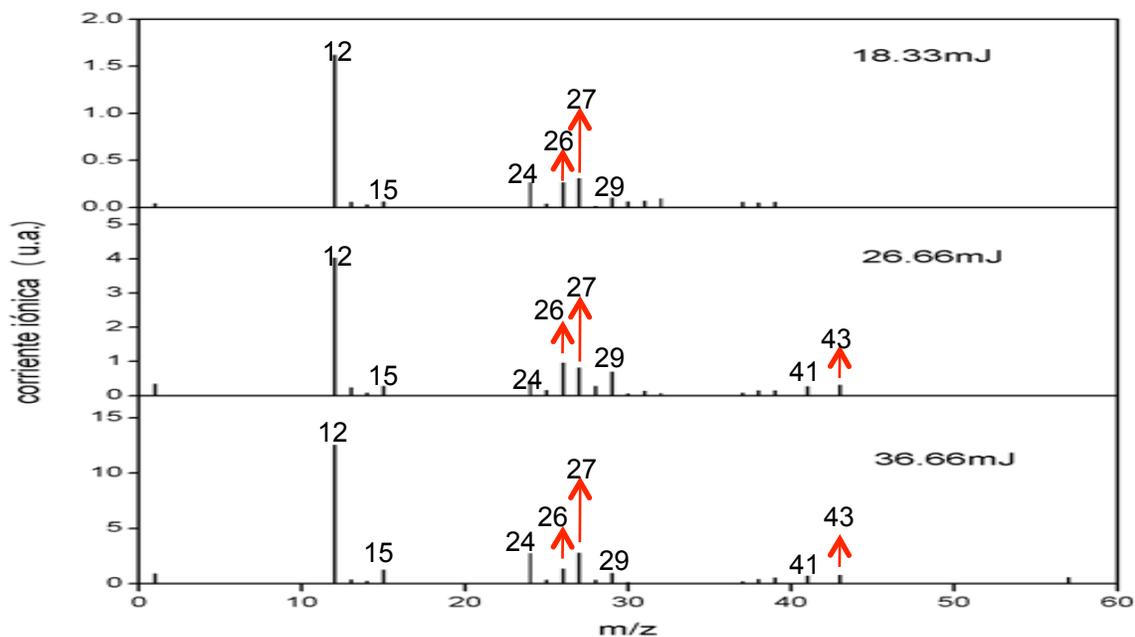


Figura 34.- Espectros de masas del nitrometano a distintas energías de radiación. Se identifican las señales con mayor abundancia  $\text{CH}_n^+$ ,  $n=0-3$  ( $m/z = 12-15$ ) y para  $\text{C}_2\text{H}_n^+$ ,  $n=0-3$  ( $m/z = 24-27$ ).

La construcción de esta gráfica se hace a partir de los espectros, la corriente iónica se calculó para cada uno de los fragmentos identificados como se mencionó en la sección III.4. Las unidades de la corriente iónica son arbitrarias, pero es importante notar que la escala se modifica conforme el valor de la corriente iónica aumenta.

A bajas energías el  $\text{H}^+$  no aparece y su producción se hace presente alrededor de los 12mJ, mostrando un crecimiento en proporción a la energía. Lo mismo sucede para el grupo de iones de  $\text{CH}_n^+$ , con  $n=0, \dots, 3$ , donde se encuentra el ión más abundante en todas las energías registradas a 532 nm que corresponde a la  $m/z = 12$  ( $\text{C}^+$ ). Sin embargo para el grupo de iones  $\text{C}_2\text{H}_n^+$ , con  $n=0, \dots, 3$ , el incremento en los fragmentos iónicos provenientes de la disociación de clusters se modifica de tal manera que no es posible generalizar el comportamiento.

La tabla 10 presenta las especies iónicas encontradas en ausencia de gas portador a 532 nm.

Tabla 10.- Relación del ión con su masa a 532 nm.

Especie Iónica	Masa (g/mol)	Especie Iónica	Masa (g/mol)
H <sup>+</sup>	1	CNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> -HCO <sup>+</sup>	29
C <sup>+</sup>	12	NO <sup>+</sup> - H <sub>2</sub> CO <sup>+</sup>	30
CH <sup>+</sup>	13	C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	37
CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	14	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	38
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	15	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	39
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	24	C <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	40
C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	25	C <sub>2</sub> HO <sup>+</sup>	41
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	26	CHNO <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	43
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	27	CO <sub>2</sub> H <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> NO <sup>+</sup>	45
CNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> - CO <sup>+</sup>	28	C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup> - HN <sub>4</sub> <sup>+</sup>	57

Cabe destacar que en ninguno de los espectros a 532 nm se obtuvo la señal del ión molecular, indicio de que el proceso de Disociación-Ionización se ve beneficiado. En la siguiente sección se muestran los efectos en la fragmentación del nitrometano como resultado de la absorción multifotónica cuando se utiliza el gas de arrastre y se presenta la comparación de los diferentes espectros de masas. Los gases portadores fueron helio y argón. Se observó que el uso de gases de arrastre no sólo modifica la corriente iónica total sino que selectivamente favorece la formación de unos iones y de otros no, como se mostrará más adelante.

### III.5.1 Comparación de espectros con y sin gas de arrastre

El uso de gas de arrastre en la inserción de la molécula a la región de interacción, promueve un número mayor de colisiones en el haz molecular antes y durante su proceso de expansión, teniendo como consecuencia la posibilidad de un mayor enfriamiento de las moléculas y posibles cambios en su estructura. Específicamente estas colisiones abren la posibilidad de una isomerización en la molécula de nitrometano lo que puede involucrar nuevos canales disociativos.

En la figura 35 se muestra una comparación entre los espectros a energías de radiación similares, sin gas de arrastre y con el gas He, para 532 nm.

Se aprecia que la producción e intensidad de los fragmentos se ve definitivamente influenciada por el uso del gas, en este caso helio.

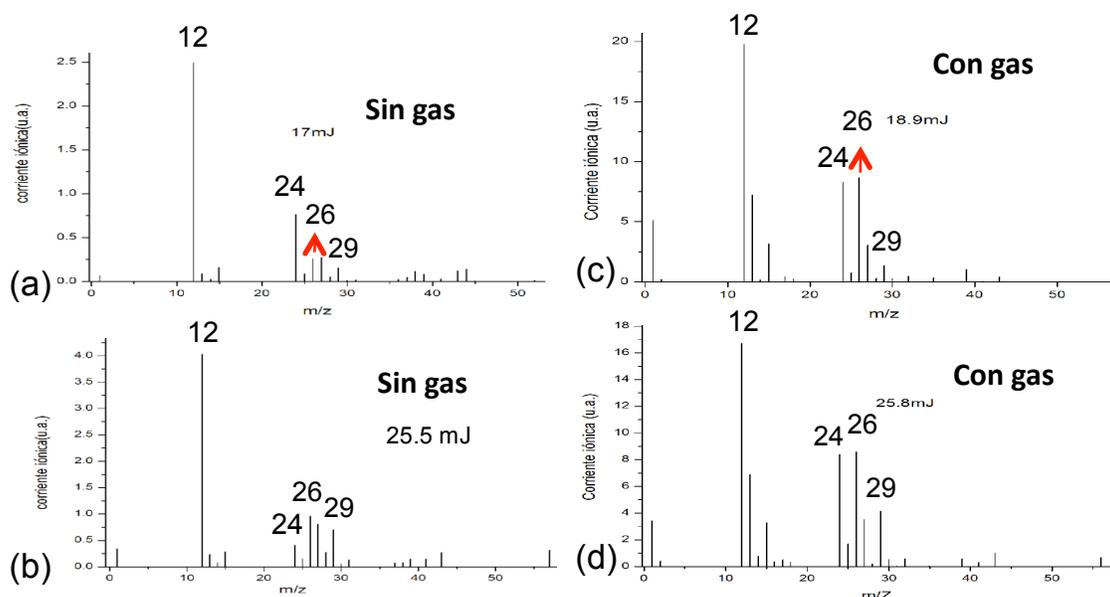


Figura 35.- Espectros de masas a 532 nm, sin gas de arrastre (a,b) y con gas helio (c,d).

El intervalo de energías de radiación que se obtuvieron con 532 nm va desde 6 mJ hasta 36.66 mJ, y sólo para claridad se utilizan algunas de estas energías para la presentación de los espectros.

Sin gas portador son los iones  $C^+$ ,  $C_2^+$ ,  $C_2H_2^+$  y  $HCO^+$ , los que destacan por su abundancia en todo el intervalo de energías, mostrando un crecimiento proporcional al incremento en la energía de radiación. Se debe recordar que  $C^+$  es el más abundante en todos los espectros tomados para 532 nm.

Con helio como gas portador los iones más abundantes son  $H^+$ ,  $C^+$ ,  $CH_3^+$ ,  $O^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $C_2^+$ ,  $C_2H_2^+$  y  $HCO^+$ . Los iones  $C^+$  y  $CH_3^+$  presentan un comportamiento, tal que si  $C^+$  crece,  $CH_3^+$  disminuye y viceversa. Los iones  $O^+$  y  $C_2^+$  tienen un crecimiento proporcional al incremento de energía. A partir de su formación, la producción de  $H^+$  muestra un crecimiento proporcional a partir de 6 mJ hasta llegar a un máximo entre 15 mJ y 25 mJ y posteriormente decrece a medida que se aumenta la energía (véase figura 35).

También es importante notar la aparición de  $H_2^+$ , así como el grupo de iones de  $OH_n^+$ , con  $n = 0, \dots, 2$ , que presentan una corriente iónica pequeña, como la que se muestra en la figura 32c y 32d, excepto para  $H_2O^+$ .

Con el otro gas portador, argón, el  $C^+$  es el más abundante pero el máximo no supera 18 (u.a.), este valor es menor que para cuando se utiliza helio. Este mismo fenómeno se observa para el caso del  $H^+$ .

En la figura 36 se muestran espectros con argón como gas portador comparados con aquellos en ausencia de gas.

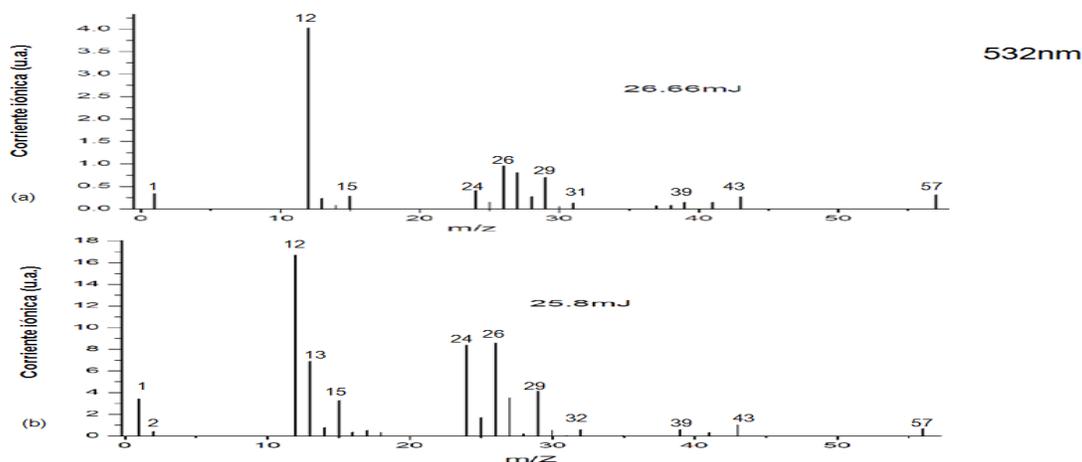


Figura 36.- Espectros de masas a 532 nm, sin gas de arrastre (a) y con gas argón(b).

De manera semejante que para el caso del helio, los fragmentos iónicos originados utilizando argón como gas portador, que presentan mayor abundancia son:  $H^+$ ,  $C^+$ ,  $CH^+$ ,  $CH_3^+$ ,  $C_2^+$ ,  $C_2H_2^+$  y  $HCO^+$ . Su producción muestra diferente comportamiento en función de la energía.

Cuando se utiliza alguno de los gases, la producción de  $C^+$  al igual que la de  $H^+$  es mayor que para el caso sin gas. Las figuras 37 y 38 muestran el comportamiento de la corriente iónica en función de la energía de radiación para  $H^+$  y  $C^+$  con y sin gas portador.

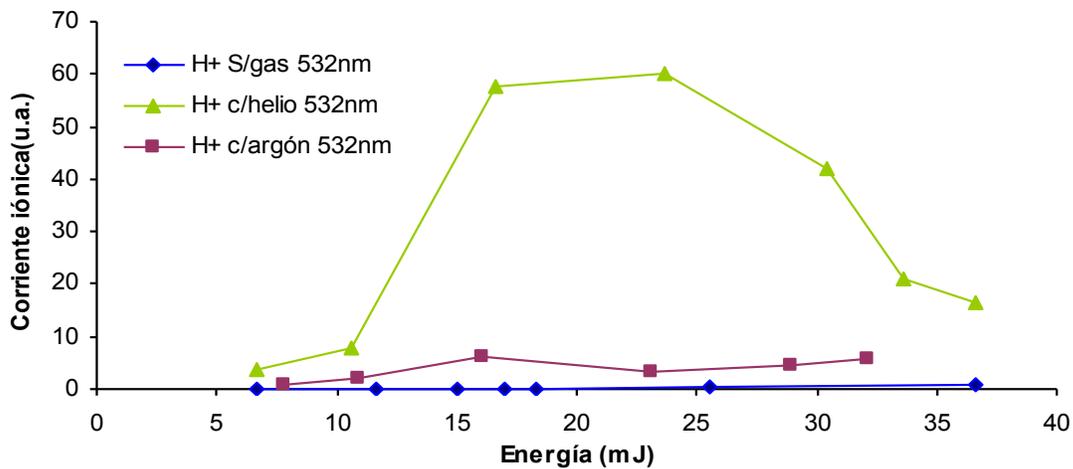


Figura 37.- Comparación del crecimiento de la corriente iónica en función de la energía para H<sup>+</sup> con distinto gas de arrastre utilizando radiación de 532 nm.

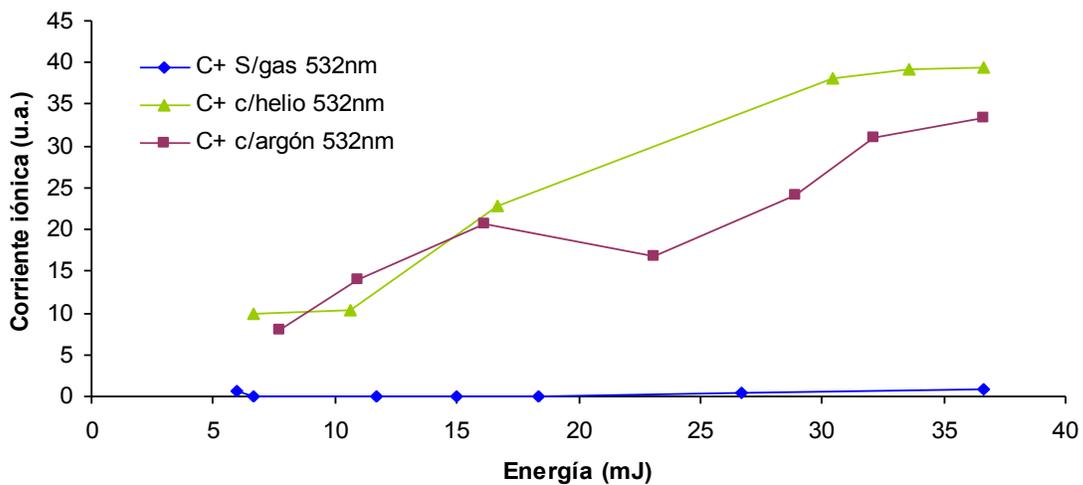


Figura 38.- Comparación del crecimiento de la corriente iónica en función de la energía para C<sup>+</sup> con distinto gas de arrastre utilizando radiación de 532 nm.

En ambas figuras la corriente iónica sin el uso de gas es muy pequeña comparada con el uso de este. El aumento en la corriente iónica es más evidente cuando se utiliza helio como gas de arrastre.

La figura 39 muestra la comparación de espectros con y sin gas, para las máximas energías de radiación alcanzadas con 532 nm.

Es importante notar que  $\text{H}_2\text{O}^+$  sólo se detectó cuando se utilizó alguno de los gases portadores.

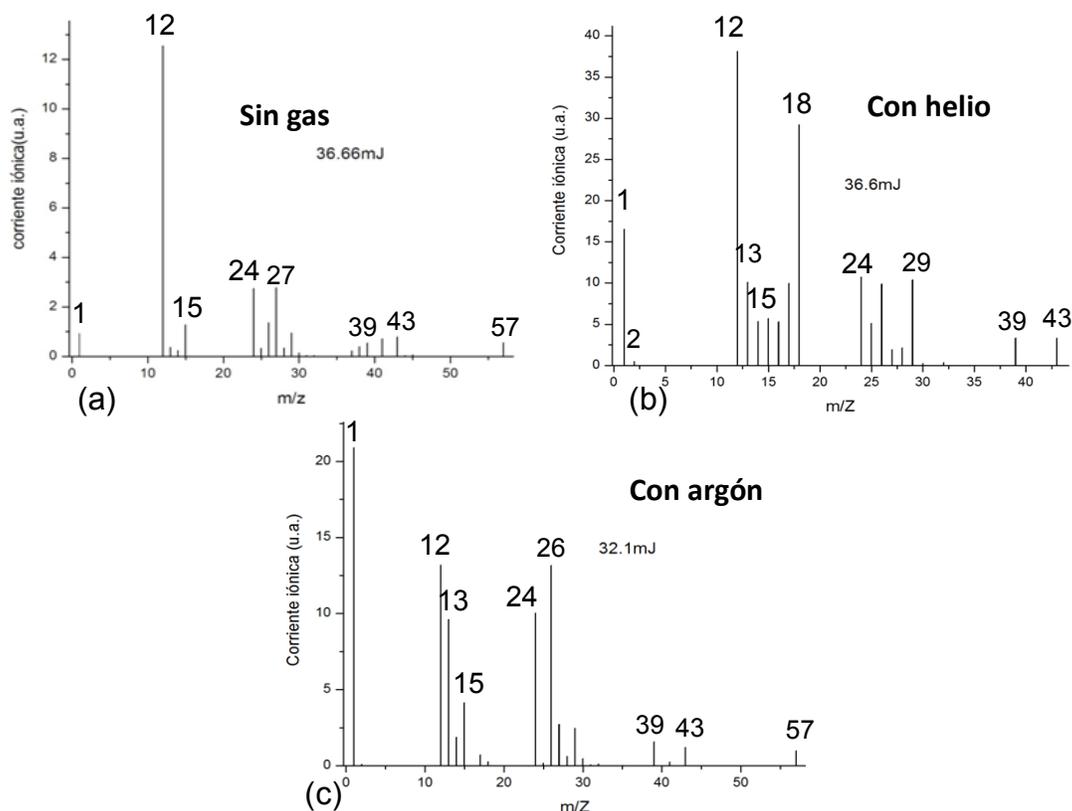


Figura 39.- Espectros a  $\sim 1.79 \times 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , (a) sin gas portador, (b) con helio como gas portador, (c) con argón como gas portador.

Las diferencias en los espectros con respecto a quien es el ión más abundante para estas energías de radiación invitan a pensar que el uso del gas de arrastre o gas portador, favorece la formación de ciertos iones y además la energía absorbida por iones del mismo tipo también se ve perturbada por la presencia del gas que se utilice. Estas diferencias en la corriente iónica justifican que el número de fotones involucrados en la formación de un mismo ión sea distinto para cada gas. El cálculo del número de fotones se muestra en la siguiente sección.

### III.5.2 Energía de los procesos disociativos

A partir de estos resultados experimentales, los iones formados y las energías por pulso utilizadas, se ha calculado el número de fotones absorbidos en la formación de los fragmentos iónicos del nitrometano a 532 nm. Para su cálculo se utilizó la ecuación  $Y = \sigma^{(n)} \cdot I^n$  y el proceso que se describe en III.4 .

En las figuras 40-43 se muestran las gráficas a partir de la cuales se obtuvo el número de fotones sin la presencia de gas portador, para los iones  $H^+$  ,  $C^+$  ,  $CH_3^+$  y  $C_2^+$ . En la ecuación que se presenta en la gráfica, el exponente de la x representa al número de fotones necesarios para la formación del ión.

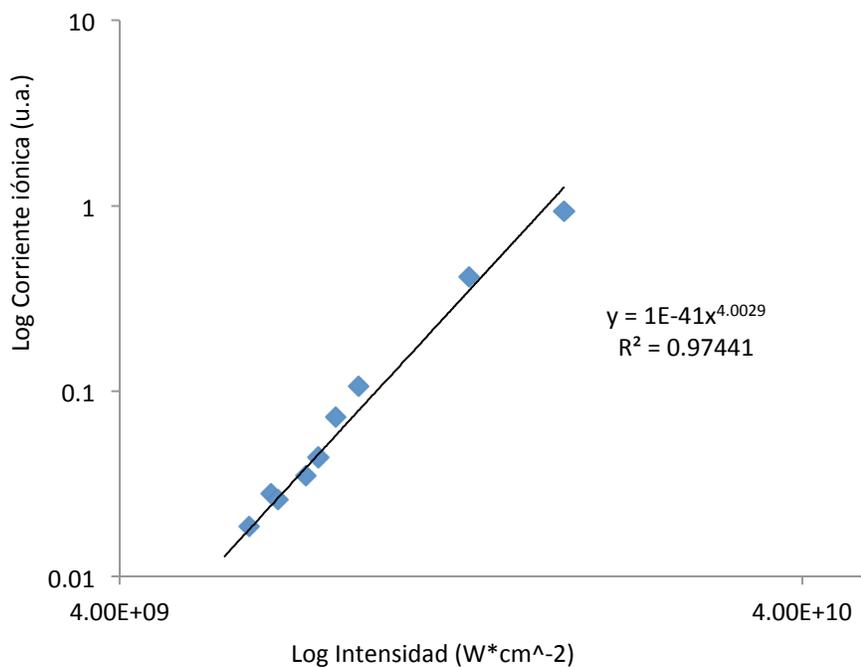


Figura 40.- Cálculo de fotones para H<sup>+</sup>

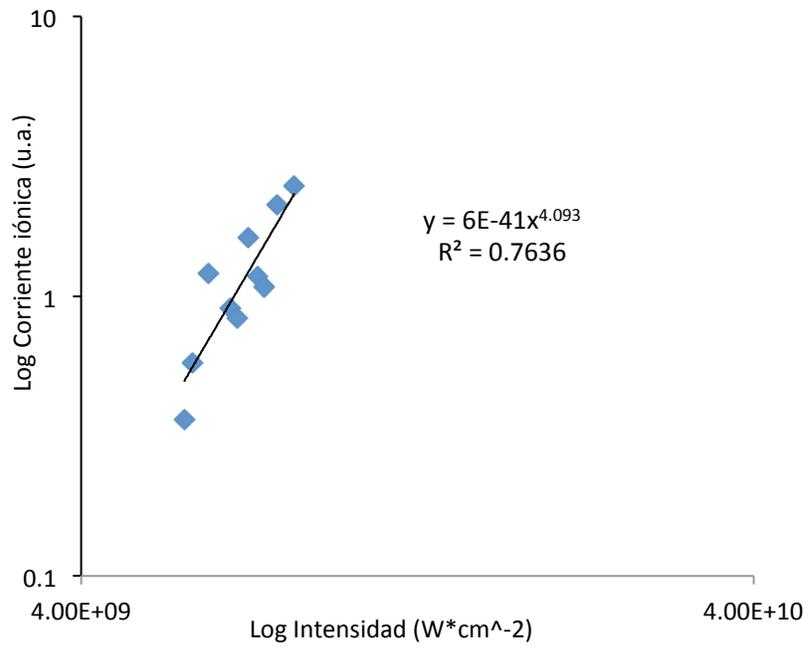


Figura 41.- Cálculo de fotones para C<sup>+</sup>

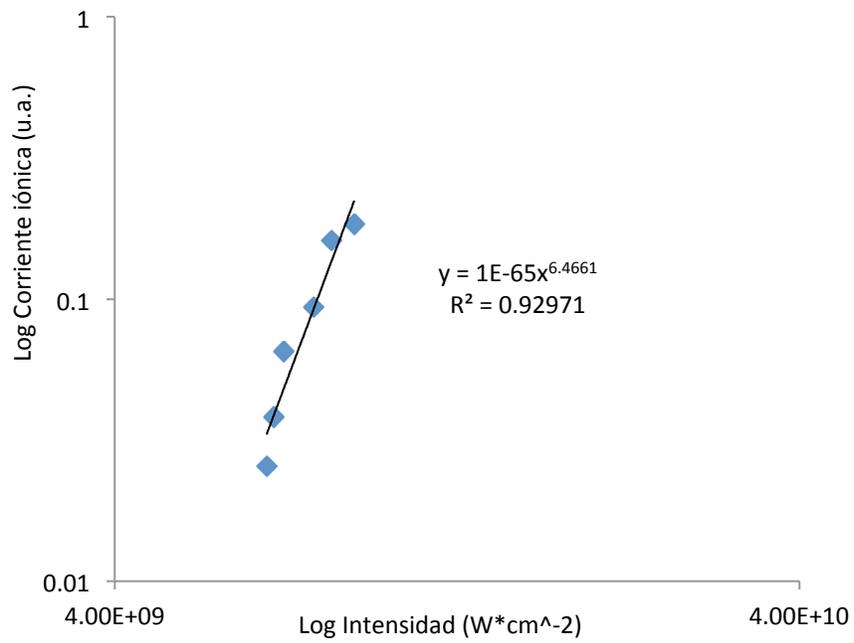


Figura 42.- Cálculo de fotones para CH<sub>3</sub><sup>+</sup>

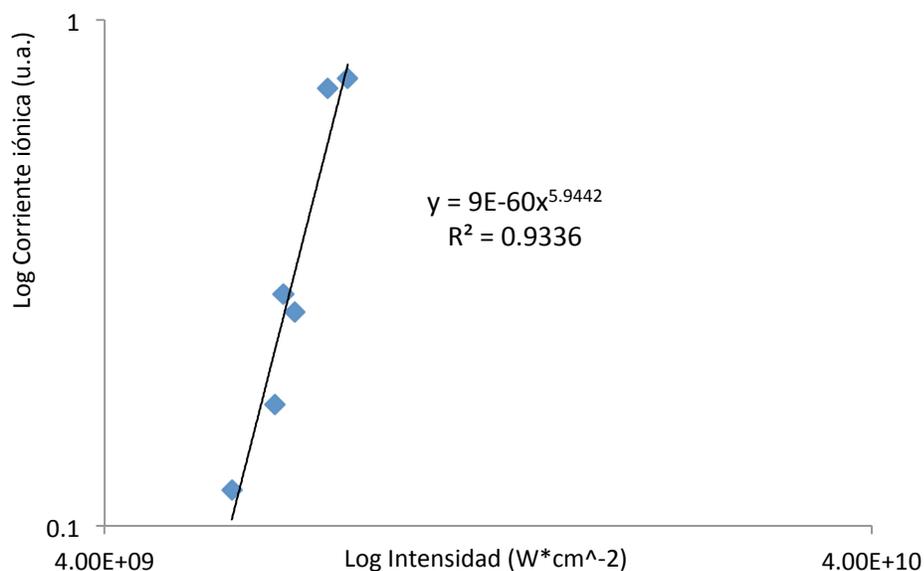


Figura 43.- Cálculo de fotones para  $C_2^+$

La tabla 11, muestra el **orden** del proceso obtenido para algunos iones, en presencia y ausencia de gas portador.

Tabla 11.- Número de fotones necesarios para la formación del ión con radiación de 532 nm.

Especie Iónica	Sin gas	Gas de arrastre	
		Argón	Helio
$H^+$	4	2.3	1.7
$C^+$	4.1	1.1	1.2
$CH_3^+$	6.4	1.9	2
$C_2^+$	5.9	1.7	1.2
$CNH^+$ o $C_2H_3^+$	6.9	1.9	1.7
$CNH_3^+$ o $HCO^+$	4.3	1.6	2.1

Con los datos de la tabla 11 se percibe que es muy probable que la presencia del gas portador favorezca un rearrreglo de la molécula y la apertura de nuevas vías de

disociación, como consecuencia la disminución en el número de fotones necesarios en la producción del ión.

La tabla 11 puede verse también como la energía necesaria para la producción del ión, esto es, la energía que equivale al número de fotones calculados. Esto se muestra en la tabla 12.

Tabla 12.- Energía de radiación absorbida para la formación del ión con radiación de 532 nm.

Especie Iónica	Sin gas	Gas de arrastre	
		Argón	Helio
H <sup>+</sup>	10.6 eV	6.1 eV	4.5 eV
C <sup>+</sup>	10.9 eV	2.9 eV	3.1 eV
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	16.7eV	5 eV	5.3 eV
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	15.6 eV	4.5 eV	3.1 eV
CNH <sup>+</sup> o C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	18.3 eV	5 eV	4.5 eV
CNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> o HCO <sup>+</sup>	11.4 eV	4.2 eV	5.6 eV

La comparación entre espectros con y sin gas portador lleva a las siguientes conclusiones:

- \* El uso de gas portador aumenta la corriente iónica total.
- \* Se observó que la producción del número de fragmentos resultantes es semejante.
- \* El número de fotones involucrado en la generación de cada ión se ve disminuido cuando se utiliza gas.
- \* La producción selectiva de determinados iones se favorece, por ejemplo H<sup>+</sup>.
- \* También se observa que en los espectros con gas portador la formación de los iones O<sup>+</sup>, OH<sup>+</sup> y H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> se hace presente, lo que puede significar la apertura de diferentes canales disociativos.

#### III.1. 4 Vías disociativas moleculares. Propuestas

Recordando que el proceso de disociación que presenta el nitrometano a 532 nm es previo a la ionización, es decir, los iones encontrados no son producto del ión molecular.

En la figura 44 se identifican las energías de las vías de disociación más estudiadas en la literatura, es importante notar que todos los fragmentos producto de estas vías se encuentran en estado neutro y quizás algunos en estados excitados, más no lo suficiente para producir su ionización.

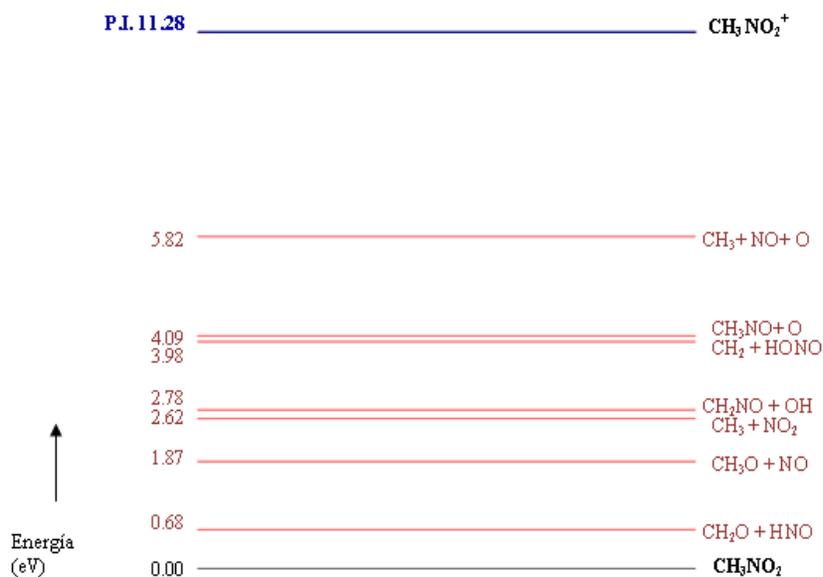
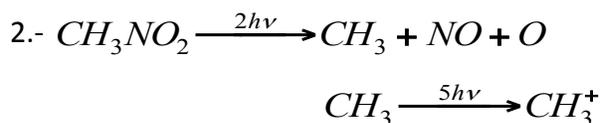
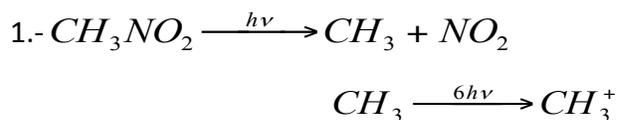


Figura 44.- Energías de disociación del nitrometano

A partir de los fragmentos neutros de alguna de estas vías, se pueden proponer los siguientes canales. Ambos para la formación del mismo ión.



Los canales propuestos, suponen la absorción de 6 y 7 fotones respectivamente, de 532 nm para alcanzar la ionización de uno de los fragmentos, en este caso  $\text{CH}_3^+$ . El primero considera la absorción de un fotón por parte de la molécula provocando su disociación en fragmentos neutros, donde uno de éstos absorbe 6 fotones más y se ioniza. Para el caso dos, primero se tiene la absorción de dos fotones que genera la disociación del nitrometano en 3 fragmentos uno de los cuales absorbe 5 fotones más y se ioniza.

Para el resto de los iones no es simple deducir su formación pero se puede suponer que son resultados de productos intermedios.

La formación de la mayoría de los iones identificados en esta tesis proviene de otras vías que no aparecen en la literatura pero pueden indicar la absorción de 2 a 5 fotones para su producción y de 3 a 4 fotones para producir iones hidrogenados de carbono que a su vez continúan absorbiendo uno o más fotones para generar los fragmentos iónicos. Ninguno de los fragmentos iónicos proviene del ión molecular.

Se presentaron casos en los que se registró la pérdida de uno o dos átomos de hidrógeno. El proceso de deprotonación, o bien, de pérdida de un átomo de H, puede ocurrir por dos mecanismos. El primero, secuencial, que implica la pérdida paso a paso de los átomos de hidrógeno, este proceso requiere  $\sim 10$  eV. El segundo, concertado, en el que la pérdida de los átomos de hidrógeno es de manera simultánea, este proceso favorece la formación de una molécula neutra de H y requiere  $\sim 6$  eV.

### **III.6 Fotoionización del nitrometano con 355 nm**

Cuando la longitud de onda disminuye se tiene un incremento en la energía de los fotones lo que favorece el proceso de absorción multifotónica, esto queda constatado en los resultados a 355 nm. El intervalo de intensidades de radiación alcanzadas a esta longitud de onda van desde  $1.02 \times 10^9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  hasta  $1.63 \times 10^{10} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Se procuró que las condiciones experimentales dentro de la cámara de ionización (véase figura 10) fueran las mismas a las utilizadas con 532 nm, ya que al cambiar de longitud de onda se modifica la distancia al punto focal (véase II.2). A diferencia de los espectros con 532 nm, se observan fragmentos iónicos desde energías de radiación del orden de 1.6mJ

que van incrementando su abundancia y definición como señal, en función de la energía de radiación. La figura 45 muestra algunos de estos espectros a bajas energías. Donde al menos se identifican 3 grupos de señales, uno de los cuales lo integran iones que son resultado de la disociación de algún cluster de nitrometano.

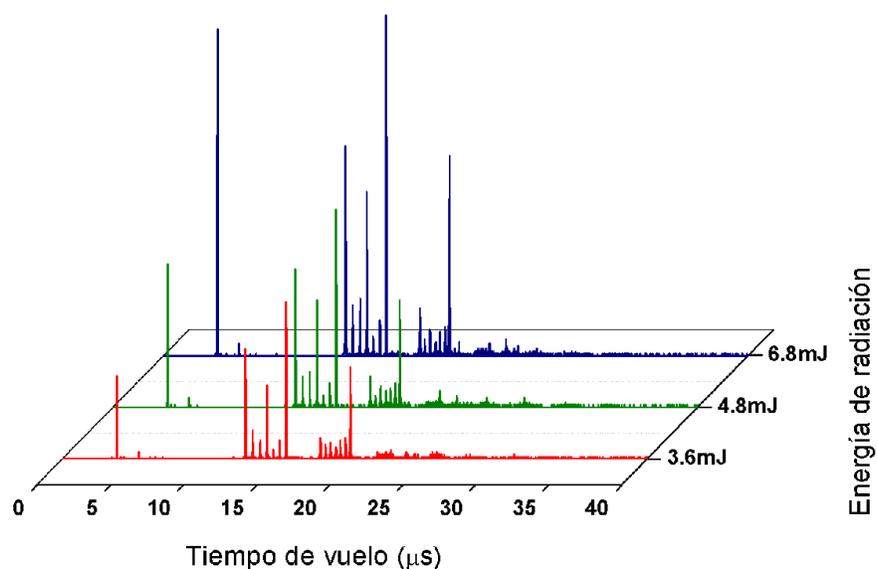


Figura 45 .- Espectros de tiempo de vuelo de los fragmentos iónicos del nitrometano sin gas portador a 355 nm.

Por otra parte con energías de radiación mayores se puede apreciar la producción de nuevos fragmentos iónicos comparados con los de 532 nm. Debido al aumento de la densidad de fotones que favorecen la absorción multifotónica y la apertura de nuevas vías de disociación, así como un ligero incremento en los fragmentos iónicos provenientes de la disociación de clusters. La figura 46 presenta tres espectros de

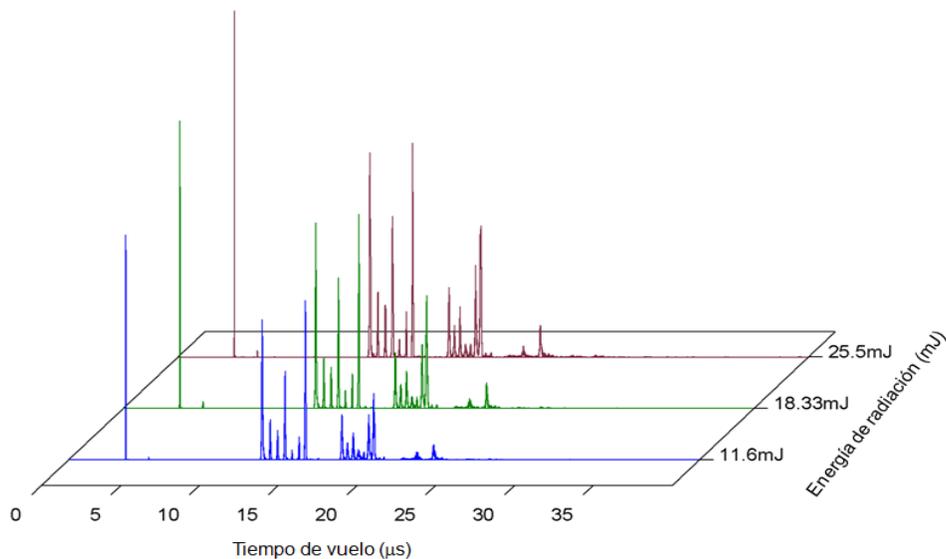


Figura 46.- Espectros de tiempo de vuelo de los fragmentos iónicos del nitrometano sin gas portador a 355 nm y energía de radiación alta.

La identificación de los iones se llevó a cabo con el método señalado anteriormente. La comparación de la población de las masas de los iones producidos por la absorción multifotónica con distintas energías de radiación se muestra en el desglose del espectro de la figura 47 en tres espectros que muestran la corriente iónica en cada uno.

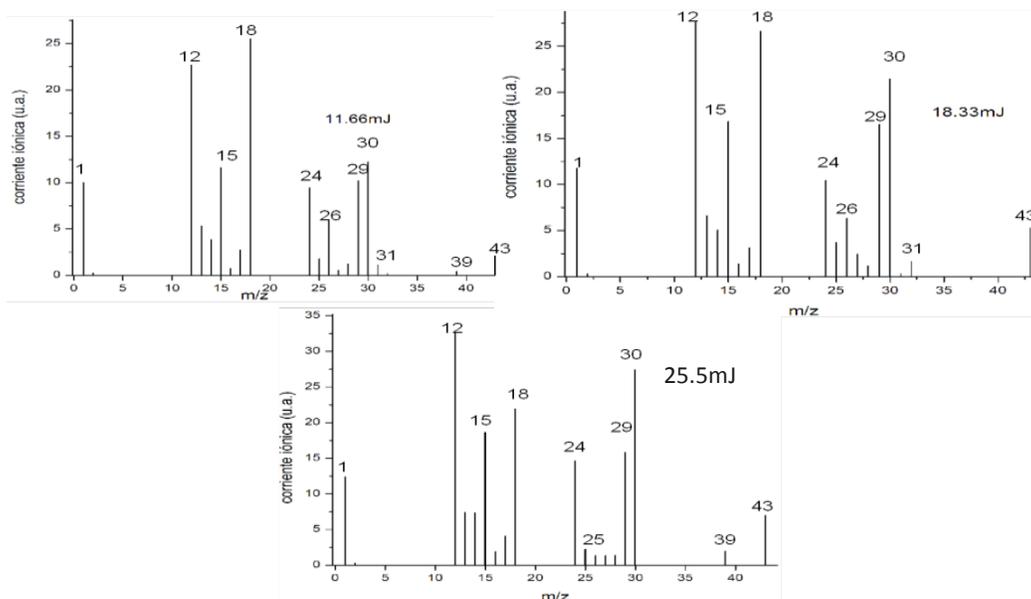


Figura 47.- Espectros de la población de fragmentos iónicos del nitrometano, producidos por la absorción de fotones de 355 nm de longitud de onda a diferentes energías radiación.

En los espectros tomados a 355 nm de longitud de onda algunos de los iones que se identifican son:  $H^+$  ( $m/z = 1$ ),  $CH_n^+$  para  $n = 0-3$  ( $m/z = 12-15$ ) y para  $C_2H_n^+$  con  $n = 0-3$  ( $m/z = 24-27$ ). A baja energía el ión más abundante es el correspondiente a masa 18, que puede ser asignado a  $H_2O^+$ ,  $NH_4^+$  o  $CH_6^+$ , pero ya que la formación de iones multi hidrogenados no es un proceso probable en la reacción del nitrometano, debido a las energías que se manejan con 355 nm, la masa 18 se asigna a  $H_2O^+$ .

Es importante notar el incremento en la señal de masa 30 correspondiente a  $NO^+$ . Aparte del aumento en la intensidad de la corriente iónica, la principal diferencia es la existencia de nuevos fragmentos iónicos productos de vías de disociación distintas a las de 532 nm, resaltando la presencia de los iones con masa correspondiente a  $m/z = 16, 17, 18, 43$ . A diferencia de los iones presentados con 532 nm, estos corresponden a masas de menor tamaño, mostrando una dependencia entre la energía y el tamaño de los fragmentos iónicos producidos. En la tabla 13 se listan los productos encontrados a este longitud de onda.

Tabla 13.- Relación del ión con su masa a 355 nm.

Especie Iónica	Masa (g/mol)	Especie Iónica	Masa (g/mol)
$H^+$	1	$C_2H_3^+$	27
$H_2^+$	2	$CNH_2^+ - CO^+$	28
$C^+$	12	$CNH_3^+ - HCO^+$	29
$CH^+$	13	$CNH_2^+ - CO^+$	28
$CH_2^+$	14	$CNH_3^+ - HCO^+$	29
$CH_3^+$	15	$NO^+ - H_2CO^+$	30
$O^+$	16	$COH_3^+ - NOH^+$	31
$OH^+$	17	$NOH_2^+$	32
$H_2O^+$	18	$C_3H_3^+$	39
$C_2^+$	24	$CHNO - C_2H_3O^+$	43
$C_2H^+$	25	$CO_2^+ - CH_2NO^+$	44
$C_2H_2^+$	26	$CO_2H^+ - CH_3NO^+$	45

Un ejemplo del comportamiento mencionado se presenta en la figura 48 que muestra el incremento en la producción de cuatro iones con masa relativamente pequeñas para energías de radiación de 3.6 mJ a 25.5 mJ.

Los iones presentan un crecimiento de la corriente iónica en función de la energía, que es más evidente para  $C^+$  con un incremento notable para energías mayores a las 7mJ. De estas curvas se puede inferir que para la producción de cada ión se tiene una energía de radiación que presenta la máxima eficiencia. Los máximos en las corrientes iónicas que corresponden a los iones  $H^+$  y  $CH_3^+$ , son 12.25 y 18.65 respectivamente, mientras que para los iones  $C^+$  y  $NO^+$ , son 28.60 y 24.05 respectivamente.

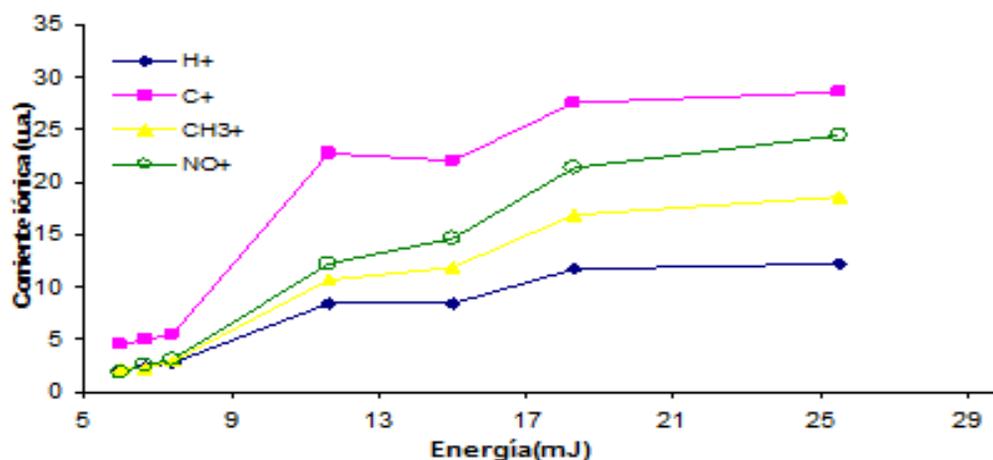


Figura 48.- Corrientes iónicas de algunos de los iones más abundantes a 355 nm de la muestra de nitrometano sin gas portador.

Las diferencias en la producción de fragmentos ionizados cuando se usa un gas de arrastre y cuando no se usa son en general las mismas que las señaladas para 532 nm. La figura 49 muestra la diferencia en la producción iónica total a dos longitudes de onda. Al tener una mayor energía la de menor longitud de onda, el proceso de absorción multifotónica se ve favorecido y en consecuencia, la corriente iónica total aumenta.

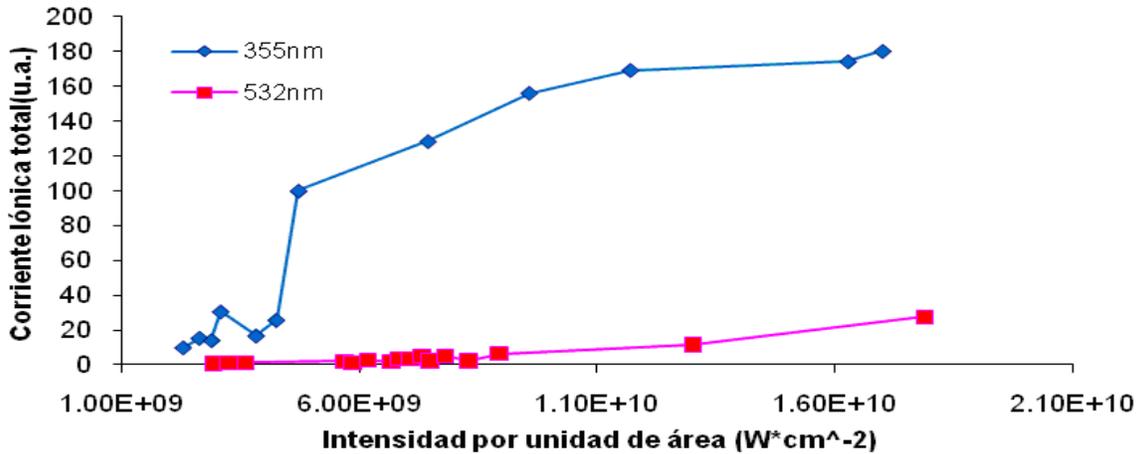


Figura 49.- Comportamiento de la corriente iónica total en función de la intensidad de radiación, para 532 nm y 355 nm sin gas portador.

El aumento en la energía fotónica produce una mayor apertura de vías de disociación y la corriente iónica total será mayor. En la siguiente sección se muestran los efectos en la fragmentación del nitrometano como resultado de la absorción multifotónica cuando se utilizan helio y argón como gases de arrastre. Las modificaciones en la corriente iónica de los fragmentos generados son drásticas en algunos casos.

Así que la corriente iónica total está en función de la longitud de onda y de la presencia de un gas portador.

### III.6.1 Comparación de espectros con y sin gas de arrastre

La producción de H<sup>+</sup> y C<sup>+</sup> a 355 nm de longitud de onda, con y sin gas portador, se muestra en las gráficas 50 y 51. El incremento en la corriente iónica, así como en el número de fotones involucrado en el proceso de ID y DI, presenta una dependencia específica al gas portador.

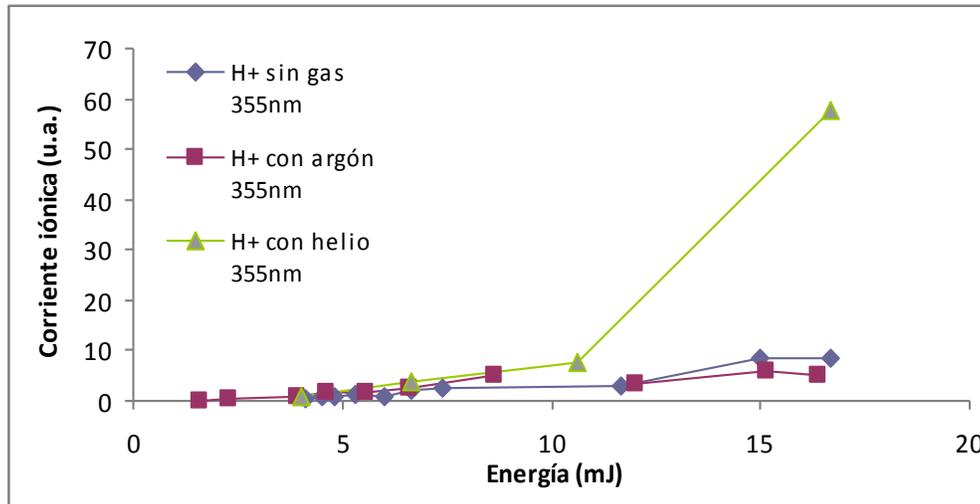


Figura 50.- Comparación del crecimiento de la corriente iónica de  $H^+$  en función de la energía de radiación con distinto gas de arrastre.

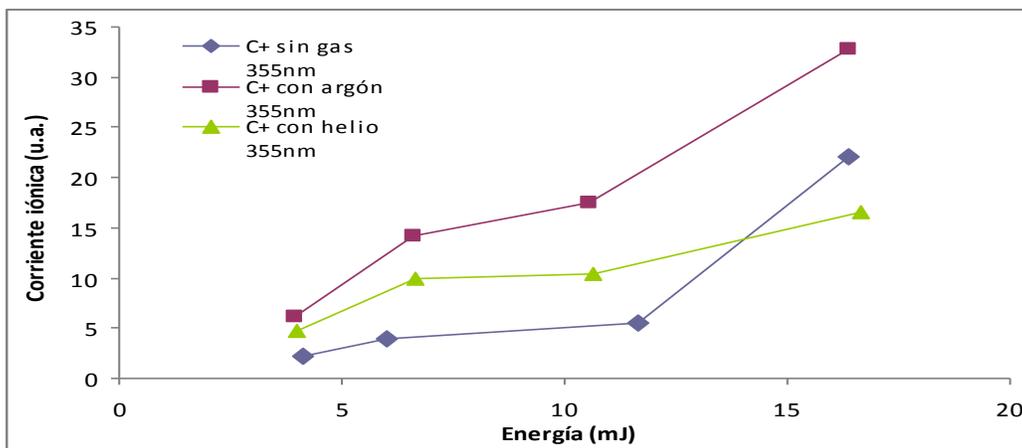


Figura 51.- Comparación del crecimiento de la corriente iónica de  $C^+$  en función de la energía de radiación con distinto gas de arrastre.

La tabla 14 muestra la corriente iónica de una selección de iones cuya producción revela cambios drásticos, con y sin gas portador, a diferentes energías de radiación. El criterio en la selección de energías se basa en las modificaciones más significativas de la producción de los fragmentos. Los iones que se presentan en la tabla fueron seleccionados por su abundancia.

Tabla 14.- Corriente iónica a diferentes energías para 355 nm

Ión	Energía de radiación (mJ)			
	10.6	15	16.6	25.5
H <sup>+</sup>	4.724 <sup>b</sup> ,7.664 <sup>c</sup>	8.371 <sup>a</sup> , 5.881 <sup>b</sup>	4.937 <sup>b</sup> , <b>57.540</b> <sup>c</sup>	11.744 <sup>a</sup> ,54.915 <sup>c</sup>
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.0925 <sup>b</sup> , 0.113 <sup>c</sup>	0.172 <sup>a</sup> , 0.241 <sup>b</sup>	0.239 <sup>b</sup> , <b>1.809</b> <sup>c</sup>	0.2812 <sup>a</sup> ,0.390 <sup>c</sup>
C <sup>+</sup>	17.522 <sup>b</sup> ,10.328 <sup>c</sup>	22.680 <sup>a</sup> ,12.041 <sup>b</sup>	13.326 <sup>b</sup> ,16.58 <sup>c</sup>	<b>27.63</b> <sup>a</sup> ,18.41 <sup>c</sup>
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.333 <sup>b</sup> ,2.713 <sup>c</sup>	11.886 <sup>a</sup> ,7.04 <sup>b</sup>	2.983 <sup>b</sup> 3.40 <sup>c</sup>	<b>16.83</b> <sup>a</sup> ,11.39 <sup>c</sup>
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.448 <sup>a</sup> , <b>17.92</b> <sup>c</sup>	7.65 <sup>a</sup> ,6.507 <sup>b</sup>	9.316 <sup>b</sup> ,8.412 <sup>c</sup>	11.12 <sup>a</sup> ,14.28 <sup>c</sup>
NO <sup>+</sup> - H <sub>2</sub> CO <sup>+</sup>	0.085 <sup>c</sup>	14.624 <sup>a</sup>	0.045 <sup>c</sup>	<b>24.425</b> <sup>a</sup> ,.113 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Sin gas de arrastre

<sup>b</sup> Con Argón como gas de arrastre

<sup>c</sup> Con Helio como gas de arrastre

Para energías menores a 4 mJ la producción de fragmentos iónicos de masas mayores a 30 se ve muy poco favorecida. En general H<sub>2</sub><sup>+</sup> manifiesta muy poca intensidad incluso para las máximas energías alcanzadas en el experimento. Contrario a esto, H<sup>+</sup>, tiene un incremento en su corriente iónica al utilizar helio como gas portador, siendo más evidente a una energía de 16.6 mJ. Esto es importante notar ya que en casi todo el espectro de energías utilizado, ha sido C<sup>+</sup> el que posee mayor corriente iónica pero justo a esta energía (16.6 mJ) la formación de iones favorece al hidrógeno.

### III.6.2 Energía de los procesos disociativos

El número de fotones absorbidos para la formación de los fragmentos iónicos del nitrometano a 355 nm, se calculó mediante la ecuación:  $Y = \sigma^{(n)} \cdot I^n$ . Los iones fueron elegidos por su abundancia y para la proposición de las vías disociativas del nitrometano.

La tabla 14 muestra una notable disminución del número de fotones en presencia del gas de arrastre, lo que indica que su uso promueve colisiones que producen estados

excitados, lo que se traduce en una cantidad menor de energía para la producción de iones.

Tabla 15.- Número de fotones necesarios para la formación del ión con radiación de 355 nm.

Especie Iónica	Sin gas	Gas de arrastre	
		Argón	Helio
H <sup>+</sup>	2.6	2.1	1.8
C <sup>+</sup>	1.4	1.1	--
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3.5	1.6	1.6
CNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> o HCO <sup>+</sup>	2.8	1.5	1.4
NO <sup>+</sup> o H <sub>2</sub> CO <sup>+</sup>	2.5	1.5	1.3
CHNO <sup>+</sup> o C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	2.7	1.7	1.4

En general el número de fotones absorbidos oscila entre uno y tres, por lo que esto motiva a pensar que su formación viene de estados muy excitados de fragmentos de disociaciones previas. La energía equivalente al número de fotones calculado se presenta en la tabla 15.

Tabla 16.- Energía absorbida para la formación del ión con radiación de 355 nm.

Especie Iónica	Sin gas	Gas de arrastre	
		Argón	Helio
H <sup>+</sup>	9.1 eV	7.3 eV	6.3 eV
C <sup>+</sup>	4.9 eV	3.8 eV	--
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	12.2 eV	5.6 eV	5.6 eV
CNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> o HCO <sup>+</sup>	9.8 eV	5.2 eV	4.9 eV
NO <sup>+</sup> o H <sub>2</sub> CO <sup>+</sup>	8.7 eV	5.2 eV	4.5 eV
CHNO <sup>+</sup> o C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	9.4 eV	5.9 eV	4.9 eV

Los fragmentos iónicos identificados a 355 nm, por otra parte, vienen de un proceso disociativo previo a la ionización del nitrometano, considerando que el nitrometano presenta vías de disociación con menos de 1eV y utilizando fotones de energía 3.49 eV es

de esperar que se tengan procesos disociativos previos a la ionización. Las figuras 52 y 53 muestran algunas de las gráficas con las cuales se obtuvo el número de fotones sin la presencia del gas de arrastre para los iones  $H^+$  y  $C^+$ .

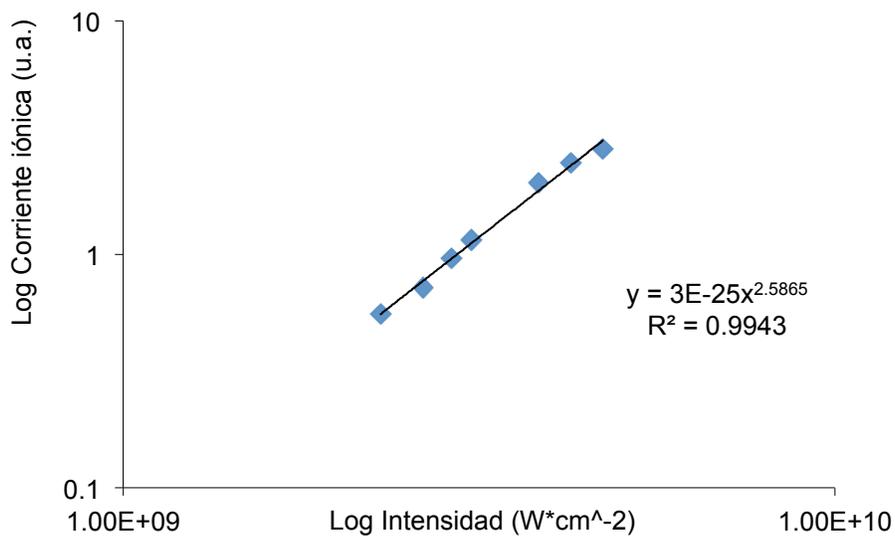


Figura 52.- Cálculo de fotones para  $H^+$  utilizando radiación de 355 nm

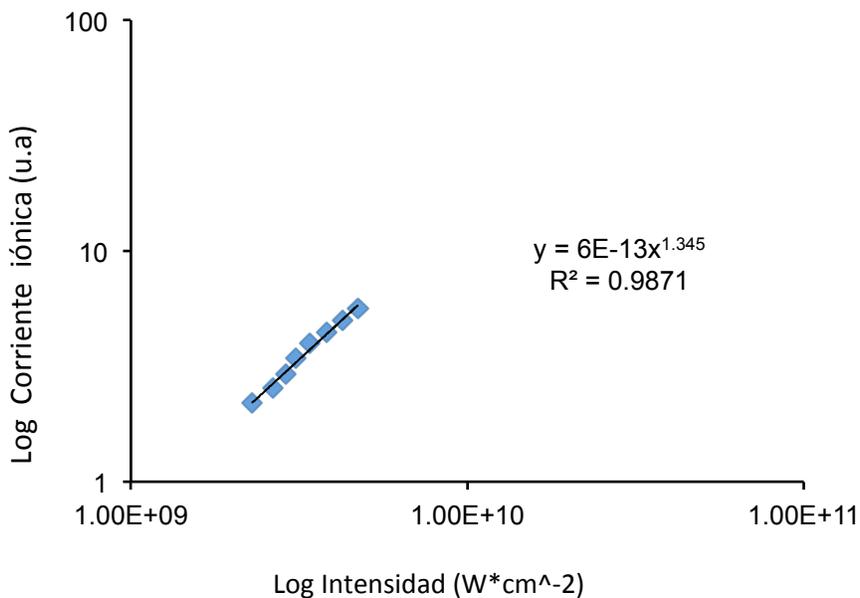


Figura 53.- Cálculo de fotones para  $C^+$  utilizando radiación de 355 nm.

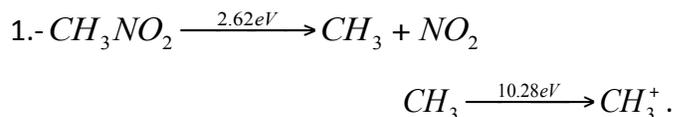
### III.6.3 Vías disociativas moleculares. Propuestas

Para energías fotónicas de 3.45 eV (355 nm) el nitrometano presenta un proceso de Disociación-Ionización, es decir, no se identifica al ión padre en los espectros de tiempo de vuelo registrados.

A esta longitud de onda se registró un incremento en la formación de iones, la mayoría de estos producidos tras la absorción de 2 a 3 fotones, es decir, de 6.98 eV a 10.47 eV.

Comparando los fragmentos con el potencial de ionización del nitrometano que es de 11.28 eV y ya que la molécula tiene una disociación muy rápida, se concluye que los fragmentos iónicos parten de vías de disociación que se dan al comienzo de la absorción de los primeros fotones.

De las vías propuestas en la literatura que se muestran en la figura 44, nuevamente para el fragmento  $CH_3^+$  se tiene un buen acuerdo y se propone la siguiente vía para su formación.



Para este vía se supone un arreglo tal en la estructura del nitrometano que implica 11.28 eV de potencial de ionización. Cabe resaltar que se puede presentar un mecanismo de isomerización con el que se modifique su estructura molecular y por lo tanto el potencial de ionización varía. Dos de las posibles estructuras que puede presentar la molécula de Nitrometano se muestran en la figura 54, entre ellas hay una diferencia de 1.3eV en sus respectivos potenciales de ionización.

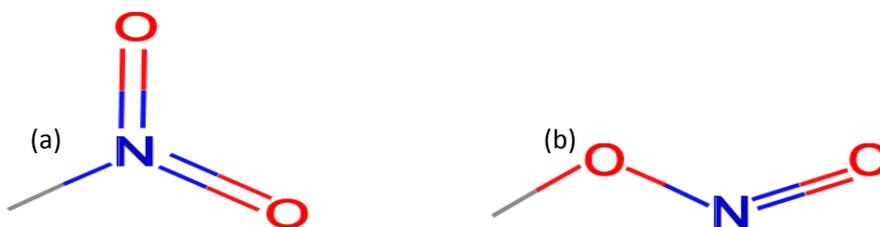


Figura 54.- Formas estructurales del nitrometano (a)nitro-metano y (b)nitrito de metilo.

Para los demás iones se propuso la existencia de estados disociativos intermedios, ya que al querer vincular posibles vías de disociación con los cálculos teóricos, ninguno parece venir directamente de éstos.

Al igual que para el caso de 532 nm, durante el proceso de disociación se presentó la pérdida de uno o dos átomos de hidrógeno para la formación de algunos de los iones, como son:  $H^+$ ,  $O^+$ ,  $C_2^+$ ,  $NO^+$ . Utilizando radiación de 355 nm, nuevamente se identifica al proceso de absorción multifotónica como tipo Disociación-Ionización. Y ningún fragmento iónico proviene del ión padre.

Las figuras 55a y 55b muestran el comportamiento de la corriente iónica en función de la intensidad por unidad de área que presentan algunos de los iones, en ausencia de gas portador. Primero se presenta la comparación del grupo de iones  $CH_n^+$ , con  $n=0,..3$ .

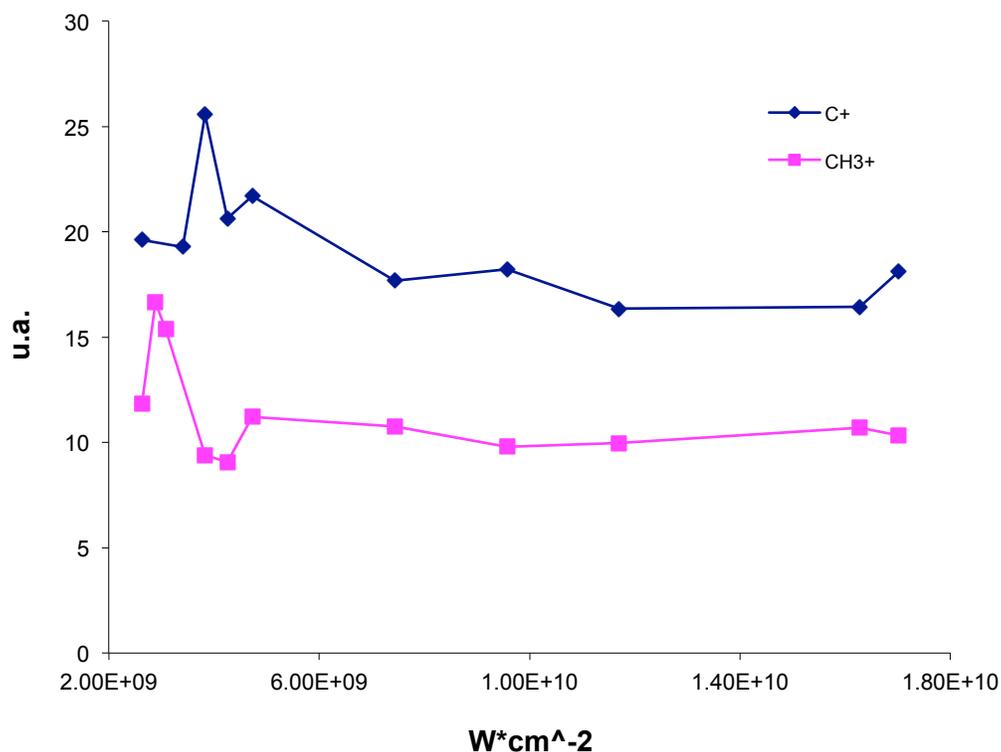


Figura 55a.- Comportamiento de los iones  $C^+$  y  $CH_3^+$

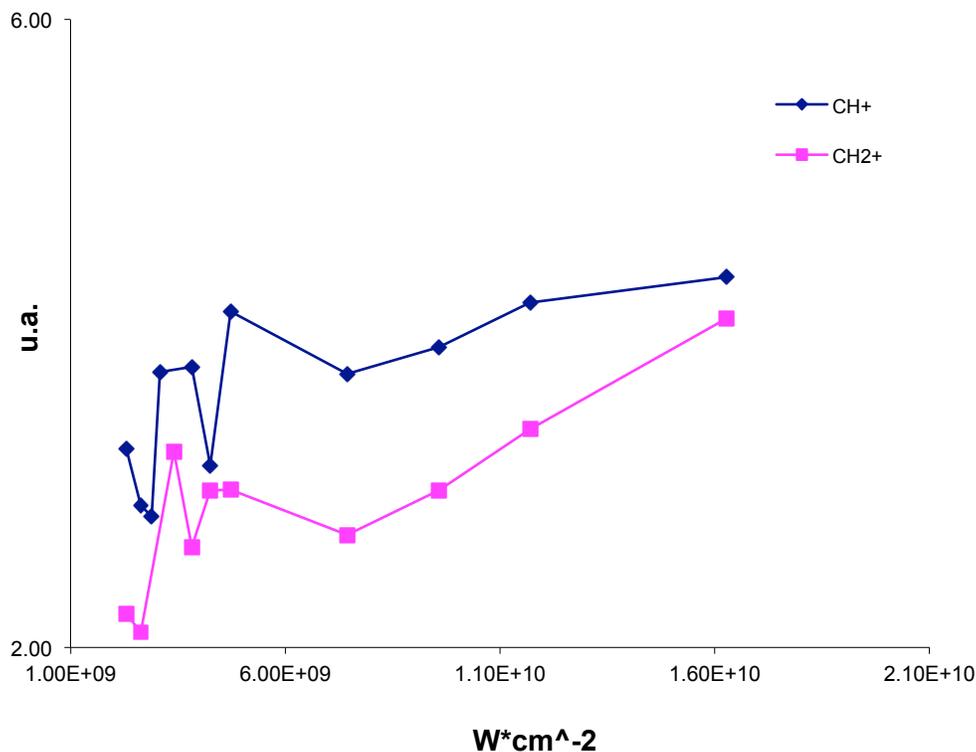


Figura 55b.- Comportamiento de los iones  $\text{CH}_2^+$  y  $\text{CH}^+$ .

Es importante notar que el comportamiento es bastante similar entre estos iones, con unas ligeras diferencias en la abundancia calculada para cada uno de ellos. Esta similitud se encuentra relacionada con la dependencia que existe entre estos iones para su formación. En el artículo de Butler[28], mencionado en la sección III.3, se encuentra que el fragmento  $\text{CH}^+$  es descendiente (proviene) del fragmento neutro  $\text{CH}_3$  y sugiere que esta es la única vía para obtener al fragmento iónico. Mientras que en esta investigación  $\text{CH}^+$  presenta como antecesor a  $\text{CH}_2^+$  para las tres longitudes de onda. Otro caso de similitud en el comportamiento de la corriente se presenta en la figura 56.

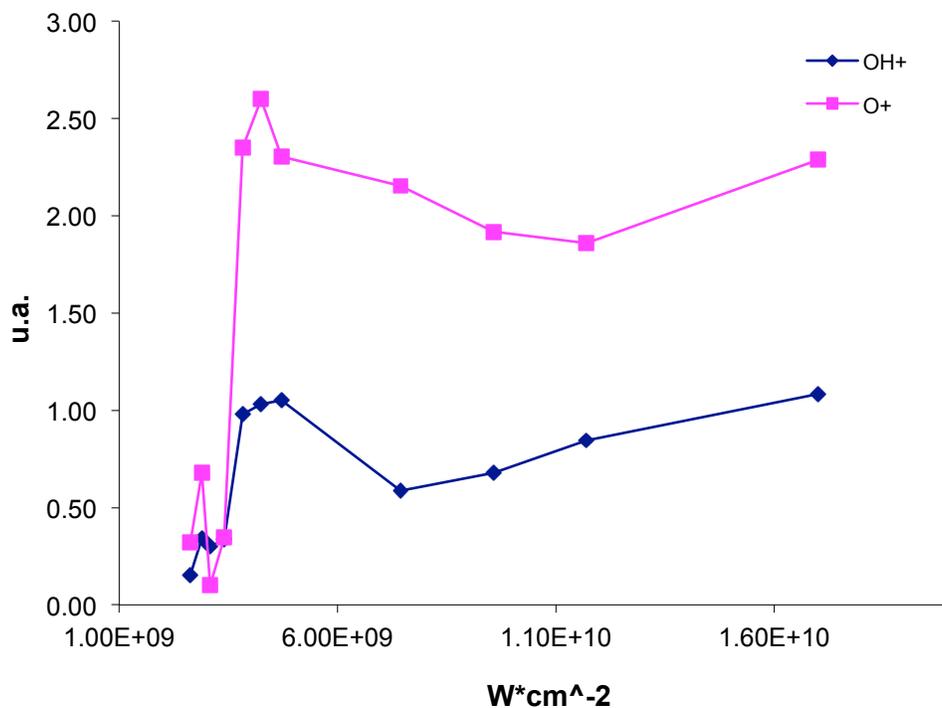


Figura 56.- Comportamiento de O<sup>+</sup> y OH<sup>+</sup>

Se puede observar de las figuras 55a,b y 56 que cada ión presenta una intensidad máxima, en la cual el proceso de absorción de fotones se ve favorecido y por lo tanto la abundancia del ión aumenta. Además la generación de uno está en función de la producción del otro.

### III.7 Fotoionización del nitrometano a 266 nm

Esta longitud de onda involucra un incremento en la energía fotónica, y en consecuencia se esperan cambios drásticos en la producción de fragmentos iónicos y en las energías de los procesos. Además hay que recordar que esta longitud de onda se encuentra cerca de una de la bandas de absorción del nitrometano, la de 270 nm.

En la figura 57 se muestra una comparación de espectros a diferentes intensidades por unidad de área donde al igual que en las otras dos longitudes de onda, la formación de

fragmentos iónicos está en función de la longitud de onda utilizada y de la intensidad de radiación, que depende de la potencia alcanzada por el láser en el laboratorio.

Son evidentes las diferencias con los espectros mostrados a 355 nm y 532 nm, por las abundancias de cada señal registrada, la producción de iones, así como de fragmentos iónicos provenientes de la disociación de clusters.

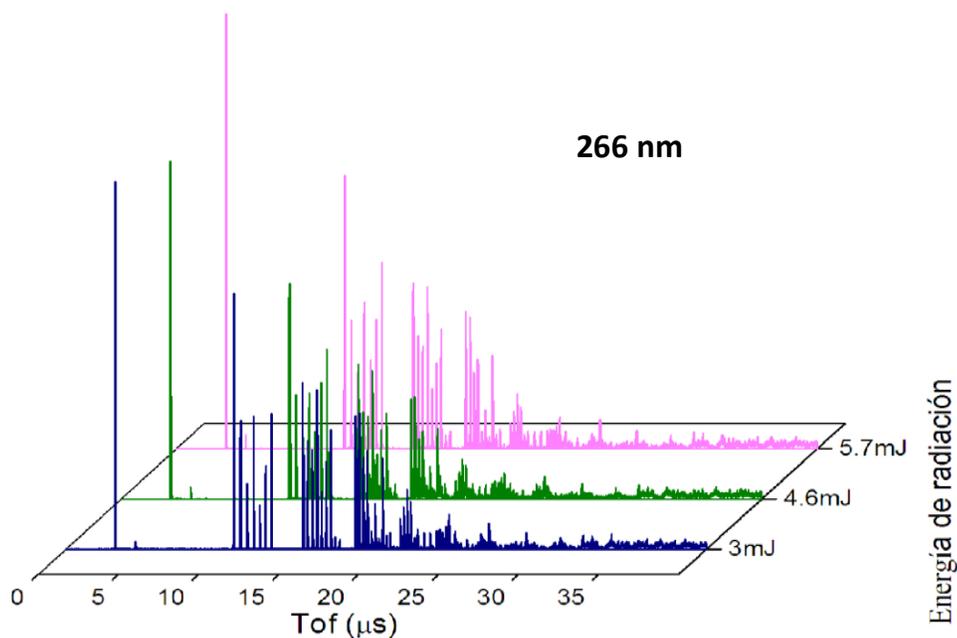


Figura 57.- Comparación de espectros de tiempo de vuelo de los fragmentos iónicos del nitrometano sin gas portador a 266 nm.

Obsérvese que la energía proveniente del láser es menor que con las otras longitudes de onda y a pesar de esto, es suficiente para producir una gran cantidad de fragmentos iónicos. Esto se debe a que ahora se tiene un valor de 4.66 eV para la energía de cada fotón que se absorbe, de manera que se tienen nuevas vías de ionización y disociación para la producción de los iones. Además de que al encontrarse cerca de una de las bandas de absorción del nitrometano, se favorece la absorción multifotónica y se refleja en la producción de iones.

En base a estos espectros se han identificado los siguientes iones que se enlistan en la tabla 17.

Tabla 17.- Relación del ión con su masa a 266 nm.

Especie Iónica	Masa (g/mol)	Especie Iónica	Masa (g/mol)
H <sup>+</sup>	1	C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	36
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	37
C <sup>+</sup>	12	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	38
CH <sup>+</sup>	13	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	39
CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	14	C <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	40
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	15	C <sub>2</sub> HO <sup>+</sup>	41
O <sup>+</sup> - CH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	16	CNO <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	42
OH <sup>+</sup> - CH <sub>5</sub> <sup>+</sup>	17	CHNO <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	43
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> - CH <sub>6</sub> <sup>+</sup>	18	CH <sub>2</sub> NO <sup>+</sup>	44
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	24	CO <sub>2</sub> H <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> NO <sup>+</sup>	45
C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	25	CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> - NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	46
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	26	C <sub>2</sub> HNO <sup>+</sup>	55
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	27	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	56
CNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> - CO <sup>+</sup>	28	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NO <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	57
CNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> - HCO <sup>+</sup>	29	CNO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	58
NO <sup>+</sup> - H <sub>2</sub> CO <sup>+</sup>	30	CHNO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	59
COH <sub>3</sub> <sup>+</sup> - NOH <sup>+</sup>	31	CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	60
NOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	32	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	61

De la tabla 17 se observa que el número de iones detectados es bastante mayor que en los casos anteriores. Además que sólo se muestran hasta el ión de masa 61 correspondiente al ión padre, que se obtiene en todos los espectros a 266 nm. Indicio de que el proceso de Ionización-Disociación se ve favorecido pero ya que la señal de éste no es tan intensa comparada con otros iones; por ejemplo H<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, el proceso de Disociación-Ionización no se descarta del todo. También se identifica otros grupos de iones provenientes de la disociación de clusters, estos son C<sub>2</sub>H<sub>n</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>n</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>n</sub>NO<sup>+</sup> o C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>n</sub><sup>+</sup>. Para la obtención del ión padre basta con la absorción de tres fotones de 266 nm, quedando un excedente de energía ~ 2.7 eV y dado que el nitrometano se caracteriza por disociarse con muy poca energía es de esperarse que la vida media del ión padre sea muy

corta, razón por la cual la señal registrada es pequeña comparada con la de iones de menor masa que pueden ser resultado de disociación del ión padre.

Los iones con masas mayores a 61 no se muestran en la tabla por no considerarse para la proposición de vías de disociación, ya que en su mayoría corresponde a la formación de clusters. En la figura 58 se muestra un espectro con algunos de los iones identificados y se señala un ión con masa 226 que puede corresponder a algún clúster o a la amina  $C_{13}H_{10}N_2O_2$ . Por el momento sólo se enfocará el análisis hasta el ión de masa 61, es decir, el ión padre.

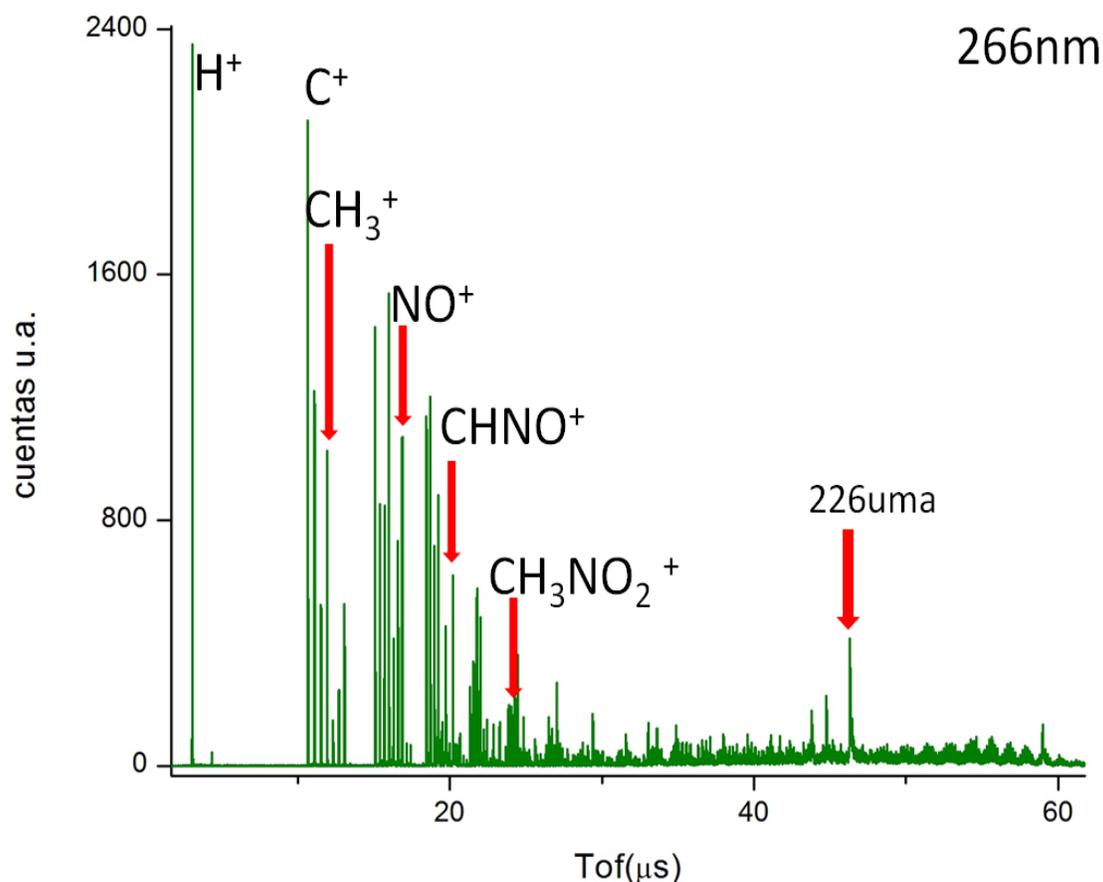


Figura 58.- Espectro de tiempo de vuelo de nitrometano sin gas portador a 266 nm.

Una ampliación de la figura 58 permite observar con ligero detalle el incremento de la producción de señales. Además que la resolución del espectro TOF se ve afectada a partir del tercer grupo de iones, esto es alrededor de los 20  $\mu\text{s}$ . Descartando las señales de ruido, el resto del espectro después del ión padre se consideran clusters. La última sección de este capítulo presenta su identificación.

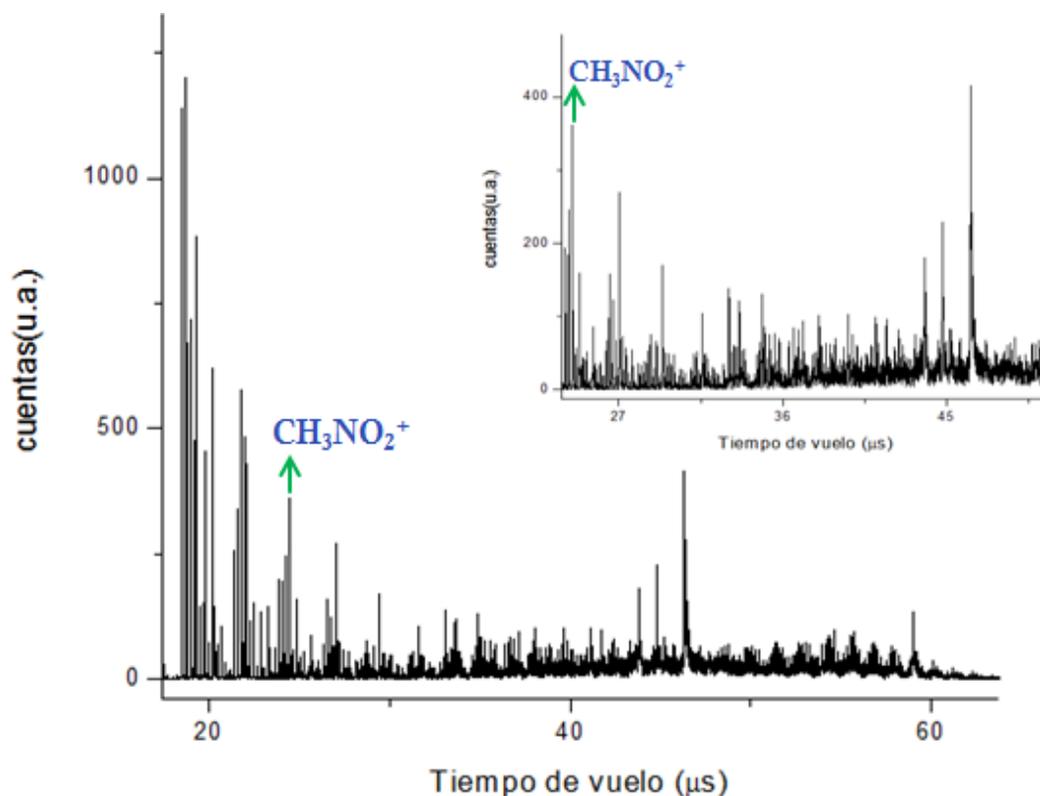


Figura 59.- Ampliación del espectro de tiempo de vuelo de nitrometano sin gas portador a 266 nm.

### III.7.1 Energía de los procesos disociativos

El cálculo del número de fotones para algunos de los iones generados con 266 nm se muestra en la tabla 18 donde se compara la energía del proceso cuando se tiene Helio como gas portador y en ausencia de éste.

Tabla 18.- Número de fotones necesarios para la formación del ión con radiación de 266 nm.

Especie Iónica	Sin gas	Gas de arrastre
		Helio
H <sup>+</sup>	1.84	2.44
C <sup>+</sup>	1.61	1.73
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.06	1.07
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.5	1.04
CNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> o HCO <sup>+</sup>	1.64	1.43

De la tabla se puede observar que el número de fotones disminuye para los iones de masa 15, 24 y 29 cuando se utiliza helio como gas portador, mientras que para los iones de masa 1 y 12 parece no tener cambio. En la tabla no se muestra el cálculo para el ión padre de masa 61 si bien el ión aparece en todos los espectros, la intensidad de la señal así como su resolución no permiten el cálculo. El pico donde se identifica al ión padre CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup> se presenta con mucha dispersión y se localiza en un intervalo de tiempo de vuelo del orden de los 28 μs.

Al igual que con 355 nm el número de fotones necesarios para la formación de los iones oscilan entre 1 a 3 fotones, pero la diferencia está en la energía que implican. Esto se muestra en la tabla 19, donde se presentan las energías equivalentes al número de fotones.

Tabla 19.- Energía necesaria para la formación del ión con radiación de 266 nm.

Especie Iónica	Sin gas	Gas de arrastre
		Helio
H <sup>+</sup>	8.6 eV	11.4 eV
C <sup>+</sup>	7.5 eV	8.1 eV
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	9.6 eV	4.9 eV
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	11.7 eV	4.8 eV
CNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> o HCO <sup>+</sup>	7.6 eV	6.7 eV

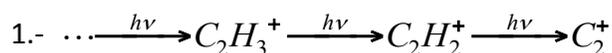
A pesar de que el proceso dominante es de Disociación-Ionización, el hecho de identificar el ión padre involucra un proceso de Ionización-Disociación para la molécula de nitrometano.

En la siguiente sección se proponen algunas vías de disociación a partir de las cuales se tiene la formación de los iones  $C^+$ ,  $C_2^+$  y  $CH^+$ .

### III.7.2 Vías disociativas moleculares. Propuestas

Conforme al número de fotones calculado para algunos de los iones identificados, se presentan varias vías que consideran la absorción de un fotón provocando fragmentos neutros, donde uno de estos absorbe fotones extra y se ioniza.

Con la absorción de 2 fotones se produce al ión  $C_2H_2^+$  que absorbe un fotón más para generar a  $C_2^+$ . En cambio para producir al ión hidrogenado  $CH^+$  sólo se requieren 2 fotones.



La razón de los puntos al inicio de las vías, es porque en la literatura no se encontraron vías disociativas que involucrarán a estos fragmentos, así que se desconoce el antecesor de ambos. La producción de la mayoría de los iones se da a energías menores al potencial de ionización del nitrometano, lo que nos indica que la molécula muy probablemente se disocia antes de alcanzar su ionización.

A pesar de haber identificado al ión molecular en el espectro, ninguno de los fragmentos iónicos encontrados proviene del ión molecular. La energía mínima necesaria para que la formación de alguno de los iones sea a partir del ión molecular es  $\sim 13$  eV.

Así que de las tres longitudes de onda utilizadas, 266 nm es la ideal para la producción de iones a partir de un proceso multifotónico en el nitrometano.

### III.7.3 Agregados o Clústers

En esta tesis se ha visto que con el uso de una radiación más energética, como lo es 266 nm, se promueve una mayor producción de iones, dentro de los cuales se detectan señales con masas mayores a la del ión molecular ( $\text{CH}_3\text{NO}_2^+$ ). Estas señales se identifican con su respectiva relación de masa/carga y se determina que su formación está compuesta por una, dos o más unidades moleculares de nitrometano y en algunos casos se detectan iones adicionados a estas unidades. Los clusters de nitrometano, pueden ser formados durante la expansión adiabática mientras se produce el haz molecular supersónico. Debido a que las moléculas de nitrometano disminuyen su temperatura en esta expansión, su velocidad relativa disminuye. Si en el proceso de expansión dos “partículas” se aproximan lo suficiente una a la otra pueden recombinarse si su energía cinética se transfiere a un tercer elemento, que puede ser otra “partícula” o la pared de la boquilla de expansión, mediante una colisión con condiciones de direccionalidad y energía adecuadas. Entonces la colisión origina un dímero molecular que puede volver a colisionar y formar trímeros, etc.

El tamaño de los clusters está limitado al número de posibles recombinaciones y colisiones que hay durante el proceso de expansión adiabática. Por convención se designa como clusters pequeños si el número de agregados,  $n$ , está en un intervalo de 3 a 100. Para esta investigación todos los clusters que se detectaron son pequeños, no exceden 7 agregados y la identificación de los clusters de nitrometano se designa con la siguiente nomenclatura  $(\text{NM})_n$ , con  $n = 0, \dots, 6$ .

En la literatura se encontró el artículo de Ferreira [38] que utiliza una técnica totalmente distinta a la descrita en esta investigación y reporta la formación de iones de clusters positivos y negativos de nitrometano. De los cuales se consideran sólo los positivos para fines de comparación con los resultados de esta tesis.

Los iones de clusters que se mencionan en el artículo de Ferreira son:  $(\text{NM})_n$ ,  $(\text{NM})_n\text{H}^+$ ,  $(\text{NM})_n\text{NO}^+$ ,  $(\text{NM})_n\text{O}_2\text{H}^+$ ,  $(\text{NM})_n\text{CH}_3\text{NO}^+$ ,  $(\text{NM})_n\text{NO}_2^+$ ,  $(\text{NM})_n\text{CH}_3^+$ ,  $(\text{NM})_n\text{H}_3\text{O}^+$ . Con valores de  $n$  desde 0 a 7. La tabla 20 muestra los iones de clusters que se identificaron en esta investigación experimental cuando se utilizó fotones de 266 nm.

Tabla 20.- Clusters identificados a 266 nm.

Clúster	Masa (g/mol)	Clúster	Masa (g/mol)
( NM)H <sup>+</sup>	62*	( NM) <sub>2</sub> [C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NO <sup>+</sup> o C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup> ]	179
( NM)H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	65	( NM) <sub>3</sub>	183*
( NM)CH <sup>+</sup>	74	( NM) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	198*
( NM)O <sup>+</sup>	77	( NM) <sub>3</sub> [CNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> -HCO <sup>+</sup> ]	212
( NM)NO <sup>+</sup>	91*	( NM) <sub>n</sub> CH <sub>3</sub> NO <sup>+</sup>	228*
( NM) <sub>2</sub> NO <sup>+</sup>	152*	( NM) <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	323
( NM) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	155*	( NM) <sub>6</sub> H <sup>+</sup>	367*

La designación de los clusters de masa 65, 74, 77, 179, 212 y 323 es una suposición que se adecúa a los resultados obtenidos en el experimento. Mientras que el resto de los clústers concuerdan con algunos de los que se menciona en el artículo de Ferreira. Estos se identifican de la tabla con un asterisco.

## Resultados

Considerado un explosivo de alta energía, el proceso de descomposición del nitrometano ha atraído un gran interés, ya que la comprensión de este proceso es esencial para la obtención de un modelo mejorado para la combustión o detonación de materiales energéticos [39, 40]. A pesar de estudios previos, el proceso de descomposición del nitrometano no se ha logrado entender totalmente. La dificultad se debe principalmente a que presenta una detonación ultrarrápida y al gran número de reacciones secundarias que se presentan durante el proceso de descomposición. El estudio del  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  es de gran ayuda para la comprensión de los procesos energéticos de otros explosivos más complejos tales como RDX ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ ) y HMX ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$ ) [41]. En esta tesis se presentan resultados de su disociación y ionización de sus fragmentos, productos de la descomposición de la molécula a partir de un proceso de absorción multifotónica.

La presente investigación ha tenido como base fundamental la propiedad de las moléculas de absorber energía, en este caso en forma de fotones, que las pueden ionizar y disociar, así como detectar los iones resultantes en función de la energía absorbida y de la intensidad de ésta. Para ello se eligieron el nitrometano y fotones de 2.33 eV, 3.49 eV y 4.66 eV; correspondientes al segundo, tercero y cuarto armónico respectivamente, de un láser Nd:YAG. Es decir, longitudes de onda de 532 nm, 355 nm y 266 nm.

De acuerdo al criterio de Keldysh, se trata de procesos en el régimen de absorción multifotónica, ya que el parámetro que indica la absorción de fotones,  $\gamma$ , es mucho mayor que 1.

El potencial de ionización del nitrometano es de  $\sim 11.28$  eV pero presenta varios canales disociativos a energías mucho menores a ésta.

Con la duración, la intensidad y la energía del pulso láser que se utilizó, resulta poco probable la formación del ión molecular. Sólo a 266 nm se logró identificar una señal de baja intensidad que corresponde al ión molecular,  $\text{CH}_3\text{NO}_2^+$ .

Los iones que se reportan se identificaron utilizando un analizador de masas por tiempo de vuelo tipo Reflectrón. Se construyó una curva de calibración para caracterizar los valores de las masas detectadas, para cada longitud de onda y diferentes valores de

intensidad de radiación –sección III.4–. Aplicando el formalismo de Keldysh se calcularon el número de fotones y por tanto las energías absorbidas para la formación de cada uno de los iones observados.

Se mostró el efecto de los gases de arrastre comparando los espectros con y sin gas de arrastre para diferentes longitudes de onda. El uso de gas de arrastre produjo cambios notables tanto en la intensidad como en la formación de algunos iones.

Los iones que se observaron en las tres longitudes de onda son :  $H^+$ ,  $C^+$ ,  $CH^+$ ,  $CH_2^+$ ,  $CH_3^+$ ,  $CNH_2^+$ -  $CO^+$ ,  $CNH_3^+$ -  $HCO^+$ ,  $NO^+$ - $COH_2^+$ ,  $CHNO^+$  y  $CH_3NO^+$ .

Los fragmentos identificados  $CH_3^+$ ,  $NO^+$ ,  $COH^+$  y  $NOH^+$  son mencionados en la literatura con importancia en física interestelar, estos iones se localizan en nebulosas, estrellas e incluso algunos cometas[42]. Para el caso de esta investigación las abundancias de estos son menores comparadas con  $C^+$  y  $H^+$ , pero forman parte del conjunto de iones identificados para cada una de las energías de radiación.

La masa 12 que corresponde a  $C^+$  presenta un continuo liderato en abundancia para las longitudes de onda utilizadas en la presente investigación. La formación del ión de carbono se obtiene, de acuerdo a los resultados, a partir de un proceso de deprotonación. Es importante notar que sólo en los trabajos de Killic[32] y Tabayashi [43] se reporta este ión, sin embargo mencionan que su producción es escasa, a diferencia de los resultados de esta tesis. En el resto de la literatura no hay reportes de  $C^+$ .

El fragmento iónico  $H^+$ , compite a la par en varias ocasiones por la máxima abundancia en las tres longitudes de onda; la deprotonación también se manifiesta por la presencia de  $H^+$ , el número de fotones absorbidos sugiere como ión precursor al  $H_2^+$ . La intensidad de  $H_2^+$  es pequeña y solamente presenta un ligero incremento, cuando se utiliza helio como gas de arrastre a 532 nm. Además también a 532 nm y con helio como gas portador se promueve la formación del grupo de iones de  $OH_n^+$  para  $n=0-2$ .

Una situación similar ocurre con el fragmento  $NO^+$ . En este caso, el uso de argón como gas de arrastre permite la detección de  $NO^+$  a 532 nm. Mientras que a 355 nm aún sin la presencia de alguno de los gases de arrastre,  $NO^+$  es uno de los iones más abundantes. Por otro lado,  $NO_2^+$  no fue identificado en ninguno de los espectros con ninguna de las

longitudes de onda. No obstante que en la literatura, bajo otras condiciones, se reporta su presencia. Este hecho se atribuye a las energías utilizadas en el presente experimento así como a la duración del pulso láser que es del orden de  $ns$  ( $10^{-9}$  s), considerablemente mayor que el tiempo para que ocurra un proceso disociativo, cuyo orden es de  $ps$  ( $10^{-12}$  s), que da lugar a la presencia de los fragmentos  $NO_2^+$  y  $H_2^+$ . Otros laboratorios que utilizaron fotones con ancho temporal del orden de los ns reportan una señal bastante débil de  $NO_2^+$ . [32, 35]

Los iones  $CH_3^+$  y  $NO^+$  se consideran provenientes de los principales canales de disociación del nitrometano y se denominan iones principales. La identificación de estos iones coincide con otros resultados experimentales, como es el caso del trabajo de Killic [32], donde la abundancia de estos iones es mayor cuando utilizan pulsos de femtosegundos en vez de nanosegundos. Si bien las características experimentales son distintas a las de esta investigación, hay coincidencia en la mayor parte de los resultados.

La presencia de los iones  $C_2H_n^+$  ( $n = 0-3$ ) así como la del grupo de  $C_3H_n^+$  ( $n = 0-3$ ), constituyen una señal de la formación y disociación de clusters de moléculas de nitrometano. Estos iones se observaron a las tres longitudes de onda utilizadas en este experimento.

Finalmente, también se detectaron iones de agregados de la molécula de nitrometano con uno o más átomos ( $(NM)H^+$ ,  $(NM)NO^+$ ,  $(NM)_2NO^+$ ,  $(NM)_2O_2H^+$ ,  $(NM)_n CH_3NO^+$ ; NM se refiere a la molécula de nitrometano) al interaccionar con radiación de 266 nm que concuerdan con las observaciones de Ferreira [38] en otro tipo de experimentos.

## Conclusiones

La interacción de moléculas poliatómicas con radiación láser intensa induce procesos de Disociación-Ionización o Ionización-Disociación de las moléculas generando fragmentos iónicos. Los procesos de Disociación-Ionización en moléculas poliatómicas como es el caso del nitrometano pueden ser muy complejos debido a los grados de libertad que se tiene en la molécula. Además de las múltiples vías de Disociación-Ionización y viceversa, involucradas en los procesos para la producción de los iones.

De acuerdo con las condiciones experimentales: de la fuente de radiación, del Reflectrón, del sistema de detección y de la molécula estudiada: nitrometano y después de identificar los iones para cada una de las longitudes de onda se concluye que:

a) Los procesos que se llevan a cabo están dentro del régimen de absorción multifotónica e implican moléculas de nitrometano enfriadas por expansión adiabática – secciones I.4 y II.3.2 –

b) El proceso que ocurre con la mayor probabilidad, impuesto por la duración del pulso láser corresponde al de Disociación-Ionización : DI

El ion padre únicamente se observó, y con muy baja intensidad a 266 nm debido a la energía de la radiación. Para los casos de 532 nm y 355 nm se tiene una disociación total por parte de la molécula ya que no se identifica al ión molecular padre.

c) Con el cálculo de la cantidad de radiación absorbida para la producción de cada fragmento se concluye que a 532 nm ocurren procesos de absorción de 3 a 6 fotones, a 355 nm de 2 a 5 fotones y a 266 nm de 1 a 4 fotones.

Se utilizaron también gases de arrastre (helio y argón) para investigar su influencia en los resultados y se observó lo siguiente:

a) El uso del gas modifica tanto las intensidades como la producción de los fragmentos iónicos generados. Además presenta una influencia drástica en el aumento de la corriente iónica, que se hace más evidente cuando se usa helio como gas de arrastre.

b) La presencia de este gas permite a la molécula alcanzar un estado excitado facilitando el origen de algunos iones, es decir, la energía necesaria para formar estos fragmentos iónicos es ligeramente menor, lo que se refleja en el cálculo de fotones necesarios para su producción.

Otra explicación puede ser que la molécula al interactuar con el gas quede en un estado disociativo propio de la molécula y de origen a otros fragmentos ya que una de las características del nitrometano es su afinidad por disociarse.

Con el proceso de Disociación-Ionización (DI), a 532 nm y 355 nm se sigue un mecanismo de *Ladder switching* –sección I.3.2– y se concluye que:

- a) Los productos generados durante el mecanismo pueden experimentar fragmentación o una ionización directa, dependiendo de la intensidad del láser se puede continuar con el procedimiento escalonado o tener la producción de iones.
- b) La intensidad de la radiación induce el aumento de la producción de los fragmentos iónicos – sección I.4 – .
- c) A 266 nm la identificación del ión padre refleja un proceso de Ionización-Disociación (ID) – sección I.3.2 –.

Con base en los resultados obtenidos y utilizando los resultados de otros laboratorios experimentales y teóricos se proponen:

- a) Posibles vías disociativas para la producción de determinados fragmentos – secciones III.1.4 y III.6.3 –.
- b) Que de los 35 iones que fueron identificados y se presentan en la tabla 14 del capítulo III, los iones  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{COH}^+$ ,  $\text{NOH}^+$  y  $\text{CH}_3\text{NO}_2^+$  concuerdan en general con resultados de otros laboratorios como resultado de una absorción multifotónica. Del resto de los iones no se encuentran reportes detallados en la literatura para procesos de ionización multifotónica del nitrometano. Las discrepancias se deben al diferente sistema experimental y a la diferente longitud de onda utilizada.

## Recomendaciones

Como trabajo a futuro la implementación del MOPO y/o OPO tendrá múltiples posibilidades para la investigación ya que la energía no estará restringida. El intervalo que abarcan va desde el Ultravioleta al infrarrojo, con un barrido en forma continua. Así que en principio se recorre una fracción amplia de espectro electromagnético, enfocándose en regiones que se consideren de mayor interés. Otra adición que puede traer resultados interesantes es la modificación de la polarización de la radiación considerando las múltiples orientaciones que la molécula puede tener. A nivel teórico se hace indispensable utilizar métodos de cálculo enfocados al tratamiento de estados electrónicos excitados, así como el uso de software para calcular curvas de potencial y simulación de los modos preferenciales de orientación de la molécula, que ayuden a vislumbrar de manera positiva las vías de ionización y disociación que pueda presentar la molécula. Estos cálculos de química cuántica constituyen una herramienta teórica para investigar la descomposición de los materiales energéticos ya que pueden proporcionar la descripción más precisa y detallada de la química de la reacción en ausencia empírica de datos.

Los datos teóricos son útiles en la identificación y asignación de los fragmentos iónicos, esto mejorará la proposición de las vías de disociación.

Para finalizar se espera que la información proporcionada en esta tesis con respecto a la calibración del sistema y manipulación de los datos, sirva como buena referencia para el siguiente usuario.

# Apéndice I

## FUNDAMENTACIÓN DE LA MEDIDA

La fundamentación de la medida se usa para corroborar que todos los tiempos involucrados en el experimento estén sincronizados. Ofrece un respaldo para un análisis correcto, que comienza antes de que la muestra de nitrometano sea liberada dentro de la cámara para llevar a cabo los procesos de ionización y disociación. Considérense 4 puntos para la fundamentación:

### 1.- Simultaneidad

Se refiere a que *todos los iones se crean al mismo tiempo*, esto es, ya que la expansión del gas a la región de interacción es supersónica (véase sección II.3.2) y los tiempos del pulso láser son del orden de nanosegundos (ns) prácticamente cuando el pulso láser se dirige a colisionar con la nube molecular, ésta le parece “quieta” como si fuera una fotografía.

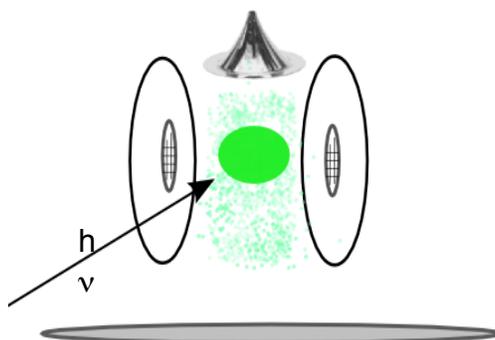


Figura 1.- Region de interacción

Debido a que la producción de fragmentos iónicos se encuentra en dependencia con la densidad molecular y la densidad fotónica, es importante que su interacción esté en total sincronía. La densidad aproximada de moléculas que se tiene en cada “nube” es de  $1.5 \times 10^{13}$  moléculas/cm<sup>3</sup> y la densidad fotónica varía en un intervalo aproximado de  $10^{16}$ - $10^{18}$  fotones/cm<sup>3</sup> dependiendo de la longitud de onda y la potencia alcanzada con el láser.

Antes de darse la interacción entre moléculas y fotones, es necesario situar a las primeras en la región conocida como zona de aceleración que se encuentra dentro de la cámara de ionización. De manera que debe considerarse que a las moléculas les toma un intervalo de tiempo llegar a esta zona, por lo tanto debe existir una sincronía entre la apertura de la válvula pulsada, que es la responsable de expulsar a las moléculas dentro de la cámara de ionización, y el pulso de luz láser.

## 2.-Sincronía del pulso láser y haz molecular.

La sincronización en el sistema es necesaria para tener la correcta formación de iones, así que con respecto a la sincronización se debe considerar que una vez que se hace la inserción de las moléculas a la cámara de ionización, toma un tiempo para que el haz molecular se posicione en la región de interacción, por lo que la apertura de la válvula debe estar “adelantada” ligeramente con respecto a la señal del pulso láser, para dar el tiempo suficiente de que el haz de nitrometano se posicione en la región de interacción. Para entender mejor esta sincronía considérese que la válvula pulsada se activa cuando recibe la señal proveniente del pulso retardado y este “retardo” puede ser visto como un “adelanto” temporal respecto a la señal del láser. En la figura 2 se representa al pulso láser y el pulso retardado.

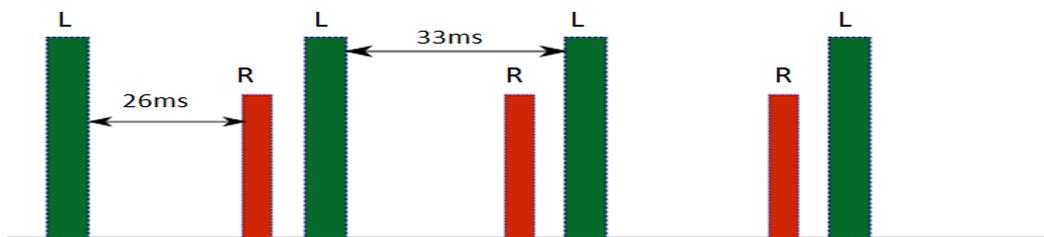


Figura 2.- El pulso etiquetado con L, refiere al del láser y el etiquetado con R, se refiere al pulso retardado.

Cada vez que llega la señal del pulso láser, la electrónica del sistema genera un pulso TTL de manera simultánea. EL pulso TTL entra al sistema de retraso temporal y de manera paralela al contador y analizador de pico segundos PTA(*EG&G Ortec 9308*) generando un pulso de salida retardado con respecto al primero, dado por un tiempo  $t_1$ . El pulso

retrasado ingresa a un sistema de control que genera un pulso de voltaje de ancho variable, identificado como el tiempo de apertura de la válvula, que para esta investigación oscila entre 170-200  $\mu\text{s}$ . Este pulso es el responsable de activar la válvula pulsada, así que la apertura de la válvula se encuentra retrasada un tiempo  $t_R$  con respecto al segundo pulso de luz .

El tiempo de retraso es el necesario para asegurar que las moléculas se sitúen en la región de aceleración y se calcula con la siguiente ecuación:

$$t_R = \frac{1}{\nu} - t_1$$

donde  $\nu$  representa la frecuencia del láser,  $t_1$  el tiempo del pulso de salida retrasado y  $t_R$  el tiempo de retraso. Para un láser de 30 Hz,  $t_R = 0.3 - t_1$  en unidades de segundos y en milisegundos  $t_R = 300 - t_1$ . Esta ecuación ofrece un valor aproximado al requerido, sobre éste se toma un intervalo en el cual se debe sintonizar hasta encontrar la señal requerida. El valor del tiempo de retraso que se usó en esta tesis es de  $\sim 26$  ms, este tiempo se seleccionó de acuerdo a las condiciones del experimento. Así que cada vez que se tenga un nuevo tipo de muestra este parámetro se debe volver a optimizar.

En la figura 3 se esquematiza el retardo de los pulsos.

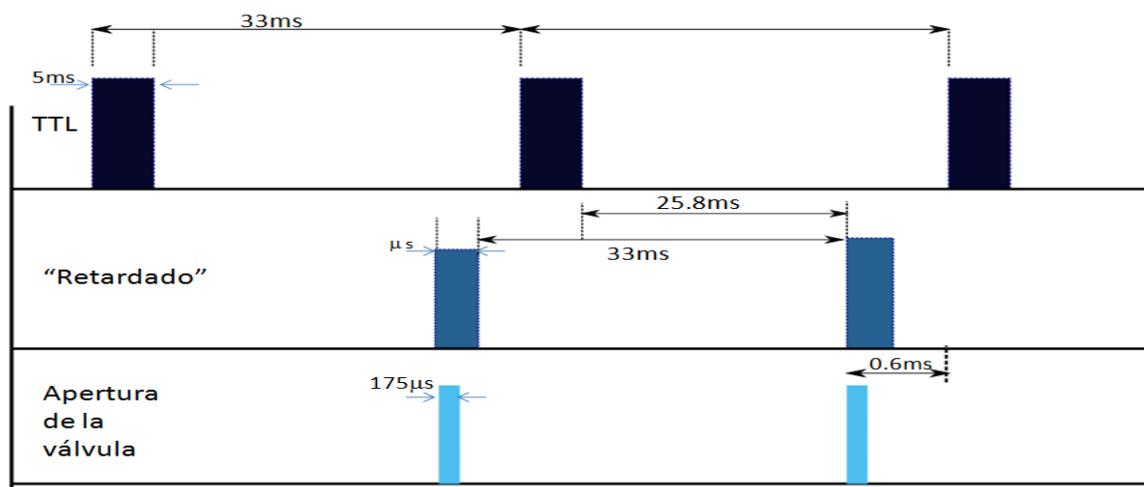


Figura 3.- Esquema de la sincronía de los pulsos TTL, retardado y apertura de la válvula.

El pulso TTL entra al retardador y origina el pulso retardado, el cual se dirige al controlador de la válvula pulsada para activarla. En la figura se representan tanto las diferencias

temporales entre cada pulso, así como el ancho temporal de éstos. Recuérdese que el tiempo de apertura de la válvula viene dado en microsegundos por lo que se tiene una diferencia de 3 órdenes de magnitud con el ancho temporal de los pulsos de luz. Así se asegura que no habrá una producción descontrolada de iones y la presión en la región de interacción se mantenga en los valores necesarios para la generación del jet molecular.

### 3.- Tiempos y velocidades de los iones.

Si se utiliza la distancia de separación de las placas donde cae la “nube molecular” y el tiempo que permanece abierta la válvula que es aproximadamente de 170 micro segundos, se puede calcular la velocidad de las moléculas al entrar a la región que se encuentre entre las placas. Que como ya se había mencionado es supersónica.

Otro cálculo importante es el del tiempo en que esta nube permanece en la región de aceleración, el cual debe ser tal que no exista una posible “mezcla de nubes”. Para calcularlo considérese a los iones que constituyen esta nube molecular. Conociendo su masa y velocidad de cada uno podemos calcular los tiempos de permanencia de cada ión en la región de aceleración; estos se muestran en la tabla (1) donde solo se tomaron algunos de los iones generados para cada longitud de onda utilizada en el experimento.

	Masa	Ión	Velocidad (cm/seg)	Tiempo (s)
<b>266 nm</b>	1	H	5.36E+07	3.73E-06
	12	C	1.55E+07	1.29E-05
	15	CH <sub>3</sub>	1.43E+07	1.45E-05
	29	COH o CNH <sub>3</sub>	9.95E+06	2.01E-05
	30	NO o COH <sub>2</sub>	9.79E+06	2.04E-05
	43	CHNO o C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O	8.17E+06	2.45E-05
	61	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	6.86E+06	2.91E-05

<b>355 nm</b>	1	H	5.36E+07	3.73E-06
	12	C	1.55E+07	1.29E-05
	14	CH <sub>2</sub>	1.49E+07	1.40E-05
	15	CH <sub>3</sub>	1.43E+07	1.45E-05
	29	COH o CNH <sub>3</sub>	9.95E+06	2.01E-05
	30	NO o COH <sub>2</sub>	9.79E+06	2.04E-05
	43	CHNO o C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O	8.17E+06	2.45E-05

---

<b>532 nm</b>	1	H	5.36E+07	3.73E-06
	12	C	1.55E+07	1.29E-05
	13	CH	1.49E+07	1.35E-05
	15	CH <sub>3</sub>	1.43E+07	1.45E-05
	29	COH o CNH <sub>3</sub>	9.95E+06	2.01E-05
	30	NO o COH <sub>2</sub>	9.79E+06	2.04E-05
	43	CHNO o C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O	8.17E+06	2.45E-05

Tabla(1) .- Tiempos de arribo de los iones al detector a diferentes longitudes de onda.

Comparándolos se observa que se tiene un orden de magnitud de diferencia entre el tiempo del ión más ligero y el más pesado. Además existe un tiempo de separación entre “nube” y “nube” del orden de microsegundos que garantiza la inexistencia de un “mezclado entre nubes”, es decir, los iones formados a un tiempo en una cierta “nube” están separados de la siguiente.

Las nubes de iones viajan en una zona libre de campo con destino al detector, recuérdese que el espectrómetro está en modo Reflectrón (sección II.6). El tiempo que le toma a cada ión llegar a éste, se le conoce como tiempo de vuelo (sección II.9.1).

#### 4.- Tiempos de detección.

El tiempo de detección de la placa de microcanal (MCP), que es el detector que recibe la señal de los iones, es del orden de nanosegundos.

Si se considera, que el tiempo de llegada de los iones es de  $10^{-6}$  segundos y el tiempo de detección es de  $10^{-9}$  segundos. Se obtiene una diferencia temporal que permite una correcta detección. Por lo tanto la placa de microcanal es capaz de diferenciar los tiempos de arribo de cada ión.

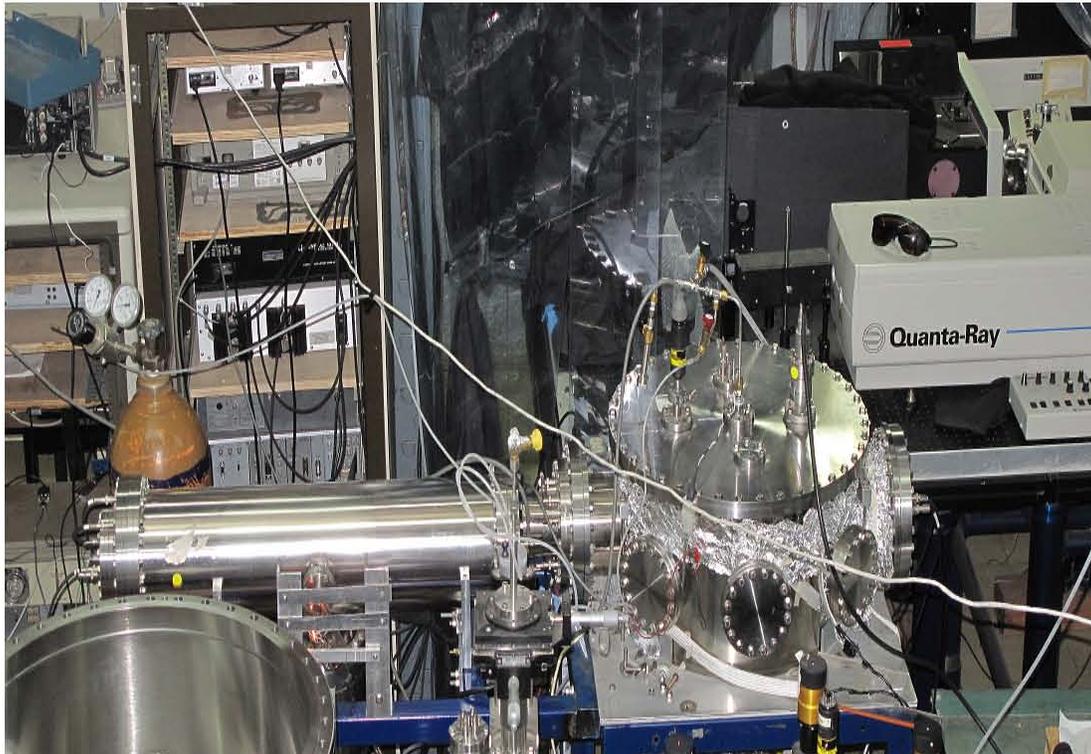
Por otra parte, el tiempo de respuesta de la electrónica es de  $10^{-12}$  segundos. De manera que se garantiza una excelente resolución a la hora de transformar la corriente generada por los iones a señal analógica y finalmente digital.

Los tiempos involucrados en el sistema se presentan en la tabla (2):

		Tiempo(s)	Orden
	<b>Válvula</b>		
Inserción de la muestra	Arribo de señal de inicio	$10^{-9}$	<i>ns</i>
	Tiempo de Apertura	$10^{-6}$	$\mu s$
	<b>Láser</b>		
Propiedad de la radiación	Ancho temporal del haz	$10^{-9}$	<i>ns</i>
	Arribo a zona de interacción	$\sim 10^{-8}$	
	<b>Moléculas</b>		
Procesos de la molécula	Arribo a zona de interacción	$\sim 10^{-4}$	
	Reacciones en la molécula	$10^{-9} - 10^{-12}$	<i>ns-ps</i>
	<b>Iones</b>		
Detección	Arribo de iones al detector	$10^{-6}$	$\mu s$
	MCP(electrónica de detección)	$10^{-9}$	<i>ns</i>
	Conversión a señal digital	$10^{-12}$	<i>ps</i>

Tabla (2).- Tiempos característicos del sistema experimental.

Con los datos proporcionados en la tabla se observa que las condiciones para la sincronía del sistema se satisfacen. Por lo tanto se garantiza que la información recabada en el experimento es confiable y además correcta, agregando al aparato experimental la cereza del pastel.



## APÉNDICE II

### Manual de PowderX

Los datos obtenidos en el Reflectrón fueron analizados mediante el software PowderX cuya aplicación requiere de los siguientes pasos:

Es necesario seguirlos ya que para abrir los archivos se requiere de una extensión en especial **.xrd**, la cual se obtiene de la siguiente manera:

- Después de obtener el espectro con extensión **.pta** se utiliza **Matlab** donde se escriben las siguientes instrucciones para generar un archivo **.txt**:

```
pwd
```

```
cd ..
```

```
cd ..
```

```
cd carpeta con archivos .pta/
```

```
ls
```

```
[ArchivoID,mensaje]=fopen('nombrearchivo.pta','r');A=fread(ArchivoID,inf,'2*uint32');T=[0:0.00125:40];C=A(65:32065);D=[B,C];save_-ascii_nombrearchivo.txt_D
```

La instrucción debe estar escrita sin negritas, en una sola línea dentro de la carpeta que contiene los archivos **.pta**, en esta instrucción el guión bajo significa un espacio.

Los valores que están dentro de los corchetes después de la T indican el intervalo en el que se despliegan los datos en pantalla, así que si se requiere ampliar el intervalo del espectro se debe modificar la última cifra dentro del corchete y a la par los valores del paréntesis después de la A, es decir:

```
T=[0:0.00125:40];C=A(65:32065) se cambia por T=[0:0.00125:80];C=A(130:64130)
```

Donde se observa que el cambio de los valores fue al doble pero en principio uno puede modificar los valores en la proporción que más le convenga.

El archivo generado con extensión .txt queda guardado en la carpeta donde está el archivo original con extensión .pta. El nuevo archivo .txt se abre con **Origin** para modificar el formato de los datos, para esto se seleccionan los datos del workbook que se muestran en el proyecto. **Dar click en Archivo** y se selecciona **exportar datos**, luego aparecerá una ventana donde se debe seleccionar la carpeta en la cual se guardarán con la extensión .dat

-Una vez generado el archivo .dat se abre con **Textpad** y se debe seccionar. El tamaño de cada sección estará limitado a **15000** datos, ya que este es el número máximo de datos que acepta el programa. El formato que debe contener es el siguiente:

Datos {

```
Nombre del archivo_Potencia(mW)_λ( nm)
14998
0      0
0.00125  0
0.0025  0
0.00375  0
--      -
--      -
--      -
--      -
--      -
--      -
# 15000
```

Es importante que no se exceda de este número de datos de lo contrario el archivo no podrá abrirse en PowderX, dependiendo del tamaño del archivo original se tendrán en promedio de 3 a 4 secciones con ~ 15000 datos cada una. Otra observación es que los caracteres @END al final de cada sección deben estar escritos con mayúsculas.

Si se requiere una sección de menor tamaño está deberá tener el mismo formato con la diferencia de que el número que se coloca en el segundo renglón debe ser dos números

menor a la cantidad total de datos seleccionados. Así, si por ejemplo se seleccionan 13256 datos en el segundo renglón debe escribirse 13254.

Cada vez que se tenga una nueva sección esta se guarda, en el caso de esta tesis, con el siguiente formato:

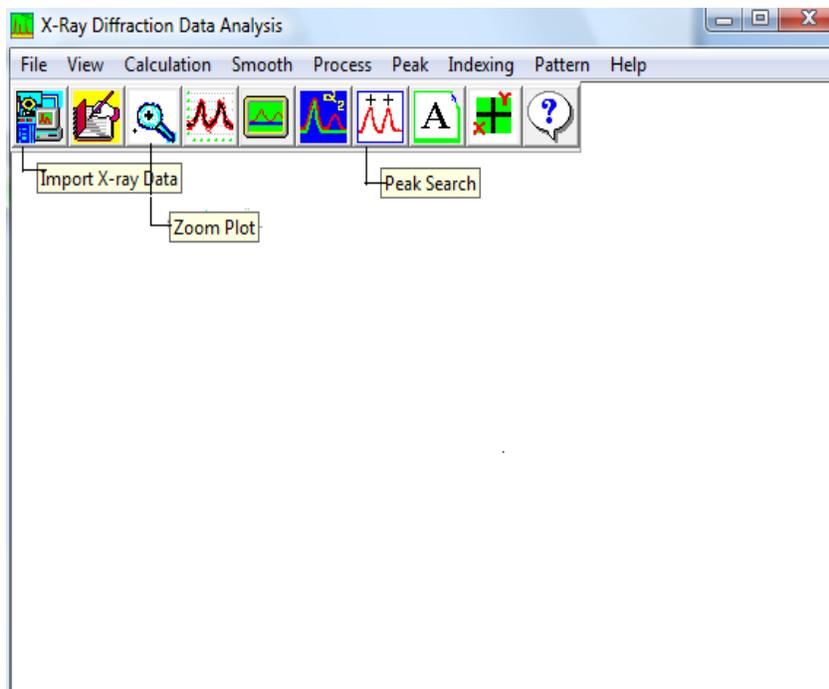
nitro\_Potenciamw\_λ( nm)part1.xrd

nitro\_Potenciamw\_λ( nm)part2.xrd

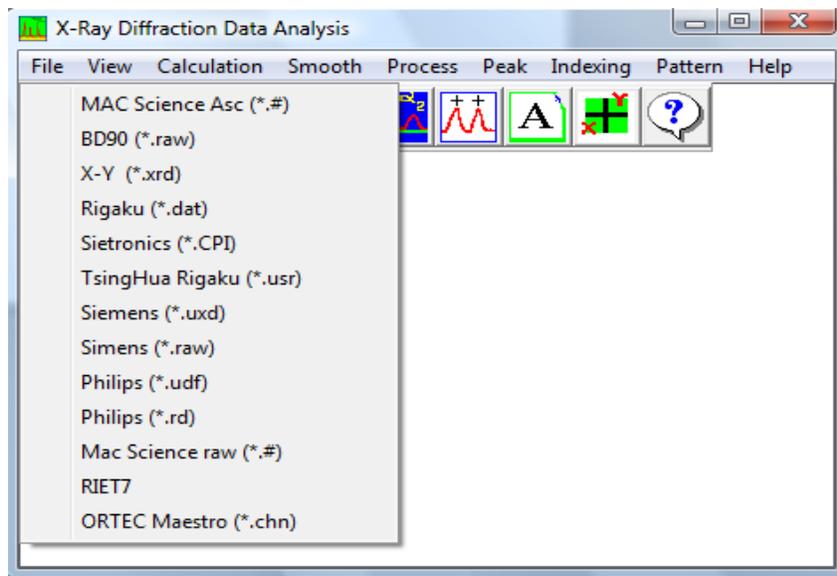
nitro\_Potenciamw\_λ( nm)part3.xrd

**NOTA:** Es muy importante guardar los archivos con extensión **.xrd**

Ahora ya se pueden abrir los archivos con PowderX, el ambiente de PowderX es el siguiente:

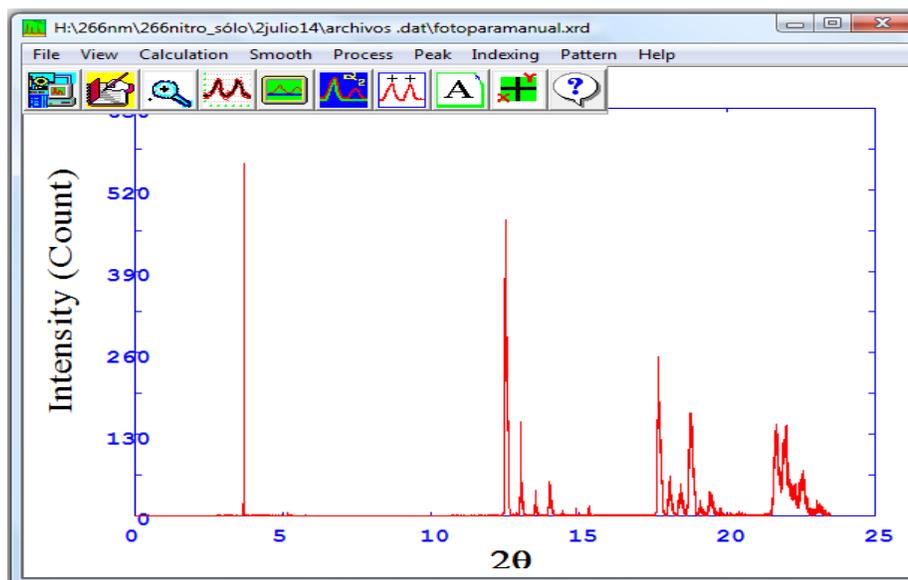


Lo primero que hay que hacer es abrir el archivo .xrd para ello se da click en el primer icono señalado como Import X-ray Data, esta acción despliega el siguiente menú :

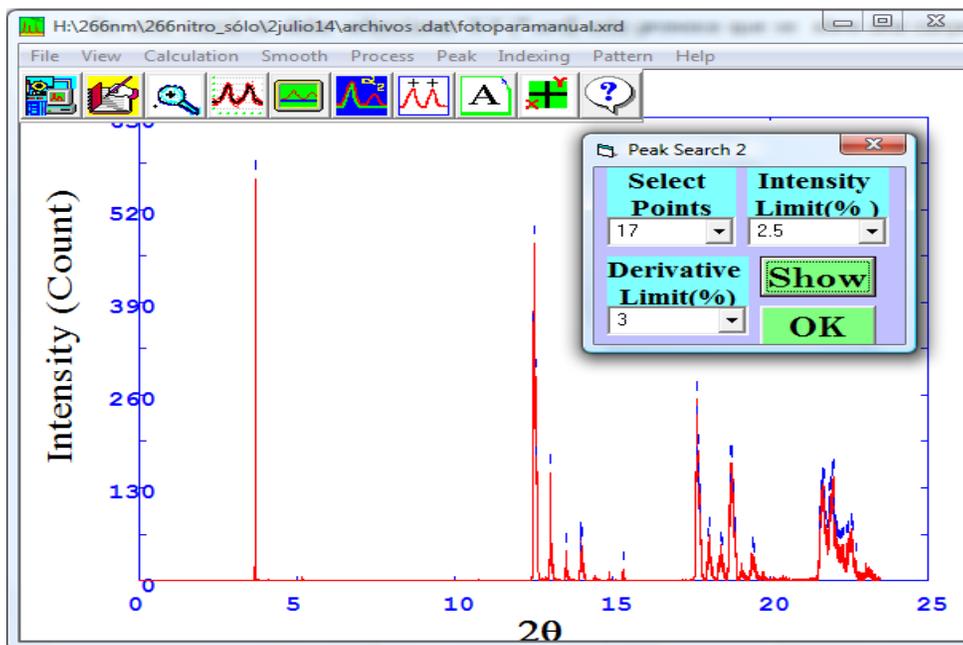


De este menú se debe seleccionar X-Y (\*.xrd) esto provoca que se abra una carpeta en la cual se busca el archivo que se quiera analizar.

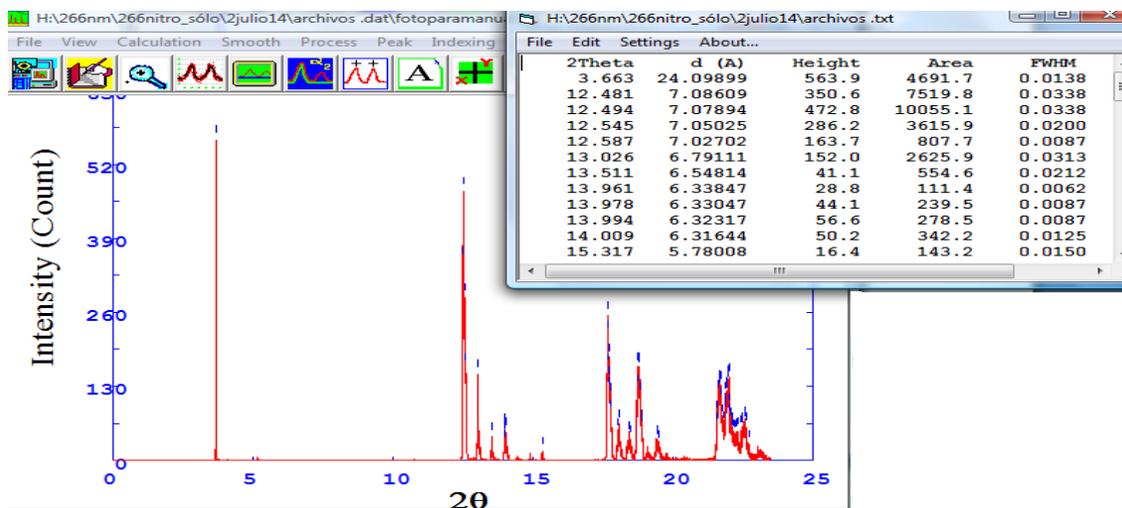
Y finalmente se genera un espectro como el que se muestra en la figura:



Para el análisis de este espectro dentro de PowderX se debe “jugar” con los parámetros de intensidad, límite de derivada y puntos seleccionados, para obtener el ajuste deseado. Estos parámetros se pueden modificar en el recuadro que aparece cuando se da click en el recuadro que se identifica como peak search.

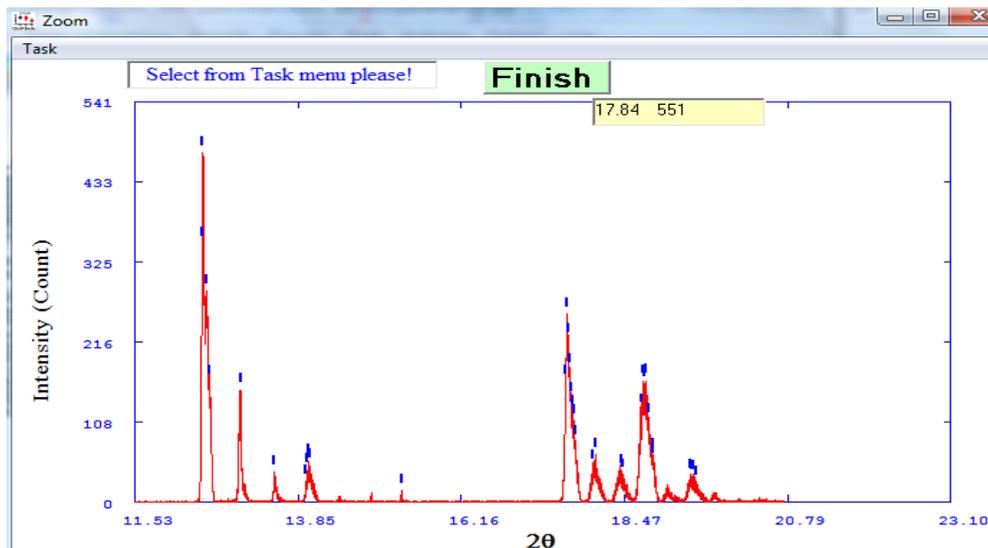


Al presionar OK se está de acuerdo con el ajuste realizado por el programa, cada una de las líneas azules que sobresale de los picos del espectro corresponde al ajuste para cada señal. El ajuste realizado se puede guardar en la misma carpeta y genera una tabla como la siguiente:



De las 5 columnas que se muestran solo nos interesan dos, la primera que está etiquetada con 2Theta y se refiere al tiempo de vuelo y la cuarta columna etiquetada con Area la cual nos da el valor de la corriente iónica.

Si se hace un zoom a cierta región del espectro se puede observar que hay algunas señales que tienen varios ajustes, identificados con líneas verticales en color azul.



Para decidir cual elegir es necesario considerar el espectro anterior de menor energía, así como el tiempo de vuelo, de manera que el ajuste seleccionado tenga un valor mayor en la corriente iónica y un valor menor en el tiempo de vuelo, comparados con los valores para el espectro de menor energía.

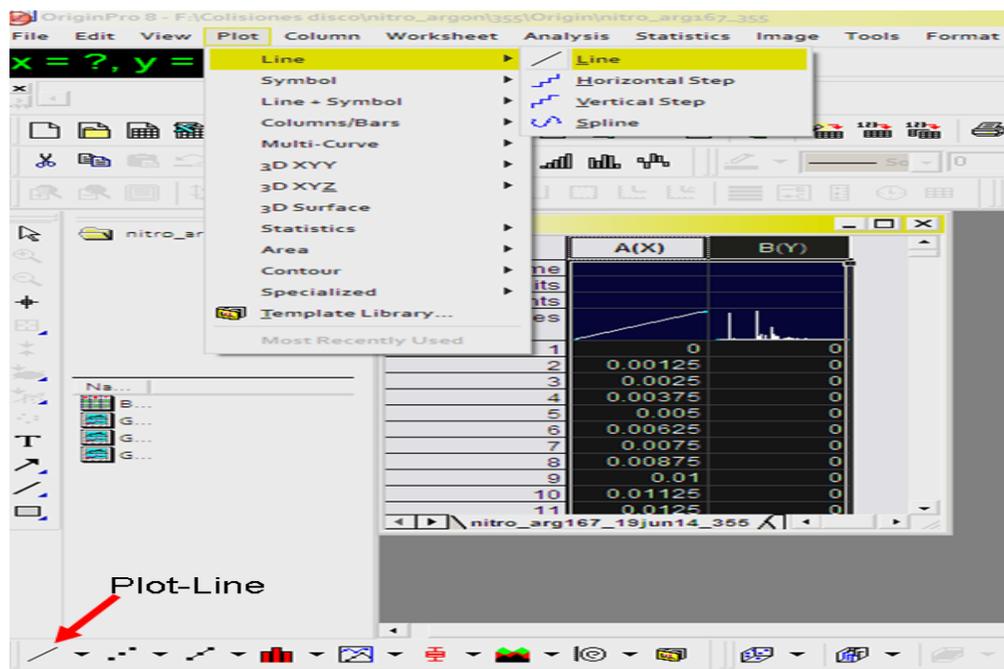
Algunas veces para las últimas secciones al abrir el archivo **.xrd** no se tiene una imagen correcta del espectro, ya que por lo regular la última sección contiene a las señales con más ruido. Para corregirlo se debe modificar el **2do. cero** de la lista de datos en el archivo **.xrd**, sustituyéndolo por un número distinto de **1** de preferencia **10**. De esta manera el espectro se re-escala y ahora si aparece de manera correcta en pantalla. Es importante recordar que **la primera señal intensa en el espectro es falsa**, ya que fue colocada por el usuario para que se tuviera una buena visualización del espectro.

## Manual de OriginPro 8

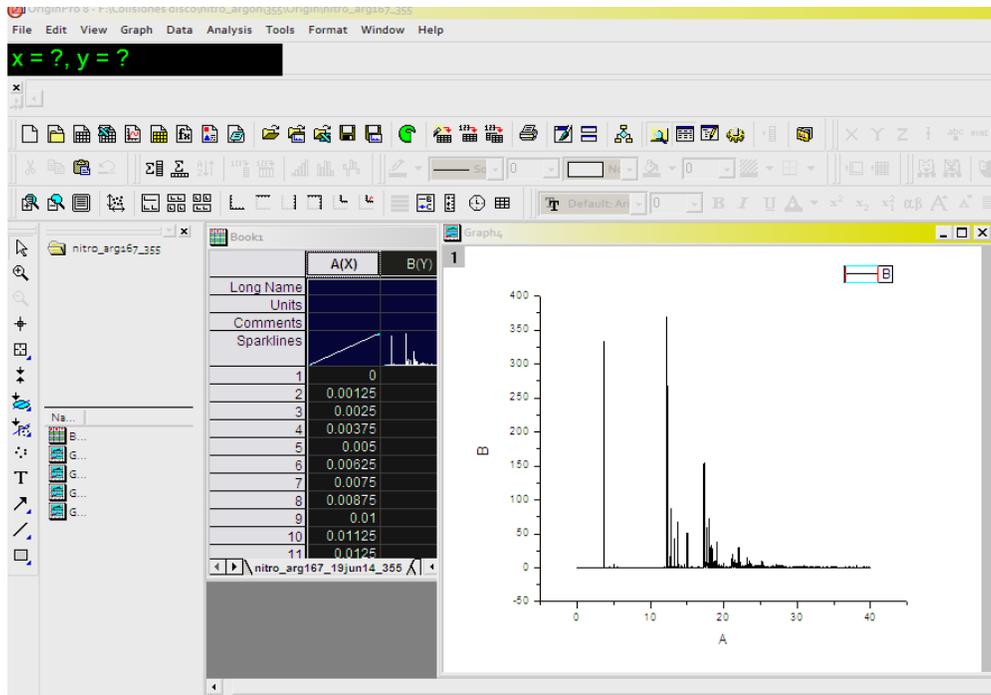
Al igual que con el PowderX los datos obtenidos requieren de un formato correcto, en este caso convertirlos con **Matlab** a un archivo con extensión **.txt** es suficiente para poder abrirlos con Origin. Para la conversión se siguen los mismos pasos redactados en el Manual de PowderX.

Al abrir el archivo **.txt** con Origin se despliega un recuadro que muestra en dos columnas los datos que deben estar en formato de número decimal. Estas columnas se seleccionan y para poder generar la gráfica hay dos opciones:

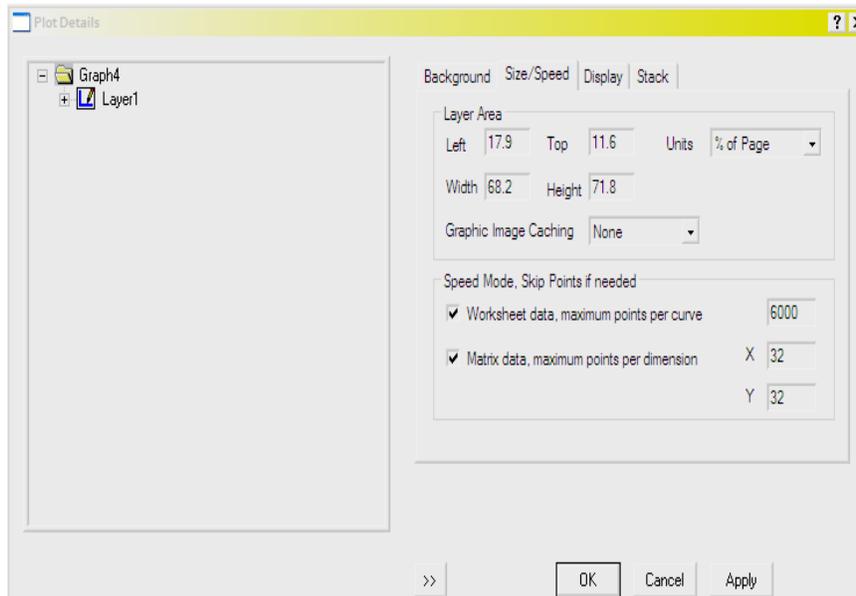
- De la barra de herramientas, seleccionar **Plot** que se encuentra en la parte de arriba y escoger la opción Line → **Line**
- Directamente dar clic en el ícono / que se encuentra en la parte inferior izquierda de la pantalla.



Con ambas opciones el resultado es el mismo, se genera el espectro de “tiempo de vuelo” de los datos adquiridos. Con el cual se calculan los tiempos de vuelo de cada fragmento iónico que se identifique con alguna señal en la gráfica.

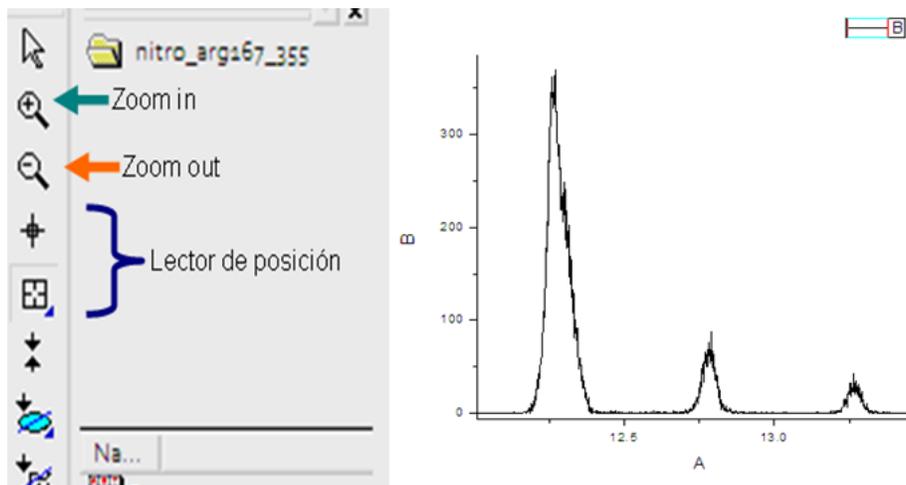


Si el espectro no aparece completo se selecciona **Format** → Layer, en el recuadro que se genera se da clic en **Size/Speed** y se modifica el número máximo de puntos por curva, ejemplo .- De 6000 a 9000 , con esto se asegura que todo el conjunto de datos este visible en el espectro.

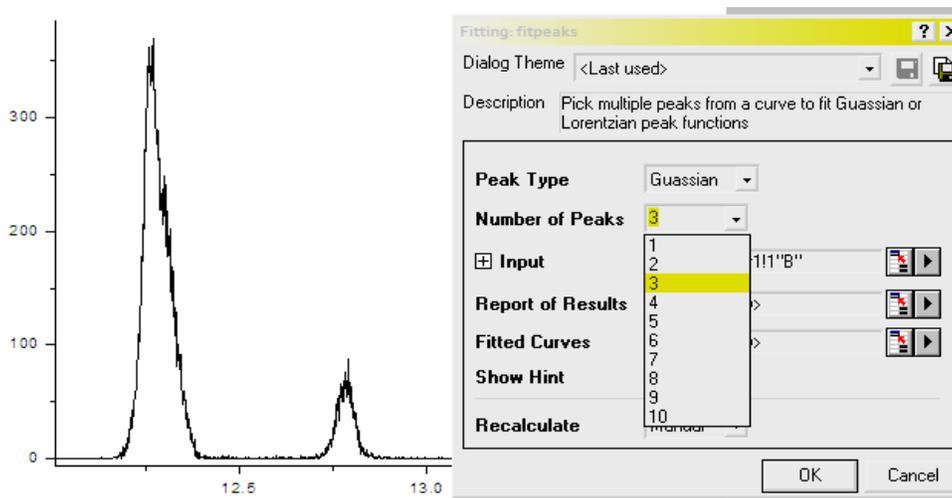


Seguido de esto, lo primero es hacer un zoom al espectro para tener una mayor identificación visual de las señales registradas. Con la barra de herramientas lateral

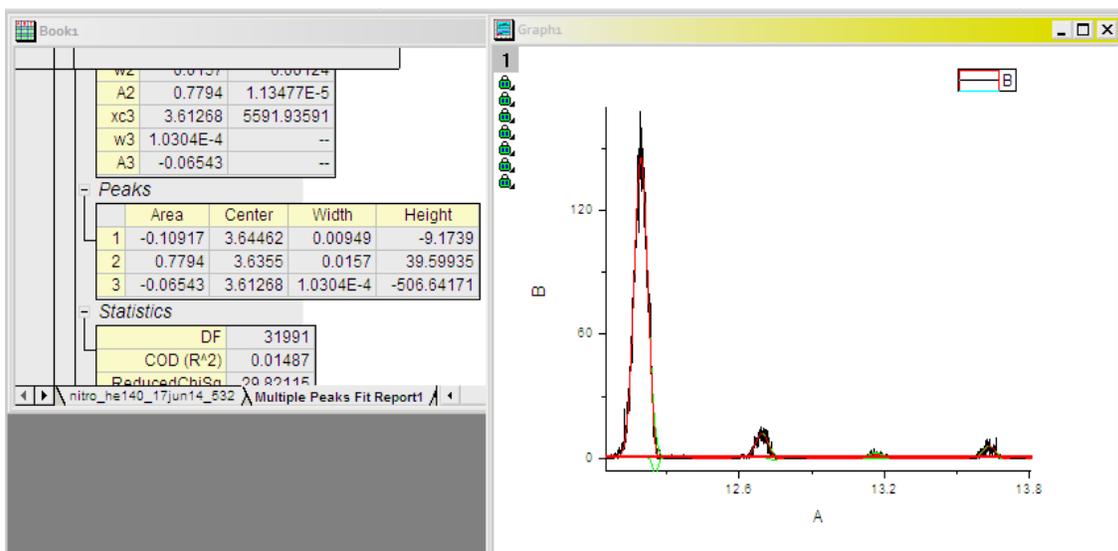
Izquierda, se logra hacer zoom in – zoom out, y se cuenta con dos lectores de posición que proporcionan coordenadas xy del punto señalado, la siguiente imagen identifica cada uno de estos íconos.



Ahora para la parte del análisis, se selecciona Analysis → Fit Multipеaks, el recuadro que se despliega permite variar los parámetros de la curva que se desea ajustar para cada señal del espectro. El tipo de ajuste puede ser de tipo gaussiano o lorentziano y el número de “picos” que conforman el ajuste se varía de acuerdo al tamaño y forma de la señal.



Una vez realizado el ajuste, éste aparece sobre la señal seleccionada como una curva de línea roja y en el recuadro de **Book** se agrega automáticamente una pestaña que presenta un reporte, del cual se toman algunos de los datos presentados en Peaks con los que se determina el tiempo de vuelo y posteriormente el valor de m/z.



De esta manera se consigue tener un conjunto de datos pertenecientes a las señales de los iones, con la información suficiente para continuar con el análisis que involucra: el cálculo del valor de  $m/z$ , la identificación de este valor con un ión, el cálculo de la corriente iónica, así como la energía absorbida por el fragmento.

En base a los resultados generados con esta información se proponen las vías de disociación para algunos de los iones, digo algunos porque en ocasiones la señal del ión es tan pequeña que no permite realizar cálculos sobre está y por lo tanto no es posible plantear una vía de disociación que tenga fundamento en los resultados experimentales.

## Bibliografía

- [1] Daniel J. Goebbert, Dmitry Khuseynov y Andrei Sanov; *J.Chem. Phys.*, 133, 084311 (2010).
- [2] Tannenbaum Eileen, Myers Rollie, Gwinn William; *J.Chem. Phys.*, 25, 1, 42-47, 1956.
- [3] Screening Assessment for the Challenge , Methane, nitro- (Nitromethane), Chemical Abstracts Service Registry Number 75-52-5 ,Environment Canada-Health Canada, July 2010.
- [4] Plasser Félix , Barbatti Mario, Aquino Adelia J. A. , Lischka Hans; *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling*, v.131, no.1, 2012 Jan, p.1(14).
- [5] J. Gross, *Mass Spectrometry*, 2nd ed., DOI 10.1007/978-3-642-10711-5\_2.
- [6] E. Mejia-Ospino, I. Álvarez, C. Cisneros; *REVISTA MEXICANA DE FISICA* 50 (2) 170 - 178.
- [7] Kenneth W. D. Ledingham; *An Introduction to Laser Spectroscopy* 1995, pp 199-227.
- [8] D. A. Gobeli, J.J. Yang and M. A. EL-SAYED; *Chem. Rev.* 1985, 85, 532.
- [9] U. Boesl, H. J. Neusser, and E. W. Schlag; *J. Chem. Phys.*, 72, No.8, 15 April 1980.
- [10] L.V. Keldysh , *Soviet Physisc JETP; J. Exply. Theroret. Phys. (U.S.S.R.)* 47, 1945-1957 (Nov. 1964) .
- [11] Merrick J. DeWitt and Robert J. Levis, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 6493-6507.
- [12] S. V. Popruzhenko; *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 47 (2014) 204001 (35pp).
- [13] V. S. Popov; *REVIEWS OF TOPICAL PROBLEMS; Physics-Uspekh* 47 (9) 855- 885 (2004).
- [14] Marta Castillejo, Stelios Couris, Emmanuel Koudoumas, Margarita Martín; *Chem.Phys. letter*, 308, 1999.
- [15] Farhad H. M. Faisal; *Theory of multiphoton processes*; 1987 Plenum Press, New York.
- [16] Vladilen S. Letokhov, *Laser Photoionization Spectroscopy*; Academic Press: New York, 1981.
- [17] D.P. Gerrity, L.J. Rothberg, V. Vaida; *Chem. Phys . Lett.* 74, 1-5,1981.
- [18] Martin R.S. McCoustra; *Methods, diagnostics and instrumentation*; pag. 20 , *An Introduction to Laser Spectroscopy*; David L. Andrews; 1995.

- [19] Quanta-Ray Lab-Series, Pulsed Nd:YAG Lasers, *User's Manual*, Spectra-Physics Lasers & Photonics, 135 Terra Bella Avenue, Mountain View, CA 94043, Chapter 3, pag. 1-14.
- [20] Sebastiaan Y. T. van de Meerakker, Hendrick L. Bethlem and Gerard Meijer; *Nature Physics* 4, 595 - 602 (2008); Taming molecular beams.
- [21] J. B. Anderson and J.B. Fenn; *J. Phys. Fluids*, 8, 780(1965).
- [22] Michael Guilhaus; *J. Mass Spectrometry* 30, 1519-1532(1995).
- [23] Juan F. Arenas , Juan C. Otero, Daniel Pelaéz and Juan Soto; *J. Chem. Phys.* 119 ,7814 (2003).
- [24] J. N. Murrell, B. Vidal, M.F. Guest, *J. Chem. Soc. London Faraday Trans. 2*, 71.
- [25] Wayne M. Flciker, Oren A. Moshe y Aron Kuppermann; *J. Chem. Phys.* 72(4), 1980.
- [26] Daniel J. Goebbert, Kostyantyn Pichugin y Andrei Sanov; *J. Chem. Phys.* 131, 164308 (2009).
- [27] Muyskens, Karen Jean Carlson, The photodissociation of Nitromethane using energy-selective electron impact ionization and time-of-flight mass spectrometry. Thesis (Ph.D.)--University of Wisconsin--Madison, 1991.
- [28] L. J. Butler, D. Krajnovich, and Y. T. Lee; *J. Chem. Phys.* 79, 1708 (1983).
- [29] Normand C. Blais; *J. Chem. Phys.* 79, 1723 (1983).
- [30] D. B. Moss, K. A. Trentelman, and P. L. Houston; *J. Chem. Phys.* 96, 237 (1992).
- [31] Juan F. Arenas, Juan C. Otero, Daniel Pelaéz y Juan Soto; *J. Chem. Phys.* 122, 084324 (2005).
- [32] H. S. Kilic, K. W. D. Ledingham, C. Kosmidis, T. McCanny, R. P. Singhal, S. L. Wang, D. J. Smith, A. J. Langley, and W. Shaikh; *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 817-823.
- [33] H.S. Kwok, G.Z. He, R.K. Sparks and Y. T. Lee; *Int. J. Chem. Kinet.*; 30, 1125-1131 (1981).
- [34] Xian-fang Yue et al 2007 *Chin. J. Chem. Phys.*, 20 , 4 , pag 401.
- [35] Y. Q. Guo, A. Bhattacharya and E.R.I Bernstein; *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 85-96.
- [36] Alec M. Wodtke, Eric J. Hintscha and Yuan T. Lee; *J. Chem. Phys.* 84, 1044 (1985).
- [37] J. D. Rodriguez, M. G. Gonzalez, L. Rubio-Lago, L. Banares, P. C. Samartzis and T. N. Kitsopoulos ; *J. Phys. Chem. A* 2013, 117, 8175-8183.

- [38] F. Ferreira da Silva, S. Ptasińska, S. Denifl, D. Gschliesser, J. Postler, C. Matias, T. D. Märk, P. Limão-Vieira and P. Scheier ; J. Chem. Phys., 135, 174504(2011).
- [39] Stefan Kelzenberg, Norbert Eisenreich, Wilhelm Eckl, and Volker Weiser; Propellants, Explosives, Pyrotechnics 24, 189-194 (1999).
- [40] Ji-Dong Zhang, Li-Hua Kang and Xin-Lu Cheng; J Mol Model (2015) 21: 13.
- [41] Guo YQ, Greenfield M, Bernstein ER.; J Chem Phys. 2005 Jun 22; 122(24):244310.
- [42] R.L Pulliam, J. L. Edwards and L. M. Ziurys; Astrophysical Journal. 2011; 743, 36.
- [43] Kiyohiko Tabayashi, Takeshi Yamanaka , Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi; *Adv. Syn. Rad.* 01, 255 (2008).