



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

TEMA DE TESIS

**Estudio de los mecanismos de fragmentación de furano,
tetrahidrofurano, tiofeno y tetrahidrotiofeno en el
intervalo UV-visible**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA
M.C. ELADIO PRIETO ZAMUDIO

TUTOR:
Dra. MARÍA DEL CARMEN CISNEROS GUDIÑO
Instituto de Ciencias Físicas (UNAM)



Ciudad Universitaria, CD. MX. Enero 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



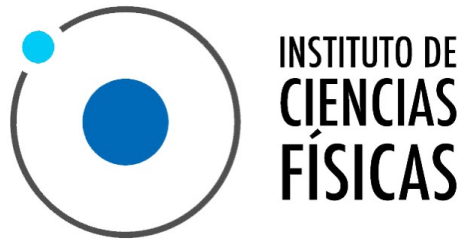
UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

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.

*Dedicado a
mis padres y mi hermano*



El proyecto de investigación fue realizado en el laboratorio de Física atómica, molecular y óptica experimentales del Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM localizado en Cuernavaca, Morelos.

Agradecimientos

Agradezco a la Dra. Carmen Cisneros y Al Dr. Ignacio Álvarez por todas sus enseñanzas y consejos. Además por siempre tener la mejor disposición para todo lo relacionado con la investigación.

A los miembros del comité tutor: Dr. Tomás Rocha Rinza y Dr. José Manuel Hernández Alcántara por todos sus consejos y ayuda respecto al proyecto de investigación. También agradezco a los sinodales. Dr. Epifanio Cruz Zaragoza, Dr. Oscar Genaro de Lucio Morales, Dr. Roberto Martínez, Dr. Tomás Rocha Rinza y Dra. Alicia Negrón Mendoza por sus comentarios y observaciones respecto a la tesis escrita.

Al Dr. Alfonso Guerrero por mostrar esa paciencia infinita para enseñarme el manejo de los equipos del laboratorio y por siempre estar disponible para debatir algún tema respecto a la interpretación de los resultados.

A mis amigos y compañeros Néstor B. Gómez, Luisa X. Hallado, Lydia, Claudia P. Villamizar, Brenda A. Segura y Frida Sandoval. Por el apoyo y los consejos brindados. A Yan K. Pintor por el apoyo brindado al final de este proceso y por los divertidos momentos compartidos.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado dentro de sus instalaciones, así como a todo el personal que labora dentro de la misma, quienes siempre se mostraron amables y atentos para realizar los trámites académicos. También agradezco a CONACYT por la beca otorgada No. CVU 724273.

Este trabajo fue posible gracias a los proyectos DGAPA IN104318, IN104019 y IN223421.

Índice general

	Pág.
Índice de figuras	VI
Índice de tablas	X
Resumen	XII
Introducción	1
1. Marco teórico	6
1.1. Enlace químico	6
1.1.1. Hibridación	7
1.1.2. Moléculas aromáticas	8
1.2. Espectrometría de masas	8
1.2.1. Mecanismos de fragmentación	9
1.2.2. Regla de Steveson	10
1.2.3. Rutas de fragmentación características.	11
1.3. Interacción radiación-materia	12
1.3.1. Absorción	12
1.3.2. Intersecciones cónicas	15
1.3.3. Emisión	18
1.3.4. Procesos multifotónicos	19
1.3.5. Energía cinética de los iones	21
1.4. Muestras	22
1.4.1. Furano	22
1.4.2. Tetrahidrofurano	24
1.4.3. Tiofeno	25
1.4.4. Tetrahidrotiofeno	26
1.5. Teoría del funcional de la densidad	27
1.5.1. Funcionales de intercambio y correlación	29
2. Sistema experimental	32
2.1. Introducción de las muestras	33

2.1.1. Haz supersónico	34
2.2. Método de ionización	35
2.2.1. Cavidad resonante	36
2.2.2. Obtención de otras longitudes de onda	38
2.3. Formación de iones	39
2.3.1. Reflectrón	39
2.3.2. Detección y registro de datos	40
2.3.3. Error sistemático	43
2.3.4. Error en la Corriente iónica	44
2.4. Método computacional	45
3. Resultados	46
3.1. Multifotoionización para una longitud de onda de 266 nm.	46
3.1.1. Resultados del furano para $\lambda = 266$ nm.	46
3.1.2. Resultados del tetrahidrofurano para $\lambda = 266$ nm	50
3.1.3. Resultados del tiofeno para $\lambda = 266$ nm	52
3.1.4. Resultados del tetrahidrotiofeno para $\lambda = 266$ nm	55
3.2. Resultados obtenidos de la ionización multifotónica de furano, THF, tiofeno y THT para $\lambda = 532$ y 355 nm	57
3.2.1. Resultados del furano	57
3.2.2. Energía cinética	67
3.2.3. Resultados de tetrahidrofurano	69
3.2.4. Energía cinética	78
3.2.5. Resultados de tiofeno	79
3.2.6. Energía cinética	89
3.2.7. Resultados de tetrahidrotiofeno	91
3.2.8. Energía cinética	100
3.3. Resultados teóricos	101
3.3.1. Mecanismos de fragmentación del furano	101
3.3.2. Mecanismos de fragmentación del tiofeno	104
4. Conclusiones	107
Bibliografía	111
Apéndices	131
.1. Artículo	131

Índice de figuras

1.1.	Diagrama de Jablonski donde se ilustran las transiciones transiciones radiativas (fluorescencia y fosforescencia) y no radiativas (conversión interna y entrecruzamiento).	14
1.2.	Fotodisociación directa	15
1.3.	Fotodisociación directa	16
1.4.	Predisociación electrónica tipo I	17
1.5.	Predisociación electrónica tipo II	18
1.6.	Absorción bifotónica para un sistema de tres estado, (B) estado basal, (i) estado intermedio y (f) estado final	19
1.7.	Molécula de furano	23
1.8.	Molécula de tetrahidrofurano	24
1.9.	Molécula de tiofeno	25
1.10.	Molécula de tetrahidrotiofeno	27
2.1.	Esquema experimental. 1. Válvula pulsada, 2. Skimmer, 3. Placas de aceleración, 4. Lente de enfoque, 5. Detector, 6. Preamplificador, 7. Sistema multicanal, 8, Retardador, 9. Controlador de apertura de la válvula, 10 Láser de Nd-YAG, 11. Bombas turbo moléculares, 12. Tubo de deriva y 13. Equipo de cómputo.	32
2.2.	Estados excitados involucrados para la producción de $\lambda = 1064$ nm empleando un cristal de Nd-YAG.	35
2.3.	(a) absorción, (b) emisión espontanea, (c) emisión estimulada.	36
2.4.	Esquema Q-switch. 1. Espejo de la cavidad resonante, 2. Placa de un cuarto de onda, 3. celda Pockels y 4. Polarizador	38
2.5.	Reflectrón: 1-placas de aceleración, 2-lente Einzel (foco), 3-placas xy , 4-detectores de microcanal y 5-placas de reflexión.	40
2.6.	Representación de una placa de microcanales.	41
2.7.	Ejemplo de una espectro de masas obtenido para furano para $\lambda = 532$ nm y una potencia de 200 mW. El tiempo de vuelo representa el tiempo que tardan los iones en llegar de la zona de interacción al detector.	43

3.1. Espectros de masas de furano a diferentes potencias de láser con $\lambda = 266$ nm.	47
3.2. Posibles estructuras de los iones HCO^+ y C_3H_3^+	48
3.3. Corriente iónica de C_3^+ ($m/q = 36$), C_3H^+ ($m/q = 37$), C_3H_2^+ ($m/q = 38$), C_3H_3^+ ($m/q = 39$) y $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^+$ ($m/q = 68$) del espectro de masas de furano obtenido con $\lambda = 266$ nm en el intervalo de 2.13×10^8 a 1.49×10^9 W/cm ² . La CI del ion de $m/q = 68$ fue multiplicada por un factor de 3.3.	49
3.4. Posible estructura del ion de masa $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$	50
3.5. Propuesta de mecanismo de fragmentación para la producción del ion $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$	50
3.6. Espectros de masas de tetrahydrofurano a diferentes potencias del láser con $\lambda = 266$ nm.	51
3.7. Comparación de la CI de los iones H^+ y C_2H_3^+ en la ionización de furano y THF con una $\lambda = 266$ nm.	52
3.8. Espectros de masas de tiofeno a diferentes potencia de láser con $\lambda = 266$ nm.	53
3.9. Posible origen de las estructuras de los iones HCS^+ y C_3H_3^+	54
3.10. Comparación de la corriente iónica de a) CS^+ y HCS^+ y b) C_3H^+ y C_3H_3^+ del espectro de masas de tiofeno obtenido con $\lambda = 266$ nm en el intervalo de 6.38×10^8 a 1.49×10^9 W/cm ²	55
3.11. Espectros de masas de tetrahydrotiofeno a diferentes potencia de láser con $\lambda = 266$ nm.	55
3.12. Posible origen de las estructuras de los fragmentos H_2CS^+ y C_3H_6^+	56
3.13. Comparación de la CI de catión H^+ en la ionización de tiofeno y THT con una $\lambda = 266$ nm.	56
3.14. Comparación de espectros de masas de furano obtenidos con $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	58
3.15. Comparación de la corriente iónica de los iones obtenidos con $\lambda = 355$ nm (●) y $\lambda = 532$ nm (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	59
3.16. Migraciones de H de la posición α a la posición β en la molécula de furano.	60
3.17. Corriente ionica de los iones de relación $m/q = 14$ y $m/q = 28$ obtenidos con $\lambda = 532$ nm en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	61
3.18. Comparación de la corriente iónica de los iones obtenidos con $\lambda = 355$ nm (●) y $\lambda = 532$ nm (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	62

3.19. Propuesta de mecanismo de fragmentación para la producción de los iones HCO^+ y C_3H_3^+ a partir de $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^+$	63
3.20. Mecanismo de fragmentación del HCCH.	64
3.21. Espectro de masas de los iones $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^+$ y C_4H_4^+ obtenidos con $\lambda = 532$ nm en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	65
3.22. Energía cinética de los iones representativos del espectro de masas de furano obtenido con $\lambda = 355$ nm (●) y $\lambda = 532$ nm (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	68
3.23. Mecanismo de fragmentación para la producción de $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$	70
3.24. Comparación de espectros de masas de THF obtenidos con $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	71
3.25. Corriente iónica de $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$ y $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+$ obtenidos con $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	72
3.26. Comparación de la corriente iónica de los iones obtenidos con $\lambda = 355$ nm (●) y $\lambda = 532$ nm (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	73
3.27. Pérdida de H(n átomos de hidrógeno) de THF: a) pérdida de seis átomos de H, b) pérdida de cuatro átomos de H, c) pérdida de dos átomos de H.	75
3.28. Comparación de la corriente ionica de los iones obtenidos con $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a 7.23×10^9 W/cm ²	76
3.29. Energía cinética de los iones representativos del espectro de masas obtenido con $\lambda = 355$ nm (●) y $\lambda = 532$ nm (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	79
3.30. Comparación de espectros de masas de tiofeno obtenidos con $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	82
3.31. Comparación de la corriente ionica de los iones obtenidos con $\lambda = 355$ nm (●) y $\lambda = 532$ nm (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	84
3.32. Propuesta de mecanismo de fragmentación para la producción de los iones HCS^+ y C_3H_3^+ a partir de $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^+$	85
3.33. Comparación de la corriente iónica de los iones obtenidos con $\lambda = 355$ nm (●) y $\lambda = 532$ nm (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	86
3.34. Propuesta de mecanismo de fragmentación para la producción de los iones SH_2 y SH	87

3.35. Energía cinética de los iones representativos del espectro de masas de tiofeno obtenido con $\lambda = 355$ nm (●) y $\lambda = 532$ nm (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	90
3.36. Comparación de la corriente iónica de los iones obtenidos de THT con $\lambda = 355$ nm (●) y $\lambda = 532$ nm (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	92
3.37. Comparación de espectros de masas de THT obtenidos con $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	93
3.38. Comportamiento de la corriente ionica del ion C ₂ H ₂ ⁺ obtenido de la fragmentación del furano, THF, tiofeno y THT para $\lambda = 532$ nm en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	94
3.39. Comparación de la corriente ionica de los iones obtenidos con $\lambda = 355$ nm (●) y $\lambda = 532$ nm (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	95
3.40. Comparación de la corriente iónica de los iones obtenidos con $\lambda = 355$ nm (●) y $\lambda = 532$ nm (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	97
3.41. Espectro de masas de los iones C ₄ H _n S ⁺ y C ₄ H _n S ⁺ obtenidos con $\lambda = 532$ nm en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	98
3.42. Energía cinética de los iones representativos del espectro de masas de THT obtenido con $\lambda = 355$ nm (●) y $\lambda = 532$ nm (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ²	100
3.43. Furano.	101
3.44. Diagrama de energía para la obtención del C ₂ H ₂ ⁺	102
3.45. Diagrama de energía para la obtención del C ₃ H ₄ ⁺	103
3.46. Diagrama de energía para la obtención de la especie C ₃ H ₃ ⁺	103
3.47. Tiofeno.	104
3.48. Diagrama de energía para la obtención del HCS ⁺ comenzando con ruptura C-C de tiofeno.	105
3.49. Diagrama de energía para la obtención del HCS ⁺ comenzando con ruptura C-S de tiofeno.	105
3.50. Diagrama de energía para la obtención del C ₂ H ₂ ⁺ de tiofeno.	106

Índice de tablas

1.1.	Valores del parámetro de Keldish para $\lambda = 532, 355$ y 266 nm.	21
2.1.	Propiedades de las longitudes de onda para el láser pulsado de Nd-YAG, modelo: Lab 130	38
3.1.	Energía de los estados excitados de furano, tomando como referencia el estado basal.	47
3.2.	Iones identificados del furano para $\lambda = 532$ nm y $\lambda = 355$ nm con una intensidad de radiación en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ² . $\lambda = 266$ nm en el intervalo de 2.13×10^8 a 1.49×10^9 W/cm ²	67
3.3.	Energía de excitación de THF.	70
3.4.	Iones identificados del tetrahidrofurano para $\lambda = 532$ nm y $\lambda = 355$ nm con una intensidad de radiación en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ² . $\lambda = 266$ nm en el intervalo de 2.13×10^8 a 1.49×10^9 W/cm ²	77
3.5.	Energía de excitación de tiofeno.	81
3.6.	Energía de activación para los fragmentos positivos de relación $m/q = 58, 45$ y 39 a partir de C ₄ H ₄ S ⁺	85
3.7.	Iones identificados del tiofeno para $\lambda = 532$ nm y $\lambda = 355$ nm con una intensidad de radiación en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ² . $\lambda = 266$ nm en el intervalo de 2.13×10^8 a 1.49×10^9 W/cm ²	89
3.8.	Abundancia relativa de los iones identificados del tetrahidrotiofeno para $\lambda = 532$ nm y $\lambda = 355$ nm con una intensidad de radiación en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm ² . $\lambda = 266$ nm en el intervalo de 2.13×10^8 a 1.49×10^9 W/cm ²	99
3.9.	Parámetros estructurales de la molécula neutra y catión del furano. Distancia de enlace (Δ_d en Å) teóricas	102
3.10.	Parámetros estructurales de la molécula neutra y catión del tiofeno. Distancias de enlace (Δ_d en Å) teóricas.	104

Acrónimos y abreviaturas

- THF Tetrahidrofurano
- THF Tetrahidrotiofeno
- UV Ultravioleta
- ADN Ácido Desoxirribonucleico
- ARN Ácido ribonucleico
- OM Orbital molecular
- EV Enlace de valencia
- LDA Local density approximations
- KER kinetic Energy Release
- VIH Virus de inmunodeficiencia humana
- DFT Density functional theory
- GGA Generalized gradient approximation
- CI Corriente iónica
- TOF Time of flight
- FWHM Full width at half maximum

Resumen

En este proyecto se estudió la fragmentación de furano C_4H_4O , tetrahidrofurano (THF) C_4H_8O , tiofeno C_4H_4S y tetrahidrotiofeno (THT) C_4H_8S empleando un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo acoplado a un reflectrón. Se usó como método de ionización la técnica de absorción múltiple de fotones con longitudes de onda de 266, 355 y 532 nm correspondiente al intervalo UV-visible. La intensidad de radiación para el presente trabajo fue de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm² para 355 y 532 nm y de 2.13×10^8 a 1.70×10^9 W/cm² para 266 nm.

Los resultados experimentales indican que la producción de iones positivos se ve afectada por la intensidad de la radiación incidente, por ejemplo, la producción de algunos iones es favorecida al aumentar la intensidad de radiación. Además, se observó que la energía cinética de algunos de los iones está relacionada con la intensidad de la radiación. Para estos iones se muestra un máximo de la energía cinética en el intervalo de radiación estudiado.

Por otra parte, al cambiar la longitud de onda se observa la señal de nuevos fragmentos que resultan de la disociación de las moléculas estudiadas. Además, se presenta el efecto del heteroátomo en la ionización multifotónica de las moléculas análogas, es decir, furano-tiofeno y tetrahidrofurano-tetrahidrotiofeno. También se expone el efecto del anillo aromático en la formación de iones positivos, evidenciado por las moléculas análogas furano-tetrahidrofurano y tiofeno-tetrahidrotiofeno. Asimismo, se proponen mecanismos de fragmentación para los iones de mayor intensidad.

Introducción

La interacción de radiación UV con moléculas encontradas en planetas del espacio exterior brinda información relevante para entender los procesos que se llevan a cabo en la atmósferas de dichos planetas [1]. Recientemente se han encontrado tiofeno y algunos de sus derivados en la superficie de marte por el *Curiosity Rover* los cuales se cree que tienen un origen biótico [2] por lo que el estudio de la interacción de radiación UV-visible con estas moléculas es importante para investigaciones en astrobiología. Además, el estudio de la absorción de fotones por moléculas pequeñas de interés biológico, brinda información relevante para entender los procesos que se llevan a cabo en la interacción de radiación UV-visible con sistemas más complejos, como el ácido desoxirribonucleico (ADN) y ácido ribonucleico (ARN) [3]. El furano y tetrahidrofurano se consideran análogos del esqueleto estructural de los azúcares presentes en el ADN y ARN, por lo que conocer los mecanismos de disociación de estas moléculas puede ayudar a un mejor entendimiento de los mecanismos de daño de los ácidos nucleicos.

La importancia de conocer estos mecanismos de daño ha cobrando mayor importancia recientemente debido al incremento de la radiación UV que alcanza a la superficie terrestre. Este incremento es derivado de las afectaciones a la capa de ozono por emisiones antropogénicas [4], lo que repercute directamente en la salud humana y los ecosistemas [5–11]. Por otro lado, los experimentos realizados en condiciones de vacío permiten estudiar mecanismos específicos de daño que podrían sufrir las moléculas o estructuras similares a las estudiadas.

La ionización multifotónica permite observar iones en estados excitados [12]. Por medio de esta técnica se puede obtener iones mediante dos tipos de procesos: ionización-disociación y disociación-ionización. En el primero la molécula se ioniza y luego se fragmenta, mientras en el segundo la molécula se disocia seguida de una ionización [13]. Por otra parte, la técnica de disociación de moléculas por absorción multifotónica no sólo revela información acerca de los mecanismos de fragmentación de la muestra, sino también de los estados excitados. Esto ocurre debido a que la formación de los fragmentos positivos requiere de la participación de dos o más fotones dependiendo de la longitud de onda

empleada.

El uso de láseres como herramienta para el estudio de las propiedades químicas y físicas ha sido de gran relevancia y fundamental para un mejor entendimiento de los procesos que se llevan a cabo en la interacción radiación-materia en áreas como la Química, Física, Astronomía, Biología. etc. Por lo que es una herramienta muy versátil para el estudio de la interacción radiación-materia, que abarca desde átomos hasta sistemas biológicos.

La aromaticidad ayuda explicar el comportamiento físico y químico “inesperado” de ciertas moléculas que poseen estructuras cíclicas [14] como su estabilidad [15]. Las moléculas heterocíclicas aromáticas presentan una estabilidad extra debido a la deslocalización de un par libre procedente del heteroátomo [16]. Hasta finales del año 2000 se habían identificado cerca de 10 millones de compuestos químicos heteroaromáticos, los cuales se relacionan con procesos vitales [17] por lo que el estudio de estos compuestos es de gran interés para la comunidad científica. Estos compuestos son relevantes en distintas áreas como lo son la farmacología, la actividad biológica, para su uso en pesticidas y también están involucrados en el crecimiento de las plantas como agentes reguladores y estimulantes [18–23]. El furano, pirrol y tiofeno son los ejemplos más simples de moléculas heterocíclicas aromáticas, que a su vez son la base de otro gran número de compuestos de la misma clase [24].

En el capítulo 1 se expone la teoría relacionada con los enlaces químicos de las moléculas estudiadas. También se presentan los fundamentos de la técnica de espectrometría de masas y la manera como se interpretan los espectros de masas. Posteriormente, se aborda el tema de la interacción de la radiación láser con las moléculas, donde se exponen los diferentes fenómenos que pueden ocurrir durante la absorción de fotones y los mecanismos de relajación de los estados excitados.

Por último, se presentan algunas de las áreas donde están involucradas las moléculas estudiadas, así como los resultados obtenidos en su estudio a partir de diferentes técnicas experimentales y estudios teóricos, los cuales fueron utilizados para la interpretación o comparación de los resultados derivados del presente proyecto de investigación. Además se presenta de manera general las ecuaciones referentes a los cálculos computacionales realizados.

En el capítulo 2 se describe el sistema experimental empleado en este trabajo, donde se describe cada una de las partes que componen al sistema experimen-

tal y su importancia. Además, se da información detallada de los parámetros experimentales para realizar la medición de los espectros de masas. También se presenta una breve descripción del medio de ionización empleado para la obtención de iones positivos. Asimismo, se explica de manera general las partes que componen al sistema láser y su funcionamiento, así como las ventajas de utilizar el reflectrón en lugar del tubo de vuelo en modo lineal. Por último, se expone el método empleado para realizar los cálculos teóricos relacionados con los mecanismos de disociación del furano y tiofeno.

En el capítulo 3 se presentan los resultados experimentales obtenidos en la interacción de furano, tetrahydrofurano, tiofeno y tetrahydrotiofeno con radiación láser para las longitudes de onda de 532, 355 y 266 nm. En la primera parte se presentan los espectros de masas correspondientes a $\lambda = 266$ nm para las cuatro moléculas estudiadas, donde se muestran los iones identificados para cada una de ellas y el efecto de la intensidad de radiación con respecto a las señales de los iones. Posteriormente, se hace una comparación de los iones obtenidos y la corriente iónica para $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm. Además, se muestra el comportamiento de la energía cinética de los iones de mayor relevancia para las diferentes moléculas analizadas, donde se observa un tipo de “resonancia” para una potencia del láser en particular. Igualmente, a largo del texto se hace una comparación de las moléculas análogas es decir, saturadas e insaturadas y aquellas que difieren solo en el heteroátomo (O o S). La interpretación de los resultados para cada una de las moléculas estudiadas se realiza después de mostrar los resultados experimentales. Finalmente, se presentan los resultados teóricos y se relacionan con datos adquiridos de forma experimental.

Motivación

El presente trabajo experimental fue motivado debido a la importancia de las moléculas heterocíclicas aromáticas en diferentes áreas de la ciencia. El estudio de sus mecanismos de ionización y disociación contribuye a mejorar la comprensión de los procesos relevantes para la vida y la sociedad, que abarcan desde organismos vivos hasta el uso fuentes alternativas de combustibles.

Por otra parte, el uso de la técnica de absorción multifotónica no sólo permite el estudio de los mecanismos de fragmentación, también muestra el efecto de los estados excitados. Lo anterior ocurre porque se necesita más de un fotón para ionizar la muestra mediante un proceso de ionización resonante o no resonante, lo que es una ventaja con respecto a otras técnicas de ionización.

En este sentido, se plantean las siguientes preguntas.

1. ¿Cómo afecta la longitud de onda a la fragmentación de las moléculas estudiadas?
2. ¿Cuál es efecto de la intensidad de la radiación en los mecanismo de ionización o fragmentación molecular?
3. ¿Qué procesos tienen preferencia cuando se utilizan fotones de baja energía, la ionización o la disociación molecular?
4. ¿Cómo influye la aromaticidad de las moléculas en la producción de iones?
5. ¿La presencia del heteroátomo afecta la retención de la carga de los fragmentos positivos?

En este texto se intenta dar respuesta a esas preguntas mediante la interpretación y análisis de los resultados obtenidos, lo que a su vez conduce a nuevas incógnitas que motivan el desarrollo de nuevos experimentos.

Objetivos

Objetivo general

Estudiar los mecanismos de ionización y disociación de furano, tetrahidrofurano, tiofeno y tetrahidrotiofeno en condiciones de vacío mediante la absorción múltiple de fotones con $\lambda = 266, 335$ y 532 nm, en el intervalo de intensidad de radiación láser (Nd-YAG) de 10^8 a 10^9 W/cm², haciendo uso de un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo en modo reflectrón.

Objetivos específicos

- Proponer los mecanismos de fragmentación de furano, tetrahidrofurano, tiofeno y tetrahidrotiofeno para los iones de mayor peso molecular observados en los espectros de masas.
- Contribuir a determinar la influencia de la longitud de onda en la fragmentación de moléculas aromáticas heterocíclicas.
- Analizar el efecto de la intensidad de radiación en la fragmentación de furano, tetrahidrofurano, tiofeno y tetrahidrotiofeno.

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. Enlace químico

En el presente proyecto se estudia el rompimiento y formación de enlaces químicos (rearrreglos estructurales), por lo tanto, es importante conocer la naturaleza de los enlaces presentes en las moléculas analizadas. Un enlace químico covalente está presente cuando los electrones son compartidos por los núcleos de dos átomos. Esto sucede por la atracción de las cargas con signo opuesto, como son el caso de los electrones ($-$) y protones ($+$), cuando los átomos se acercan lo suficiente, los electrones se sienten atraídos por dos núcleos en lugar de uno, lo que lleva al sistema a ser más estable en comparación con los átomos individuales. El límite de este acercamiento está determinado por las repulsiones de núcleo-núcleo, lo que deriva en que existe una distancia específica donde las fuerzas sobre los núcleos son iguales a 0 (teorema de Hellmann-Feynman), la cual es conocida como distancia de enlace. Los principales modelos para describir los enlaces químicos son los modelos del orbital molecular (OM) y del enlace de valencia (EV).

En el modelo de OM los enlaces se forman por el solapamiento de orbitales atómicos que producen dos orbitales moleculares, uno enlazante y otro anti-enlazante. El primero es de menor energía, por lo que es más estable en relación con los orbitales atómicos participantes, mientras el segundo es de mayor energía respecto a los orbitales atómicos, en consecuencia, más inestable. La distribución de los electrones en el OM tiene preferencia de llenado para los orbitales enlazantes y posteriormente para los orbitales anti-enlazantes, llenando cada orbital con un máximo de dos electrones con espines opuestos (principio de exclusión de Pauli). El solapamiento de los orbitales atómicos está directamente relacionado con la fuerza del enlace, entre mejor sea su solapamiento más estable será un enlace y mayor energía será requerida para romperlo. La fuerza del enlace depende de la densidad electrónica que se sitúa en medio de

los núcleos atómicos [25]¹.

En el modelo de EV los orbitales parcialmente llenos de los átomos se traslapan para formar enlaces químicos, si el traslape se forma en medio de los núcleos se forma un enlace sigma (σ). Lo interesante de esta teoría es que ayuda a explicar cómo se forman los enlaces cuando los orbitales atómicos están llenos completamente, surgiendo un nuevo concepto llamado orbitales híbridos.

1.1.1. Hibridación

La hibridación tiene lugar cuando uno de los electrones de valencia que se encuentran en un orbital lleno “salta” (en realidad es solo un modelo matemático que ayuda a describir la formación de los orbitales moleculares) a un orbital vacío de la capa de valencia. Uno de los ejemplos más conocidos es el de la molécula de metano, se sabe que en la molécula de metano se forman cuatro enlaces idénticos entre el carbono y cuatro hidrógenos, sin embargo la configuración electrónica del carbono ($1s^2, 2s^2, 2p^2$) indica que, de los cuatros electrones disponibles en la capa de valencia, dos pertenecen a orbitales tipo s y dos a orbitales tipo p, entonces para que se formen los cuatro enlaces idénticos los orbitales s y p se deben combinar para formar un nuevo tipo de orbital híbrido, que recibe el nombre de orbital sp^3 (carbonos tetracordiandos) y está formado por un orbital s y 3 orbitales p. Además de la hibridación sp^3 los átomos de carbono pueden presentar hibridación sp^2 y sp . En la hibridación sp^2 se combinan un orbital s con dos orbitales p, lo que lugar a tres enlaces tipo σ y un enlace tipo π , en este último la densidad electrónica se encuentra por arriba y por abajo del plano de la molécula. Los enlaces π son encontrados en los enlaces dobles, donde uno de los enlaces es tipo σ y el otro tipo π . Por último, se tiene a la hibridación sp donde se forma dos enlaces tipo σ y dos enlaces tipo π , característicos de los enlaces triples [26]².

El concepto de hibridación también se puede aplicar a otros tipos de átomos como el oxígeno (O) y azufre (S). En el caso de O ($1s^2, 2s^2, 2p^4$) y S ($[Ne] 3s^2 3p^2$) presentan hibridación sp^3 , formando dos enlaces con los orbitales medio llenos y dos pares libres con los orbitales llenos, con la diferencia que el S puede llegar a formar hasta 6 enlaces utilizando los orbitales de la capa 3d. Además, los enlaces C=O son más estables que los enlaces C=S [25]. Aunque esta teoría ha sido muy útil para explicar por qué los cuatro enlaces de C-H en el metano son equivalentes, experimentos de emisión de fotoelectrones han demostrado que estos electrones en realidad no son equivalentes y tienen diferente energía de

¹Página 5.

²Página 12

amarre [25]³.

1.1.2. Moléculas aromáticas

Las moléculas estudiadas son compuestos heterocíclicos que se dividen en saturados (tetrahidrotiofeno y tetrahidrofurano) e insaturados (tiofeno y furano) estos últimos presentan enlaces deslocalizados en su estructura y son conocidos como compuestos aromáticos. Además, poseen dos enlaces dobles alternados por lo que también son clasificados como compuestos conjugados. Tanto la aromaticidad como la conjugación son responsable de que este tipo de compuestos presenten una mayor estabilidad. Cuando las moléculas son conjugadas los enlaces sencillos que separan a los enlaces dobles, tienen una longitud menor que si se encontraran en moléculas que solo tienen enlaces sencillos, por lo tanto, los enlaces C(3)–C(4) en furano y tiofeno serán de menor longitud en comparación con el mismo enlace presente en la molécula saturada correspondiente.

Las moléculas conjugadas que son estudiadas en el presente trabajo forman parte de un conjunto de moléculas orgánicas caracterizadas por su inusual estabilidad, además de reaccionar de manera diferente a moléculas similares que no son aromáticas. Esta peculiaridad se debe a que contienen un sistema de electrones π deslocalizados en su estructura cíclica, el ejemplo más conocido de este tipo de compuesto es el benceno. Para que una molécula sea considerada aromática debe de cumplir con la regla de Hückel, que dice lo siguiente: “una molécula aromática debe contenedor $4n + 2$ electrones π , donde n es igual a 1, 2, 3, ..., además de esta regla la molécula también debe ser cíclica conjugada.

Se puede aplicar la teoría del enlace de valencia y del orbital molecular para explicar la estabilidad de las moléculas estudiadas. Primero se utilizará la teoría del enlace de valencia para explicar por qué el enlace C(3)-C(4) es más corto en las moléculas de furano y tiofeno que en sus análogos saturados. En el caso de las moléculas saturadas los carbonos mencionados presentan hibridación sp^3 pero cuando se presentan los dobles enlaces alternadas (moléculas insaturadas) la hibridación de los carbonos C(3)-C(4) cambia a sp^2 , lo que implica un mayor porcentaje de carácter s en los enlaces, lo que reduce la distancia de enlace.

1.2. Espectrometría de masas

La espectrometría de masas (EM) es una técnica analítica que estudia los iones positivos o negativos producidos durante la interacción de una muestra

³Página 14

de interés (sólida, líquida o gaseosa) con un medio ionizante que puede ser: fotones, electrones, iones acelerados entre otros. Esta técnica se emplea en diferentes disciplinas donde destacan: Química, Física, Bioquímica, Medicina y Biología. Cada una de las diferentes ciencias utiliza la espectrometría de masas con diferentes enfoques para obtener información relevante en su área de estudio.

Las muestras que se pueden estudiar pueden ser conocidas o desconocidas. Una de las aplicaciones más importantes de la EM es el análisis de muestras desconocidas para determinar su estructura, mediante los mecanismos de fragmentación que se proponen a partir de los espectros de masas. Las moléculas tienen rutas de disociación características para diferentes grupos funcionales, lo que ayuda a identificar que fragmentos forman parte de la fragmentación del ion padre o ion molecular. También la contribución isotópica es característica de los diferentes elementos y por lo tanto se debe tener en cuenta para identificar muestras desconocidas.

Para el estudio de muestras conocidas se utiliza la espectrometría de masas con la finalidad de evidenciar los mecanismos de fragmentación, que sufren ciertas moléculas al interactuar con algún medio ionizante. En el caso de procesos multifotónicos es interesante observar el efecto en los caminos de ruptura que sigue el sistema molecular, ya que se puede acceder a estados excitados de alta energía a diferencia de procesos donde se involucra la absorción de un solo fotón para ionizar la molécula.

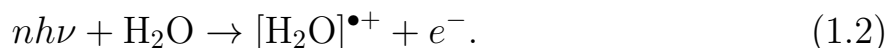
1.2.1. Mecanismos de fragmentación

Uno de los análisis realizados para la interpretación de espectros de masas es la propuesta de mecanismos de fragmentación, que expliquen de manera tentativa el proceso mediante el cual las moléculas se fragmentan al interactuar con el medio ionizante. Después de formarse el ion molecular por la expulsión de un electrón, si el catión producido tiene suficiente energía, la molécula tendrá fragmentaciones primarias y en algunos casos secundarias, es decir que se formen nuevos fragmentos a partir de los iones primarios.

Existen diferentes métodos de ionización de moléculas por ejemplo, impacto electrónico, radiación sincrotrón, iones cargados, etc. Los iones obtenidos o la intensidad de estos depende del método de ionización empleado. Cuando una molécula sin carga (M) absorbe suficiente energía para que un electrón sea arrancado se produce un radical positivo ($R^{\bullet+}$). Posteriormente, si este se fragmenta, produce radicales (R^{\bullet}) o fragmentos neutros (n). Cuando interactúa el medio ionizante (MI) con la muestra se produce la siguiente reacción,



Un ejemplo representativo de la ecuación 1.1 es la ionización del agua, utilizando n fotones de energía $h\nu$.



Se puede observar que la carga formal está localizada en toda la molécula y no en un átomo en particular. Sin embargo, para cuestiones de interpretación de los mecanismos de fragmentación es útil colocar la carga centrada en un solo átomo, donde se requiera menor energía para arrancar un electrón, posiblemente de orbitales tipo π o pares de electrones libres.

Una vez definida la representación de los iones, lo siguiente es conocer algunas reglas que ayuden a identificar los posibles fragmentos formados, además de evitar cometer errores en la interpretación de los resultados. La primera de ella es llamada la regla del electrón par [27]⁴: de acuerdo con esta regla solo las siguientes fragmentaciones son posibles.

1. Regla del electrón par:

- $[\textit{impar}]^{\bullet+} \rightarrow [\textit{par}]^+ + R^{\bullet}$,
- $[\textit{impar}]^{\bullet+} \rightarrow [\textit{impar}]^{\bullet+} + n$,
- $[\textit{par}]^+ \rightarrow [\textit{par}]^+ + n$,
- $[\textit{par}]^+ \nrightarrow [\textit{impar}]^{\bullet+} + R^{\bullet}$.

Esta regla indica que tipo de fragmentaciones son permitidas y cuales prohibidas en la ruptura de los enlaces moleculares. Para un ion con electrones impares existen dos alternativas: 1) se produce un ion con electrones pares y un radical neutro (R^{\bullet}) o 2) se produce un ion con electrones impares y un fragmento neutro (n). En el caso de un ion con electrones pares solo se tiene una opción: producir otro ion con electrones pares de menor masa y un fragmento neutro. Por último, está prohibido que a partir de ion con electrones pares se produzca un ion de electrón impares y un radical neutro.

1.2.2. Regla de Steveson

Durante la fragmentación molecular puede existir una competencia para conservar la carga entre los fragmentos formados. Para asignarle la carga a uno de

⁴Página 253.

ellos se recurre a la regla de Stevenson que dice lo siguiente: “En una fragmentación la carga positiva permanece con el ion de menor potencial de ionización” [27]⁵. Aunque esta regla no es definitiva porque en ocasiones se forman los cationes con mayor potencial de ionización debido a la distribución de energía interna que posee el ion primario antes de disociarse.

1.2.3. Rutas de fragmentación características.

Una vez que se tiene el espectro y las masas relacionadas con cada uno de los máximos correspondientes a los iones, se procede a la propuesta de los mecanismos de fragmentación para la formación de los iones de mayor intensidad. Sin embargo, cuando se trata de fragmento secundarios no siempre es posible proponer un mecanismo de disociación debido a la complejidad que estos pueden presentar. Durante una disociación molecular, las especies estudiadas son capaces de experimentar diferentes procesos como lo son: ruptura de enlaces, migración de hidrógeno, isomerización, migración de carga, por mencionar algunas. Más adelante se menciona los aspectos intrínsecos de la molécula que afecta los mecanismos de disociación.

El primer paso para que suceda una fragmentación es la ruptura de los enlaces moleculares, las cuales se dividen en dos tipos. En el primer caso se trata de la ruptura homolítica, donde los electrones se reparten de manera equitativa entre los dos átomos que formaban el enlace previamente. Este tipo de rompimiento es característico entre átomos que tengan valores de electronegatividad cercanos. La segunda ruptura que existe es la heterolítica donde uno de los átomos se queda con los dos electrones que formaban el enlace y el otro permanece con carga positiva, este tipo de proceso es característico de los enlaces iónicos donde la diferencia de electronegatividad es relativamente grande.

Aún cuando se ha mencionado la complejidad de los mecanismos de fragmentación, existen algunos que por razones empíricas son tomados como puntos de partida para deducir las rutas de disociación. Cada uno de ellos es propio de los diferentes grupos funcionales que existen o están relacionados con la estructura de las moléculas. Sin embargo, debido a que las estructuras moleculares que son analizadas en el siguiente trabajo no implicaran todos los grupos funcionales, no es necesario explicar cada uno de ellos para interpretar los espectros de obtenidos, por lo que solo se expondrán aquellos que sean de relevancia para la interpretación de los espectros analizados en el presente trabajo.

Los espectros de masas de compuestos heterocíclicos se caracterizan por una

⁵Página 257

señal intensa para el ion padre. La ruptura del anillo es acompañada por por la pérdida de fragmentos neutros como lo son: CO, HC=O, HC=S y HC=HC [28]. Los iones característicos para de furano y tiofeno son HCO⁺, CH₃CO⁺, HCS⁺ y CH₃CS⁺ [28].

1.3. Interacción radiación-materia

El estudio de la interacción radiación-materia es muy importante en diversos campos de ciencia como son: Química, Física, Biología, Medicina, etc. La interacción de la radiación electromagnética con las moléculas puede producir diferentes efectos, dependiendo de la intensidad de radiación o de la energía de los fotones. Algunos de los fenómenos más estudiados y aprovechados para el estudio de la interacción radiación-materia son la absorción y la emisión de fotones. Aunque la energía que se absorbe no siempre se emite o puede ser emitida con diferente longitud de onda dependiendo de la estructura interna de la molécula con la que interactúe.

1.3.1. Absorción

Cuando la materia absorbe energía en el intervalo UV-Vis pueden darse transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos de las moléculas; donde los electrones pasan de un estado de baja energía (generalmente el estado basal) a uno de mayor energía, correspondiente a los diferentes estados electrónicos de la molécula. Las transiciones que pueden ocurrir son las siguientes $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $ne \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y $ne \rightarrow \pi^*$, en orden descendente de acuerdo con su requerimiento de energía. Para observar la primera de las transiciones se requieren fotones del orden de 125 nm. Para el segundo tipo de transición se requiere que el sistema presente pares libres de electrones, llamados electrones no enlazantes (ne). La energía necesaria para que esto suceda es alcanzada con fotones de longitud de onda entre 125 y 250 nm.

Las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ son las más comunes de observar en la espectroscopía de moléculas orgánicas y se encuentran en un intervalo de longitud de onda entre 200 y 700 nm, es decir, en el intervalo UV-visible del espectro electromagnético. Debido a que se involucran a los orbitales π , el sistema debe ser insaturado, lo cual es muy común en una gran cantidad de moléculas orgánicas como el furano y el tiofeno. En el caso donde intervienen electrones no enlazantes se requiere la presencia de heteroátomos (S y O se encuentran en las moléculas estudiadas). A pesar de que las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ son más

energéticas comparadas con las $n \rightarrow \pi^*$, es más probable que se lleven a cabo las primeras debido a la distribución espacial de los orbitales moleculares que contienen los electrones (regla de selección de simetría orbital [29]⁶).

Los estados excitados que se alcanzan con la absorción de fotones también pueden provocar la ruptura de enlaces, debido a que la energía de los fotones de λ correspondiente al UV-visible poseen una energía similar a la de los enlaces covalentes [25]⁷. El proceso de ruptura de enlaces mediante la interacción con fotones recibe el nombre de fotólisis. La energía involucrada en un proceso de fragmentación de las moléculas se distribuye entre a) la energía de disociación de la molécula, b) la energía de ionización de los fragmentos, c) la energía cinética de los fragmentos (ver subsección 1.3.5) y d) energía electrónica, vibracional y rotacional de los fragmentos [30]. Cuando la ruptura de enlaces se produce a través de estados excitados, se puede llevar a cabo diversos procesos, como los que se describe en la subsección 1.3.2.

La transición de menor energía que se puede llevar a cabo en la interacción de muestra con la radiación láser corresponde a transición HOMO \leftarrow LUMO (*highest occupied molecular orbital* y *lowest unoccupied molecular orbital*, por sus siglas en inglés). Las transiciones pueden alcanzar un estado excitado singulete o triplete lo cual es definido por la multiplicidad del sistema, la cual se calcula a partir con la siguiente ecuación

$$\text{Multiplicidad} = 2S + 1 \quad (1.3)$$

$$S = \sum m_s \quad (1.4)$$

Donde S es el espín total y m_s es la proyección de espín. De tal manera que, si el electrón excitado posee un espín opuesto al del estado basal, S será igual a 0 por lo que el estado excitado corresponderá a un singulete S_1 , en caso contrario, cuando ambos electrones poseen espín paralelos entonces S valdrá 3 y por lo tanto se tendrá un triplete T_1 . A pesar de que la transición al estado T_1 requiere menor energía comparado con el S_1 (regla de Hund) es más probable que se forme el estado excitado S_1 debido a que la multiplicidad del estado basal tiende a permanecer [29]⁸, mientras que T_1 se produce por cruce entre sistemas.

Las transiciones electrónicas ocurren en un tiempo menor al tiempo de movimiento de los núcleos, por lo que la estructura de la molécula permanece

⁶Página 42.

⁷Página 295

⁸Página 15

“inalterada” durante la transición de acuerdo con el principio Franck–Condon convencional [31]. La probabilidad de que una transición entre el estado basal y un estado excitado será mayor cuando la separación internuclear del estado excitado y el estado basal sean similares. También, es posible que se alcance un estado excitado disociativo del ion formado debido a la transición vertical, en lugar del mínimo del fragmento positivo.

Una de las diferencias entre las moléculas estudiadas es la presencia de enlaces conjugados en el furano y tiofeno con respecto a sus análogos saturados THF y THT respectivamente. Cuando dos orbitales π están separados por un enlace sencillo se pueden solapar para producir dos orbitales deslocalizados con menor y mayor energía comparados con los orbitales π aislados. Lo anterior da como resultados que se requiera menor energía para la transición electrónica.

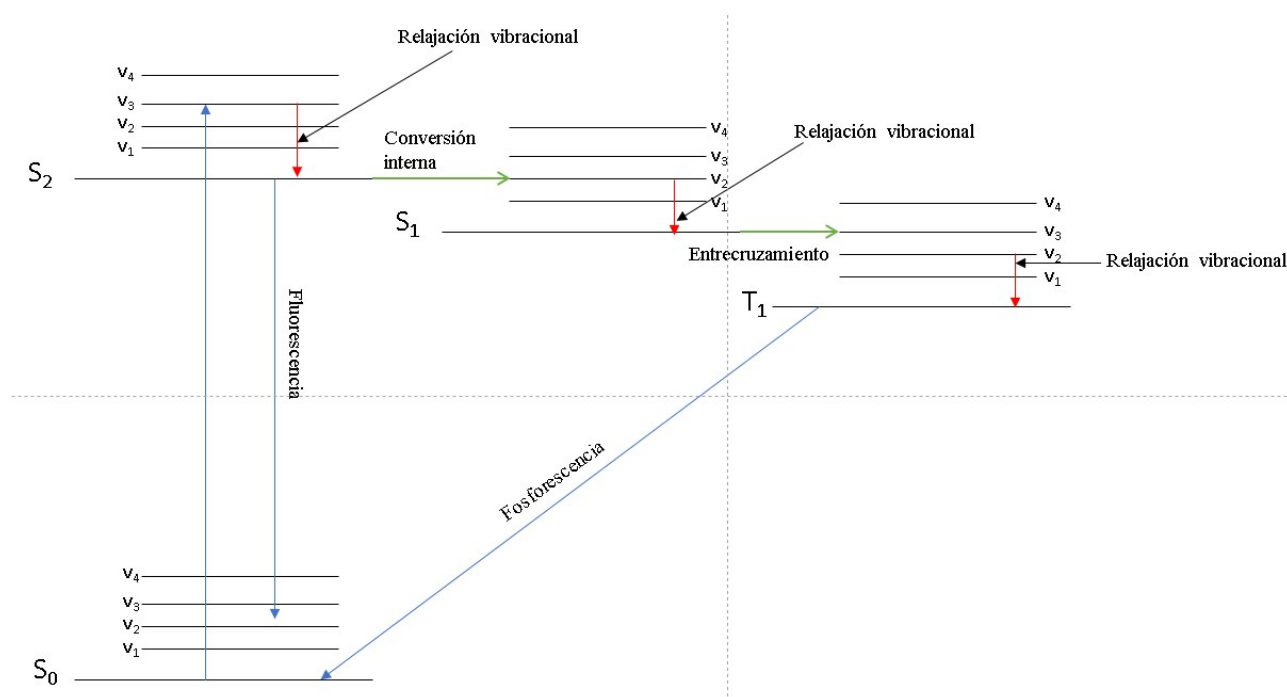


Figura 1.1: Diagrama de Jablonski donde se ilustran las transiciones transiciones radiativas (fluorescencia y fosforescencia) y no radiativas (conversión interna y entrecruzamiento).

Cuando una molécula se encuentra en un estado excitado puede regresar al estado basal o un estado excitado de menor energía mediante diferentes mecanismos. Tales procesos monomoleculares se dividen en dos tipos: transiciones radiativas y transiciones no radiativas [32]. Dentro de las primeras se encuentra la fluorescencia que consiste en la transición de un estado excitado al estado basal mediante la emisión de energía luminosa, dichos estados tienen la misma multiplicidad, por ejemplo $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ y la fosforescencia, que a diferencia de la fluorescencia la transición se lleva a cabo entre estados de diferente multiplicidad, como $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$, donde un estado triplete regresa al estado basal

emitiendo un fotón de energía $h\nu$.

Por otra parte, las transiciones no radiativas se dividen en conversión interna y entrecruzamiento. La primera sucede entre estados de la misma multiplicidad, que pueden involucrar estados vibracionales, de tal manera que ambos estados posean igual energía, ($S_1 (v = n) \rightarrow S_2 (v = 0)$). El segundo tipo de transición sucede de igual manera que la conversión interna con la diferencia que la transición sucede entre estados de diferente multiplicidad: ($S_1 (v = 0) \rightarrow T_1 (v = n)$). Los procesos descritos en éste y el párrafo anterior son representados por el diagrama de Jablonski (Figura 1.1).

1.3.2. Intersecciones cónicas

Las intersecciones cónicas son cruces entre curvas de energía potencial de diferentes estados energéticos a los que la molécula puede acceder. La excitación de moléculas poliatómicas con radiación ultravioleta usualmente está acompañada de conversiones internas de energía que pueden regresar al sistema a su estado basal [33]. Estos procesos también pueden conducir a la disociación por diferentes mecanismos de fragmentación, los cuales se muestran a continuación.

Fotodisociación directa.

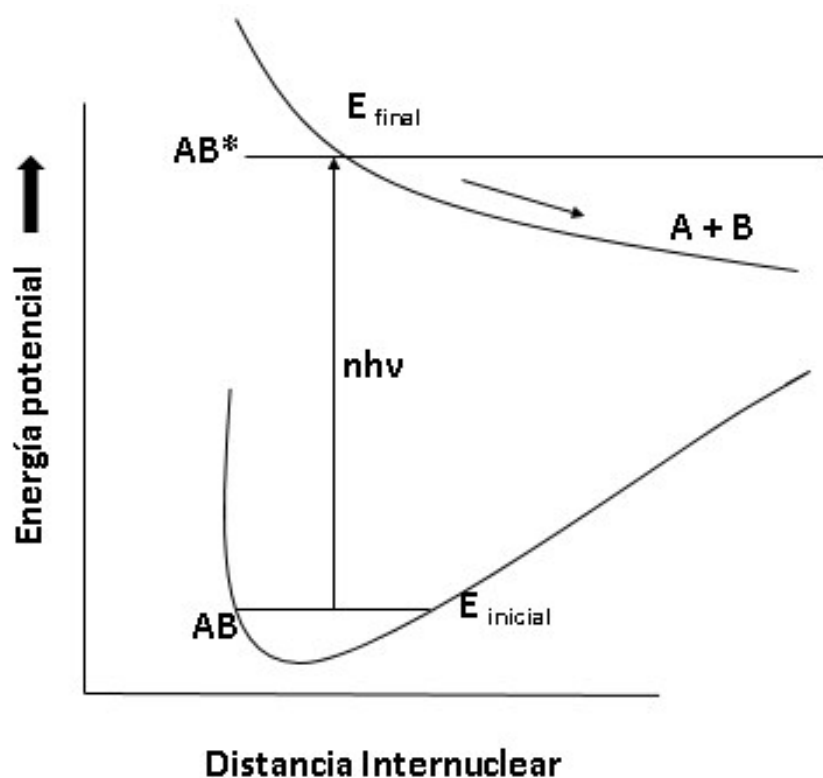


Figura 1.2: Fotodisociación directa

Este tipo de disociación sucede cuando el sistema alcanza un estado excitado repulsivo, entonces el enlace sufre un incremento en la distancia internuclear hasta que se produzca la disociación. Se trata de un proceso muy rápido que sucede en un tiempo máximo de unos cientos de femtosegundos. Esto se debe a que no existe ninguna barrera de potencial que el sistema deba de superar para que se lleve a cabo la fragmentación.

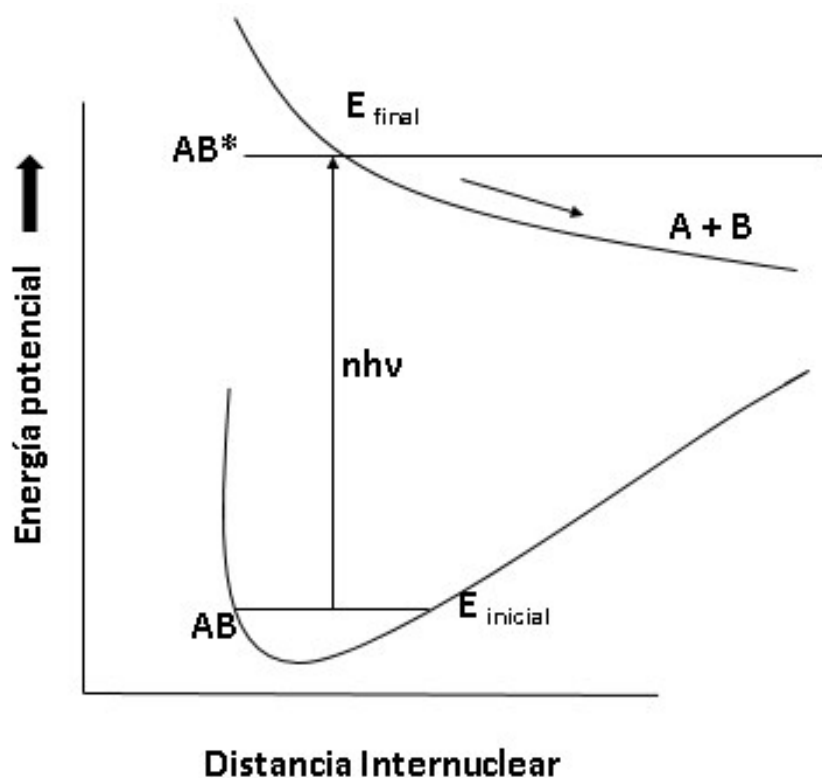


Figura 1.3: Fotodisociación directa

Fotodisociación indirecta.

Cuando hay una barrera de potencial que debe superarse para que se complete la fragmentación se tiene un proceso de fotodisociación indirecta, es decir, no sucede inmediatamente después de alcanzar el estado excitado (a diferencia de la fotodisociación directa). En este tipo de proceso los estados excitados tienen un tiempo de vida mayor y la disociación se lleva a cabo en el intervalo de los picosegundos. Existen dos tipos de fotodisociación indirecta que pueden llevar a cabo durante la interacción radiación-materia, los cuales serán explicados a continuación.

Predisociación electrónica tipo I de Herzberg

Sucede cuando una molécula es excitada electrónicamente y alcanza un estado excitado que no es repulsivo, pero su curva de energía potencial tiene un

entrecruzamiento con un estado electrónico repulsivo, entonces cuando se accede a dicho estado, el enlace entre los átomos involucrados se rompe (Figura 1.4).

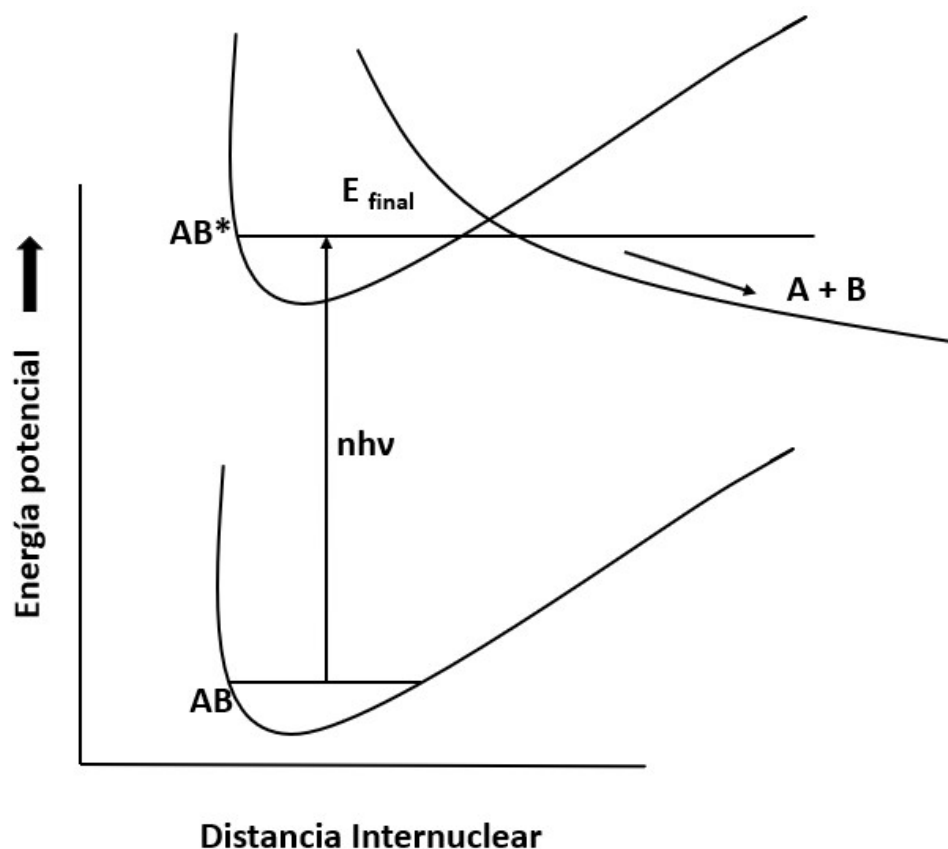


Figura 1.4: Predisociación electrónica tipo I

Predisociación vibracional tipo II de Herzberg

Durante este tipo de disociación, el sistema es llevado a un estado excitado enlazante que tiene un entrecruzamiento con un estado excitado repulsivo. Sin embargo, existe una barrera de potencial que impide que el sistema pase de una curva de energía potencial a otra. Entonces para que se complete el proceso, debe existir una redistribución de energía entre estados vibracionales de la molécula o bien suceder el llamado efecto túnel, cualquiera de las dos vías que tome la molécula establecerán el tiempo de rompimiento del enlace.

Los hidrocarburos heterocíclicos de cinco miembros se caracterizan por que la transición a estados excitados de menor energía desencadena procesos de desactivación no radiativos, que provocan la disociación molecular [34].

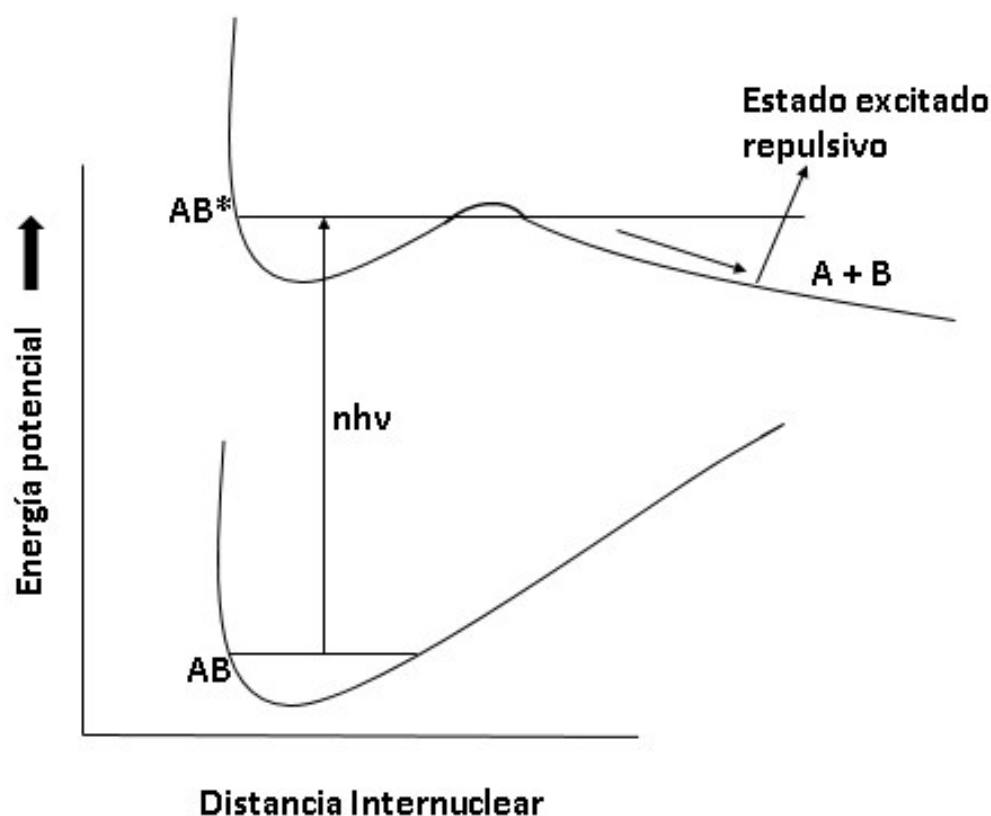


Figura 1.5: Predisociación electrónica tipo II

En el caso de las moléculas que son estudiadas en el presente trabajo, se ha publicado que el tiofeno y furano presentan intersecciones cónicas que llevan a la disociación del enlace C–S y C–O respectivamente [35]. La disociación del enlace C–S de tiofeno tiene lugar a través del estado excitado S_1 lo que involucra el cambio de carácter $\pi_2\pi_4^*$ a $\pi_3\sigma_{CS}^*$ [36]. En el caso del furano se ha publicado la relajación a través de estado $S_2(\pi_3\pi_4^*)$ que se encuentra a 6.48 eV del S_0 [37]. Para este último también se ha propuesto otro mecanismo de relajación que implica el doblamiento del anillo, donde el oxígeno y un hidrógeno de la posición 6 o 9 (ver Figura 3.43) se mueven en dirección opuesta fuera del plano [38]. Además, se ha propuesto la posible isomerización de esta molécula mediante conversión interna [39]. Por otra parte, si en la relajación de la molécula de furano y 1-2 dihidrofurano⁹ se accede a un canal de apertura del anillo, estas no pueden regresar a sus estructuras de anillo cerradas [40].

1.3.3. Emisión

Como se explicó en el párrafo anterior cuando una molécula que se encuentra en el estado basal absorbe energía, puede alcanzar un estado excitado o incluso puede ionizarse, si la energía del fotón lo permite. También en algunos casos la energía es emitida nuevamente por la molécula, con la misma o menor energía

⁹Se puede formar a partir del tetrahydrofurano por la pérdida de dos hidrógenos

del cuanto de luz incidente. Esto se debe a que el estado excitado puede presentar una relajación no radiativa, hacia un estado de menor energía vibracional y posteriormente emitir un fotón para regresar al estado basal electrónico, También puede suceder que el estado excitado sea inestable y decaiga rápidamente a un estado excitado de menor energía, emitiendo un fotón también de menor energía que el fotón absorbido. La luz emitida por la muestra es esparcida en todas direcciones y no tiene una preferencia en particular (emisión espontánea), entonces cuando se mide un espectro de emisión se debe tener en cuenta que no todos los fotones emitidos están siendo recolectados en el detector.

1.3.4. Procesos multifotónicos

Después de considerar brevemente los eventos que se producen durante la absorción y emisión de radiación electromagnética, tomando en consideración solamente un fotón, lo siguiente es un proceso donde más de un fotón está involucrado en la interacción con una sola molécula. Al inicio, el sistema absorbe un fotón pasando del estado basal a un estado excitado. Para que la molécula pueda absorber otro fotón esta debe conservar su estado excitado el tiempo suficiente para que llegue otro fotón, lo cual depende por una parte del tiempo de vida de los estados excitados y por otra de la intensidad de radiación, es decir la cantidad de fotones disponibles. Si el estado excitado se mantiene hasta la absorción del segundo fotón entonces la molécula puede alcanzar un estado excitado más alto, disociarse o ionizarse, esto depende de la energía de los fotones que se empleen.

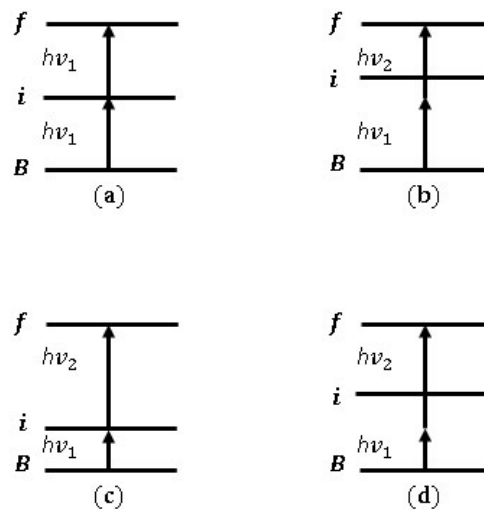


Figura 1.6: Absorción bifotónica para un sistema de tres estado, (B) estado basal, (i) estado intermedio y (f) estado final

Cuando se emplea un método de ionización multifotónico cuyos fotones son

de una energía menor que el potencial de ionización de la molécula, se requiere de la absorción simultánea de dos o más fotones para observar la fragmentación o ionización del sistema o que los estados excitados tengan un tiempo de vida lo suficientemente largo para la absorción de otro fotón.

En la Figura 1.6 se observan cuatro tipos de procesos de absorción de dos fotones para un sistema de dos niveles. En el primer caso (a) la absorción de un fotón lleva el sistema a un estado intermedio y el segundo fotón sirve para alcanzar el estado final, donde ambos fotones tienen la misma energía. En el segundo caso (b) se muestra la absorción simultánea de dos fotones para alcanzar el estado final, debido a que la absorción individual de dichos fotones no alcanza a llegar a estado intermedio y por lo tanto la molécula no absorberá un fotón de manera individual. Para el tercer caso (c) se utilizan dos fotones con diferente longitud de onda, donde la diferencia de energía entre el estado intermedio y el estado basal coincide con la energía del fotón de menor energía, posteriormente se absorbe el segundo fotón para llegar al estado final. En el último ejemplo (d) se necesita la absorción simultánea de los fotones para llegar al estado final, porque la absorción de cualquiera de ellos no coincide con el estado intermedio.

Los procesos que pueden suceder cuando una molécula está en estado excitado son complejos y pueden derivar en rearrreglos estructurales, entrecruzamiento de sistemas, los cuales conducen a la relajación o disociación de la molécula. Estos procesos están relacionados con el ancho temporal del pulso láser, es decir el tiempo de interacción de la muestra con la radiación electromagnética, por lo que se espera observar diferencias en los espectros de masas obtenidos mediante un láser de nanosegundos comparado con uno de femtosegundos. El uso de pulsos láser del orden de nanosegundos permite la relajación del sistema mediante diferentes mecanismos como lo son: cruce entre sistemas o fosforescencia entre otros, disminuyendo el rendimiento de la producción del ion padre, mientras que en el caso de femtosegundos los procesos de desactivación son bloqueados [41]

Cuando se trabaja con láseres de alta energía se pueden alcanzar distintos procesos para ionizar una molécula. Ejemplo de ellos son: multifotoionización y ionización por tunelaje [42]. Otro proceso mediante el cual se pueden producir iones positivos es la explosión coulombiana que es precedida por un proceso de tunelaje [43]. Para conocer en que régimen de los mencionados se está trabajando se emplea el parámetro de Keldish (γ)

$$\gamma = \sqrt{\frac{E_i}{1.87 \times 10^{-13} \times I \lambda^2}}. \quad (1.5)$$

Donde E_i es la energía de ionización en eV, I es la intensidad de radiación en W/cm^2 y λ es la longitud de onda en μm [44]. Para un valor de $(\gamma) \ll 1$ el proceso observado corresponderá a tunelaje y por lo tanto existirá la posibilidad de observar la explosión coulombiana, que se caracteriza por la presencia de iones múltiplemente cargados [45]. Para un valor de $(\gamma) \gg 1$ el proceso corresponderá al régimen multifotónico [46]. Como se puede observar en la ecuación 1.5 el parámetro de Keldish es proporcional a la raíz cuadrada del potencial de ionización e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de radiación. Efectuando el cálculo para el valor más bajo de E_i que corresponde al tiofeno (8.87 eV [47]) y la intensidad de radiación más alta, es decir $8.51 \times 10^9 \text{ W}/\text{cm}^2$. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 1.1

γ	λ (nm)
140.33	532
210.30	266
280.67	355

Tabla 1.1: Valores del parámetro de Keldish para $\lambda = 532, 355$ y 266 nm.

Los valores obtenidos del γ para el tiofeno son mucho mayores que uno y, por lo tanto, el proceso de ionización tiene lugar en el régimen multifotónico. El resto de las moléculas estudiadas presentan una energía de ionización ligeramente mayor en comparación con el tiofeno, por lo que los valores del γ serán mayores y en consecuencia el proceso también será multifotónico.

1.3.5. Energía cinética de los iones

Cuando se produce la disociación de la molécula, los fragmentos resultantes pueden mostrar un ensanchamiento de las señales registradas en el espectro de masas, debido a una diferencia en su tiempo de vuelo. Este fenómeno se debe principalmente a efectos de la electrónica, energía térmica y a la energía cinética (U_0) de los iones [48–50]. Esta última puede ser estimada con la ecuación [51–53]

$$U_0 = \left(\frac{qE\Delta t}{2} \right)^2 \frac{1}{2m} \quad (1.6)$$

Donde q es la carga del ion, E es el campo eléctrico, Δt es el FWHM (*Full width at half maximum*) del ancho temporal de la señal y m es la masa del ion.

La Energía cinética liberada (KER, por sus siglas en inglés) lleva importante información sobre la estructura y la dinámica de reacción de las moléculas involucradas [54]. A pesar de que esta ecuación solo es una aproximación y puede conducir a ciertos errores debido al desvío de las condiciones ideales, puede ser útil para conocer los mecanismos de disociación. Cuando se lleva a cabo la

formación de productos a partir de la molécula, la energía en exceso del estado de transición es repartida entre energía vibracional de los productos más la KER [27].

1.4. Muestras

Estas moléculas fueron seleccionadas debido a la importancia en diferentes áreas, como Biología y Astronomía. Otra de las razones para estudiar las moléculas de furano, tiofeno y sus análogos saturados es para comparar el efecto del heteroátomo en la fragmentación de moléculas cíclicas de cinco miembros (furano-tiofeno y THF-THT), además se puede comparar la disociación de las estructuras saturadas e insaturadas. Finalmente, el estudio de estructuras simples en lugar de moléculas con mayor número de átomos, proporciona elementos de partida para la interpretación de espectros de masas de moléculas más complejas.

1.4.1. Furano

El furano es un compuesto heterocíclico insaturado con fórmula molecular C_4H_4O , que presenta comportamiento aromático debido a sus seis electrones π , cuatro procedentes de sus dos dobles enlaces y dos electrones correspondientes a uno de los pares libres de oxígeno [55]. Tiene una energía de ionización de 8.9 eV [56] que es mayor a la energía de los fotones utilizados ($\lambda = 532 \text{ nm} \rightarrow 2.33 \text{ eV}$, $\lambda = 355 \text{ nm} \rightarrow 3.49 \text{ eV}$ y $\lambda = 266 \text{ nm} \rightarrow 4.66 \text{ eV}$) por lo que se requiere la absorción de dos o más fotones para producir al ion padre. El furano ha sido objetivo de estudio debido a su relevancia como unidad fundamental de importantes moléculas biológicas [57]. Además, los derivados de esta molécula son una alternativa como biocombustibles de segunda generación [58, 59], mostrando ventajas frente al bioetanol por su mayor poder calorífico [60] y pueden ser producidos a partir de la biomasa por efectos enzimáticos o de la temperatura [61].

El furano es un contaminante altamente tóxico y cancerígeno [62–64] que se ha sido detectado en frutas y vegetales tratados con radiación ionizante [65, 66] incluyendo en el tratamiento de soluciones de azúcar empleando radiación ultravioleta (UV) [67] ($\lambda = 266 \text{ nm}$ empleada en el presente experimento corresponde al intervalo UV). Por otra, el estudio de furano en fase gas es importante para ciencias como Astroquímica, Química atmosférica y la Química de combustión [68].

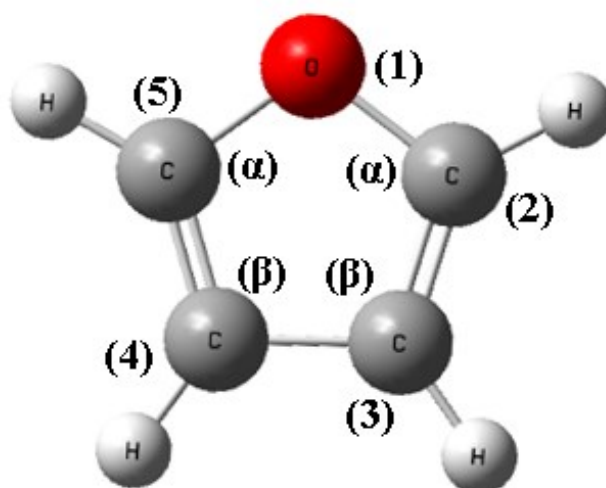


Figura 1.7: Molécula de furano

En los últimos años se han realizado diversos estudios sobre la fragmentación del furano como lo son impacto electrónico [69], pirólisis [70], unión disociativa de electrones (DEA por sus siglas en inglés) [71] y también la excitación de electrones de la capa interna del furano [72]. Por ello existe información bastante disponible para la interpretación y comparación de los mecanismos de fragmentación de ésta molécula empleando radiación en el rango UV-Vis en el régimen multifotónico (ver subsección 1.3.4).

La primera ruptura del anillo de furano se lleva a cabo en el enlace C–O provocando isomerización de la molécula acompañada de migraciones de hidrógenos que pueden inducir ruptura de enlaces [73]. Estudios sobre la fragmentación de furano utilizando protones indican que las señales más intensas corresponden a $C_3H_3^+$ y HCO^+ con sus correspondientes fragmentos neutros, es decir HCO y C_3H_3 respectivamente [74]. Por lo que también se espera constatar la producción de estos iones. Una de las propuestas para la producción de $HCO + C_3H_3$ es la ruptura del enlace O(1)–(C2), seguido de una migración de H (3→4) y finalmente la ruptura C(5)–C(4) [75]. Estudios realizados por Tam V.T. Mai reportaron que la disociación del furano comienza con la migración de H que lleva a diferentes productos dependiendo del origen de la migración. Si la transferencia de H tiene lugar en el C(α) se produce $C_2H_2 + CH_2CO$ y si proviene de un C(β) se forma $CH_3CCH + CO$ o $H_2CCCH + HCO$ [76]. Además, se han estudiado los mecanismos de fragmentación para fragmentos más ligeros, por ejemplo, para la producción de $C_3H_2O + CH + H$ se reporta una energía de disociación de 13.8 eV [69].

1.4.2. Tetrahidrofurano

El tetrahidrofurano es considerado como un análogo de unidades estructurales de diferentes moléculas biológicas [77], como los azúcares constituyentes de ADN y ARN [34, 78–80]. El estudio de esta molécula ayuda a comprender los efectos dañinos al ADN como la interacción con electrones de baja energía [81] y los mecanismos que provocan daños a las células causado por daño al ADN [82]. También es un importante solvente en muchas reacciones químicas [83, 84] y un potencial combustible debido a su calor de combustión cercano a la gasolina [85–87], por lo que se prevé que en un futuro las emisiones de THF a la atmósfera aumenten [88]. Además, sus derivados son importantes en fabricaciones de inhibidores de la proteasa del VIH [89]

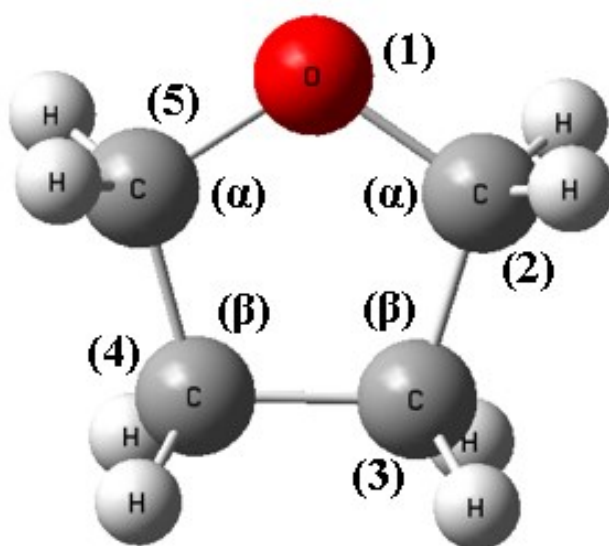


Figura 1.8: Molécula de tetrahidrofurano

Estudios previos sobre la fragmentación de tetrahidrofurano empleando impacto electrónico como método de ionización, publicaron que la señal más intensa corresponde al ion $C_3H_6^+$ o $C_2H_2O^+$ ($m/q = 42$) [90, 91]. También se ha reportado la pérdida de H principalmente de la posición α , sin embargo, el ion que se produjo de la desprotonación no influyó en la producción de fragmentos más pequeños [92], aunque investigaciones más recientes contradicen esta teoría y sugieren que la fragmentación del THF comienza por la pérdida de H [93]. Incluso se ha observado la presencia de iones provenientes de la pérdida total de hidrógenos [94]. Por otra parte, estudios sobre la disociación de THF en estados superexcitados publicaron la producción del fragmento masa = 13 una mediante la siguiente reacción $C_4H_8O^* \rightarrow C_3H_6O + CH^*(A^2\Delta) + H$ [95]. La energía de reacción estimada para el proceso anterior es de 14.22 eV, deducida a partir de la de los siguientes procesos ruptura de enlace $O(1)-C(2) \leftarrow 3.15$ eV, disociación $C(2)-C(3) \leftarrow 3.81$ eV, pérdida de un H del $CH_2 \leftarrow 4.39$ eV y la

energía de excitación del CH ($A^2\Delta$) es 2.88 eV [95]. Un proceso multifotónico podría generar los procesos anteriores de manera escalona.

1.4.3. Tiofeno

El tiofeno es una molécula policíclica con simetría C_{2v} que posee un anillo aromático el cual es responsable de su estabilidad [96]. Esta molécula posee dos pares de carbonos equivalentes $C(5) \equiv C(2)$ y $C(4) \equiv C(3)$ [97] y tiene una energía de ionización de 8.87 eV [47]

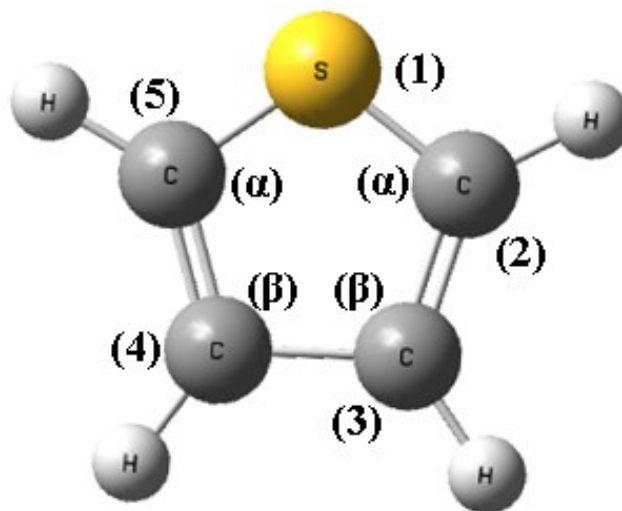


Figura 1.9: Molécula de tiofeno

El tiofeno es una molécula de gran interés para la comunidad científica, debido a su importancia en diferentes áreas, por ejemplo, sus derivados tienen importancia en la Química medicinal [98]. Además, es uno de los principales componentes de los combustibles fósiles [99, 100], los cuales se espera que en próximos años sean sustituidos por alternativas más amigables con el medio ambiente, aprovechando otras fuentes de energía como la solar. Para las energías alternativas el tiofeno podría tener un papel importante, ya que es una alternativa para la fabricación de celdas solares orgánicas [101] y en general para su aplicación en electrónica molecular [102]. Paradójicamente el tiofeno es un problema para el medio ambiente, ya que es uno de los principales contaminantes obtenidos en los procesos químicos de carbono [103] y también se encuentra en el diésel crudo [105, 106] el cual al ser quemado puede liberar especies con azufre causantes de la lluvia ácida [107]. Debido a la relación del tiofeno con la quema de combustibles se han realizado estudios sobre la pirolisis del tiofeno [108], con la finalidad de entender sus procesos de descomposición. Esta molécula puede ser tomada como modelo de estudio debido a la complejidad del petróleo crudo [109].

Al igual que el furano, el tiofeno es una molécula aromática lo que contribuye a la estabilidad de las moléculas. Además, la aromaticidad es inversamente proporcional a la electronegatividad y dado que el S es menos electronegativo que el O, el tiofeno es más aromático que el furano [110], por ello se espera una menor fragmentación del tiofeno en comparación con el furano [111]. La fragmentación de tiofeno ha sido analizada en fase gaseosa donde se encontró que los principales productos obtenidos fueron hidrógeno y acetileno [112]. También se han realizado estudios sobre la fragmentación de esta molécula partiendo de la ionización de la capa interna [113], así como estudios sobre la doble ionización [114] con la finalidad de llegar a una mejor comprensión de los mecanismos de disociación que pueden estar involucrados en la interacción de radiación ionizante con tiofeno.

Para propiciar la disociación de tiofeno se necesitan energías mayores de 6.5 eV [115] por lo que se requiere la absorción de dos o más fotones dependiendo de la longitud de onda empleada. Estudios teóricos sobre la producción de C_2H_2 , sugieren que este fragmento podría obtenerse por la ruptura simultánea de los enlaces C-C y C-S a partir de isómeros del tiofeno [116], por lo que se espera observar rearrreglos estructurales y migraciones de hidrógenos en las diferentes posiciones de los enlaces C-H. También se ha establecido que los procesos de formación de $C_2H_2 + CH_2CS$ y $CS + CH_3CCH$ corresponden a la migración de H de la posición α o β [117].

1.4.4. Tetrahidrotiofeno

El tetrahidrotiofeno es una molécula heterocíclica que posee la estructura análoga saturada del tiofeno. Presenta hibridación sp^3 en sus carbonos, por lo que sus enlaces son más largos en comparación con el tiofeno. A temperatura ambiente es un líquido volátil con fuerte olor desagradable, por lo que es empleado en la industria de combustibles como odorante para el gas natural [118] principalmente en países europeos [119]. También se emplea en la fabricación de baterías de litio, en la industria farmacéutica [120] y en la producción de pesticidas como un intermediario en sus procesos de fabricación. Además de ser recientemente catalogado como un promotor termodinámico en la formación de hidratos de gas [121, 122]. Por otra parte esta molécula es considerada un compuesto orgánico volátil que se encuentra en la Química atmosférica [123] y es un contaminante presente en las gasolinas [124], por lo que es importante conocer su comportamiento al interactuar con la radiación UV-Visible.

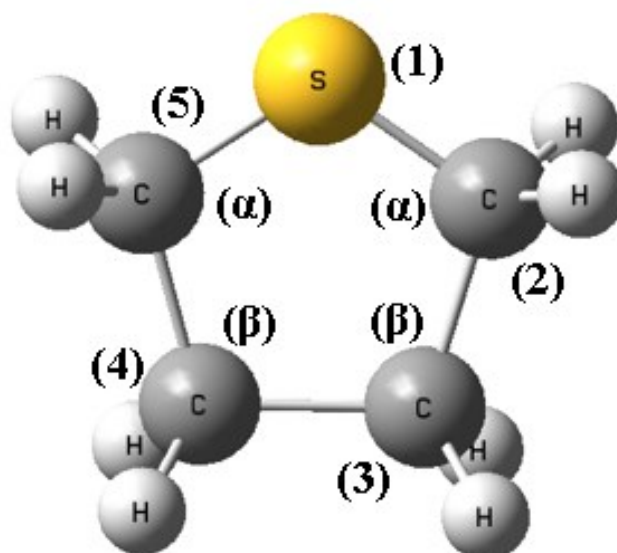


Figura 1.10: Molécula de tetrahidrotiofeno

Esta molécula forma parte estructural de una gran cantidad de compuestos heterocíclicos encontrados en la naturaleza [125] y compuestos bioactivos [126–128] por lo que es un compuesto importante desde el punto de vista biológico [129]. Además, debido a su relación con los compuestos del petróleo crudo, es importante conocer sus mecanismos de fragmentación a nivel molecular [130].

Estudios previos sobre la fragmentación de THT muestran que transferencia de hidrógenos tiene lugar en el proceso de disociación [131]. Por otra parte, se ha reportado que a diferencia del THF, cuando se rompe el enlace C-X (X = S u O) el azufre tiende a conservar la carga [132], por lo que se espera observar una mayor cantidad de fragmentos positivos que contengan al heteroátomo en el THT con relación al THF.

1.5. Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) usa la densidad electrónica para determinar el operador hamiltoniano. Esta teoría se sustenta en dos teoremas elaborados por Hohenberg-Kohn donde se establece que:

1. *El potencial externo está determinado por la densidad electrónica del estado basal. Además tomando en cuenta que el potencial determina el hamiltoniano, entonces el estado basal también es funcional de la densidad.*
2. *Una función de densidad de prueba dará como resultado una energía mayor o igual que la energía del estado basal.*

La densidad electrónica esta relacionada con la probabilidad de encontrar un electrón en cierta región del espacio

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (1.7)$$

Donde \vec{r} representa las coordenadas espaciales de la densidad electrónica, \vec{x} las coordenadas espaciales del electrón y s la coordenada de espín. La densidad electrónica solo depende de tres variables x , y y z y dado que se obtienen integrando el cuadrado de un función, es por tanto, un número no negativo. La manipulación de la densidad electrónica en lugar de la función de onda presenta algunas ventajas, por ejemplo: la densidad electrónica puede ser medida experimentalmente y solo depende de 3 variables en lugar de $4N$ variables como el caso de la función de onda.

Del primer teorema se establece que; la energía del estado basal E_0 depende solo de la densidad electrónica por lo que:

$$E_0 = F[\rho] \quad (1.8)$$

La pregunta central es DFT es cual es la forma del funcional $F[\rho]$. Para tratar de resolver esta pregunta, se parte del hecho que en principio dicho funcional debe de existir y por lo tanto se puede usar un funcional aproximado para encontrar una energía aproximada. Para encontrar la solución aproximada se emplea el segundo teorema que dice que se puede emplear una función de prueba (ρ_t) para obtener un valor aproximado de la energía del estado basal, lo cual se basa en emplear el método variacional, es decir

$$E_{\rho_t} \geq E_{\rho_0}. \quad (1.9)$$

La energía electrónica del estado basal depende de la energía cinética de los electrones $T[\rho_0]$, la atracción núcleo-electrón $V_{NE}[\rho_0]$ y la repulsión electrón-electrón $V_{ee}[\rho_0]$, y se expresa de la siguiente forma

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{NE}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0]. \quad (1.10)$$

La ecuación 1.10 se puede separar en dos partes: una que depende de la atracción núcleo-electrón y un nuevo término que se define como el funcional de Hohenberg y Kohn $F_{HK}[\rho_0]$ que involucra la suma de $T[\rho_0]$ y $V_{ee}[\rho_0]$,

$$E_0[\rho_0] = V_{NE}[\rho_0] + F_{HK}[\rho_0] \quad (1.11)$$

Algo importante a destacar de la ecuación 1.11 es que si se conociera la forma F_{HK} se obtendría el valor exacto de E_0 . Aunque en principio la forma de los funcionales que constituyen F_{HK} es desconocida, se puede extraer de

$V_{ee}[\rho_0]$ una parte clásica $J[\rho_0]$ y una no clásica $E_{nc}[\rho_0]$, esta última contienen la energía llamada de correlación e intercambio que derivada del movimiento correlacionado de los electrones,

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{nc}[\rho_0]. \quad (1.12)$$

Una aproximación de $F_{HK}[\rho_0]$ fue propuesta por Kohn y Sham donde la energía cinética se obtiene para un sistema de referencia no interactuante $T_S[\rho_0]$, por lo que

$$F[\rho_0] = T_S[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{XC}[\rho_0], \quad (1.13)$$

La forma de los funcionales $T_S[\rho_0]$ y $J[\rho_0]$ es

$$T_S[\rho_0] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle \quad (1.14)$$

$$J[\rho_0] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r}_1) \rho_0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.15)$$

Donde al término E_{XC} es llamado energía de intercambio y correlación

$$E_{XC}[\rho_0] = E_{nc}[\rho_0] + (T[\rho_0] - T_S[\rho_0]) \quad (1.16)$$

Sustituyendo en la ecuación 1.11

$$E_0[\rho_0] = V_{NE}[\rho_0] + T_S[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{XC}[\rho_0] \quad (1.17)$$

El único término desconocido de la ecuación 1.17 es el funcional de intercambio y correlación $E_{XC}[\rho_0]$, por lo que la teoría de funcionales de la densidad se centra en encontrar encontrar la mejor aproximación de $E_{XC}[\rho_0]$

1.5.1. Funcionales de intercambio y correlación

Se han desarrollo distintos funcionales con la finalidad de aproximar el cálculo de E_{XC} , los cuales son modelados a partir de diferentes enfoques (intercambio y/o correlación). La aproximación más simple corresponde a la aproximación de densidad local (LDA) la cual se basa en un gas de electrones homogéneo, es decir que el valor de ρ electrónica no varia con la posición. Con este modelo E_X se expresa como

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})), \quad (1.18)$$

donde

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (1.19)$$

La contribución de intercambio tiene la siguiente forma

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (1.20)$$

Mientras que la contribución de correlación puede ser calculada con el método Monte-Carlo [133]. La ecuación 1.18 es para un sistema de capa cerrada. En el caso de sistemas de capa abierta la densidad electrónica es sustituida por la suma de las densidades de espín

$$\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r}) \quad (1.21)$$

A pesar de que aproximación de densidad local es la aproximación más simple para E_{XC} ha sido posible determinar frecuencias armónicas y estructuras de equilibrio con éxito. Sin embargo, otros cálculos energéticos como la energía de enlace muestra resultados imprecisos [133]¹⁰. Por esta razón fue necesario la creación de nuevos modelos para aproximar el funcional E_{XC} . Por ejemplo, un nuevo método llamado, aproximación de gradiente generalizado (GGA) donde además de tomar en cuenta la densidad de carga local también se toma en cuenta el gradiente de la densidad de carga, con la finalidad de respetar la no homogeneidad de la densidad electrónica real,

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int F(s_{\alpha}) \rho_{\alpha}^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.22)$$

F se expresa con el gradiente reducido de espín y σ se refiere al espín

$$s_{\alpha} = \frac{|\nabla \rho_{\alpha}(\vec{r})|}{\rho_{\alpha}^{\frac{4}{3}}(\vec{r})} \quad (1.23)$$

Debido al hecho que la energía de intercambio tiene mayor peso que la energía de correlación surgieron los funcionales híbridos que emplean la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock y aproximan la energía de correlación usando el método Kohn-Sham,

$$E_{XC} = E_X^{HF} + E_C^{KS} \quad (1.24)$$

Dentro de los funcionales híbridos se encuentra en funcional M06-2X [134] que pertenece al grupo de los llamado Funcionales de Minnesota y es recomendado para termoquímica y cinética [135]. Este funcional es un meta-GGA híbrido [136]. La diferencia entre GGA y meta-GGA es que el segundo además

¹⁰Página 74.

de tomar en cuenta todo lo relacionado con GGA, añade la segunda derivada de la densidades de espín o la densidad de energía cinética [136].

Para el estudio teórico de la disociación del tiofeno y furano se emplea principalmente el funcional M06-2X debido a que se han obtenido resultado exitosos en la aplicación del mismo en el estudio de la disociación de otras moléculas aromáticas [137, 138]. Se ha reportando que M06-2X obtiene resultados aproximados a los valores experimentales de rompimiento de enlaces moléculas heterocíclicas [139], grupo al que pertenece el furano y el tiofeno.

Capítulo 2

Sistema experimental

En este capítulo se explicará detalladamente el sistema experimental empleado en el presente trabajo y el método computacional utilizado para los cálculos teóricos, realizados sobre los mecanismos de fragmentación de las moléculas estudiadas. La explicación del funcionamiento de los equipos se hace al mismo tiempo que se explica paso a paso como se realizó el experimento. Posteriormente, se hace mención de los programas empleados para el análisis e interpretación de datos obtenidos, finalizando con el nivel de teoría para realizar los cálculos teóricos.

Síntesis del diseño experimental

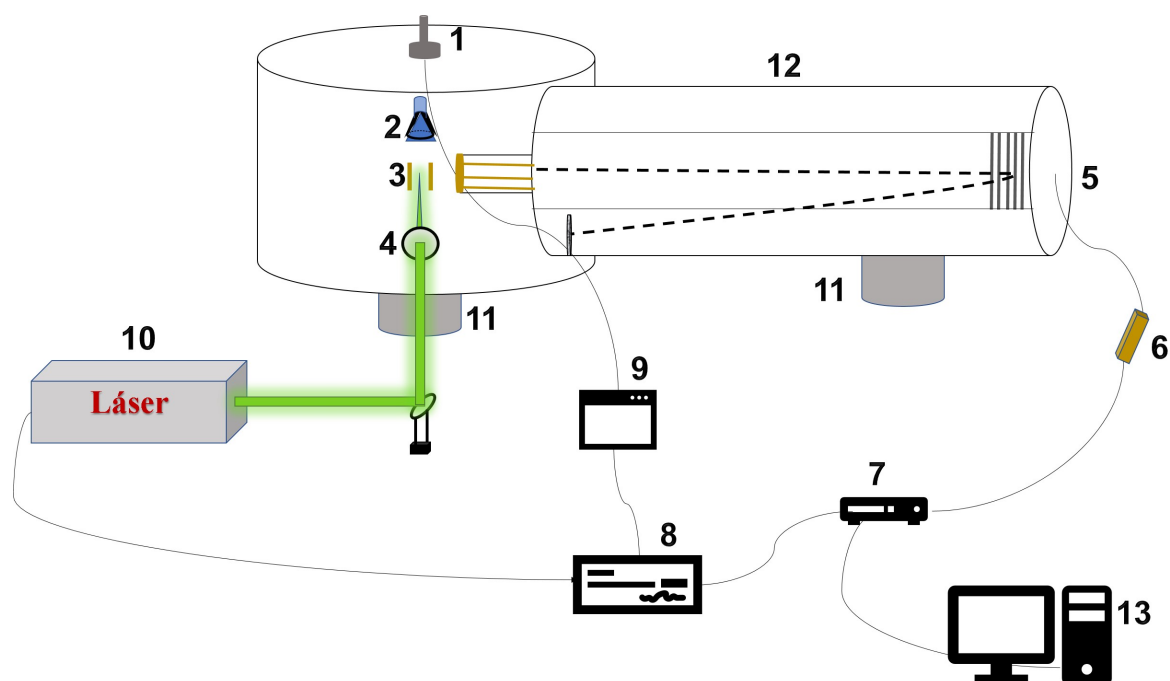


Figura 2.1: Esquema experimental. 1. Válvula pulsada, 2. Skimmer, 3. Placas de aceleración, 4. Lente de enfoque, 5. Detector, 6. Preamplificador, 7. Sistema multicanal, 8. Retardador, 9. Controlador de apertura de la válvula, 10 Láser de Nd-YAG, 11. Bombas turbo moléculares, 12. Tubo de deriva y 13. Equipo de cómputo.

Se explica de manera general el experimento realizado y posteriormente se expone de manera detallada el funcionamiento de cada una de sus partes, así como cual es su importancia dentro del experimento. En la Figura 2.1 se puede ver un esquema completo del sistema experimental y las principales partes que lo componen.

Inicialmente se introduce la muestra en estado gaseoso, en la cámara a través de una válvula pulsada(1) pasando enseguida por un skimmer(2) que expande al gas adiabáticamente. A fin de asegurar la coincidencia entre el haz láser(10) y el haz molecular en la región de interacción, se sincroniza la señal de disparo del láser con la apertura de la válvula. La región de interacción se encuentra entre dos placas paralelas a las que se les aplica una diferencia de potencial que permite la extracción de los iones generados hacia la región de deriva(12). Los iones se detectan por medio de una placa de microcanal(5) cuya señal eléctrica es amplificada(6), registrada y procesada mediante un analizador multicanal(7). Existe también una sincronización entre los disparos del láser y el escaneo del multicanal por lo que se obtiene un espectro de masas por cada 10,000 pulsos.

2.1. Introducción de las muestras

Las muestras fueron adquiridas de Sigma Aldrich con un 99 % de pureza en estado líquido. Debido a que son muestras altamente volátiles se introdujeron directamente al equipo sin calentamiento previo. Se utilizó gas argón para expulsar el aire que pudiera contener la tubería, previo a colocar el portamuestras en la tubería ensamblada a una válvula pulsada de 0.5 mm de diámetro. Antes de la apertura de la válvula el equipo se encontraba a una presión del orden de 10^{-8} mmHg, luego de que la muestra es introducida la presión aumenta al orden de 10^{-6} mmHg. Con cada pulso láser generado, en paralelo se envía un pulso eléctrico TTL hacia un dispositivo retardador (AV-TECH, Delay Generator) y al equipo de registro multicanal. El primero retarda al pulso en 25.86 ms y se envía enseguida al controlador de la válvula pulsada, la cual permanece abierta por 240 μ s. La apertura de ésta última garantiza que el haz molecular coincida espacial y temporalmente con el siguiente pulso láser producido en la zona de interacción. El segundo se utiliza en el proceso de escaneo por parte del multicanal.

Se puede deducir que la muestra solo interactúa con un disparo láser a partir de la velocidad del haz molecular, se sabe que el haz molecular después del skimmer alcanza velocidades del orden de 10^4 cm/s [140] por lo que el tiempo

que tarda en alcanzar a la zona de interacción se puede calcular con la ecuación 2.1

$$t \approx \frac{15 \text{ cm}}{10^4 \text{ cm/s}} \approx 1.5 \text{ ms} \quad (2.1)$$

Por otra parte, el láser empleado tiene una frecuencia de 30 Hertz por lo que cada disparo láser esta separado por 33 ms lo cual es mayor que el tiempo de retardo de apertura de la válvula. Se puede notar que existe una diferencia en el tiempo en el que llega el segundo disparo láser con respecto al tiempo que le toma llegar a la muestra a zona de interacción, es decir, la suma de tiempo de retardo y el tiempo que tarda en alcanzar la zona de interacción.

$$t_{total} \approx 1.5 \text{ ms} + 25.86 \text{ ms} \approx 27.36 \text{ ms} \quad (2.2)$$

$$t_{hazmolecular} \approx 33 \text{ ms} - 27.36 \text{ ms} \approx 5.64 \text{ ms} \quad (2.3)$$

La diferencia que existe entre el segundo pulso láser y el tiempo de llegada de la muestra corresponde al tiempo que tarda en llegar el haz molecular al skimmer.

2.1.1. Haz supersónico

Antes de que las moléculas lleguen a la zona de interacción deben pasar a través de un skimmer donde se lleva a cabo una expansión adiabática, disminuyendo los grados de libertad de las moléculas al mínimo. El skimmer selecciona la parte central del haz efusivo donde la distribución de velocidades es mínima [141]. Cuando las moléculas pasan a través de este se produce una expansión adiabática causada por la forma cónica del skimmer, disminuyendo la temperatura de la muestra a unos pocos grados kelvin llevando a las moléculas a sus niveles vibracionales y rotacionales más bajos [142]¹.

El haz de moléculas resultante recibe el nombre de haz molecular supersónico, debido a que su velocidad es mayor que la velocidad del sonido en el mismo gas [143]². La utilidad de hacer esto radica en que se garantiza que la energía empleada para la ionización o disociación de las moléculas se obtendrá solo del método de ionización. Los skimmers empleados para formar el haz supersónico tienen una apertura en el orden de 1 a 500 μm [141], para el empleado en este experimento el diámetro es de 0.05 cm por lo que están dentro del intervalo de lo reportado.

¹Página 175.

²Página 280.

2.2. Método de ionización

Antes de considerar la producción de los iones, primero se debe explicar el método de ionización empleado. En el presente experimento se empleó un láser pulsado de Nd-YAG (Quanta-Ray de Spectra-Physics) de 30 hertz con longitud de onda en la fundamental de 1064 nm. Además, se utilizaron el segundo, tercer y cuarto armónico, correspondiente a 532, 355 y 266 nm respectivamente y se operó en el modo Q-switch, el cual se detallará más adelante.

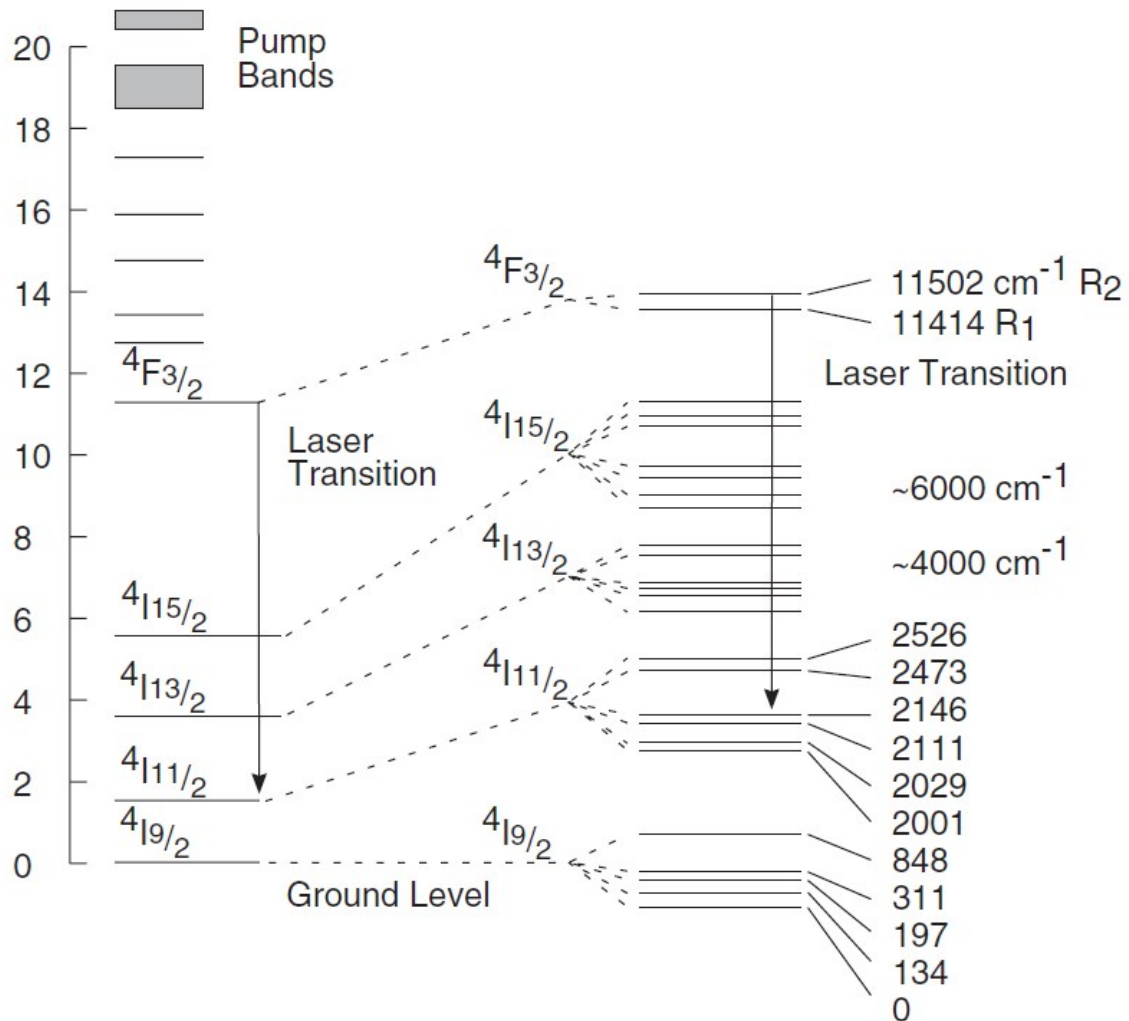


Figura 2.2: Estados excitados involucrados para la producción de $\lambda = 1064$ nm empleando un cristal de Nd-YAG.

Para el funcionamiento del láser se utilizan lámparas de xenón para excitar el medio activo, que es un cristal de neodimio triplemente ionizado dopado con granate de itrio-aluminio. La energía emitida por las lámparas coincide con las principales regiones de absorción del cristal. Cuando este recibe la energía de las lámparas absorbe en el rojo e infrarrojo cercano, con ello los electrones excitados caen rápidamente al estado excitado $4F_{3/2}$. Posteriormente, emite un fotón de $\lambda = 1064$ nm y decae a estado $4I_{11/2}$ para finalmente regresar al esta-

do basal (Figura 2.2³), controlando la cantidad de electrones disponibles en el estado basal. Aunque existen otras transiciones competitivas, estas presentan baja probabilidad de emisión comparadas con $\lambda = 1064$ nm, además, el diseño del láser limita la oscilación a $\lambda = 1064$ nm. Los fotones son emitidos del medio activo de dos formas, por emisión espontánea y por emisión estimulada. La primera emite la radiación de manera aleatoria y depende únicamente de las propiedades intrínsecas de la molécula. Mientras que la segunda sucede cuando el sistema en estado excitado interactúa con otro fotón que estimula la relajación de la molécula, emitiendo otro fotón de la misma frecuencia, polarización, dirección y en fase con el fotón incidente.

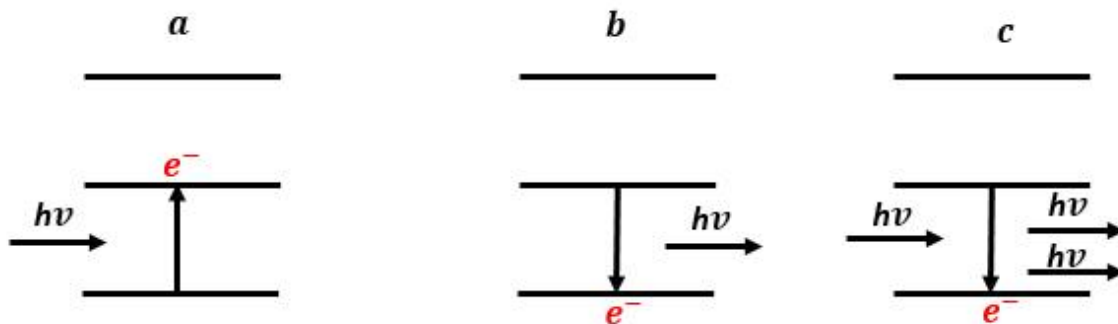


Figura 2.3: (a) absorción, (b) emisión espontánea, (c) emisión estimulada.

Para ejemplificar la emisión estimulada y espontánea, se muestra un sistema de dos niveles que interactúa con uno o dos fotones dependiendo del tipo de emisión. En la Figura 2.3 el inciso (a) corresponde a la absorción de un fotón para alcanzar un estado excitado, (b) un estado excitado inestable decae al estado basal y emite un fotón de manera aleatoria y (c) el sistema absorbe el primer fotón y alcanza un nivel de energía estable más alto comparado con el estado basal y posteriormente interacciona con un segundo fotón que estimula la emisión de un fotón adicional regresando el sistema al estado basal. El ejemplo de dos niveles sólo es para fines ilustrativos, puesto que un sistema de dos niveles no se puede provocar un inversión de población en el estado excitado ya que la energía de los fotones para la emisión estimulada sería igual a la energía necesaria para la transición del estado basal hacia el estado excitado.

2.2.1. Cavidad resonante

Los fotones son emitidos por el cristal de Nd-YAG en todas direcciones (isotropía), entonces para conseguir un haz de luz con la suficiente energía para fines experimentales se adiciona una cavidad resonante. Esta cavidad está formada por dos espejos cóncavos en sus extremos que reflejan los fotones de la

³Imagen tomada de [144]

longitud de onda de interés ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) los cuales son paralelos al eje óptico y permiten el paso de todas las demás longitudes de onda. Cuando dos fotones son reflejados e interactúan nuevamente con el cristal de Nd-YAG se producen cuatro fotones de iguales características espaciales y temporales. El proceso se repite y los cuatro fotones se convierten en ocho, el proceso continua hasta que el sistema llega al equilibrio, es decir, cuando la emisión y excitación alcanzan la misma razón de generación. Uno de los espejos permite el paso de un pequeño porcentaje de la luz que constituye el rayo láser que se utiliza en el experimento.

El láser cuenta con una cavidad resonante de tipo inestable, donde uno de los espejos puede reflejar la luz fuera del eje óptico, por lo que el haz puede tener un diámetro más amplio en comparación con el tipo resonador estable logrando extraer más energía del medio activo. El perfil del haz que produce esta cavidad resonante es el de tipo gaussiano. El medio activo determina la amplitud de la distribución de frecuencias, el ancho del haz y su amplitud. Por esta razón es muy importante mantener su temperatura estable, ya que al aumentar la temperatura, el cristal de Nd-YAG comienza a comportarse como una lente. Para el control de la temperatura de la cavidad se emplea un flujo de agua constante.

Q-switch

Para obtener un pulso láser corto de alta intensidad se emplea un dispositivo electro-óptico conocido como Q-switch (Figura 2.4) que funciona de la siguiente manera. Al operar el láser solo con la cavidad resonante y el medio activo se produce un pulso láser tan largo como el tiempo que tarda la interacción de las lámparas con el cristal de Nd-YAG, lo que da como resultado un pulso de baja energía. Esto se debe a que la emisión estimulada provocada por la cavidad resonante limita la inversión de población. Para incrementar la energía y obtener un pulso láser mas corto se utiliza una placa de un cuarto de onda, un polarizador y una celda Pockels. Cuando se aplica alto voltaje a la celda Pockels se cancela el efecto de la placa de un cuarto de onda y la luz que es polarizada horizontalmente por el polarizador pasa a través del sistema Q-switch, por lo que el sistema de la cavidad presenta una pérdida de energía mínima. En el caso contrario, cuando no se aplica voltaje a la celda Pockels, la luz (polarizada horizontalmente por el polarizador) que interactúa con la placa de un cuarto de onda es polarizada circularmente y cuando es reflejada nuevamente hacia la placa por el espejo de la cavidad, la luz se polariza verticalmente. Posteriormente, es desviada por el polarizador fuera de la cavidad. Entonces para conseguir la máxima inversión de la población no se aplica voltaje a la celda Pockels, esto se debe a que los fotones secundarios no interactúan nuevamente

con el láser bloqueando la emisión estimulada. Finalmente, cuando se alcanza el máximo de inversión de la población se aplica un voltaje por un periodo de tiempo muy corto, para conseguir un pulso láser de ancho temporal menor a 10 nanosegundos y con la suficiente energía para permitir la conversión a los otros armónicos del láser.

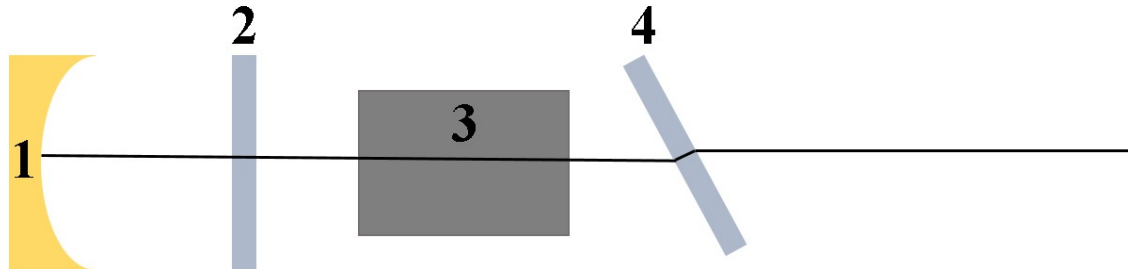


Figura 2.4: Esquema Q-switch. 1. Espejo de la cavidad resonante, 2. Placa de un cuarto de onda, 3. celda Pockels y 4. Polarizador

2.2.2. Obtención de otras longitudes de onda

El láser empleado emite radiación fundamental con una $\lambda = 1064$ nm. Para obtener otras longitudes de onda se emplean cristales de fosfato dideuterio de potasio (KD*P). Para obtener el segundo armónico ($\lambda = 532$ nm) el haz láser interactúa con el cristal (KD*P). Si este haz láser se hace pasar por un segundo cristal (KD*P) se obtiene el cuarto armónico ($\lambda = 266$ nm), el cual se puede mezclar con la residual de $\lambda = 1064$ nm para obtener la λ correspondiente al tercer armónico ($\lambda = 355$ nm), por lo que se pueden estudiar moléculas desde el intervalo infrarrojo cercano a ultravioleta. La estabilidad y la duración del pulso láser depende de la longitud de onda empleada (ver Tabla 2.1). El rayo láser es redireccionado con espejos dicróicos para ser introducido al espectrómetro de masas de forma perpendicular al flujo de la muestra.

Dentro del espectrómetro de masas, el rayo láser pasa a través de una lente de enfoque que reduce el área del pulso a 2.4×10^{-4} cm² aproximadamente, aumentando la probabilidad de fenómenos multifotónicos.

λ (nm)	Ancho temporal (ns)	estabilidad energética
1064	8-9	< 3 %
532	6-7	< 5 %
355	5-6	< 6 %
266	4-5	< 10 %

Tabla 2.1: Propiedades de las longitudes de onda para el láser pulsado de Nd-YAG, modelo: Lab 130

⁴Para medir el área del punto focal se enfocó el haz láser sobre una placa de metal y posteriormente se midió el diámetro del orificio hecho en la placa con un microscopio.

Para realizar el cambio de longitud de onda se deben cambiar los espejos dicróicos que sean acordes con la longitud de onda empleada. Por otra parte, es necesario destapar la cámara del espectrómetro de masas para volver a enfocar el rayo láser en el centro de la zona de interacción, ya que la distancia focal de la lente usada para enfocar depende de la longitud de onda que la atraviesa.

2.3. Formación de iones

Cuando la muestra interactúa con el pulso láser se forman iones positivos (aunque también se forman iones negativos y fragmentos neutros), los cuales son acelerados por dos placas de acero inoxidable con una diferencia de potencial de 1000 V. Posteriormente, la trayectoria de los cationes con respecto al detector es corregida mediante dos pares de placas perpendiculares entre sí (identificadas como XY) con un voltaje de 163 V, y que sirven para desviar el haz de partículas con respecto a el eje horizontal y vertical. El haz de partículas es enfocado con una lente *einzel* (con un voltaje de 140 V) maximizando la cantidad de iones registrados. Luego los iones entran a una zona libre de campo llamada “zona de deriva”. Finalmente llegan al detector ya sea al trabajar con el tubo de vuelo en modo lineal, o bien cuando se utiliza en modo reflectrón.

2.3.1. Reflectrón

El espectrómetro de masas se encuentra acoplado a un reflectrón, que permite mejorar la resolución de los espectros de masas de la siguiente manera, suponiendo que se forman dos iones de la misma relación m/q y se dirigen al detector con diferentes velocidades, entonces al registrar la señal de estos fragmentos se observarían dos señales en lugar una, lo que puede llevar a errores de interpretación al realizar el análisis de datos. Para corregir este problema, los iones se dirigen hacia el reflectrón, cuyo campo eléctrico retardador permite que los iones con mayor energía cinética penetren una mayor distancia que aquellos con menor energía cinética, reduciendo la diferencia espacial entre ellos y de tal manera que una vez reflejados se detecten como una sola señal. En nuestro caso la diferencia de potencial aplicada a las placas extremas del reflectrón es 955 V y 1732 V respectivamente.

La ventaja de realizar los experimentos con el equipo en modo reflectrón es que mejora la resolución de los espectros de masas, lo que ayuda a la separación entre dos señales de iones con tiempo de vuelo similar.

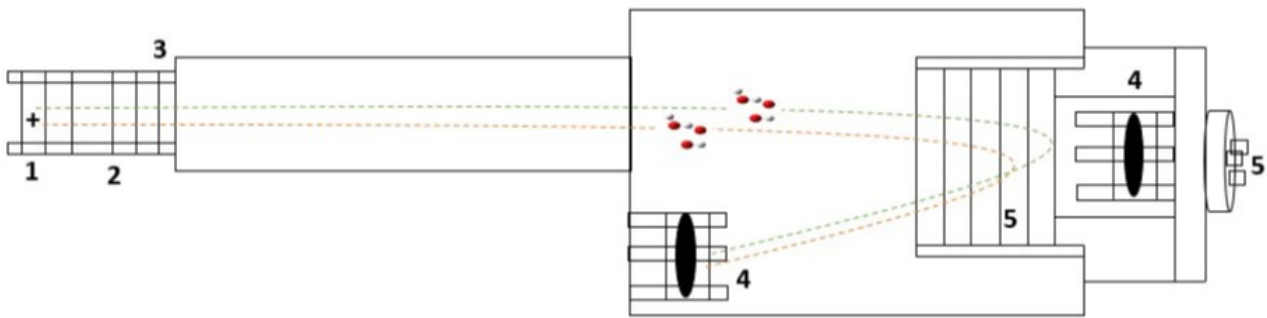


Figura 2.5: Reflectrón: 1-placas de aceleración, 2-lente Einzel (foco), 3-placas xy , 4-detectores de microcanal y 5-placas de reflexión.

La resolución (R) de un espectrómetro de masas está dada por la ecuación

$$R = m/\Delta m. \quad (2.4)$$

Cuando se trabaja con TOF es mejor calcular R con respecto a los tiempos de vuelo. Dado que la masa (m) es proporcional al tiempo de vuelo al cuadrado [145]

$$m = C * t^2 \quad (2.5)$$

donde C la constante de proporcionalidad. Derivando m con respecto a t se obtiene que

$$dm = 2Ct dt \quad (2.6)$$

Dividiendo m entre dm

$$\frac{m}{dm} = \frac{Ct^2}{2Ct dt} = \frac{t}{2dt} \quad (2.7)$$

aproximando dt como una función Δ

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (2.8)$$

donde Δt se toma como el ancho de la señal a la mitad de la altura máxima (FWHM por sus siglas en inglés). Aunque no existe una definición exacta de una “buena” resolución, valores en el intervalo de R entre 2000 a 5000 se consideran como medidas de buena calidad, para $R > 5000$ se considera alta resolución.

2.3.2. Detección y registro de datos

Para la detección de los iones se emplea un detector de placas de microcanal (Jordan C-701), cuya superficie tiene canales cilíndricos de $25 \mu\text{m}$ con un espacio de $32 \mu\text{m}$ entre canales [146]. La placa tiene un potencial negativo de aproximadamente 3500 V responsable de acelerar los electrones producidos al

llegar los iones al detector. Los electrones primarios que se producen por el impacto de los iones positivos generan electrones secundarios en efecto cascada, amplificando la corriente de electrones en un factor de 10^6 con un tiempo de detección en el orden de los nanosegundos, evitando que la señal de los iones se solapen (la separación de los iones de microsegundos).

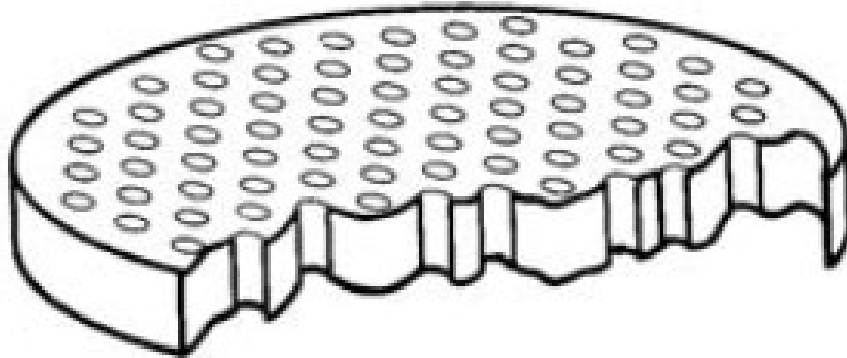


Figura 2.6: Representación de una placa de microcanales.

La señal de corriente que se obtiene del detector es muy baja, por lo que es amplificada empleando un preamplificador VT120 Ortec, que tiene un tiempo de respuesta menor a 1 nanosegundo por lo que no existe riesgo de que dos señales de diferentes fragmentos se traslapen. Posteriormente esta señal es registrada por un sistema ORTEC Easy–MCS con software propio MCS–32 [147]

Los espectros de masas obtenidos son una representación bidimensional de la intensidad de la señal de los iones con respecto a su tiempo de vuelo. Para identificar la masa de los fragmentos se realiza lo siguiente: la energía cinética de los iones está determinada por

$$E_c = eZ\Delta V = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.9)$$

Despejando la velocidad de la ecuación 2.9

$$v = \sqrt{\frac{2eZ\Delta V}{m}} \quad (2.10)$$

Recordando que $v = d/t$ es un movimiento rectilíneo uniforme,

$$\frac{d}{t} = \sqrt{\frac{2eZ\Delta V}{m}} \quad (2.11)$$

Despejando $\frac{t}{\sqrt{m}}$ de la ecuación 2.11

$$\frac{t}{\sqrt{m}} = \frac{d}{\sqrt{2eZ\Delta V}} \quad (2.12)$$

Donde d es la distancia que recorren los iones para llegar al detector, t el tiempo de vuelo de los iones, e la carga del electrón, Z es la carga de los iones (se considera igual a 1, debido al alto requerimiento de energía de la segunda ionización y la baja energía de los fotones empleados), ΔV es la diferencia de voltaje que acelera los iones positivos y m es la masa de los iones.

Suponiendo que en un experimento se producen dos iones A y B, la ecuación 2.12 para cada ion respectivamente es

$$\frac{t_A}{\sqrt{m_A}} = \frac{d}{\sqrt{2eZ\Delta V}} \quad (2.13)$$

$$\frac{t_B}{\sqrt{m_B}} = \frac{d}{\sqrt{2eZ\Delta V}} \quad (2.14)$$

Igualando las ecuaciones 2.13 y 2.14

$$\frac{t_A}{\sqrt{m_A}} = \frac{t_B}{\sqrt{m_B}} \quad (2.15)$$

El tiempo de los iones se obtiene del espectro de masas y si se conoce la masa de uno de los iones se puede calcular la masa de todos los iones a partir de la ecuación 2.15. Debido a que en el presente estudio el ion más ligero que se puede obtener es el H^+ y por lo tanto el primero en ser registrado en el espectro de masas, se toma este ion como referencia para calcular la masa de todos los demás.

$$m_n = \left(\frac{t_n}{t_{H^+}} \right)^2 m_{H^+} \quad (2.16)$$

Por lo tanto la masa de cualquier ion se identifica mediante la ecuación 2.16. Después de identificar la masa de los iones se proponen las estructuras correspondientes a partir de la estructura de la muestra o mediante lo reportado en la literatura.

La adquisición de los espectros de masas se realizó para $\lambda = 532$ y 355 nm en el intervalo de 100 a 400 mW con un incremento de 20 mW en cada registro. Cada medida consta de 10,000 disparos láser con el propósito de obtener resultados que sean reproducibles. Además, de que una sola molécula no podría producir todos los iones que se observan en el espectro de masas, por lo que se debe emplear la estadística para obtener un espectro representativo. En otras palabras, cuando se forma el ion esa molécula no produjo ningún otro fragmento hijo y viceversa, cuando se producen fragmentos más pequeños se debe a que la molécula estudiada fue destruida. Posteriormente se obtuvo la corriente iónica

usando un software de análisis de datos (Origin 2019 [148]), de los diferentes máximos identificados en el espectro de masas para cada uno de los espectros obtenidos. Para cada molécula se registro un total de 16 espectros de masas para $\lambda = 355$ y 532 nm, asimismo, se tomaron 7 espectros para $\lambda = 266$ nm, resultando en un total del 39 espectros de masas para cada molécula estudiada. En total se analizaron 4 muestras diferentes, en la Figura 2.7 se presenta un ejemplo de los espectros de masas obtenidos.

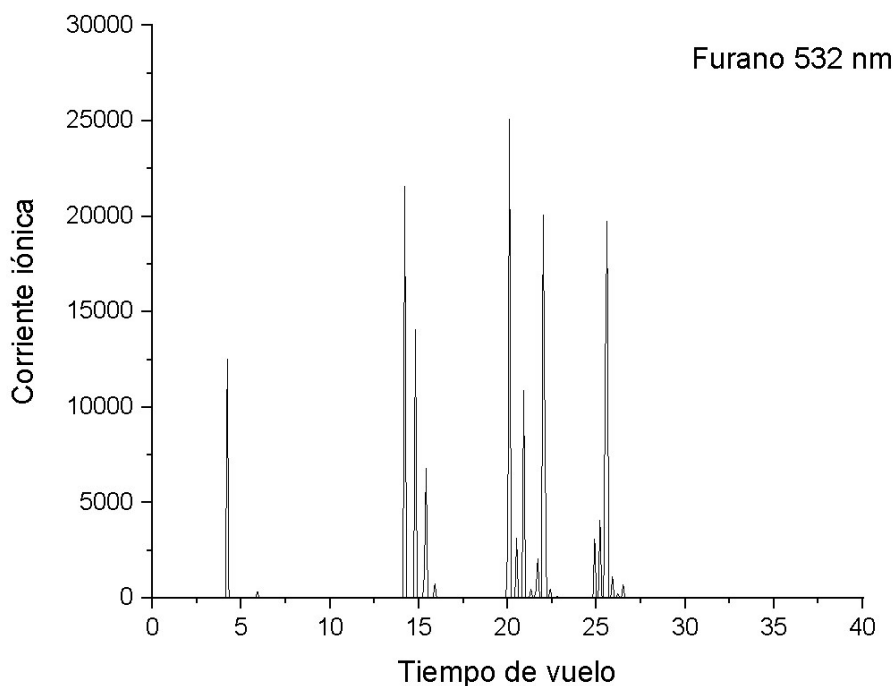


Figura 2.7: Ejemplo de una espectro de masas obtenido para furano para $\lambda = 532$ nm y una potencia de 200 mW. El tiempo de vuelo representa el tiempo que tardan los iones en llegar de la zona de interacción al detector.

Los datos obtenidos mediante el software Origin se organizan y analizan utilizando el programa Excel de la paqueteria de Office [149]. Se grafica el comportamiento de cada uno de los iones obtenidos para un longitud de onda y muestra en particular con respecto a la intensidad de radiación. Por ejemplo, la Figura 3.15b muestra la corriente iónica del ion C^+ obtenido de furano para $\lambda = 532$ nm, con el propósito de observar como influye la intensidad de radiación en la producción de los iones obtenidos.

2.3.3. Error sistemático

Los espectros de masas presentados en este trabajo se obtienen de la suma de 10,000 disparos láser con la finalidad de darle validez estadística a los datos obtenidos. Esto es debido a que la interacción de la muestra con un disparo láser puede mostrar pequeñas diferencias en los espectros obtenidos con respecto a otros disparos, derivado de la posición u orientación de la moléculas

al momento de absorber los fotones. Por lo tanto, los espectros de masas se generan por la suma de muchas cuentas, lo que ayuda a que estos experimentos sean reproducibles. Esto es importante cuando se desea hacer una comparación de un experimento modificando alguna de sus variables, como es el caso de este trabajo donde se estudia el efecto de la longitud de onda y la intensidad de radiación en la ionización y fragmentación de las moléculas analizadas.

La identificación de los iones empleando un espectrometro de masas por tiempo de vuelo (TOF) está directamente relacionada con el tiempo de vuelo de los iones desde la zona de interacción hasta el detector. El TOF de los iones consiste de la suma del tiempo de viaje en el tubo de vuelo en la zona de deriva t_d , el tiempo de aceleración de los iones t_a y tiempo del ancho temporal del pulso láser y la ionización del ion t_0 [27]⁵ En el presente experimento todos los parámetros que afectan el tiempo de vuelo se pueden considerar constantes a excepción del voltaje de aceleración de los iones, por lo que el error en el tiempo de vuelo esta dado por la ecuación 2.17 [150]⁶

$$\frac{dT_{OF}}{T_{OF}} = \pm \frac{dV}{2V} \quad (2.17)$$

Debido a que la incertidumbre relativa en el voltaje de las fuentes de voltaje es pequeña 0.01 % se puede tomar la derivada como una delta, por lo que el error relativo del TOF seria igual a 0.005 %.

2.3.4. Error en la Corriente iónica

Como se mencionó en la subsección 2.2.2 la estabilidad del láser varía para cada longitud de onda correspondiente a los armónicos, lo que se refleja en pequeñas variaciones en la potencia del láser. Estas variaciones afectan directamente la corriente iónica (CI) por lo que se debe tener en cuenta que es posible que existan pequeñas diferencias en la tendencia de la CI con respecto a la intensidad de radiación. Es importante mencionar que usualmente el láser empleado es muy estable con variaciones del 1 % o menores, sin embargo debido a condiciones externas al equipo como variaciones en suministro eléctrico por ejemplo, es posible que la estabilidad mencionada cambie, pero siempre se mantiene bajo los valores reportados por el proveedor.

⁵Página 124.

⁶Página 65.

2.4. Método computacional

Se realizó el cálculo de las energías de los reactivos, intermediarios y productos relacionados con los mecanismos de disociación para los iones más intensos de furano y tiofeno empleando el funcional M06-2x con la base 6-311++G(2d,2p), todos los cálculos fueron realizados utilizando el programa de química cuántica Gaussian 09 [151]. Se optimizó la estructura de las moléculas o fragmentos. Se verificó que dichas estructuras correspondieran a mínimos o puntos de silla. Para mínimos el número de frecuencias imaginarias debe ser igual 0 y para los estados de transición debe tener una frecuencia imaginaria.

Para la propuesta de mecanismos de fragmentación, se partió de un proceso de ionización-disociación, por lo que primero se calculó la energía de ionización, la cual se compara con resultados experimentales. Para los mecanismos de fragmentación se tomó como punto de partida el ion padre. Los cálculos solo se realizaron para las moléculas aromáticas, debido a que sus análogos saturados presentan gran pérdida de hidrógenos y es difícil predecir como son estos mecanismos para la pérdida de H y la etapa correspondiente del proceso de interacción radiación-materia.

Capítulo 3

Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio de la interacción de furano, tiofeno, THF y THT al interactuar con radiación láser de $\lambda = 532$ nm, 355 nm y 266 nm. Primero se presentan los resultados obtenidos para $\lambda = 266$ nm, para cada una de las moléculas estudiadas. Posteriormente se hace una comparación de los resultados correspondientes a $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm. Además, estos resultados muestran el efecto del heteroátomo (S y O) en los mecanismos de disociación identificados en el estudio realizado. Por otra parte, también se estudió la influencia de saturación en la fragmentación de las moléculas al contrastar los iones obtenidos para las moléculas aromáticas y sus análogos saturados.

3.1. Multifotoionización para una longitud de onda de 266 nm.

Los fotones de mayor energía empleados en el presente experimento corresponden a la longitud de onda de 266 nm (4.66 eV) por lo tanto se requiere de una menor absorción de fotones para la ionización o disociación de las moléculas estudiadas en comparación con las otras longitudes de onda empleadas. Para $\lambda = 266$ nm se realizó el registro de los espectros de masas de las muestras estudiadas para una intensidad de radiación en el intervalo de 2.13×10^8 a 1.70×10^9 W/cm². A continuación, se presentan los resultados obtenidos para las moléculas de furano, THF, tiofeno y THT.

3.1.1. Resultados del furano para $\lambda = 266$ nm.

En esta sección se analizan resultados experimentales de furano obtenidos con $\lambda = 266$ nm (Figura 3.1) donde se discute el origen de los fragmentos con carga positiva acorde con resultados previos o a través de la propuesta de mecanismos de fragmentación. Estudios teóricos previos han publicado que la energía de excitación de los primeros estados excitados se encuentran en

un intervalo de 5.96 a 6.73 eV [37](Tabla 3.1)¹. Luego, la absorción de un solo fotón no es suficiente para alcanzar ninguno de los estados excitados del furano, como consecuencia, para la ionización de la molécula se requiere de la absorción simultánea de al menos dos fotones.

Estado	Energía (eV)
S_0	0
S_1	5.96
S_2	6.17
S_3	6.4
S_4	6.5
S_5	6.64
S_6	6.73

Tabla 3.1: Energía de los estados excitados de furano, tomando como referencia el estado basal.

La presencia de los iones H^+ y C^+ parece indicar que la disociación completa de la molécula se ve favorecida en las condiciones experimentales empleadas. Sin embargo, la ausencia de O^+ contradice la suposición de una fragmentación intensa, aunque esto se puede deber a rupturas heterolíticas entre el enlace C–O donde el oxígeno conserve ambos electrones del enlace y se produce el ion O^- que no puede ser identificado en el espectrómetro de masas con su configuración actual.

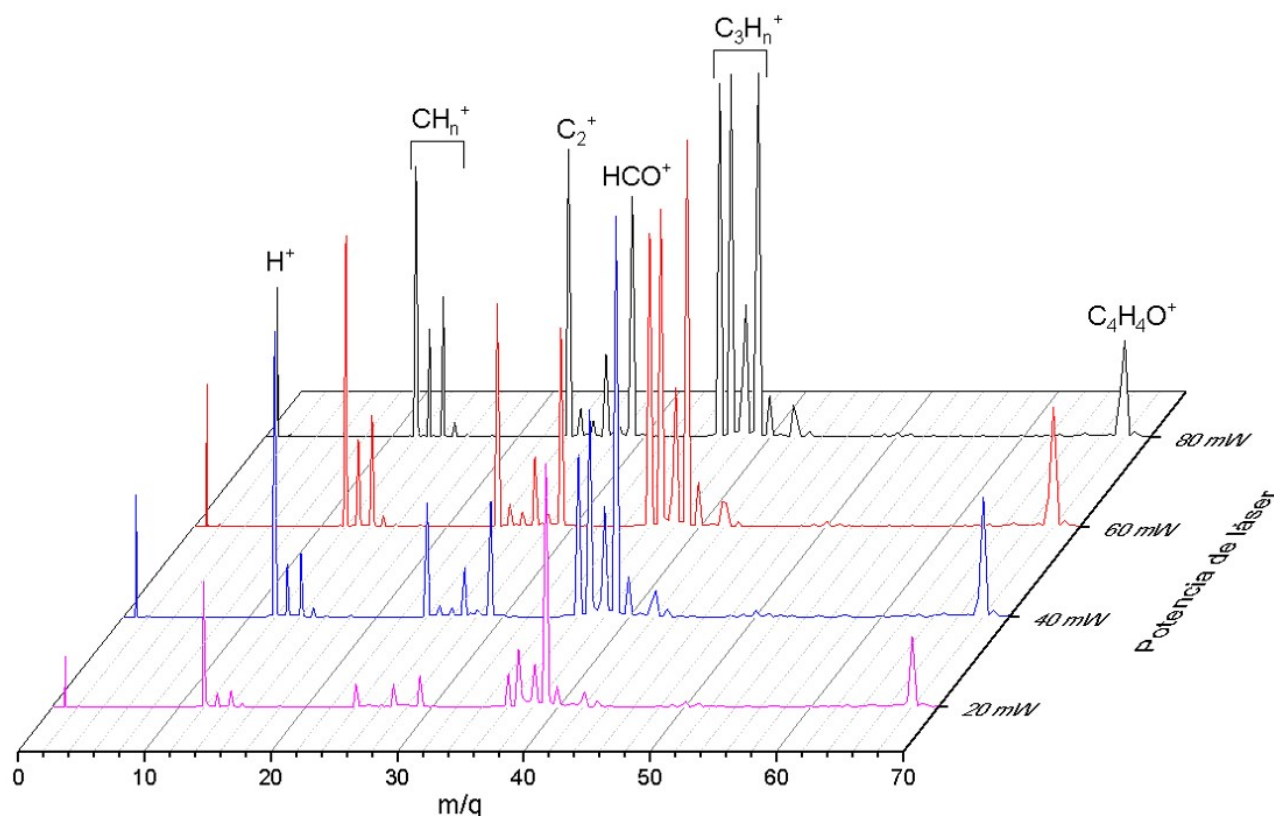


Figura 3.1: Espectros de masas de furano a diferentes potencias de láser con $\lambda = 266$ nm.

¹Datos tomados de [37]

Por otra parte, se podría esperar que el H se produjera directamente de la molécula sin ionizar. Se debe tomar en cuenta que la energía de disociación del enlace C_{α} -H es de 5.16 eV [152], por lo que se requiere la absorción de dos fotones de $\lambda = 266$ nm (4.66 eV), pero esa energía también sería suficiente para ionizar al furano, por lo que ambas rutas de producción de H^+ son factibles.

Los siguientes iones que destacan son el C_2^+ y el HCO^+ para este último ha sido publicado que tiene un canal de fragmentación competitivo con el ion $C_3H_3^+$ (Figura 3.2). Sin embargo, en estudios previos se ha demostrado que $C_3H_3^+$ tiene preferencia [153], lo cual concuerda con nuestros resultados. Otra posibilidad de obtener el ion $C_3H_3^+$ es por un proceso de fragmentación secundaria a partir del ion $C_3H_4^+$ (ecuación 3.1) [154] el cual presenta una señal muy débil en los espectros registrados, lo que sugiere que el fragmento $C_3H_3^+$ proviene directamente del furano. Además, se puede observar un comportamiento similar de la CI del ion padre con el $C_3H_3^+$, lo que indica que este fragmento proviene del catión $C_4H_4O^+$.

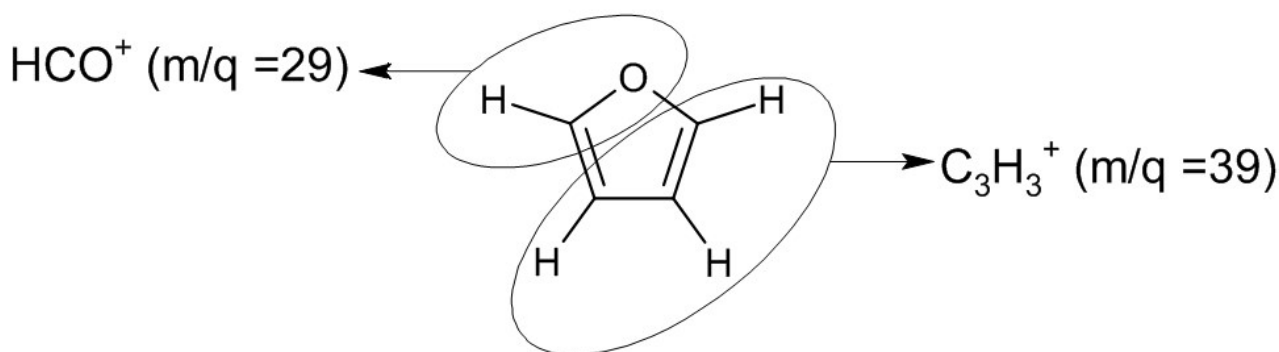
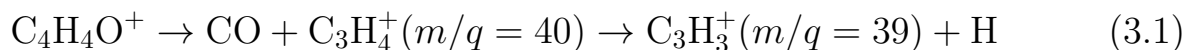
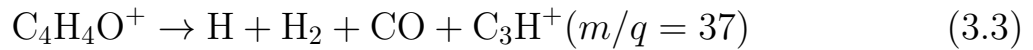
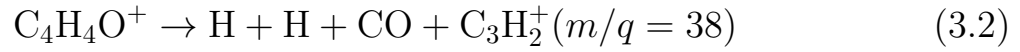


Figura 3.2: Posibles estructuras de los iones HCO^+ y $C_3H_3^+$.



Se puede observar que para la potencia más baja del láser (10 mW) la señal correspondiente a $C_3H_3^+$ es la de mayor intensidad, pero conforme se aumenta la potencia del pulso láser, los iones $H_2C_3^+$ y HC_3^+ (ecuación 3.2 y 3.3) incrementan su relevancia en el espectro de masas. Se ha publicado que estos iones provienen de mecanismos de fragmentación de cuatro cuerpos que involucran la pérdida de hidrógeno, con unas barreras de energía de 17.80 eV y 17.45 eV respectivamente [155]. Por lo que se necesitaría la absorción de cuatro fotones de $\lambda = 266$ nm (4.66 eV) para llevar a cabo el proceso:



Por otra parte, es posible que estos iones provengan de la desprotonación del ion C_3H_3^+ , sin embargo, como se puede observar en la gráfica 3.3 el comportamiento de los iones H_2C_3^+ y HC_3^+ no muestra relación con el ion C_3H_3^+ , lo que sugiere que estos iones provienen de otros mecanismos de fragmentación, como el mencionado de la fragmentación de cuatro cuerpos.

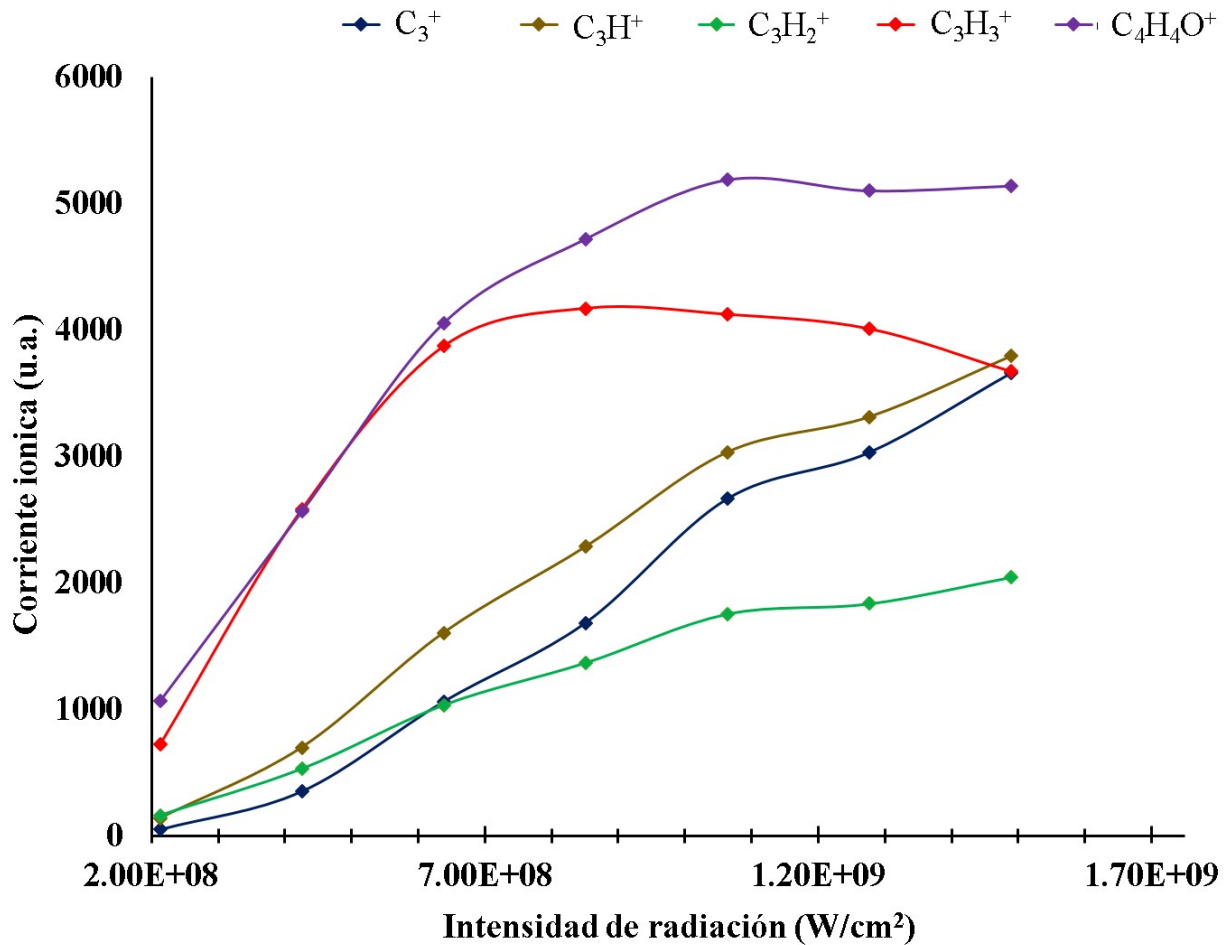


Figura 3.3: Corriente iónica de C_3^+ ($m/q = 36$), C_3H^+ ($m/q = 37$), C_3H_2^+ ($m/q = 38$), C_3H_3^+ ($m/q = 39$) y $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^+$ ($m/q = 68$) del espectro de masas de furano obtenido con $\lambda = 266$ nm en el intervalo de 2.13×10^8 a 1.49×10^9 W/cm². La CI del ion de $m/q = 68$ fue multiplicada por un factor de 3.3.

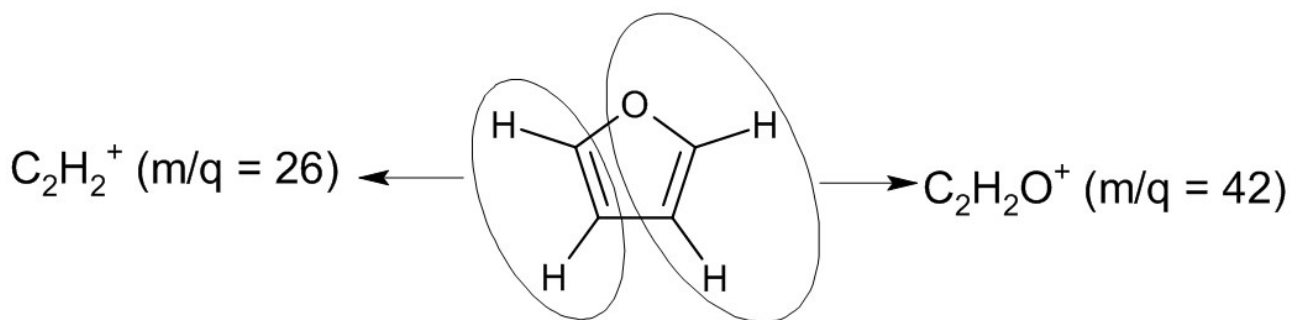


Figura 3.4: Posible estructura del ion de masa $C_2H_2O^+$.

En la Figura 3.3 también se puede observar que la CI del ion de furano alcanza un máximo para 1.28×10^9 w/cm² y posteriormente muestra un cambio mínimo con el aumento de la intensidad de radiación. Esto indica que la fragmentación del ion padre se favorece al haber más fotones disponibles, en consecuencia la CI de los fragmentos más pequeños se incrementa. Otro de los fragmentos de mayor masa identificado corresponde al $C_2H_2O^+$ el cual podría provenir directamente de la estructura cíclica del anillo (Figura 3.4), además se observa una señal débil para el ion $C_2H_3O^+$ el cual involucra una migración de hidrógeno (Figura 3.5). Además, otros fragmentos detectados provienen de la migración de hidrógenos, por ejemplo $C_2H_3^+$ y CH_2^+ .

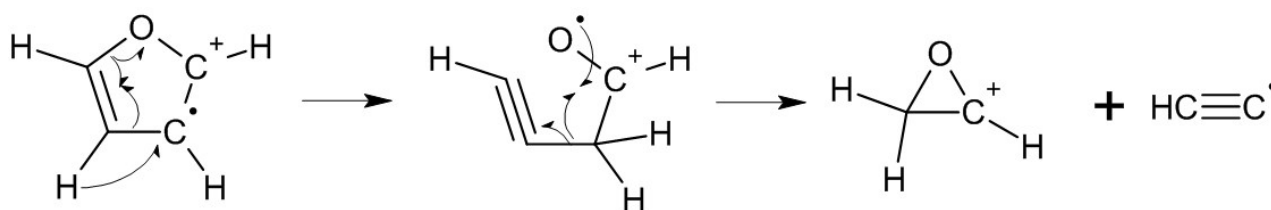


Figura 3.5: Propuesta de mecanismo de fragmentación para la producción del ion $C_2H_3O^+$.

3.1.2. Resultados del tetrahidrofurano para $\lambda = 266$ nm

Para $\lambda = 266$ nm el espectro de masas de THF (Figura 3.6) se caracteriza por la presencia de iones de bajo peso molecular, tal como lo es H^+ y C^+ donde este último es el principal ion positivo obtenido para todo el intervalo de intensidades de radiación, lo que supone un proceso de disociación-ionización de la molécula. Esta idea es reforzada por la ausencia del ion padre como se puede observar en la Figura 3.6. Es importante destacar que esta molécula tiene un potencial de ionización de 9.38 eV por lo que se necesita de la absorción de tres fotones con $\lambda = 266$ nm para ionizar al THF.

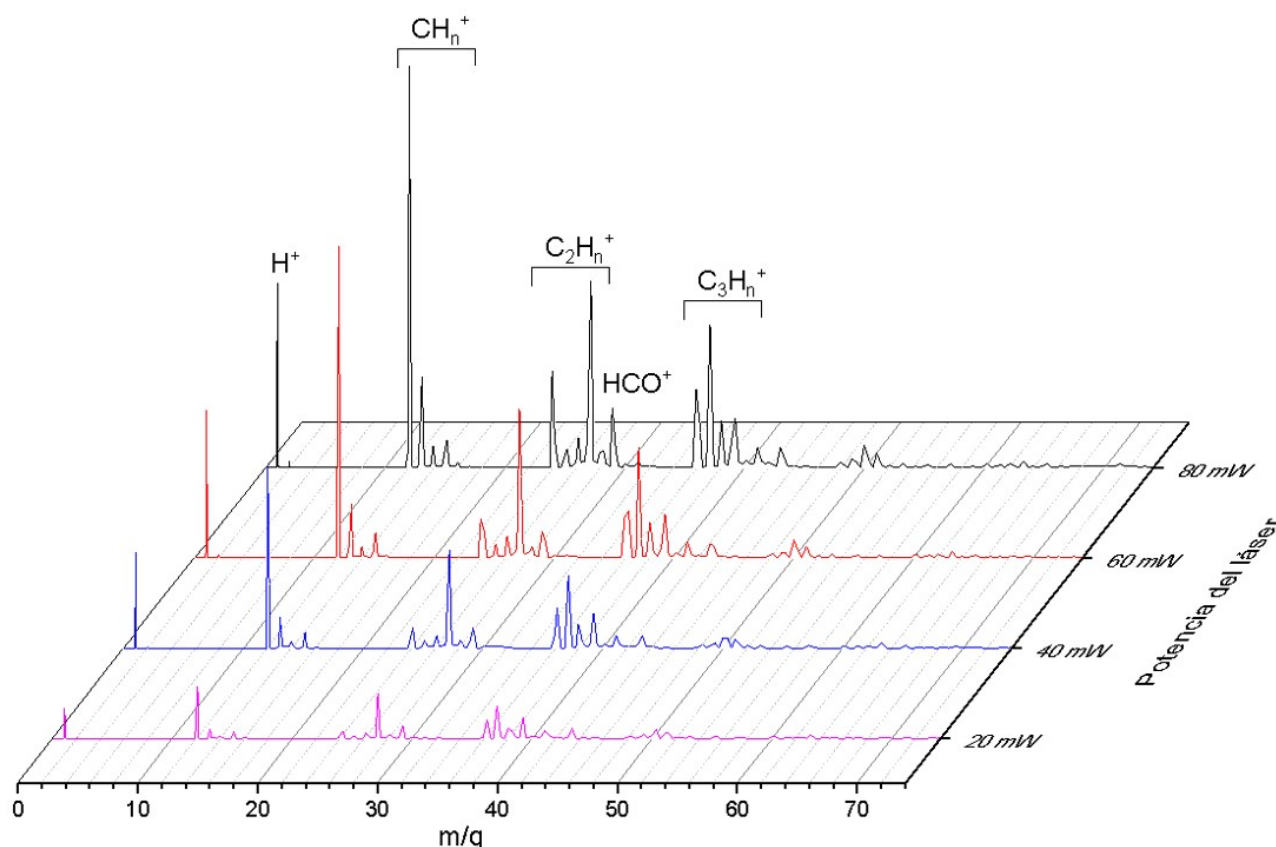


Figura 3.6: Espectros de masas de tetrahidrofurano a diferentes potencias del láser con $\lambda = 266$ nm.

Se puede observar cierta similitud en los iones identificados en los espectros de masas de furano y THF a pesar de la diferencia en la intensidad de las señales registradas, lo que da un indicio de la tendencia del THF a la pérdida de hidrógenos, debido a que cada carbono está enlazado a dos H a diferencia del furano. Uno de los iones que resalta la similitud en ambos espectros es el ion $C_2H_3^+$ con la diferencia de que en el furano se involucra la migración de H y en el THF la pérdida de H, lo que indica que ambas estructuras cíclicas presentan un mecanismo de disociación semejante con pasos intermedios que involucran la pérdida o migración de H.

Los iones C_3H^+ y $C_3H_2^+$ se propone que provienen principalmente de remover un electrón de las capas internas de valencia, particularmente de las capas 2s de carbono u oxígeno [94]. Por otra parte, el fragmento HCO (también identificado en furano 3.2) junto con el fragmento CH_3 podrían originarse de una fragmentación secundaria del $C_2H_2C_2H_2O$ identificado como uno de los productos de las disociaciones primarias del THF [156]. Los iones C_2^+ , $C_2H_3^+$, C_3^+ y C_3H^+ son evidencia de la pérdida de hidrógeno, sin embargo, a pesar de haber más átomos de hidrógeno disponibles para la producción del ion H^+ con respecto a furano, la CI registrada en el espectro de masas es menor para el THF como se puede ver en la gráfica 3.7.

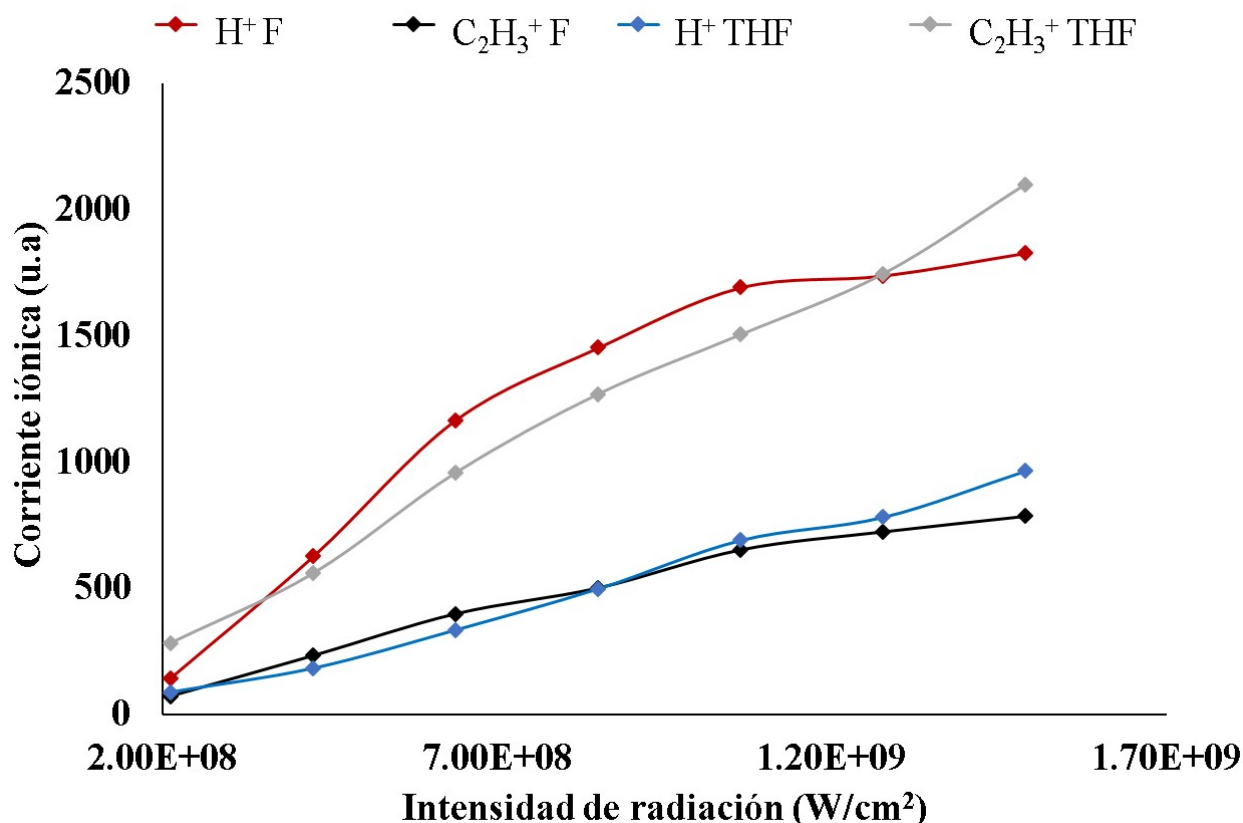


Figura 3.7: Comparación de la CI de los iones H^+ y $C_2H_3^+$ en la ionización de furano y THF con una $\lambda = 266$ nm.

3.1.3. Resultados del tiofeno para $\lambda = 266$ nm

Con respecto a la molécula de tiofeno se muestran los espectros de masas obtenidos para $\lambda = 266$ nm (3.8). La intensidad registrada para H^+ y C^+ sugiere una fragmentación intensa de la muestra. El ion H^+ correspondiente a la desprotonación del tiofeno se espera que provenga en mayor cantidad de la posición α debido a la mayor estabilidad del isómero $\alpha-C_4H_3S^-$ en comparación con el $\beta-C_4H_3S^-$ [157] con una energía de disociación de aproximadamente 4.99 eV [157]. Luego, la absorción de un solo fotón de $\lambda = 266$ nm (4.66 eV) es insuficiente para romper el enlace $C_\alpha-H$, por lo que se requiere de la absorción de dos fotones, pero la absorción de este también provocaría la ionización de tiofeno. El ion padre apenas es perceptible en todo el intervalo de potencias del láser estudiado como se puede ver en la Figura 3.8, lo que indica una pérdida de H antes de la ionización de la molécula. Otros iones pesados que fueron identificados son $C_2H_2S^+$, C_3HS^+ y $C_4H_3S^+$ los cuales solo fueron detectados para $\lambda = 266$ nm (Figura 3.8) con una señal débil para el caso del ion de $m/q = 58$ mientras que las correspondientes a los fragmentos restantes fueron más débiles, pero se pueden distinguir del fondo o ruido.

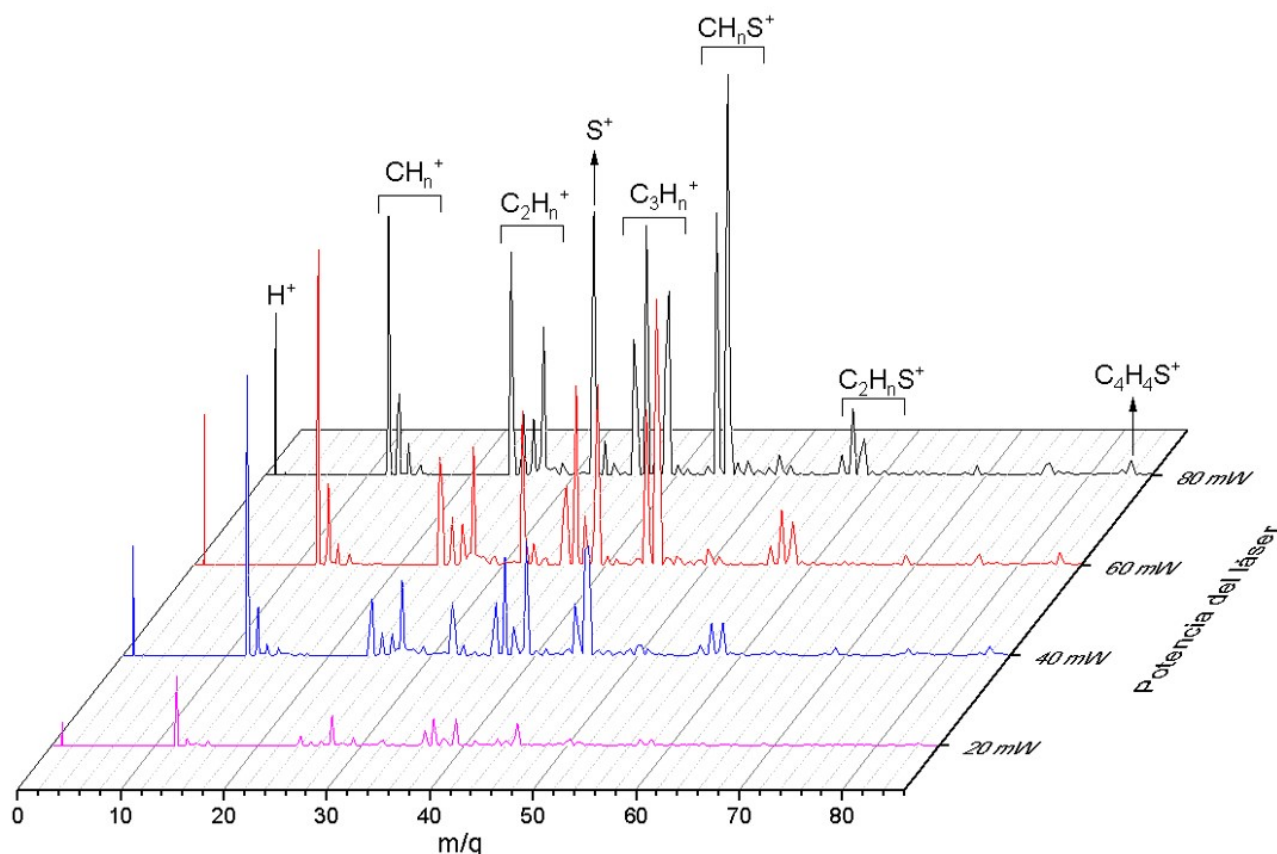


Figura 3.8: Espectros de masas de tiofeno a diferentes potencia de láser con $\lambda = 266$ nm.

Como se mencionó en la sección 1.4 se esperaba observar la migración de hidrógeno en la fragmentación de tiofeno, esto queda evidenciado de manera indirecta por la producción de los iones CH_2^+ y C_2H_3^+ , debido a que cada átomo de carbono solo está enlazado a un hidrógeno en la molécula de tiofeno. También se puede observar una señal intensa para el heteroátomo (S^+) el cual puede provenir de una segunda fragmentación posterior a la apertura de anillo mediante la ruptura del enlace C-S. Así mismo se puede observar la migración de hidrógeno hacia el átomo de S, correspondiente a la relación m/q igual a 33 y 34. Estos fragmentos son una evidencia de la migración de hidrógeno presente en la disociación del tiofeno. Los iones de masas 36 a 39 probablemente presentan el mismo origen que en el caso de furano por la similitud de las moléculas. De hecho las dos señales análogas a los principales productos de la ionización de furano, también fueron identificadas en tiofeno (Figura 3.9), correspondientes a los iones C_3H_3^+ y HCS^+ (HCO^+ para el furano).

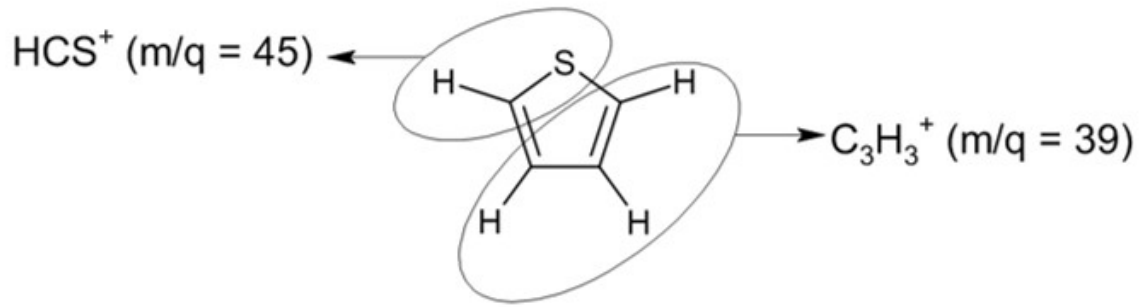


Figura 3.9: Posible origen de las estructuras de los iones HCS⁺ y C₃H₃⁺.

Sin embargo, a diferencia del furano, el fragmento que posee el heteroátomo tiene preferencia sobre el C₃H₃⁺, lo que sugiere que el azufre tiende a preservar la carga con mayor facilidad que el oxígeno en las estructuras cíclicas estudiadas, lo cual es reforzado por la intensa señal registrada para el S⁺ principalmente para altas potencias del láser.

Para una potencia del láser de 80 mW se puede observar que la señal de mayor intensidad corresponde al ion HCS⁺, lo que coincide con estudios de tiofeno sustituido por halógenos [158]. Este ion puede perder un protón para producir el ion CS⁺.



Si se observa el comportamiento de la corriente iónica de ambos iones en intervalo más amplio de la intensidad de radiación, se nota un comportamiento similar, con una menor CI del ion CS⁺ (Figura 3.10) lo cual sugiere que este ion proviene del HCS⁺. Lo mismo se puede observar en el caso de los iones C₃H⁺ y C₃H₃⁺, que a diferencia del furano (Figura 3.3) si muestran que existe una relación de la CI. Es importante señalar que, aunque el ion de $m/q = 37$ muestra una señal de mayor intensidad para 80 mW en el espectro de masas, tiene menor CI que el de $m/q = 39$, entonces la altura solo es un reflejo de la contribución de otros procesos que dan lugar a este ion.

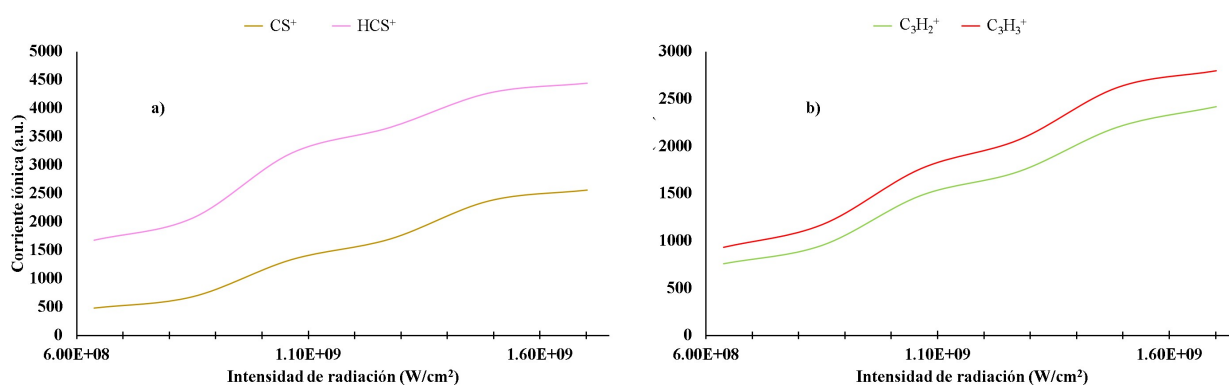


Figura 3.10: Comparación de la corriente iónica de a) CS^+ y HCS^+ y b) C_3H_2^+ y C_3H_3^+ del espectro de masas de tiofeno obtenido con $\lambda = 266$ nm en el intervalo de 6.38×10^8 a 1.49×10^9 W/cm^2 .

3.1.4. Resultados del tetrahidrotiofeno para $\lambda = 266$ nm

Para concluir con los resultados experimentales correspondientes a $\lambda = 266$ nm se presentan los espectros de THT. En la Figura 3.11 se observa una señal intensa para C^+ , este átomo forma cuatro enlaces en el THT por lo que una señal intensa de C^+ indica una fragmentación completa de la molécula. Por otra parte, el ion C_2H_3^+ es el más abundante en el presente experimento, el cual requiere de la pérdida de un átomo de hidrógeno de uno de los carbonos, ya que originalmente cada carbono se encuentra unido a dos hidrógenos. En el espectro de masas se puede ver una pequeña señal del ion $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+$, lo cual implica la pérdida del fragmento neutro C_2H_4 , y este podría ser el origen del ion C_2H_3^+ .

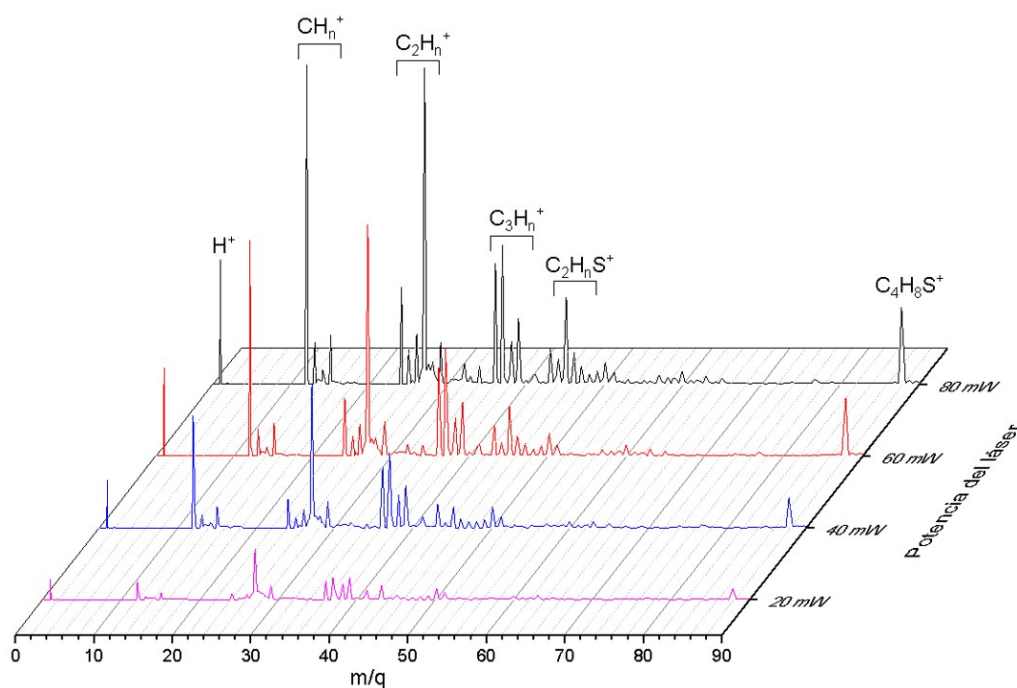


Figura 3.11: Espectros de masas de tetrahidrotiofeno a diferentes potencia de láser con $\lambda = 266$ nm.

El proceso de desprotonación de la molécula es sugerido para la producción de $C_2H_3^+$, pero es evidente para la formación de los iones C_3^+ , C_3H^+ , $C_3H_2^+$ y $C_3H_3^+$, donde, se requiere de la pérdida de tres a seis átomos de hidrógeno. Sin embargo, no es posible proponer con gran precisión en dónde tiene lugar la desprotonación. Se identificó la señal correspondiente al THT (3.11) formado por la absorción de dos fotones de $\lambda = 266$ nm (4.66 eV).

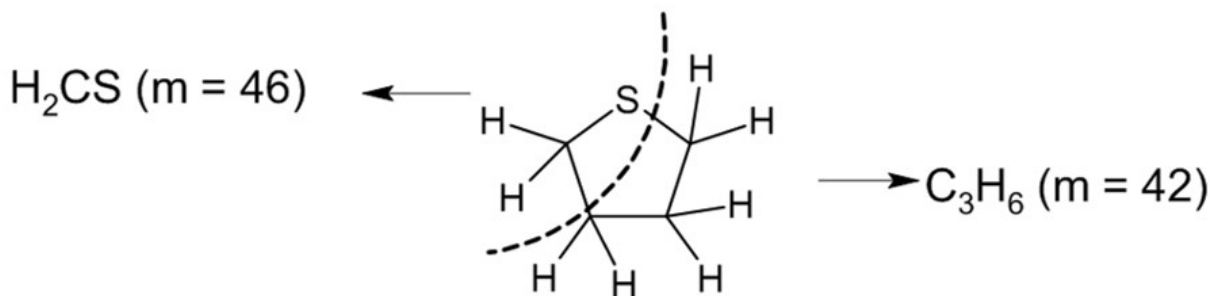


Figura 3.12: Posible origen de las estructuras de los fragmentos H_2CS^+ y $C_3H_6^+$.

Como se mencionó en el párrafo anterior, la formación de algunos de los iones identificados en el espectro de masas de THT indican la pérdida de hidrógeno, por lo que es de esperarse que H^+ presente una de las señales de mayor intensidad en el espectro de masas. Sin embargo, como se puede observar en la Figura 3.11 la producción de H^+ no se ve favorecida.

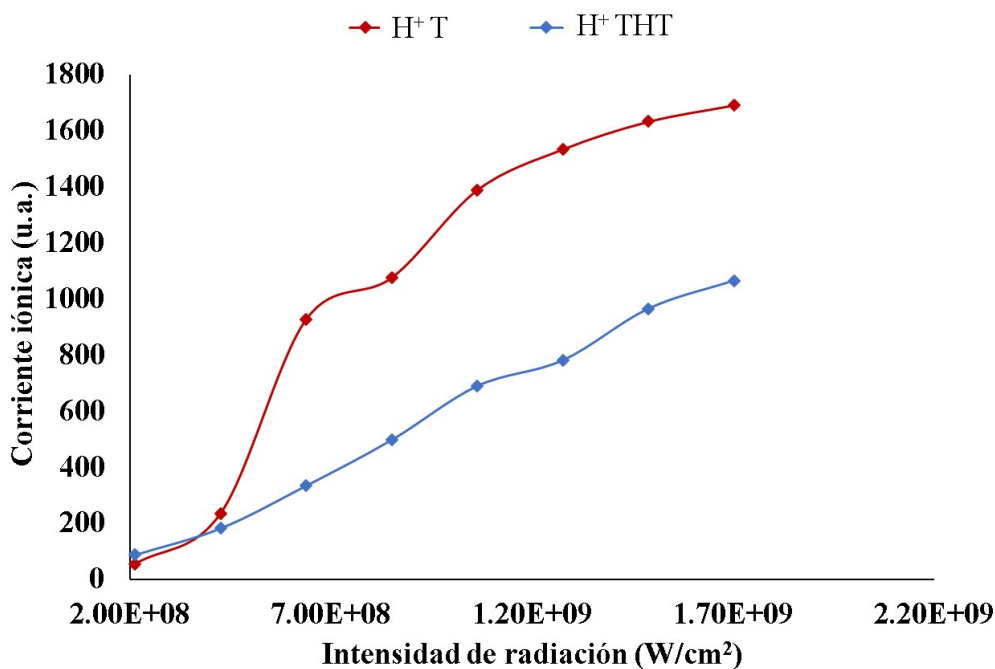


Figura 3.13: Comparación de la CI de catione H^+ en la ionización de tiofeno y THT con una $\lambda = 266$ nm.

Por otra parte, se realizó una comparación de la señal correspondiente a H^+

obtenidas de THT y tiofeno (Figura 3.13). En ella se muestra que se produce mayor cantidad del catión de hidrógeno de tiofeno, a pesar de que este posee menos hidrógenos en comparación con el THT. Lo anterior indica que gran parte de los hidrógenos desprendidos de la molécula son neutros.

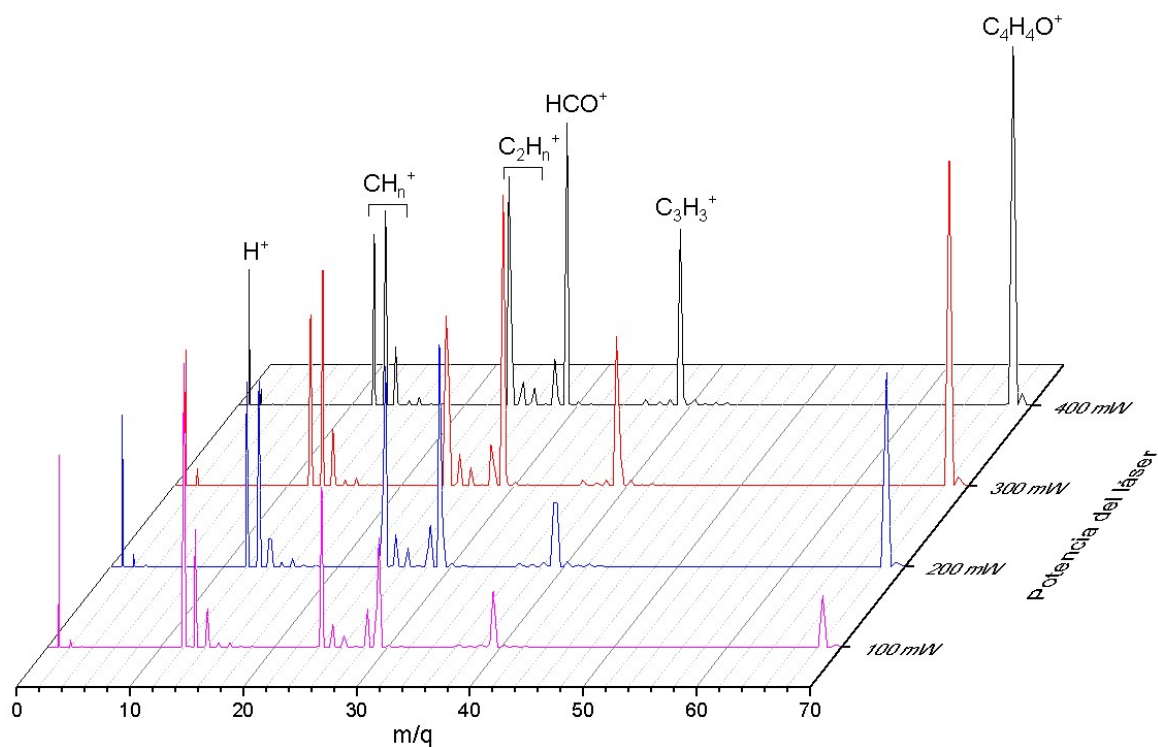
3.2. Resultados obtenidos de la ionización multifotónica de furano, THF, tiofeno y THT para $\lambda = 532$ y 355 nm

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la fragmentación del furano, THF, tiofeno y THT para las longitudes de onda de $\lambda = 532$ nm y $\lambda = 355$ nm. La adquisición de datos para ambas longitudes de onda se realizó en el mismo intervalo de intensidad de radiación, por lo que las diferencias en los espectros de masas son un reflejo del efecto de la longitud de onda, en la ionización o disociación de la muestra.

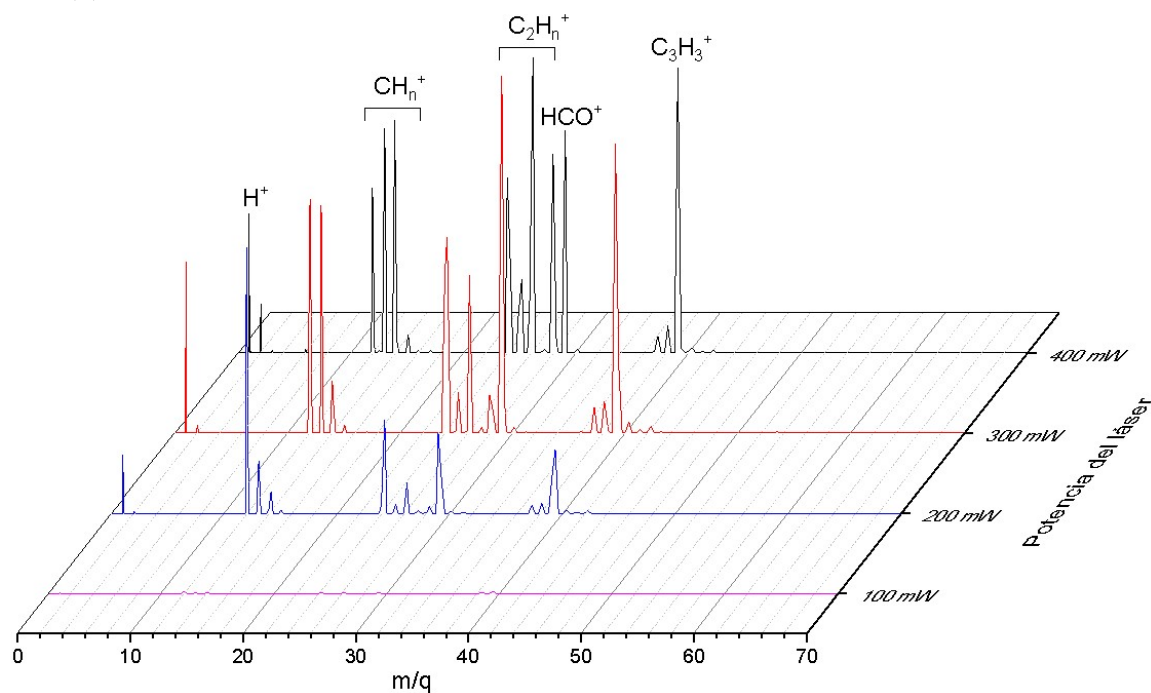
3.2.1. Resultados del furano

Los iones obtenidos en la interacción de radiación láser con furano son identificados a partir de su relación masa/carga para ambas longitudes de onda. Debido a las condiciones experimentales es posible hacer una comparación de los iones obtenidos para $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm, donde los resultados obtenidos son afectados por las transiciones electrónicas involucradas en la producción de los fragmentos positivos. De acuerdo con la Tabla 3.1 para alcanzar el estado excitado de menor energía S_1 se necesita al menos de la absorción de dos y tres fotones de $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm respectivamente.

En la Figura 3.14 se puede observar que para producir H_2^+ con $\lambda = 532$ nm es necesario una mayor intensidad de radiación en comparación con $\lambda = 355$ nm, sin embargo, para altas intensidades de radiación $\lambda = 532$ nm produce mayor cantidad del ion mencionado (Figura 3.15a). El comportamiento de H^+ y C^+ muestra similitud para la misma λ , ya que se observa un decrecimiento de ambos iones al usar $\lambda = 355$ nm (Figura 3.15b).

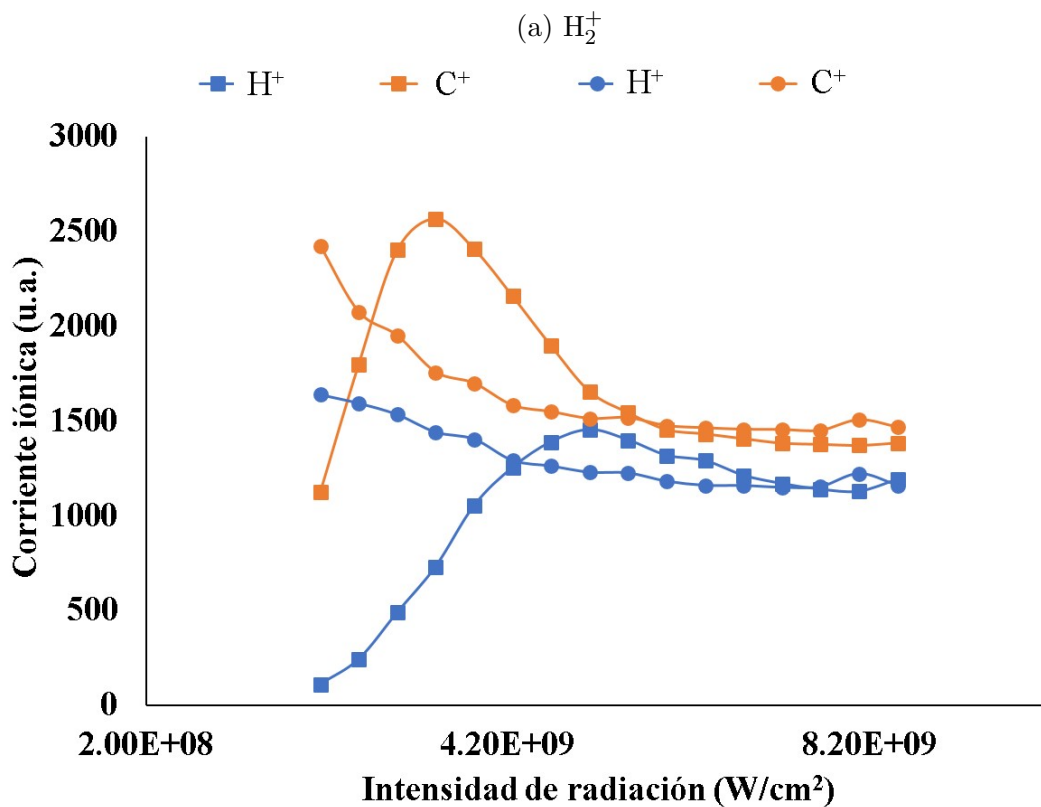
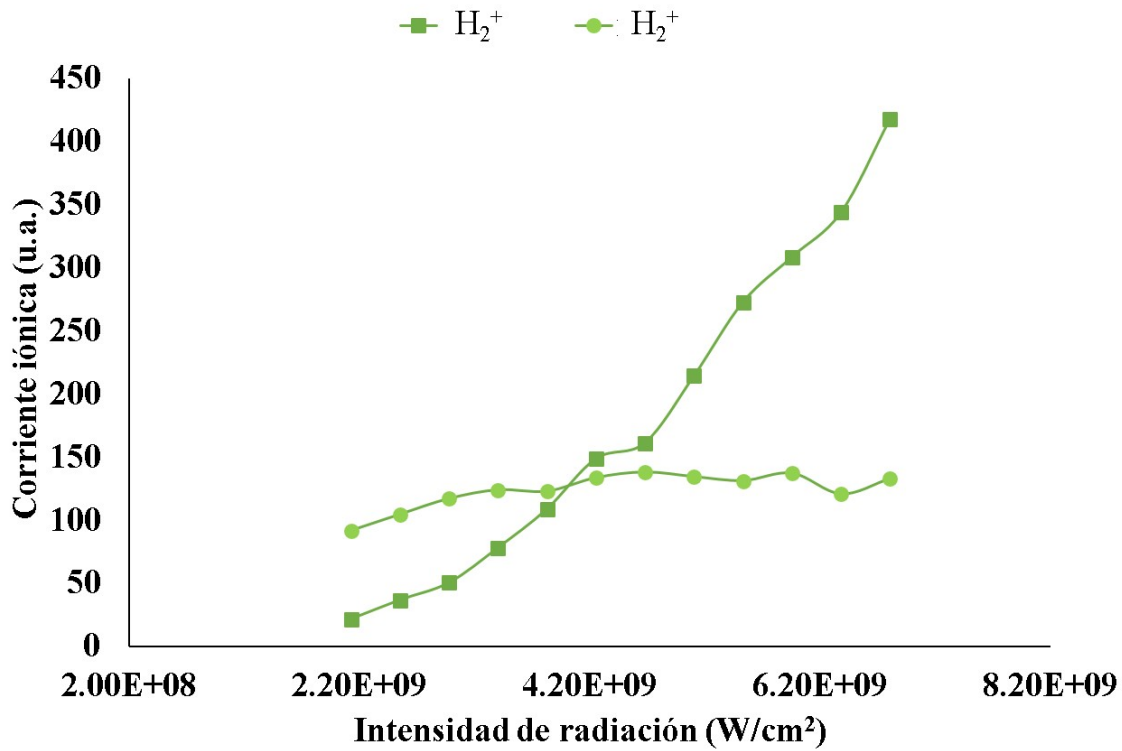


(a) Espectros de masas de furano a diferentes potencia de láser para $\lambda = 355$ nm



(b) Espectros de masas de furano a diferentes potencia de láser para $\lambda = 532$ nm

Figura 3.14: Comparación de espectros de masas de furano obtenidos con $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm².



(b) H⁺ y C⁺

Figura 3.15: Comparación de la corriente iónica de los iones obtenidos con $\lambda = 355 \text{ nm}$ (●) y $\lambda = 532 \text{ nm}$ (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a $8.51 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$.

Por otra parte, en el caso de $\lambda = 532 \text{ nm}$ la producción de los iones alcanza un máximo para la intensidad de radiación de $5.11 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ y $3.40 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ para H⁺ y C⁺ respectivamente. Sin embargo, para intensidades mayores

a $5.11 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ en ambas longitudes de onda se muestra una tendencia similar para los iones analizados. Debido a que la energía de dos fotones de $\lambda = 355 \text{ nm}$ es similar a la de tres fotones de $\lambda = 532 \text{ nm}$, no es de sorprender que para altas intensidades de radiación la señal de algunos iones muestre un comportamiento similar. Esto también explica porqué para bajas intensidades de radiación la corriente iónica de los iones obtenidos para $\lambda = 532 \text{ nm}$ es menor, ya que se necesita de la interacción con un mayor número de fotones para conseguir la misma cantidad de energía.

El siguiente ion que destaca es CH^+ el cual se ve favorecido al aumentar la cantidad de fotones disponibles, rebasando a C^+ para las dos longitudes de onda. El CH_2^+ muestra un comportamiento similar para $\lambda = 532 \text{ nm}$ (Figura 3.14) pero necesita de una mayor densidad fotónica que el CH^+ . Esto último refleja la migración de H en la interacción de furano con radiación visible de alta intensidad. Otro ion que muestra una tendencia similar es el de relación $m/q = 28$, lo que sugiere que esta señal proviene principalmente del fragmento positivo C_2H_4^+ en lugar del CO^+ . Se espera que para formarse el ion C_2H_4^+ tengan lugar dos migraciones de la posición alfa a la beta (Figura 3.16). Es importante mencionar que solo se sugiere la posición de las migraciones de hidrógeno y que la estructura de la molécula no debe tomarse como determinante, debido a que existen diversas formas en las que el intercambio de H puede llevarse a cabo y con la técnica empleada sólo puede observarse la migración de H de manera indirecta.

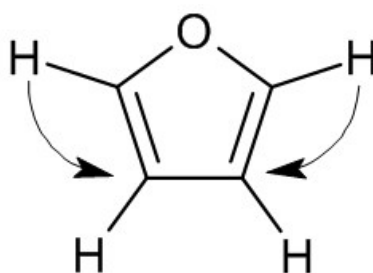


Figura 3.16: Migraciones de H de la posición α a la posición β en la molécula de furano.

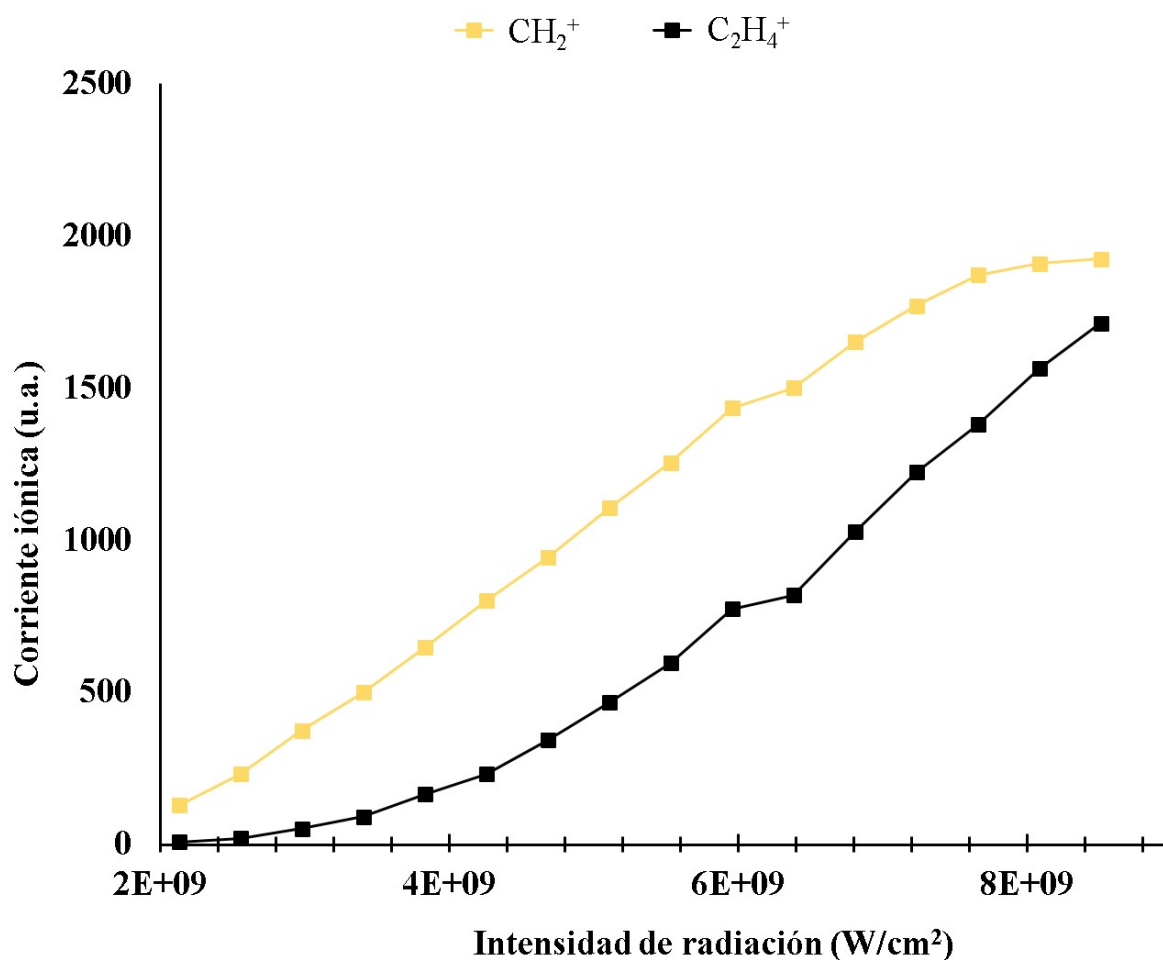
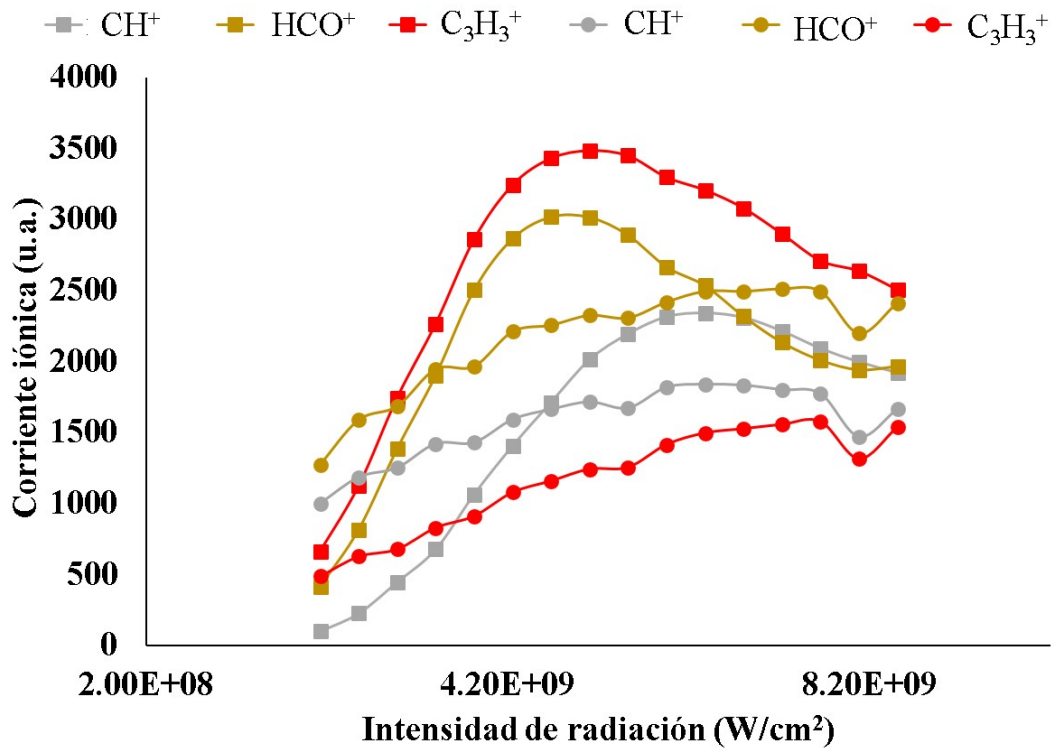
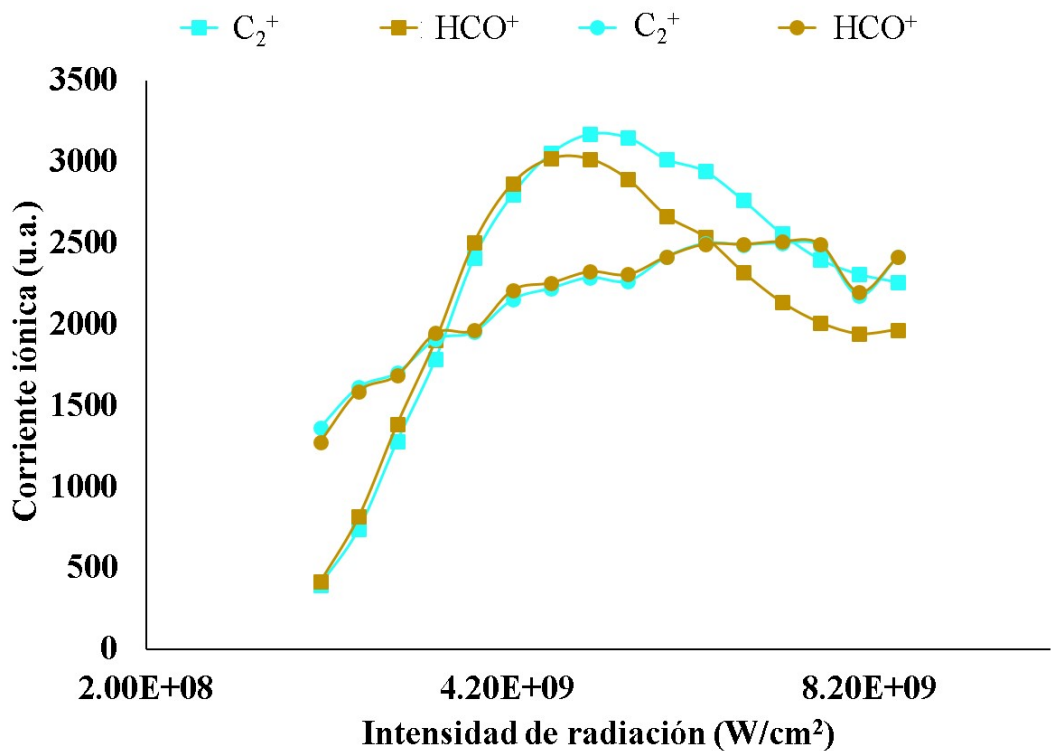


Figura 3.17: Corriente iónica de los iones de relación $m/q = 14$ y $m/q = 28$ obtenidos con $\lambda = 532$ nm en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm².

Como se mencionó el ion de $m/q = 28$ podría estar relacionado con el ion CH_2^+ , suposición que es reforzada por el comportamiento de la CI de ambos fragmentos (Figura 3.14); no obstante, la señal de CH_2^+ es de mayor intensidad lo que puede parecer un poco contradictorio, ya que el ion de $m/q = 28$ es de mayor peso molecular. Una posible explicación es que el fragmento C_2H_4^+ tienda a disociarse para formar CH_2^+ y otro fragmento neutro CH_2 . La segunda opción de estructura para el ion $m/q = 28$ es CO el cual se puede formar directamente de la disociación furano [159] o podría provenir de la desprotonación del HCO^+ . Sin embargo, si se observan las gráficas 3.17 y 3.18b se puede notar que las señales de estos fragmentos tienen comportamientos distintos con respecto a la intensidad de radiación.



(a) CH⁺ y C₃H₃⁺



(b) C₂H₂⁺ y HCO⁺

Figura 3.18: Comparación de la corriente iónica de los iones obtenidos con $\lambda = 355 \text{ nm}$ (●) y $\lambda = 532 \text{ nm}$ (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a $8.51 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$.

Debido a que la CI correspondiente al ion CH⁺ muestra un incremento con respecto a la intensidad de radiación para ambas longitudes de onda, se realizó una comparación para identificar alguna similitud como en el caso de C⁺. Para

este fragmento la tendencia de su señal conforme aumenta la intensidad de radiación no presenta una similitud en la CI como C^+ y H^+ , pero sí se puede observar un comportamiento similar con relación a la producción de este, ya que se comienza a estabilizar su CI para altas intensidades de radiación. Otro de los iones que muestra un señal intensa es el correspondiente a $C_3H_3^+$ el cual podría tener una mecanismo de disociación competitivo con el HCO^+ como se mencionó en la sección 1.4. No obstante, en la Figura 3.18a se puede advertir que en lugar de una producción competitiva de estos fragmentos, existe una ionización en común de ambos fragmentos, pero debido a la estructura de los iones (Figura 3.2) no se puede decir que un ion sea derivado del otro. Una explicación es que alguno de ellos se produce de manera neutra en la fragmentación molecular y posteriormente es ionizado. También de la Figura 3.18a es evidente que la producción de HCO^+ tiene preferencia sobre el $C_3H_3^+$ para $\lambda = 355$ nm y para $\lambda = 532$ nm sucede exactamente lo contrario. Una propuesta de un mecanismo de fragmentación competitivo entre estos iones se muestra en la Figura 3.19.

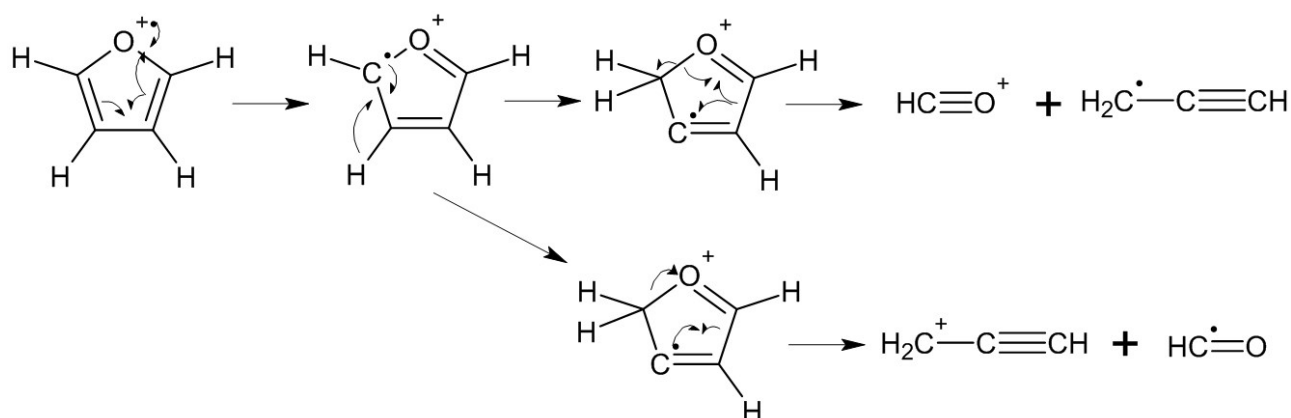


Figura 3.19: Propuesta de mecanismo de fragmentación para la producción de los iones HCO^+ y $C_3H_3^+$ a partir de $C_4H_4O^+$.

La señal correspondiente al ion C_2^+ muestra alta intensidad con ambas longitudes de onda, sin embargo, se puede observar que para bajas intensidades de radiación se ve más favorecida para la longitud de onda de 355 nm, como sucede para la mayoría de los iones identificados. Algo que se resalta en este trabajo es la relación que existe entre los iones C_2^+ y HCO^+ los cuales muestran un comportamiento muy semejante para $\lambda = 355$ nm y para el intervalo de menor intensidad de radiación para $\lambda = 532$ nm. Debido al hecho que la estructura de estos fragmentos no es compatible entre sí, se espera que se relacionen indirectamente, es decir, cuando se produce el ion HCO^+ el fragmento complementario puede llevar a la producción del ion C_2^+ , por ejemplo que se produzca a partir del C_3H_3 .

Después de comparar los máximos en común con $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm

se exponen los máximos particulares, en concreto del ion C_2H_2 ($\lambda = 532$ nm) y el ion padre ($\lambda = 355$ nm) (Figura 3.14). Estudios previos publicaron que la producción del C_2H_2 se verá favorecida si se involucra el carbeno α y $C_3H_3 + HCO$ o $C_3H_4 + CO$ si son derivados del carbeno β [160], lo que sugiere que $\lambda = 532$ nm coincide con la energía de los procesos del carbeno α . Un posible mecanismo propuesto para la producción de C_2H_2 comienza con una migración de H ($\alpha \rightarrow 2\beta$) en la estructura cíclica con una barrera de energía de 2.88 eV sobre furano. Posteriormente, el isómero sufre una fragmentación doble para obtener los fragmentos $HCCH + H_2CCO$ con una barrera de 1.12 eV [75] (Figura 3.20). Este proceso requiere la absorción de mínimo dos fotones de $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm, pero como se mencionó anteriormente la absorción de dos fotones de $\lambda = 355$ nm alcanza para poblar los estados excitados del furano, en consecuencia la molécula podría seguir otro mecanismo de ionización/disociación como lo es la ionización de C_4H_4O tal y como se muestra en el espectro de masas de la Figura 3.14.

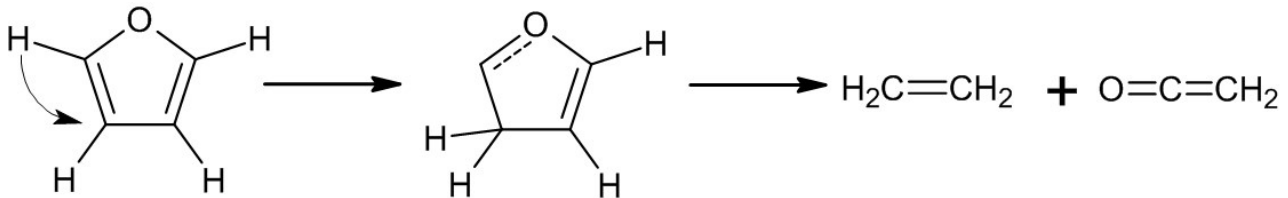


Figura 3.20: Mecanismo de fragmentación del HCCH.

Como se ha descrito la formación del fragmento CH_2^+ requiere de la migración de H para su producción. Este ion incrementa la intensidad de su señal al aumentar la energía del láser al igual que el ion $C_2H_2^+$. Esto quiere decir que la migración es factible a una intensidad de radiación elevada. Además, el ion $C_2H_2^+$ presenta un incremento para mayor potencia de radiación, por consiguiente la migración $H(\alpha \rightarrow 2\beta)$ es beneficiada a mayor densidad fotónica para una $\lambda = 532$ nm.

En el proceso de absorción multifotónica para $\lambda = 532$ nm se observa que la producción de C^+ aumenta para potencias en el intervalo de 2.13×10^9 a 3.40×10^9 W/cm² lo que sugiere que la molécula comienza con un mecanismo de disociación completo. Sin embargo, al aumentar la intensidad de radiación la señal de C^+ decrece y la CI de otros iones comienza a tomar relevancia. Por ejemplo: CH_2^+ , $C_2H_2^+$ y CO (o $C_2H_4^+$). Existen dos posibilidades para la generación de estos iones a partir de la molécula neutra. La primera mediante una ruptura heterolítica, donde se forma directamente el catión al romperse el enlace químico, mientras la segunda opción es un proceso de disociación-ionización, es decir; primero se rompen los enlaces mediante rupturas homolíticas dando

lugar a fragmentos neutros, los que posteriormente absorben más fotones hasta alcanzar la energía suficiente para expulsar un electrón y por lo tanto, formar los iones positivos. El comportamiento descrito de C^+ también se observa en otros fragmentos, por ejemplo: H^+ , C_2^+ , HCO^+ y $C_3H_3^+$ aunque sus máximos se encuentran a intensidades de radiación más elevadas (Figuras 3.15 y 3.18)

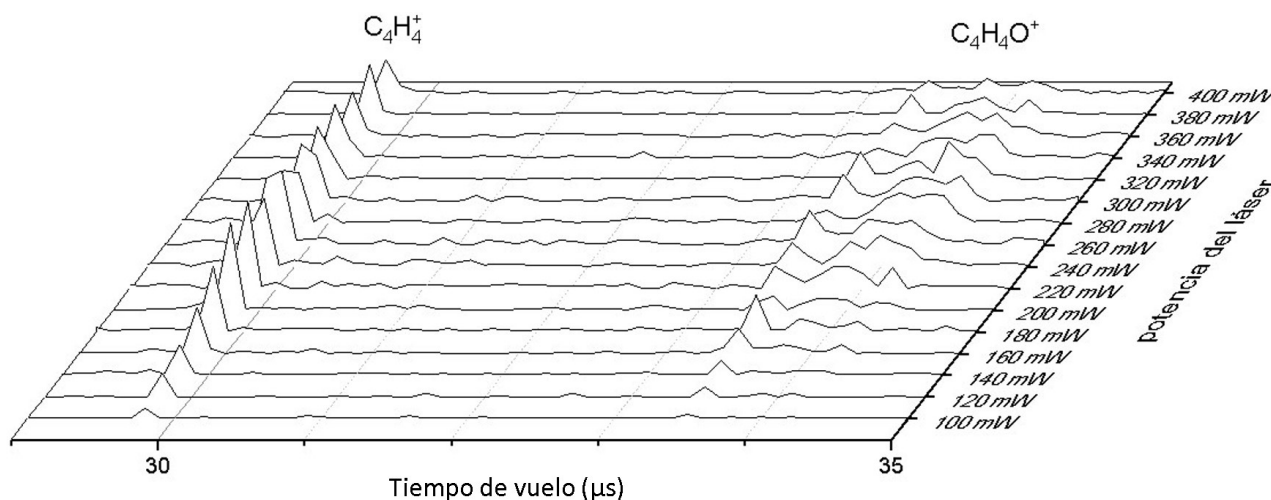


Figura 3.21: Espectro de masas de los iones $C_4H_4O^+$ y $C_4H_4^+$ obtenidos con $\lambda = 532$ nm en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm^2 .

A pesar de necesitar de la absorción de cuatro fotones de $\lambda = 532$ nm para ionizar el furano ($E_i=8.9$ eV), se observa una señal correspondiente a $C_4H_4O^+$. Debido a la baja intensidad de esta señal y la cantidad de fotones que se necesita para producir el ion padre, se asume que los fragmentos derivados del furano se producen a partir de un proceso de disociación-ionización para $\lambda = 532$ nm. Es importante mencionar que este tipo de procesos, pueden suceder con otras longitudes de onda más energéticas sin importar la producción del ion padre. Se ha publicado la rápida disociación del furano en los radicales $C_3H_3 + HCO$ en la región de absorción de 4 eV correlacionado con el estado 3B_2 [161]. También se identificó una señal débil para el ion $C_4H_4^+$ recientemente propuesto por estudios teóricos con baja probabilidad de producción [155]

Como se mencionó uno de los principales iones observados en la interacción de furano con radiación de $\lambda = 355$ nm es el ion padre. En este caso solo se requieren la absorción de tres fotones para superar su potencial de ionización.

De acuerdo con el espectro de masas de la Figura 3.14, el ion padre es el ion de mayor intensidad para la potencia de 400 mW. Esto quiere decir, que para el intervalo de radiación estudiado aún no se alcanza la saturación en la producción del ion padre y por lo tanto, se requiere de mayor energía para inducir la fragmentación del $C_4H_4O^+$. También se identificó la presencia de isotopos en el furano, es decir $m/q = 68 + 1$.

Iones identificados con $\lambda = 532$ nm, $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 266$ nm

Después de haber presentado los resultados obtenidos para las diferentes longitudes de onda, se muestran los iones obtenidos para las $\lambda = 532$ nm, $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 266$ nm en la Tabla 3.2, comparándolos en la última columna con los identificados por M Dampec et al.

A pesar de que el ion padre fue identificado para las tres longitudes de onda como lo indica la Tabla 3.2, la intensidad de la señal de este fragmento depende de la longitud de onda empleada como se mencionó en las secciones anteriores. Para $\lambda = 355$ nm este ion presenta la señal de mayor intensidad, mientras que para $\lambda = 532$ nm apenas es perceptible, lo cual concuerda con estudios previos sobre la relación de λ con la fragmentación del furano [162].

Como se había mencionado al principio de este trabajo, diferentes técnicas de ionización pueden mostrar resultados similares como se observa en la Tabla 3.2. Esto permite usar los mecanismos de fragmentación propuestos en la literatura para explicar algunos de los resultados del presente experimento. También se puede observar gran similitud en los iones detectados con otros métodos de ionización, lo que sustenta el uso de la técnica de absorción multifotónica para el estudio de los mecanismos de fragmentación. Sin embargo, es importante resaltar que existen diferencia en la intensidad de los iones al emplear diferentes métodos de ionización.

Furano		Iones identificados		
m/q	532 nm	355 nm	266 nm	M Dampc et al [69]
1	H ⁺	H ⁺	H ⁺	H ⁺
2	H ₂ ⁺	H ₂ ⁺		H ₂ ⁺
12	C ⁺	C ⁺	C ⁺	C ⁺
13	CH ⁺	CH ⁺	CH ⁺	CH ⁺
14	CH ₂ ⁺	CH ₂ ⁺	CH ₂ ⁺	CH ₂ ⁺
15	CH ₃ ⁺	CH ₃ ⁺	CH ₃ ⁺	
16	O ⁺	O ⁺		
24	C ₂ ⁺	C ₂ ⁺	C ₂ ⁺	C ₂ ⁺
25	C ₂ H ⁺	C ₂ H ⁺	C ₂ H ⁺	C ₂ H ⁺
26	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₂ ⁺
27	C ₂ H ₃ ⁺		C ₂ H ₃ ⁺	C ₂ H ₃ ⁺
28	C ₂ H ₄ ⁺ , CO ⁺	C ₂ H ₄ ⁺ , CO ⁺	C ₂ H ₄ ⁺ , CO ⁺	C ₂ H ₄ ⁺ , CO ⁺
29	CHO ⁺	CHO ⁺	CHO ⁺	CHO ⁺
30	CH ₂ O ⁺	CH ₂ O ⁺		CH ₂ O ⁺
34				C ₄ H ₄ O ²⁺
36		C ₃ ⁺	C ₃ ⁺	C ₃ ⁺
37	C ₃ H ⁺	C ₃ H ⁺	C ₃ H ⁺	C ₃ H ⁺
38	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₂ ⁺
39	C ₃ H ₃ ⁺	C ₃ H ₃ ⁺	C ₃ H ₃ ⁺	C ₃ H ₃ ⁺
40	C ₃ H ₄ ⁺ , C ₂ O ⁺	C ₃ H ₄ ⁺ , C ₂ O ⁺	C ₃ H ₄ ⁺ , C ₂ O ⁺	C ₃ H ₄ ⁺ , C ₂ O ⁺
41				C ₃ H ₅ ⁺ , C ₂ H ₂ O ⁺
42		C ₃ H ₆ ⁺ , C ₂ H ₂ O ⁺	C ₃ H ₆ ⁺ , C ₂ H ₂ O ⁺	C ₃ H ₆ ⁺ , C ₂ H ₂ O ⁺
49				C ₄ H ⁺
50			C ₄ H ⁺ ,	C ₄ H ⁺
65			C ₄ HO ⁺ ,	
66				C ₄ H ₂ O ⁺
67				C ₄ H ₂ O ⁺
68	C ₄ H ₄ O ⁺ ,	C ₄ H ₄ O ⁺ ,	C ₄ H ₄ O ⁺ ,	C ₄ H ₄ O ⁺
69		¹³ C ¹² C ₃ H ₄ O ⁺		¹³ C ¹² C ₃ H ₄ O ⁺
70				¹³ C ¹² C ₂ H ₄ O ⁺

Tabla 3.2: Iones identificados del furano para $\lambda = 532$ nm y $\lambda = 355$ nm con una intensidad de radiación en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm². $\lambda = 266$ nm en el intervalo de 2.13×10^8 a 1.49×10^9 W/cm².

3.2.2. Energía cinética

El efecto de la intensidad de la radiación también se ve reflejado en la energía cinética (Ecuación 1.6) de los iones de furano como se muestra en la Figura 3.22. En ella se puede observar que la energía cinética de los iones presenta un máximo para una intensidad de radiación en particular, por lo que este efecto debe estar directamente relacionado con la fragmentación de la molécula y no asociados con efectos de electrónica o cualquier equipo que se emplee en el experimento. El ion que presenta el mayor incremento de energía cinética con relación a U_0 es CH₂⁺. El cambio que se observa en los diferentes fragmentos podría estar relacionado con los mecanismos “rápidos” de disociación [52], incluso la tendencia de la

energía cinética de algunos iones sugiere la presencia de dos mecanismos de disociación como lo son los iones de relación m/q igual a 28 y 29.

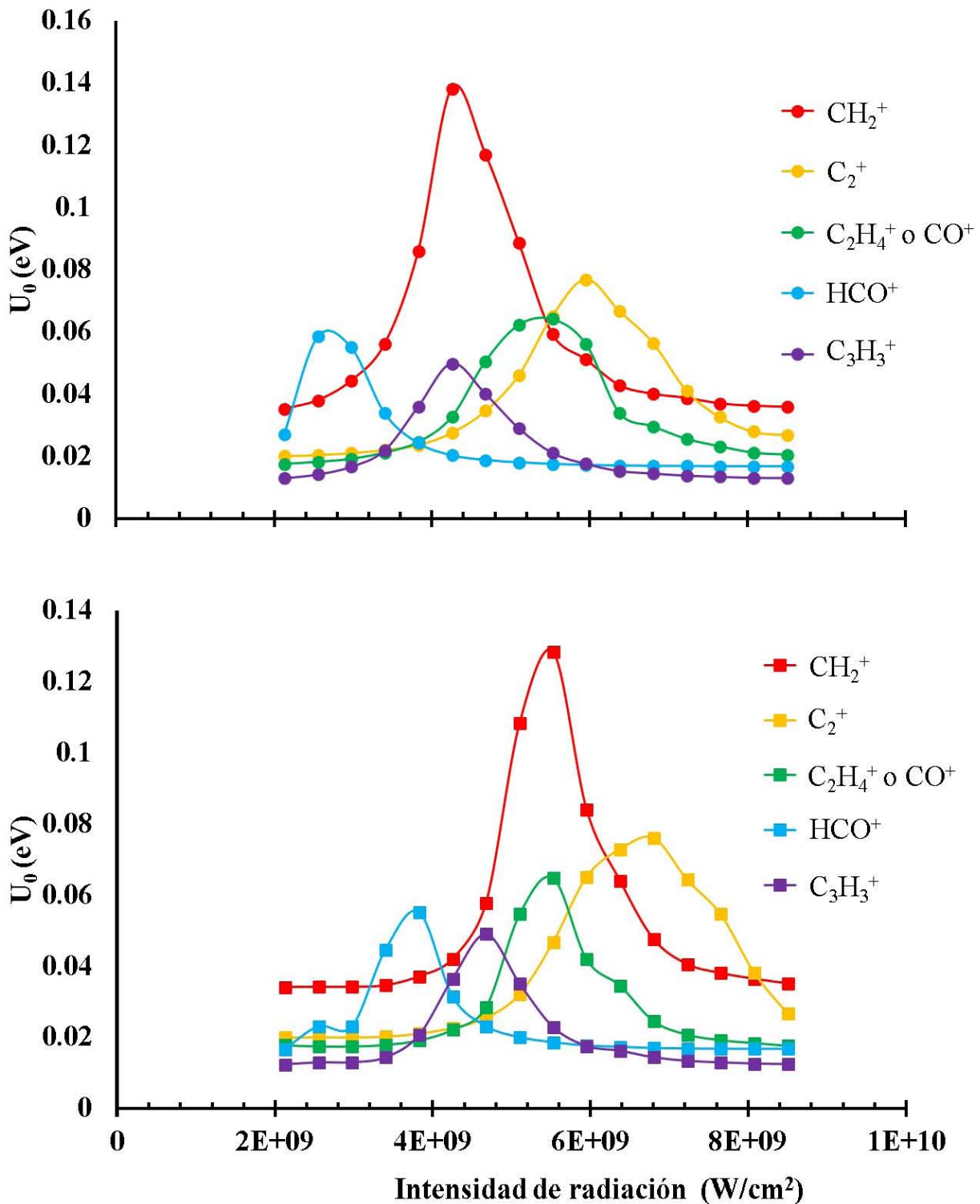


Figura 3.22: Energía cinética de los iones representativos del espectro de masas de furano obtenido con $\lambda = 355$ nm (●) y $\lambda = 532$ nm (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm².

El comportamiento de la energía cinética de los iones obtenidos con $\lambda = 355$ nm (Figura 3.22) es muy similar a la mostrada en el experimento de $\lambda =$

532 nm. Esto podría indicar que los iones provienen del mismo mecanismo de fragmentación. Es importante mencionar que la CI de los fragmentos obtenidos es diferente para cada una de las longitudes de onda, por lo tanto, los máximos calculados para U_0 no son un efecto de la CI como lo podría sugerir las figuras 3.15 y 3.18

Los máximos de energía cinética mostrados para los iones anteriores podrían estar relacionados con los mecanismos de fragmentación, por ejemplo, que los máximos sean un reflejo de la energía en exceso de los iones y cuando decae se debe a que esa energía ha sido empleada para acceder a un nuevo mecanismo o para alcanzar un nuevo estado excitado.

3.2.3. Resultados de tetrahidrofurano

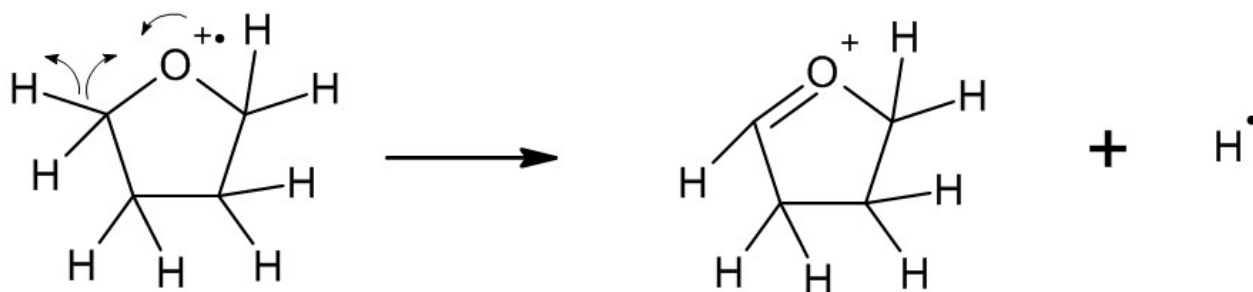
Los siguientes resultados corresponden al tetrahidrofurano (C_4H_8O). Esta molécula es un análogo saturado del furano, por lo tanto, no presenta aromaticidad, lo cual provoca que sea menos estable que el furano. Sin embargo, a pesar de las diferencias en el número de hidrógenos, ambas moléculas furano y THF, comparten algunos de los máximos en los espectro de masas. Para esta molécula también se hace una comparación de los iones registrados para las longitudes de onda de $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm, donde se resaltan las similitudes que muestran los espectros de masas para cada longitud de onda y las diferencias encontradas. Asimismo, se propone la composición para las señales de los iones observados y mecanismo de disociación de acuerdo a la literatura o la estructura de la muestra.

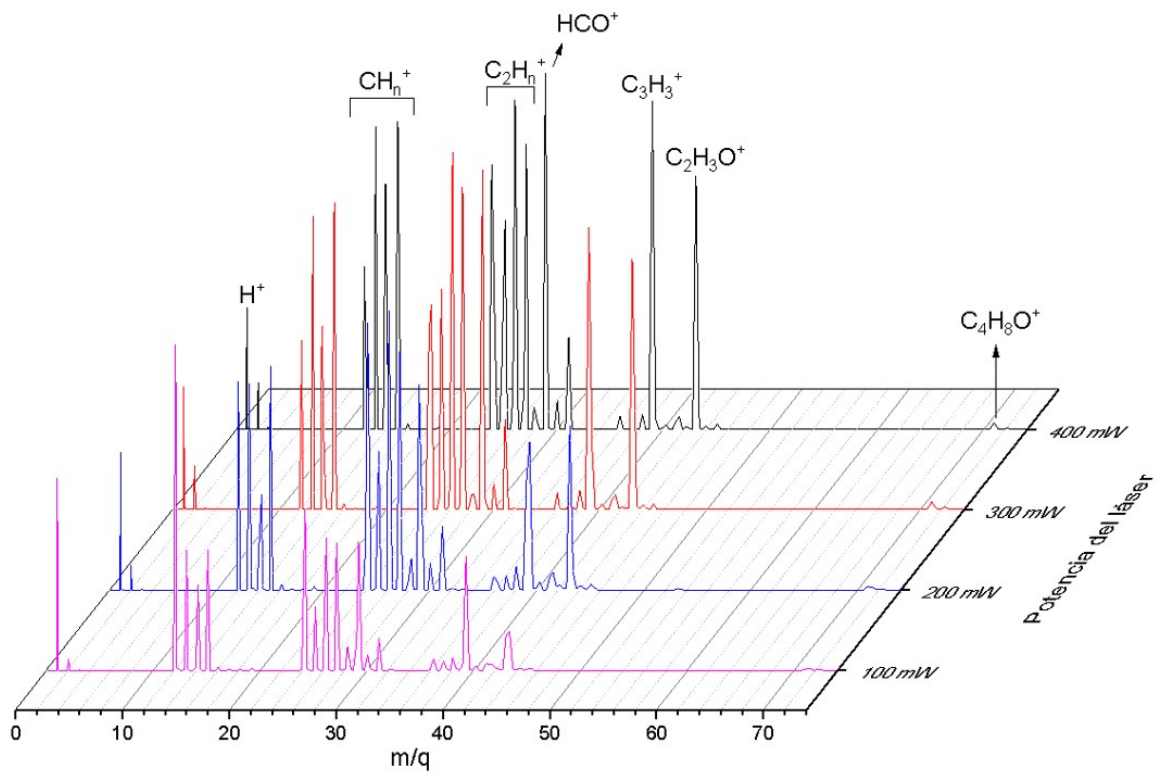
Los espectros de masas obtenidos en la interacción de multifotónica con THF con $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm se presentan en la Figura 3.24. Como se mencionó la absorción de un fotón de estas longitudes onda no es suficiente para ionizar la muestra, se requiere de la absorción de tres y cinco fotones respectivamente para ionizar el THF. La energía de excitación para las conformaciones C_s y C_2 del THF se presentan en la Tabla 3.3. Esta información permite conocer los estados excitados a los que la molécula pueden acceder con la energía de los fotones empleados. Ambas conformaciones coexisten en un 44.5 % y un 55.5 % respectivamente [163, 164]. La simetría C_{2v} representa un punto de silla de segundo orden, que interconecta la pseudorotación de la estructura C_s [165].

C_2	C_s	Asinación
	5.87	Valencia
6.03	6.25	$^3(n_03s)$
6.35	6.56	$^1(n_03s)$
	7.21	$^1(n_03p)$
	8.10	$^1(n_03d)$
8.53	8.74	$^1(n_04d)$
	8.93	$^1(n_05p)$
	9.15	$^1(n_05d)$
	9.33	$^1(n_06d)$
	9.52	$^1(n_07d)$

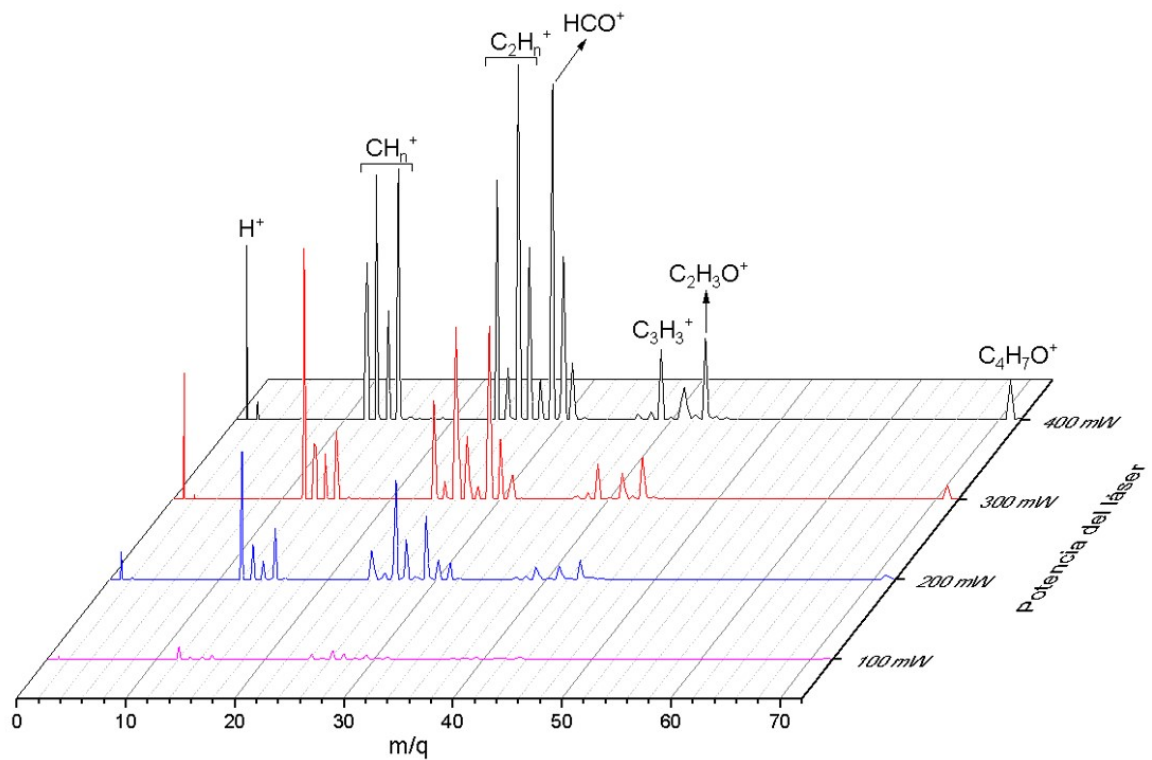
Tabla 3.3: Energía de excitación de THF.

De acuerdo con la Tabla 3.3² se necesita la absorción de al menos dos fotones de $\lambda = 355$ nm (6.98 eV) para que tenga lugar la transición $^1(n_03s)$ con un exceso de 0.42 eV. Para alcanzar el mismo estado se necesita de la absorción de tres fotones de $\lambda = 532$ nm (≈ 6.98 eV). Cuando se alcanza el estado excitado mencionado, se requiere de la absorción de uno y dos fotones de $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm respectivamente para ionizar el THT, por lo que se debería observar un señal de mayor intensidad correspondiente al ion padre en el caso de $\lambda = 355$ nm. Sin embargo, la señal correspondiente al $C_4H_8O^+$ es muy débil para ambas longitudes de onda (Figura 3.25), debido a que la mayoría de estos iones se disocian en fragmentos moleculares mediante diferentes mecanismos [94], lo que explica porque el ion padre no presenta un pico de mayor altura. Además, el THF muestra preferencia para la formación de ion $C_4H_7O^+$ sobre el ion padre (Figura 3.25). El ion THT-1 se obtiene principalmente de la pérdida de un H de la posición α [92] (Figura 3.27) esta propuesta se sustenta en que, cuando el metiltetrahidrofurano pierde el grupo metil forma el ion $m/q = 71$ y tiene el mismo espectro que el THF - 1 [93].

Figura 3.23: Mecanismo de fragmentación para la producción de $C_4H_7O^+$.²Datos tomados de [34]

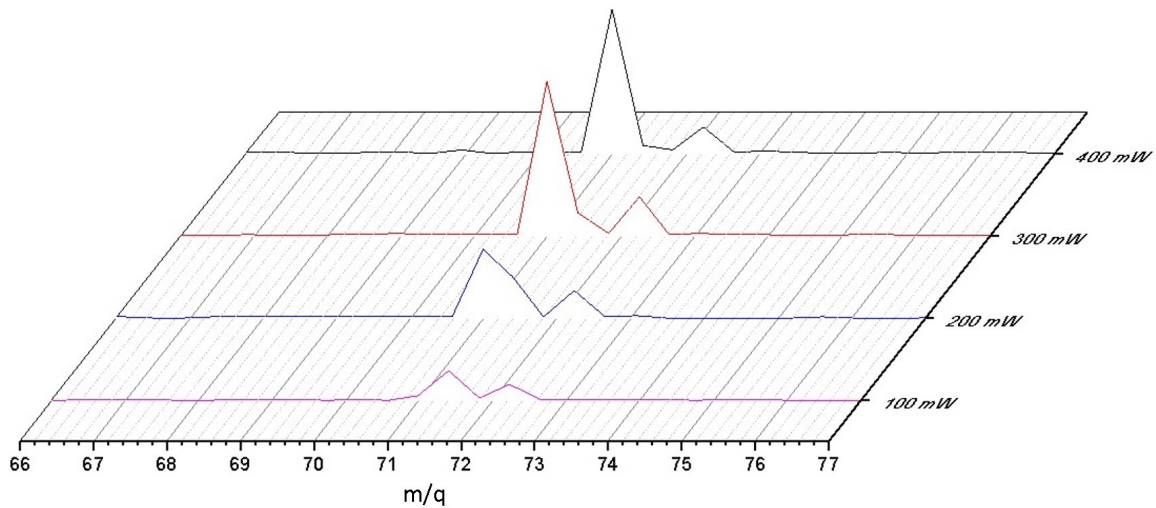


(a) Espectro de masas de THF obtenido por ionización multifotónica con una $\lambda = 355$ nm

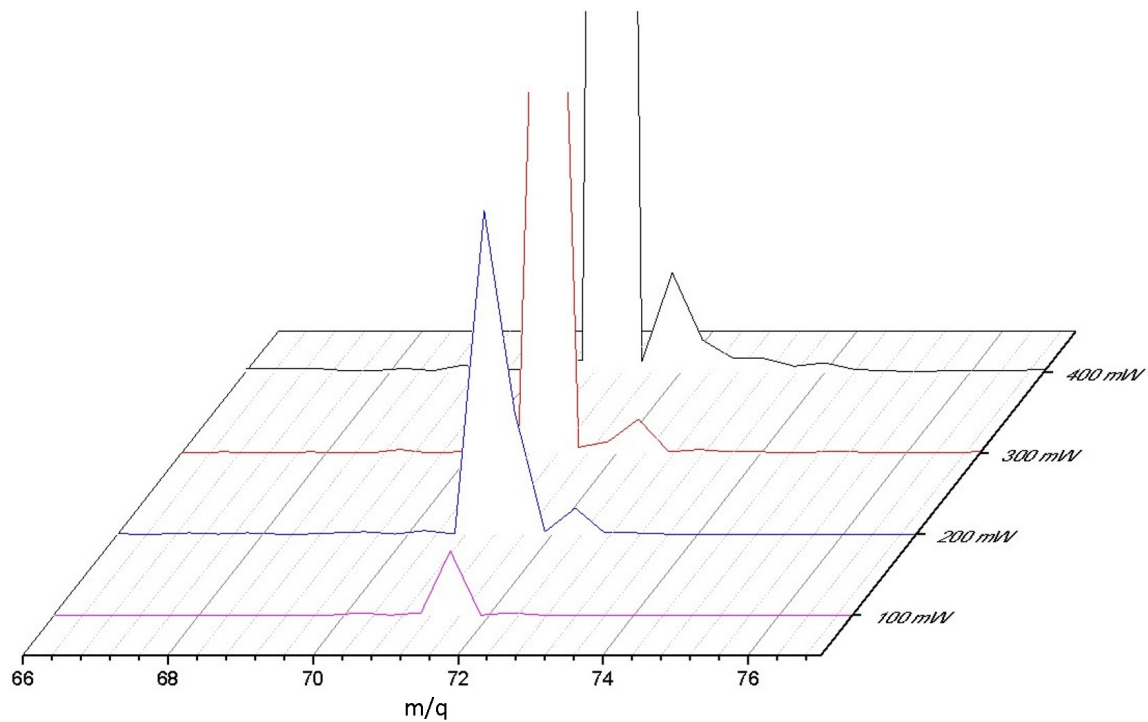


(b) Espectro de masas de THF obtenido por ionización multifotónica con una $\lambda = 532$ nm

Figura 3.24: Comparación de espectros de masas de THF obtenidos con $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm².



(a) Señales correspondientes a $C_4H_7O^+$ ($m/q = 71$) y $C_4H_8O^+$ ($m/q = 72$) para $\lambda = 355$ nm

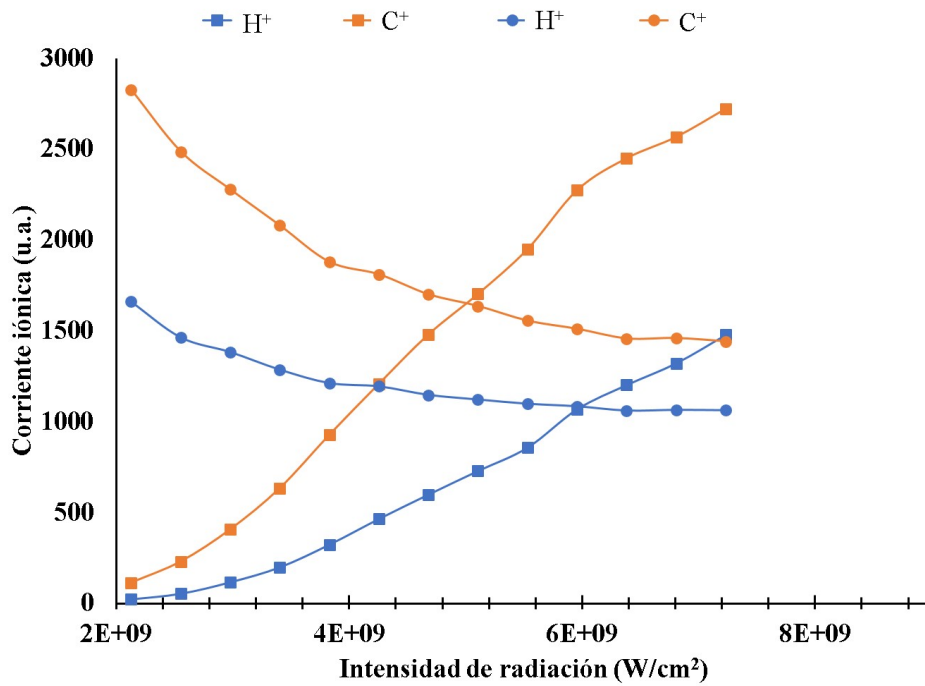


(b) Señales correspondientes a $C_4H_7O^+$ ($m/q = 71$) y $C_4H_8O^+$ ($m/q = 72$) para $\lambda = 532$ nm

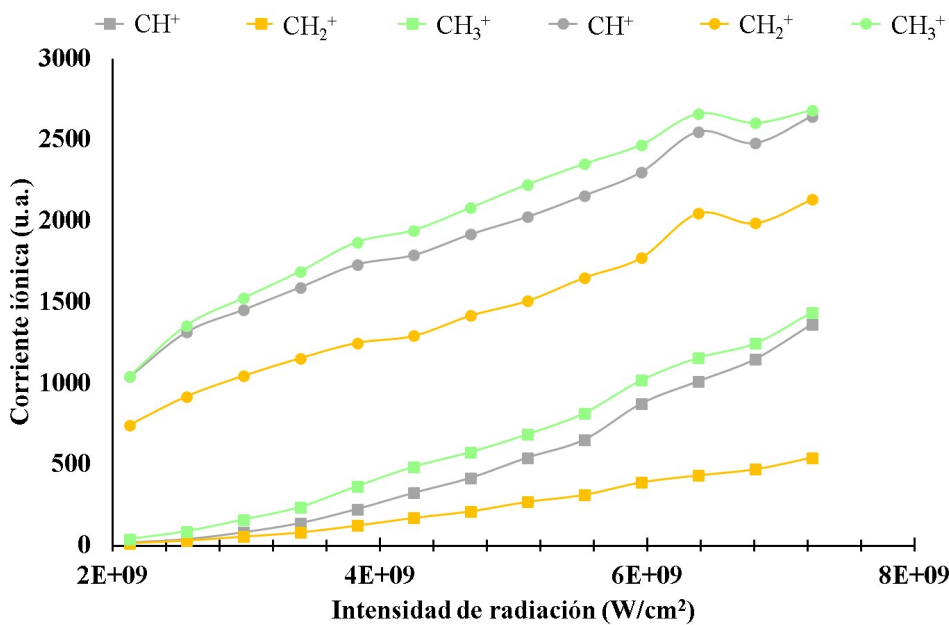
Figura 3.25: Corriente iónica de $C_4H_7O^+$ y $C_4H_8O^+$ obtenidos con $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm².

En la Figura 3.26a se compara el comportamiento de los iones H^+ y C^+ para $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm. En donde se puede observar que la CI de estos fragmentos disminuye al aumentar la potencia del láser para $\lambda = 355$ nm, mientras que para $\lambda = 532$ nm sucede exactamente lo opuesto (Figura 3.26a). Este hecho es contradictorio al comportamiento esperado, es decir que al aumentar la intensidad de radiación se debería observar una mayor fragmentación de la

molécula y los iones que representan la mayor fragmentación de la muestra corresponden a H^+ y C^+ debido a que son los de menor número de componentes que se pueden obtener con el método de ionización empleado.



(a) Señales correspondientes a H^+ y C^+ de THF



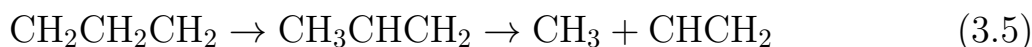
(b) Señales correspondientes a CH^+ , CH_2^+ y CH_3^+ de THF

Figura 3.26: Comparación de la corriente iónica de los iones obtenidos con $\lambda = 355 \text{ nm}$ (●) y $\lambda = 532 \text{ nm}$ (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a $8.51 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$.

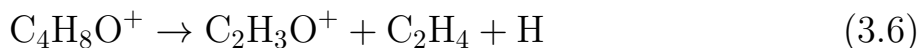
EL comportamiento descrito para los iones H^+ y C^+ solo se presenta cuando

se emplean fotones de $\lambda = 355$ nm, entonces para esta longitud de onda se debe favorecer la formación de fragmentos más pesados para intensidades de radiación altas. La disminución de ruptura de enlaces podría indicar que los fragmentos más pesados provienen de estados excitados de mayor energía. En la Figura 3.26b podemos observar que posibles precursores del ion C^+ , es decir los iones CH^+ , CH_2^+ y CH_3^+ los cuales presentan mayor CI para $\lambda = 355$ nm en comparación con $\lambda = 532$ nm. Lo que refuerza la hipótesis de que la disminución de la señal correspondientemente a H^+ y C^+ se debe a la ionización de fragmentos más pesados. Lo que significa que a mayores potencias del láser la molécula disminuye su fragmentación.

Algo importante que mencionar es la similitud en la tendencia de las señales relacionadas con los iones CH^+ y CH_3^+ para las longitudes de onda empleadas (Figura 3.26b), lo cual se puede deber a que ambos fragmentos presenten el mismo mecanismo de ionización independientemente de la longitud de onda utilizada. Otro aspecto interesante es que estos iones representan dos procesos opuestos, mientras que CH^+ indica la pérdida de hidrógeno, el CH_3^+ evidencia la migración de hidrógenos (en la molécula de THT los carbonos están ligados a dos hidrógenos). El fragmento CH_2^+ también es relevante en los espectros de masas del THF pero no alcanza la misma proporción que en el caso del furano donde representa la migración de hidrógeno al igual que CH_3^+ , lo que demuestra que los mecanismos de fragmentación involucran migraciones de H para ambas moléculas (furano y THF). El origen de este último ha sido propuesto a través de la descomposición de la isomerización del trimetileno [156]. Esta podría ser la causa de la ausencia del ion con $m/q = 42$ (Figura 3.24) el cual ha sido identificado como uno de los iones de mayor intensidad en la fragmentación de THF [90].



Como se mencionó en el párrafo anterior, no se identificó al ion $m/q = 42$ pero se observa una señal intensa para el ion $m/q = 43$ para $\lambda = 355$ nm, el cual se puede obtener directamente de la fragmentación del THT con una energía aparente de 10.90 ± 0.25 eV [166] de acuerdo con la reacción 3.6. El mecanismo expuesto también produce el fragmento de $m/q = 28$ lo que concuerda con la baja intensidad que se muestra para ambas longitudes de onda. La energía reportada involucra la absorción de más de tres fotones de 355 nm (10.47 eV) por lo que es muy probable que este ion provenga de otro canal de disociación,



El ion $C_2H_2^+$ es otro de los iones de mayor intensidad detectados en la inter-

acción de fotones de $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm con THF, lo cual coincide con el espectro de masas de furano para $\lambda = 532$ nm (Figura 3.14). Este fragmento también evidencia la pérdida de hidrógenos en la fragmentación de la muestra, ya que para su producción se requiere de la sustracción de dos hidrógenos o bien de la migración de estos hacia otro átomo de carbono u oxígeno, este ion debería estar relacionado con $C_2H_3^+$ basándose en la estructura de la molécula. Sin embargo, como se puede apreciar en la Figura 3.28a solo en el caso de $\lambda = 355$ nm se puede ver un comportamiento similar de las señales de los iones mencionados, mientras que para $\lambda = 532$ nm es evidente la superioridad del fragmento $C_2H_2^+$ sobre $C_2H_3^+$. En ambos casos la pérdida de H_2 (o $2H$) se ve favorecida sobre la expulsión de un H. También se observa la señal de los iones C_2H^+ y C^+ (Figura 3.25) correspondiente a la pérdida de tres y cuatro hidrógenos respectivamente, donde nuevamente se muestra una mayor pérdida de H empleando $\lambda = 355$ nm.

La pérdida de H también está presente en fragmentos de mayor peso molecular como lo son: C_3^+ , C_3H^+ y $C_3H_2^+$ los cuales pierden de seis a cuatro hidrógenos. A pesar de la inequívoca pérdida de hidrógenos mostradas por algunos fragmentos, sólo se logró identificar la pérdida de un hidrógeno por parte del ion padre. Acorde con ello y la baja señal de fragmentos pesados que involucran la sustracción de H es evidente que este proceso se ve favorecido para iones de bajo peso molecular. Por otra parte, también se identificaron iones que indican migraciones de hidrógenos por ejemplo: $m/q = 15, 30, 31$ y 43^3 .

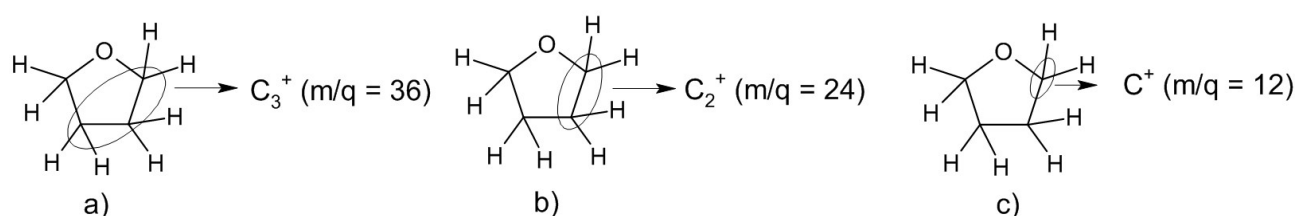
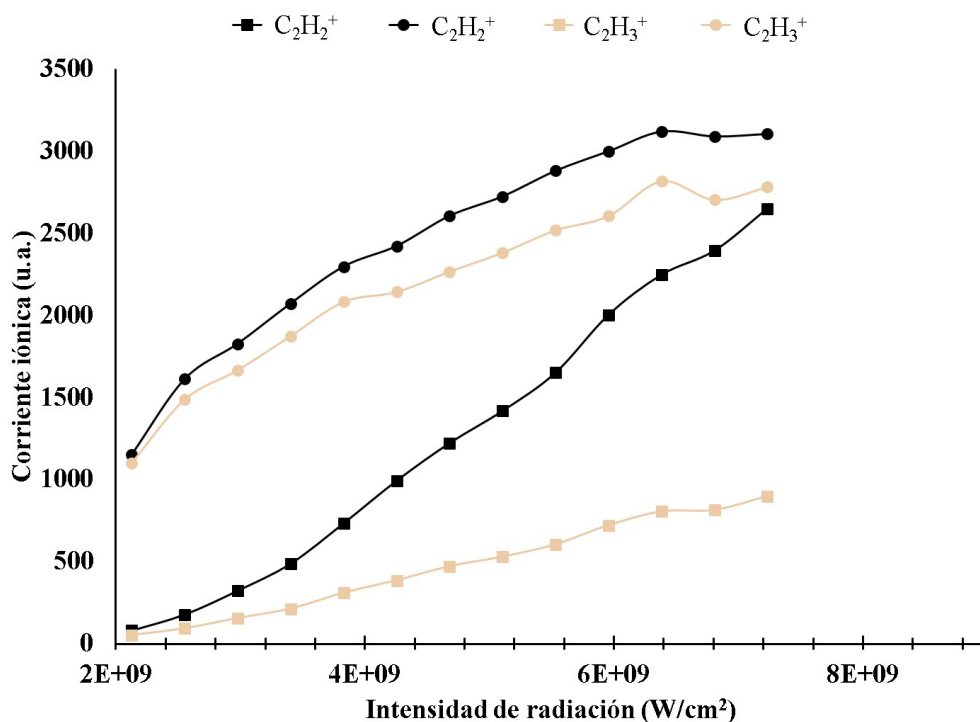


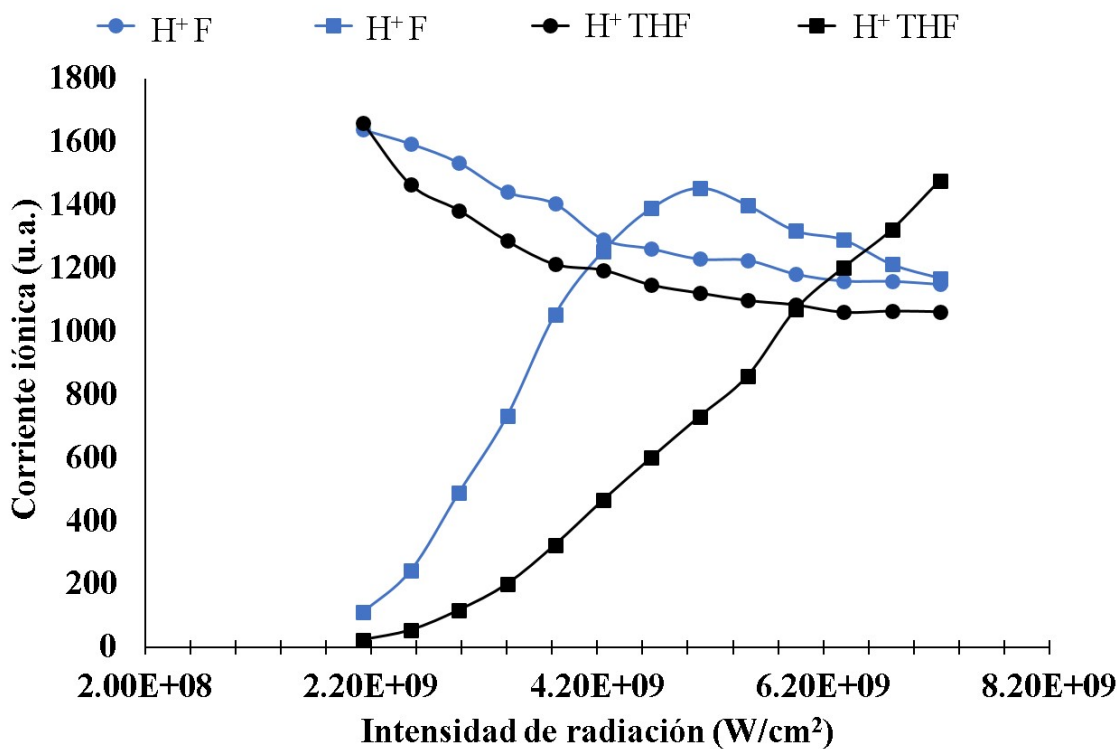
Figura 3.27: Pérdida de H(n átomos de hidrógeno) de THF: a) pérdida de seis átomos de H, b) pérdida de cuatro átomos de H, c) pérdida de dos átomos de H.

Algo importante a destacar es que a pesar de poseer más H el THF comparado con su análogo aromático, la CI correspondiente al H^+ no es mayor que en el caso del furano, exceptuando lo mostrado por $\lambda = 532$ nm para una intensidad de radiación mayor a 6.38×10^9 w/cm².

³Otra opción de estructura para el $m/q = 43$ es el $C_3H_7^+$ es cuál presenta la pérdida de H.



(a) Señales correspondientes a C₂H₂⁺ y C₂H₃⁺ de THF



(b) Señales correspondientes a H⁺ en F (furan) y THF

Figura 3.28: Comparación de la corriente ionica de los iones obtenidos con $\lambda = 355 \text{ nm}$ y $\lambda = 532 \text{ nm}$ (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a $7.23 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$.

Lo anterior indica que algunos átomos de H se pierden sin carga positiva es posible que lo hagan como radicales o aniones. Además, para $\lambda = 355 \text{ nm}$ se puede ver un comportamiento casi idéntico para la CI de H⁺ con respecto a

la potencia del láser, mientras que el THF para $\lambda = 532$ nm no indica haber alcanzado una saturación o preferencia por algún otro mecanismo de disociación como sí lo hace el furano.

Iones identificados con $\lambda = 532$ nm, $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 266$ nm

En el apartado anterior se presentaron los resultados obtenidos para cada una de las longitudes de onda empleadas en la disociación multifotónica del tetrahidrofurano. Sin embargo, sólo se mostró una parte de los iones identificados, por lo que en la Tabla 3.4 se presenta una comparación de los fragmentos identificados para $\lambda = 532$ nm, $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 266$ nm.

Tetrahidrofurano m/q	Iones identificados		
	532 nm	355 nm	266 nm
1	H ⁺	H ⁺	H ⁺
2	H ₂ ⁺	H ₂ ⁺	H ₂ ⁺
12	C ⁺	C ⁺	C ⁺
13	CH ⁺	CH ⁺	CH ⁺
14	CH ₂ ⁺	CH ₂ ⁺	CH ₂ ⁺
15	CH ₃ ⁺	CH ₃ ⁺	CH ₃ ⁺
16	O ⁺	O ⁺	
24	C ₂ ⁺	C ₂ ⁺	C ₂ ⁺
25	C ₂ H ⁺	C ₂ H ⁺	C ₂ H ⁺
26	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₂ ⁺
27	C ₂ H ₃ ⁺	C ₂ H ₃ ⁺	C ₂ H ₃ ⁺
28	C ₂ H ₄ ⁺ , CO ⁺	C ₂ H ₄ ⁺ , CO ⁺	C ₂ H ₄ ⁺ , CO ⁺
29	HCO ⁺	HCO ⁺	HCO ⁺
30	H ₂ CO ⁺	H ₂ CO ⁺	
31	H ₃ CO ⁺	H ₃ CO ⁺	
36		C ₃ ⁺	C ₃ ⁺
37	C ₂ H ⁺	C ₂ H ⁺	C ₂ H ⁺
38	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₂ ⁺
39	C ₂ H ₃ ⁺	C ₂ H ₃ ⁺	C ₂ H ₃ ⁺
40	C ₃ H ₄ ⁺ , C ₂ O ⁺	C ₃ H ₄ ⁺ , C ₂ O ⁺	
41	C ₂ HO ⁺	C ₂ HO ⁺	C ₂ HO ⁺
43	C ₃ H ₇ ⁺ , C ₂ H ₃ O ⁺	C ₃ H ₇ ⁺ , C ₂ H ₃ O ⁺	C ₃ H ₇ ⁺ , C ₂ H ₃ O ⁺
44	C ₂ H ₄ O ⁺	C ₂ H ₄ O ⁺	
45	C ₂ H ₅ O ⁺	C ₂ H ₅ O ⁺	C ₂ H ₅ O ⁺
50			C ₄ H ₂ ⁺
51			C ₄ H ₃ ⁺
71	C ₄ H ₇ O ⁺ ,	C ₄ H ₇ O ⁺	
72	C ₄ H ₈ O ⁺ ,	C ₄ H ₈ O ⁺	

Tabla 3.4: Iones identificados del tetrahidrofurano para $\lambda = 532$ nm y $\lambda = 355$ nm con una intensidad de radiación en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm². $\lambda = 266$ nm en el intervalo de 2.13×10^8 a 1.49×10^9 W/cm².

A pesar de que la ruptura de enlaces del tetrahidrofurano y el furano aparentemente se localizan en el mismo lugar [73] se destaca la pérdida de H por parte

de los fragmentos de tetrahidrofurano, como lo hace evidente la presencia de $C_3H_3^+$ y el cual sugiere está relacionado con el $C_3H_7^+$, ya que ambos pertenecen al anillo de carbono de THF. Los iones de mayor peso molecular se obtienen principalmente con $\lambda = 355$ nm como lo indican los iones de $m/q = 43$ y 39. Para el grupo de iones de masa en el intervalo de 24 a 30 uma, se observa una relación más cercana para las longitudes de onda de menor energía, aunque se debe tener en cuenta que en el caso de $\lambda = 266$ nm la intensidad de radiación empleada fue menor, donde destacan principalmente los iones que muestran la pérdida de hidrógenos.

3.2.4. Energía cinética

Por último, se muestra el comportamiento de la energía cinética de los iones con respecto a la intensidad de radiación (Figura 3.29). La energía de los máximos para $\lambda = 355$ nm es muy similar a la mostrada con $\lambda = 532$ nm, sin embargo, se presenta un corrimiento hacia la mayor intensidad de radiación. Esta tendencia análoga en los máximos podría indicar que los iones provienen del mismo mecanismo de fragmentación pero, a pesar de estar empleando la misma intensidad de radiación se debe recordar que λ es diferente. En otras palabras, para una misma intensidad de radiación es más probable la absorción multifotónica en $\lambda = 532$ nm que en $\lambda = 355$ nm.

Por otra parte en el caso de furano (ver subsección 3.2) el corrimiento sucede de manera inversa. Sin embargo, es interesante que los máximos presentan valores de energía cinética muy cercanos, lo que refuerza la propuesta que ambas moléculas tienen mecanismos de disociación similares. También se puede observar que para $\lambda = 532$ nm la amplitud de los máximos es mucho menor, lo cual concuerda con el hecho de que los fotones son de menor energía y por lo tanto el exceso de la misma sobre la energía de activación es mucho menor que en el caso de $\lambda = 355$ nm.

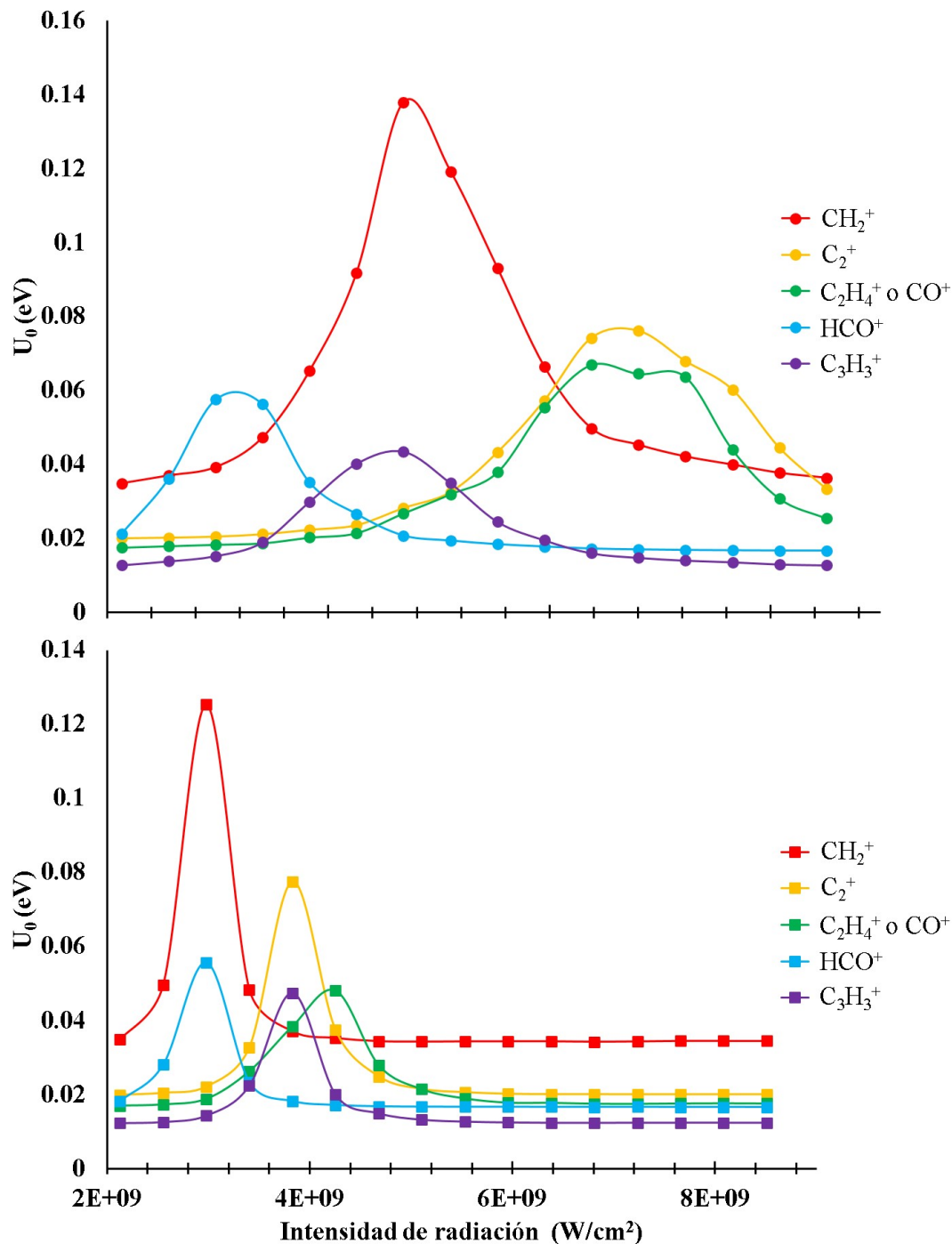


Figura 3.29: Energía cinética de los iones representativos del espectro de masas obtenido con $\lambda = 355$ nm (\bullet) y $\lambda = 532$ nm (\blacksquare) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm².

3.2.5. Resultados de tiofeno

En esta sección se muestran los resultados experimentales obtenidos en la interacción de tiofeno con radiación láser de $\lambda = 532$ nm y 355 nm. Primero se presenta la comparación de cuatro espectros de masas para diferentes intensidades de radiación con λ constante, donde se puede observar el efecto de la densidad fotónica en su interacción con el tiofeno. También se proponen algunos mecanismos de disociación para la producción de los iones identificados de

acuerdo con la literatura o empleando reglas de la espectrometría de masas. Otra de las variables que se estudió en el presente trabajo fue el efecto de la intensidad de radiación a fin de determinar su relación en la producción de los iones. Para ello se muestra la tendencia de la CI de algunos fragmentos respecto a la potencia del láser.

El tiofeno es un análogo del furano donde el oxígeno es sustituido por el azufre, por lo que los resultados de este experimento muestran el efecto del heteroátomo en la fragmentación de este tipo de moléculas con estructura cíclica. Una de las primeras diferencias a considerar es que la energía de ionización de tiofeno es menor que la de furano, 8.38 eV y 8.9 eV respectivamente, por lo que se necesita absorber la misma cantidad de fotones para observar al ion padre en ambas moléculas, es decir tres fotones de $\lambda = 355$ nm (10.47 eV) y cuatro fotones de $\lambda = 532$ nm (9.32 eV). Luego, debería observarse una tendencia similar en los espectros, al menos en la presencia del ion padre. Sin embargo, el comportamiento que se observa es completamente diferente. Mientras que el furano presenta una señal intensa del ion $C_4H_4O^+$ para $\lambda = 355$ nm y una señal débil para el mismo ion con $\lambda = 532$ nm, en el caso del tiofeno se observa el comportamiento inverso (Figura 3.30), es decir una señal intensa de $C_4H_4S^+$ para $\lambda = 532$ nm y una señal débil del ion padre para $\lambda = 355$ nm.

Debido a que el proceso para ionizar las muestras requiere de la absorción múltiple de fotones y la intensidad de radiación es igual para ambas moléculas, es decir, la probabilidad de absorber la misma cantidad de fotones es razonablemente constante. Probablemente, la razón por la que se invierten los espectros está relacionada con los estados excitados de las moléculas. Estudios de fotoabsorción VUV realizados sobre de tiofeno indican una fuerte banda de absorción en el intervalo 6.55 a 7.70 eV [167, 168] donde la mayor intensidad para esta banda corresponde a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ [169]. Luego es posible alcanzar una transición correspondiente a esa energía con la absorción de dos y tres fotones de $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm respectivamente. Después de alcanzar un estado excitado bastaría con la absorción de un fotón más de cualquiera de las λ empleadas para observar el ion padre, pero esto solo sucede cuando se utiliza $\lambda = 532$ nm. También se han realizado cálculos teóricos de las energías de ionización para tiofenos [170], pero como se puede observar en la Tabla 3.5⁴ todos estos son más energéticos que los fotones utilizados en este experimento, incluso con la absorción de dos fotones de la longitud de onda más larga no alcanza para poblar ninguno de esos estados excitados. Por esa razón, no serán considerados en el presente análisis de resultados.

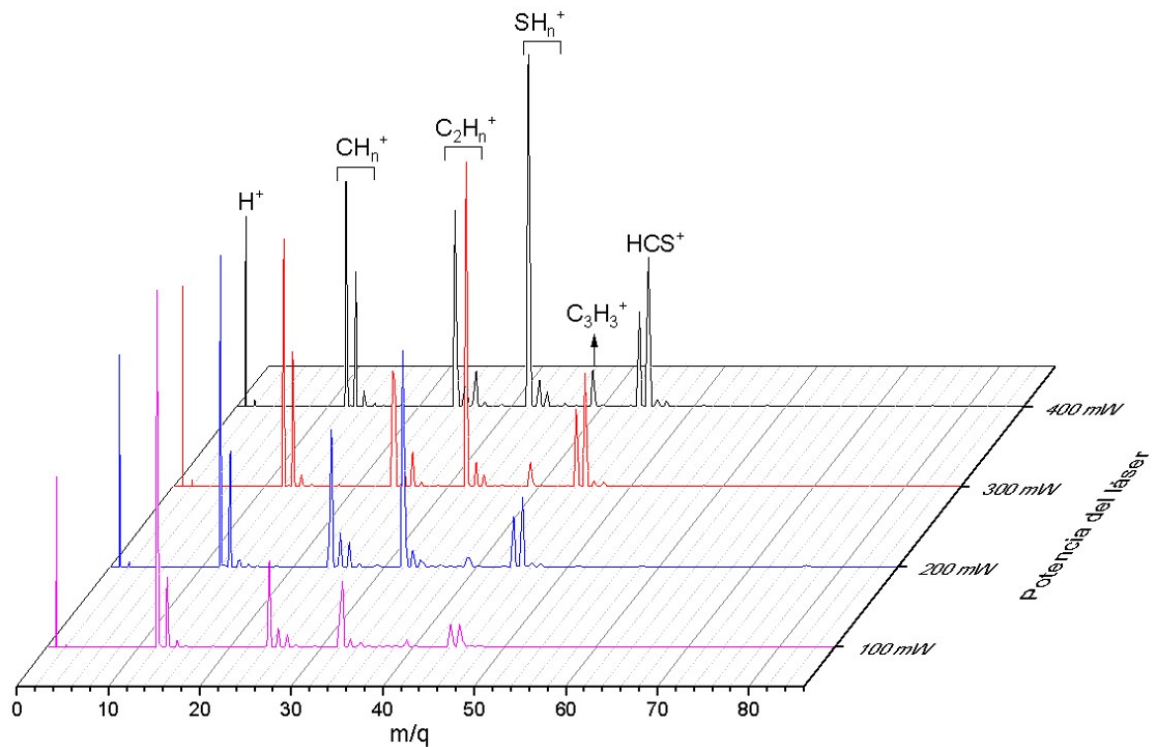
⁴Datos tomados de [170]

Estado	Energía	Estructura electrónica
S_0	0.00	Estado basal
S_1	5.39	$\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$
S_2	5.54	$\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$
S_3	5.86	$\pi_2 \rightarrow \sigma^*$
S_4	5.88	$\pi_2 \rightarrow \text{Ryd}$
S_5	6.10	$\pi_2 \rightarrow \sigma^*$

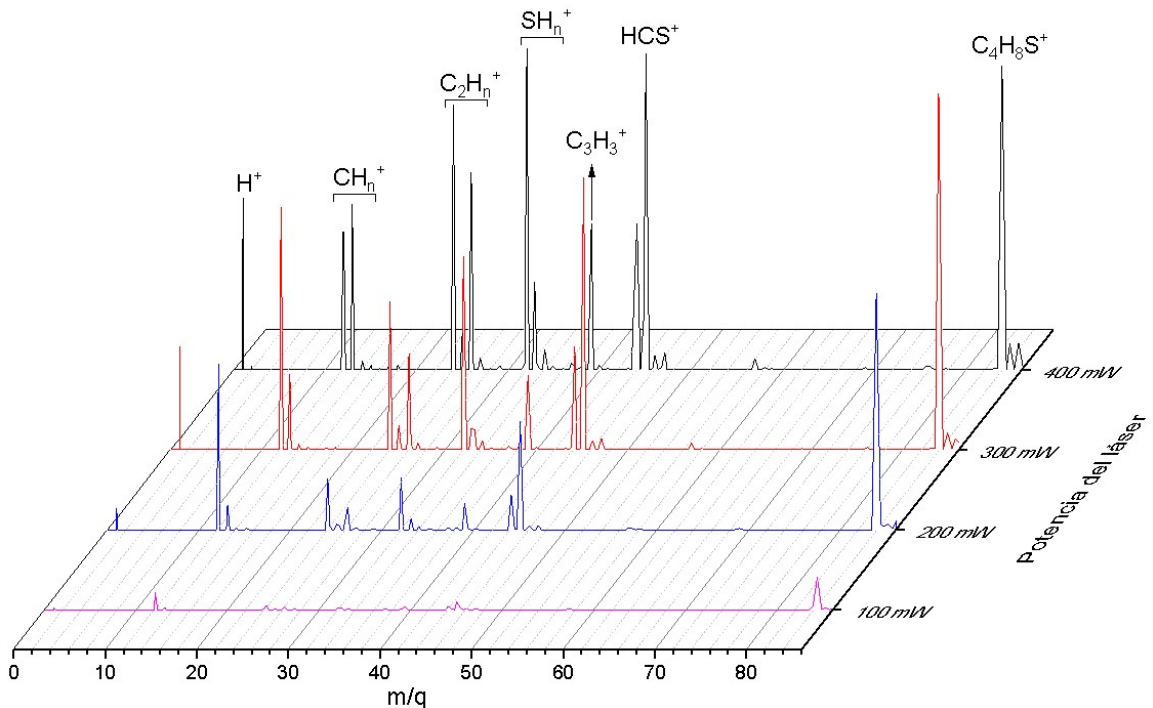
Tabla 3.5: Energía de excitación de tiofeno.

En la Figura 3.30 se presenta la comparación de los espectros de masas obtenidos en la interacción del tiofeno con radiación de $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm para cuatro potencias del láser. El primer ion que sobresale corresponde a H^+ el cual muestra una señal de mayor intensidad para $\lambda = 355$ nm a bajas potencias. Este ion puede provenir directamente del anillo de tiofeno antes de su primera ruptura [97], además de que la pérdida de hidrógeno es el proceso inicial en la pirólisis de tiofeno [108]. El mismo comportamiento descrito para H se puede observar en el C^+ , lo que sugiere que estos iones se forman principalmente de un proceso de disociación-ionización, por lo que al interactuar con fotones de mayor energía ($\lambda = 355$ nm) es más probable su formación. Sin embargo, si se compara la CI de H^+ y C^+ para ambas longitudes de onda (Figura 3.31) podemos observar que no exhiben el mismo comportamiento identificado en la molécula de furano (Figura 3.15b). No obstante, se observa como la tendencia de las señales provenientes de los iones de tiofeno comienzan a estabilizarse a medida que se incrementa la intensidad de radiación. Es de destacar de la Figura 3.31a, que los iones H^+ y C^+ tienen un comportamiento similar para $\lambda = 355$ nm lo que indica mecanismos de fragmentación similares, por ejemplo, que provengan de una fragmentación completa de la molécula, mientras que para $\lambda = 532$ nm la tendencia de estos iones no muestra ninguna relación aparente.

Como se había mencionado anteriormente, la producción de C^+ alude a una fragmentación completa de la muestra antes de ionizarse. Es de esperar que ante la presencia de este, se muestre una baja intensidad del ion padre o bien que la intensidad de sus señales sea inversamente proporcional entre sí. No obstante, la señal de C^+ muestra la misma tendencia que $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^+$ lo que sugiere que el ion con $m/q = 12$ proviene de ion molecular en lugar de la muestra sin ionizar.



(a) Espectro de masas de tiofeno obtenido por ionización multifotónica con una $\lambda = 355$ nm



(b) Espectro de masas de tiofeno obtenido por ionización multifotónica con una $\lambda = 532$ nm

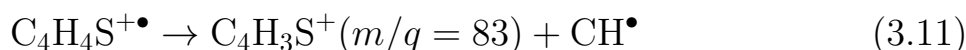
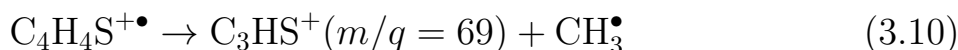
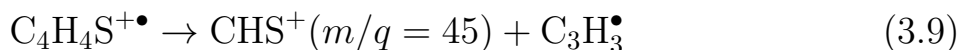
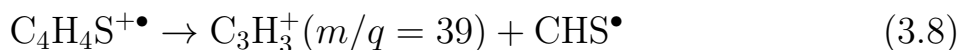
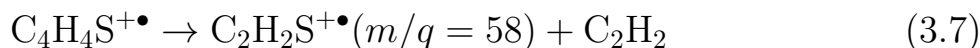
Figura 3.30: Comparación de espectros de masas de tiofeno obtenidos con $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm².

Por otra parte, el que se muestre un comportamiento parecido de la CI de ambos cationes, da lugar a la posibilidad de un canal de disociación directo del ion padre a C^+ . Un mecanismo factible para la producción de iones pequeños en la ionización de la molécula podría ser la explosión coulombiana, sin embargo, no se detectó al ion padre o iones hijos múltiplemente cargados [45] carac-

terísticos del proceso sugerido. Además, el proceso se encuentra en el régimen de ionización multifotónico (Tabla 1.1). Otra posibilidad sería que existiera un mecanismo de fragmentación directo del ion padre a la producción de carbono acompañado de la pérdida o migración de H. La hipótesis de que se trata de un mecanismo de ionización primario se basa en que son los únicos dos iones que muestran el mismo comportamiento, tan pronto como decae la CI del tiofeno comienza a decaer la del carbono, y esto no se observa en los otros iones derivados.

En el caso del ion CH^+ del que se ha mencionado que podría tener una relación con la producción de C^+ , no se muestran una tendencia a la baja como en el caso del carbono para $\lambda = 532$ nm, pero si se observa un comportamiento muy similar al ion C_2H_2^+ , por lo que podría provenir de la ruptura del enlace C–C del acetileno. Esta similitud no se observó para $\lambda = 355$ nm (Figura 3.31b).

Los mecanismos de fragmentación del tiofeno han sido resumidos por E.E. Rennie et al. [111] en cinco rutas de disociación que se muestran a continuación



Como se puede observar, el acetileno se produce como un fragmento neutro, pero podría existir un mecanismo alternativo donde se produjera el ion C_2H_2^+ y el fragmento neutro $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}$ [111], dando lugar a dos procesos competitivos donde el catión de acetileno tiene preferencia. En la Figura 3.31b se puede observar que la tendencia de la CI para el ion de $m/q = 24$ indica que existe una mayor pérdida de hidrógeno con $\lambda = 532$ nm para altas intensidades de radiación.

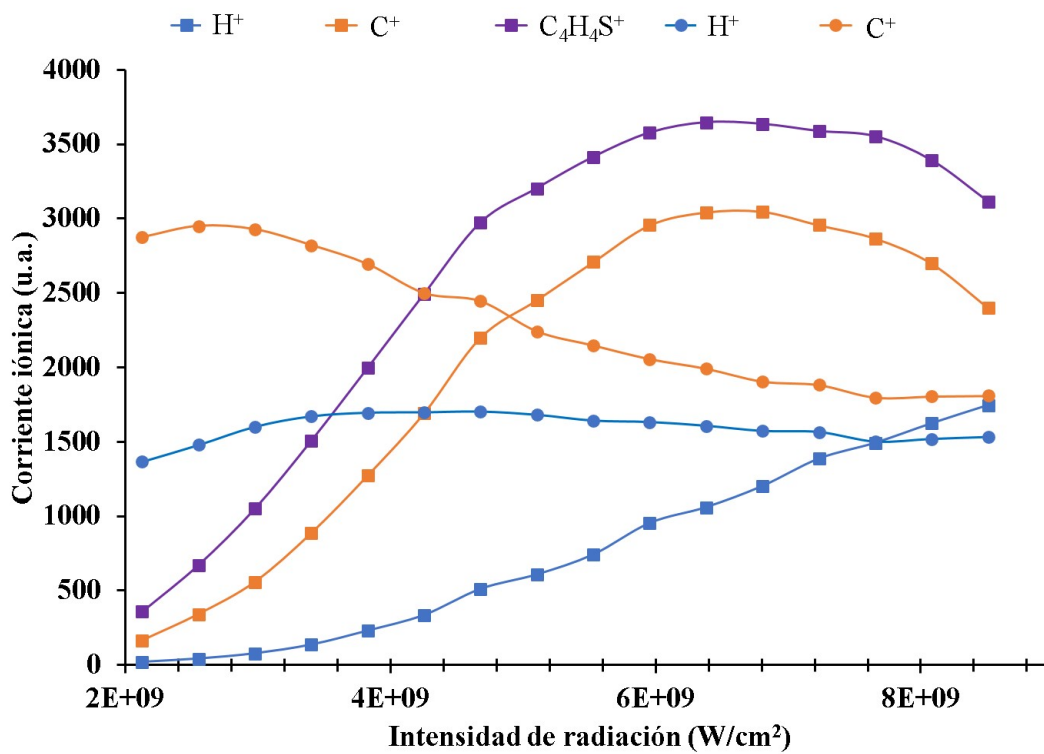
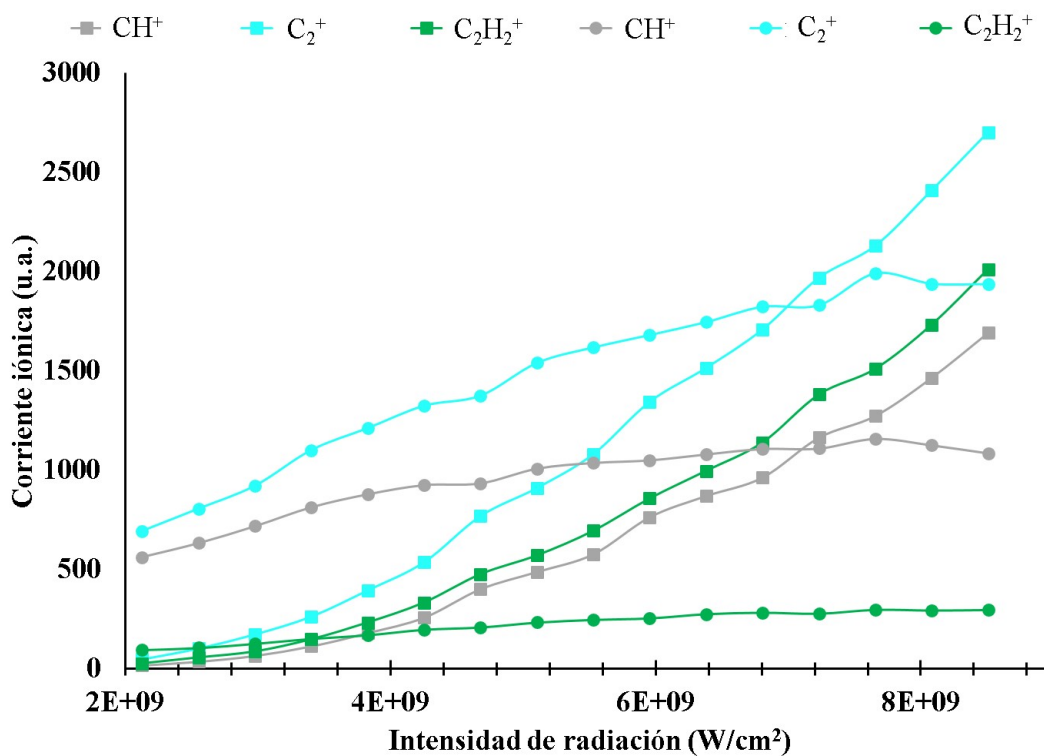
(a) Señales correspondientes a H^+ , C^+ y $C_4H_4S^+$ de tiofeno(b) Señales correspondientes a CH^+ , C_2^+ y $C_2H_2^+$ de tiofeno

Figura 3.31: Comparación de la corriente iónica de los iones obtenidos con $\lambda = 355$ nm (\bullet) y $\lambda = 532$ nm (\blacksquare) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm^2 .

Por otra parte, las señales correspondientes a $C_3H_3^+$ y CHS^+ fueron identificadas para las tres longitudes de onda. Éstos iones son equivalentes a $C_3H_3^+$ y CHO^+ del furano, por lo que se espera que estas moléculas presenten un meca-

nismo de fragmentación similar para la producción de eso iones (Figura 3.32). Es evidente que la presencia del ion padre está relacionada con la intensidad de la señal de los iones $C_3H_3^+$ y CHS^+ tal y como lo indican los espectros derivados de cada una de las longitudes de onda utilizadas. Luego, el principal mecanismo de producción de este catión proviene directamente de la fragmentación del ion padre. La energía de activación (Tabla 3.6⁵) para la producción de estos iones indica que la absorción de 3 fotones de $\lambda = 532$ nm (6.99) es más cercana a CHS^+ que a $C_3H_3^+$, en consecuencia es más probable la producción del ion HCS^+ . En el caso de $C_2H_2S^+$ a pesar de ser él que necesita de menor energía para su formación, apenas es perceptible una señal muy débil lo cual puede estar relacionado con la presencia del ion $C_2H_2^+$ al provenir de mecanismos competitivos como ya se mencionó en el párrafo anterior.

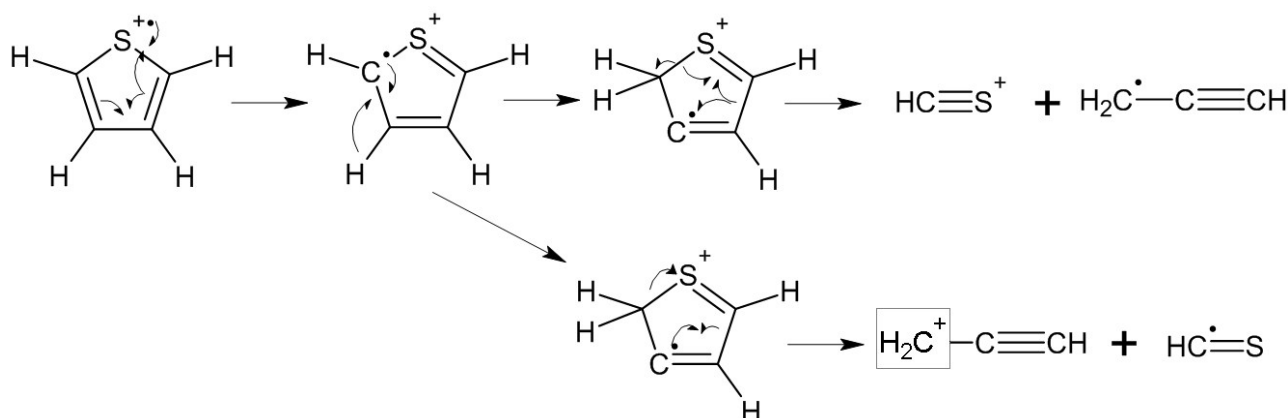


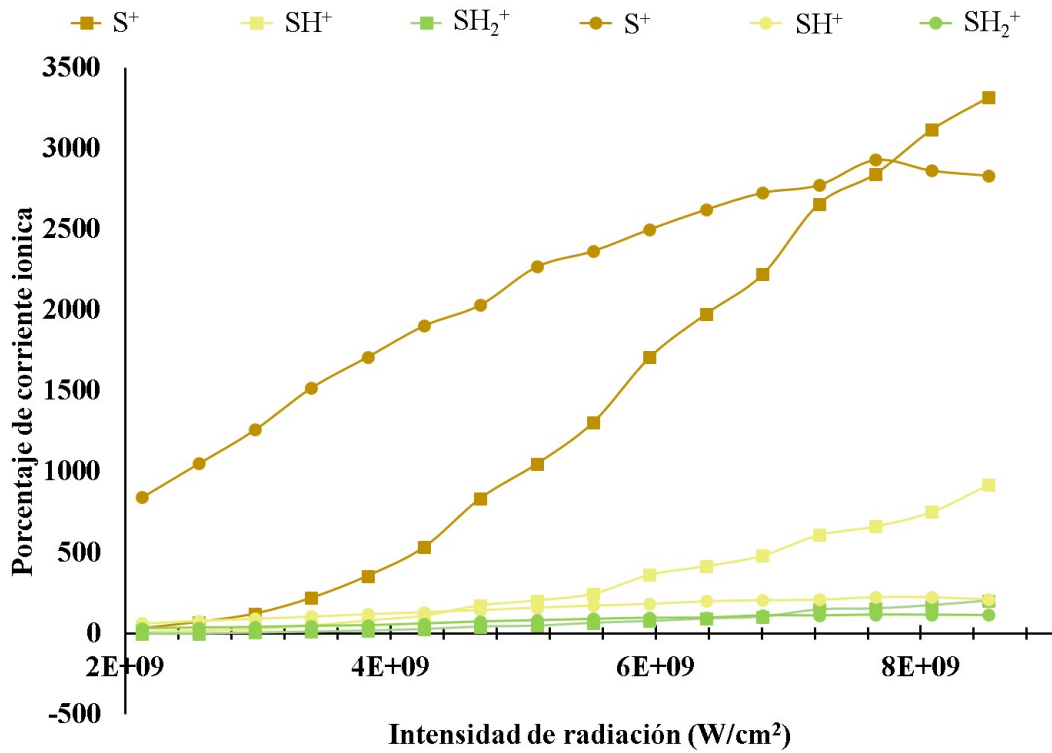
Figura 3.32: Propuesta de mecanismo de fragmentación para la producción de los iones HCS^+ y $C_3H_3^+$ a partir de $C_4H_4S^+$.

Ion	Ea (eV)
$C_2H_2S^+$	4.6 ± 0.7
CHS^+	6.9 ± 0.7
$C_3H_3^+$	6.5 ± 0.7

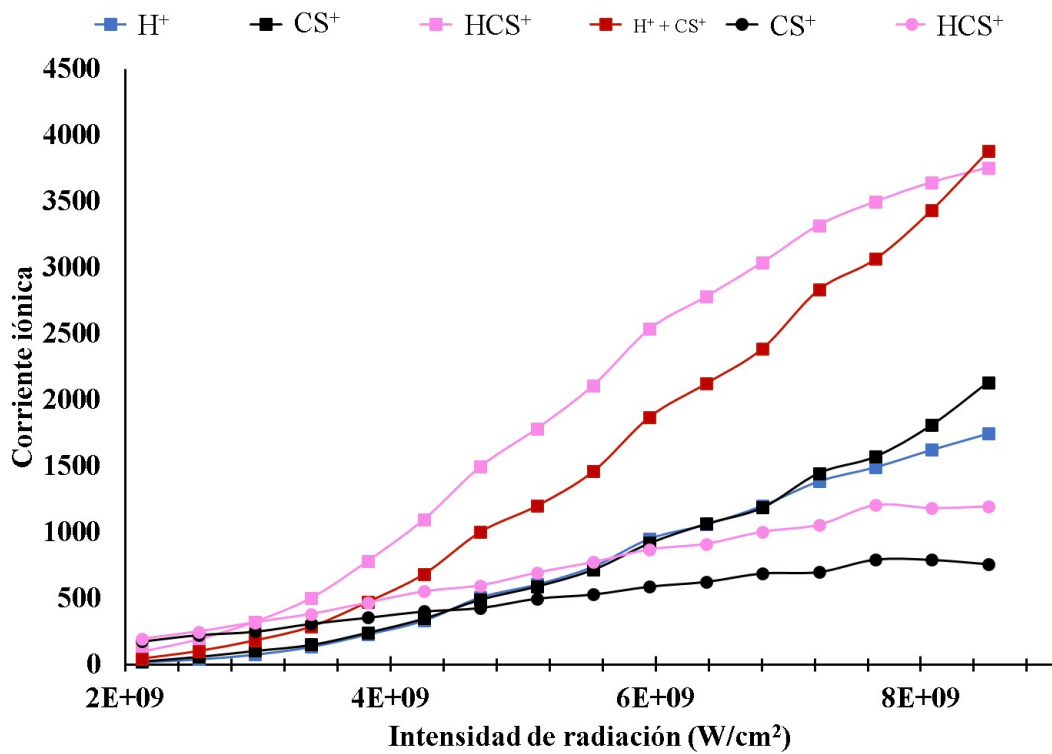
Tabla 3.6: Energía de activación para los fragmentos positivos de relación $m/q = 58, 45$ y 39 a partir de $C_4H_4S^+$.

La producción de los fragmentos SH y SH_2 involucra la migración de uno y dos hidrógenos respectivamente. En el primer caso tiene lugar una migración de un H_α al S posteriormente tiene lugar la primera ruptura del anillo creando la posibilidad de un segunda ruptura para la liberación del ion SH^+ . Para (SH_2) después de la migración de H_α al S tiene lugar una segunda migración de H_β

⁵Datos tomados de [171]



(a) Señales correspondientes a S⁺, SH⁺ SH₂⁺ de tiofeno



(b) Señales correspondientes a H⁺, CS⁺ y CSH⁺

Figura 3.33: Comparación de la corriente iónica de los iones obtenidos con $\lambda = 355 \text{ nm}$ (●) y $\lambda = 532 \text{ nm}$ (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a $8.51 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$.

al C_α acompañado de una ruptura C–S. Posteriormente tiene lugar la segunda migración de H_α al S y finalmente se rompe el segundo enlace C–S donde se

produce el SH_2 [172] (Figura 3.34⁶).

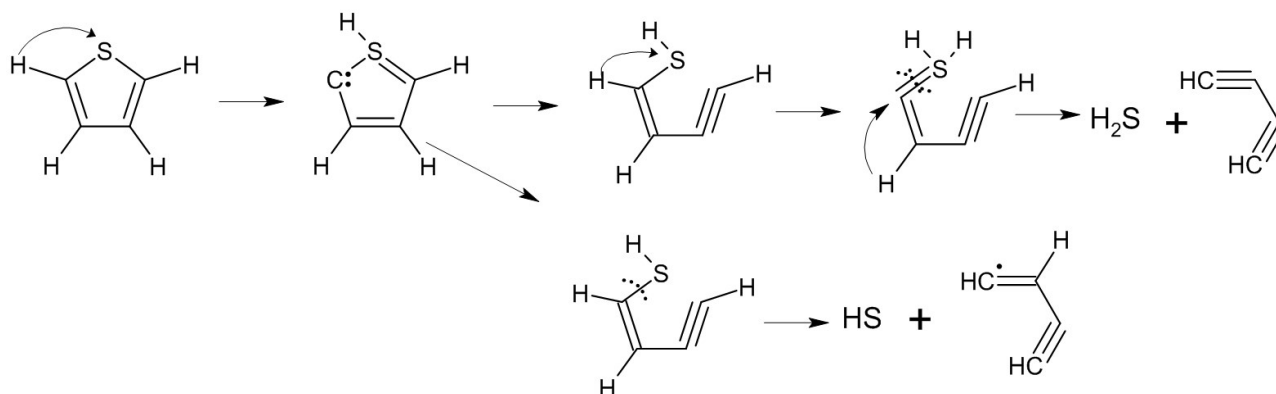


Figura 3.34: Propuesta de mecanismo de fragmentación para la producción de los iones SH_2 y SH .

Una de las señales de mayor intensidad corresponde a la pérdida de azufre por parte del tiofeno, lo cual es un resultado muy importante ya que esta molécula se encuentra entre los compuestos más complicados de desulfurar [112,173]. Además, se consume una gran cantidad de hidrógeno en el proceso de hidrodesulfuración industrial [174]. De acuerdo con la Figura 3.33 la “desulfuración” del tiofeno es superior con $\lambda = 355$ nm para casi todo el intervalo de intensidad de radiación empleado. En contraste, la migración de un hidrógeno hacia el azufre se incrementa utilizando $\lambda = 532$ nm. Esta información ayuda comprender mejor la ruptura del enlace C-S que es clave para entender los procesos de “desulfuración” [175].

Lo anterior concuerda con el hecho que los fotones con $\lambda = 355$ nm son más energéticos y por lo tanto, es más factible que la energía necesaria para las producciones de iones se produzca a menor intensidad de radiación. Pese a esto, se puede observar que los iones HCS^+ y CS^+ son producidos en mayor cantidad para $\lambda = 532$ nm al igual que ion padre. También se puede notar que la tendencia del ion CS^+ es análoga a la mostrada por el fragmento H^+ para casi todo el intervalo de radiación. En consecuencia, es posible que el ion $m/q = 44$ se origine a partir de la desprotonación del ion $m/q = 45$ (reacción 3.12).



Una posible explicación para la similitud de la CI de los iones de CS^+ y H^+ es que provengan de un mecanismo de disociación competitivo entre las reacciones 3.12 y 3.13. En consecuencia, la suma de CI de estos iones debería superar a la

⁶La propuesta de SH fue sugerida a partir del mecanismo propuesto por [172]

del ion HCS^+ tal y como lo muestra la Figura 3.33b para la potencia más alta empleada en el presente experimento. Además, se puede observar como la CI de $m/q = 45$ comienza a decrecer mientras que la del CS^+ se incrementa.

Iones identificados con $\lambda = 532$ nm, $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 266$ nm

Después de presentar los iones derivados del tiofeno que presentan una señal de mayor intensidad en el espectro de masas para $\lambda = 532$ nm, $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 266$ nm. En la Tabla 3.7 se muestran los iones obtenidos con las tres longitudes de onda y se hace una comparación con los fragmentos obtenidos por E.E. Rennie et al [111].

En general, los fragmentos positivos detectados empleando $\lambda = 532$ nm y $\lambda = 355$ nm coinciden, pero muestran algunas diferencias, por ejemplo: los iones que indican la pérdida de hidrógenos (C_3H^+ y C_3H_2^+). Sin embargo, estos iones presentan señales de baja intensidad. En el caso del ion C_2HS^+ la diferencia en su corriente iónica es evidente como se ha señalado en párrafos anteriores. Para $\lambda = 266$ nm se identificó la mayor cantidad de iones, donde destacan aquellos que representan la migración de dos hidrógenos como es el caso de CH_3^+ y C_2H_4^+ . Además, se observaron iones provenientes de la pérdida de azufre e hidrógeno ($m/q = 49-51$).

Por otra parte, se identificó una señal correspondiente a la relación $m/q = 76$ que se cree proviene de un proceso de fragmentación metaestable, debido a que no existe una estructura de masa igual a 76 que se pueda formar a partir de la molécula de tiofeno. Otras de las similitudes que se puede observar es la relación de CI de CS^+ con HCS^+ para las tres longitudes de onda, a pesar de que la expulsión de un H de HCS^+ está presente para diferentes distribuciones de energía interna [176]. En el caso de los iones obtenidos empleando radiación sincrotrón [111] se difiere en el registro de la pérdida de H_n por parte del $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^+$ y el ion padre doblemente cargado, lo cual está asociado con lo demandante de la segunda energía de ionización del tiofeno.

Tiofeno m/q	Iones identificados			E.E. Rennie et al [111]
	532 nm	355 nm	266 nm	
1	H ⁺	H ⁺	H ⁺	H ⁺
2	H ₂ ⁺	H ₂ ⁺		
12	C ⁺	C ⁺	C ⁺	
13	CH ⁺	CH ⁺	CH ⁺	
14	CH ₂ ⁺	CH ₂ ⁺	CH ₂ ⁺	
15			CH ₃ ⁺	
24	C ₂ ⁺	C ₂ ⁺	C ₂ ⁺	
25	C ₂ H ⁺	C ₂ H ⁺	C ₂ H ⁺	
26	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₂ ⁺
27	C ₂ H ₃ ⁺	C ₂ H ₃ ⁺	C ₂ H ₃ ⁺	C ₂ H ₃ ⁺
28			C ₂ H ₄ ⁺	
32	S ⁺	S ⁺	S ⁺	S ⁺
33	SH ⁺	SH ⁺	SH ⁺	
34	SH ₂ ⁺	SH ₂ ⁺	SH ₂ ⁺	
36			C ₃ ⁺	
37	C ₃ H ⁺		C ₃ H ⁺	C ₃ H ⁺
38	C ₃ H ₂ ⁺		C ₃ H ₂ ⁺	C ₃ H ₂ ⁺
39	C ₃ H ₃ ⁺	C ₃ H ₃ ⁺	C ₃ H ₃ ⁺	C ₃ H ₃ ⁺
40	C ₃ H ₄ ⁺		C ₃ H ₄ ⁺	C ₃ H ₄ ⁺
41			C ₃ H ₅ ⁺	
42				C ₄ H ₄ S ²⁺
44	CS ⁺	CS ⁺	C ₃ H ₇ ⁺	
45	CHS ⁺	CHS ⁺	CS ⁺	CHS ⁺
46	CH ₂ S ⁺	CH ₂ S ⁺	CH ₂ S ⁺	
47	CH ₃ S ⁺	CH ₃ S ⁺	CH ₃ S ⁺	
49			C ₄ H ⁺	C ₄ H ⁺
50			C ₄ H ₂ ⁺	C ₄ H ₂ ⁺
51			C ₄ H ₃ ⁺	C ₄ H ₃ ⁺
56			C ₂ S ⁺	
57	C ₂ HS ⁺		C ₂ HS ⁺	C ₂ HS ⁺
58			C ₂ H ₂ S ⁺	C ₂ H ₂ S ⁺
69			C ₃ HS ⁺	C ₃ HS ⁺
76			?	
81				C ₄ HS ⁺
82				C ₄ H ₂ S ⁺
83				C ₄ H ₃ S ⁺
84	C ₄ H ₄ S ⁺		C ₄ H ₄ S ⁺	C ₄ H ₄ S ⁺

Tabla 3.7: Iones identificados del tiofeno para $\lambda = 532$ nm y $\lambda = 355$ nm con una intensidad de radiación en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm². $\lambda = 266$ nm en el intervalo de 2.13×10^8 a 1.49×10^9 W/cm².

3.2.6. Energía cinética

Otro parámetro que es afectado por la intensidad de radiación es la energía cinética de los iones. En la Figura 3.35 se observa que existe un máximo para los

iones CH^+ , C_2^+ , C_2H_2^+ , SH^+ y C_3H_3^+ donde el fragmento CH^+ es el que presenta el mayor incremento de U_0 . Este comportamiento coincide con el mostrado por CH_2^+ en el furano y THF, sin embargo, en el caso del tiofeno la señal de este último es mínima (ver Figura 3.30).

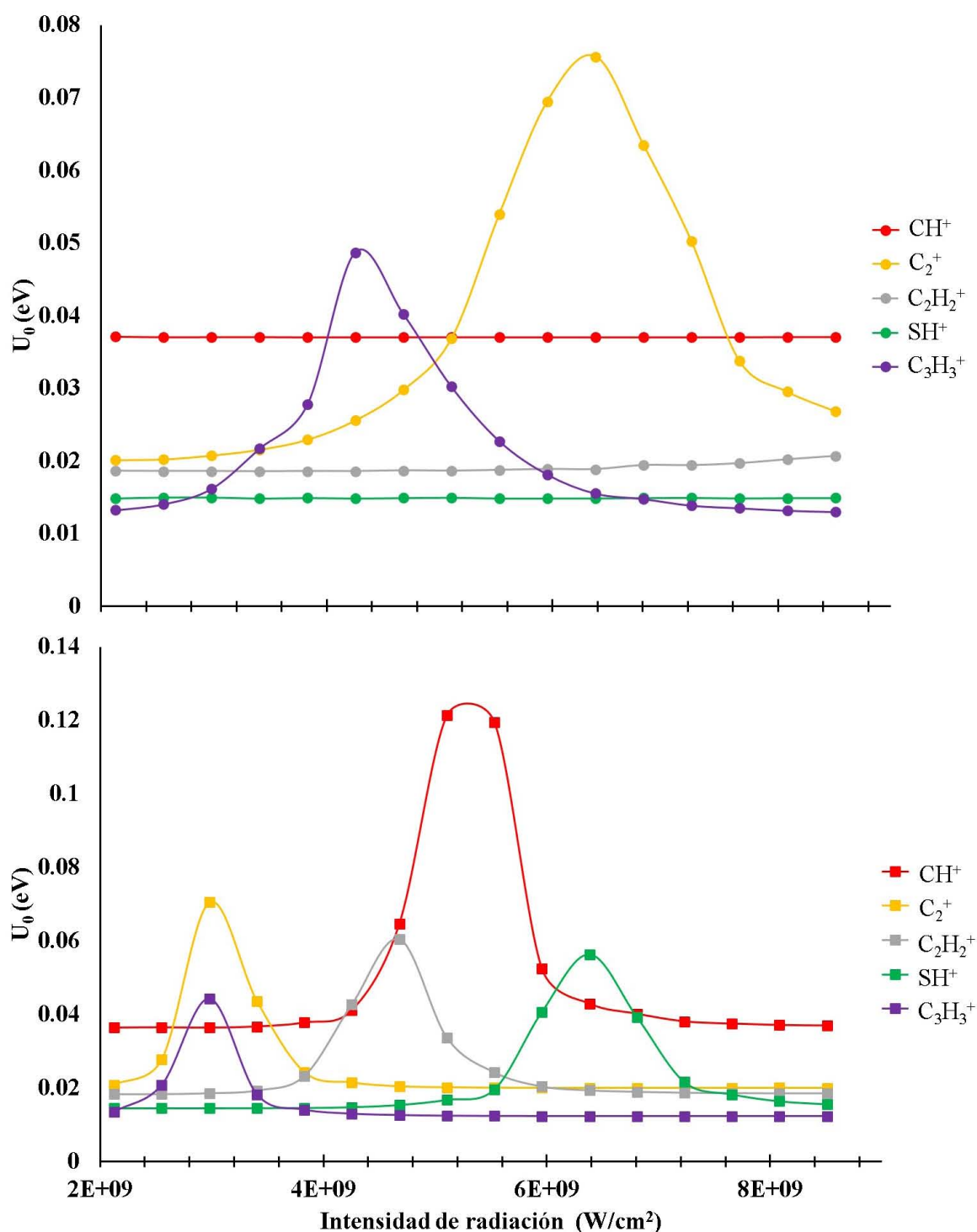


Figura 3.35: Energía cinética de los iones representativos del espectro de masas de tiofeno obtenido con $\lambda = 355$ nm (\bullet) y $\lambda = 532$ nm (\blacksquare) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm².

A diferencia de las estructuras cíclicas con oxígeno estudiadas, los máximos

de tiofeno no coinciden para los mismos fragmentos como se puede observar para los iones CH^+ , C_2H_2^+ y SH^+ . Sin embargo, los fragmentos C_2^+ y C_3H_3^+ alcanzan sus máximos con una diferencia de U_0 equiparable, lo que indica que estos fragmentos presentan mecanismos de producción similares para ambas longitudes de onda. Por otra parte, al comparar la CI de los fragmentos con los cambios en U_0 no parece haber relación alguna, por lo que el efecto que se observa no es derivado de una mayor CI.

3.2.7. Resultados de tetrahidrotiofeno

El tetrahidrotiofeno representa la estructura saturada análoga del tiofeno. En consecuencia, los resultados obtenidos bajo las mismas condiciones experimentales, ponen en evidencia el efecto de la aromaticidad en la fragmentación de las moléculas. Además, que también se puede realizar una comparación con el THF para analizar el efecto del heteroátomo en la fragmentación de estas moléculas cíclicas.

La última molécula para la que se presentan resultados es el tetrahidrotiofeno, el cual muestra una tendencia similar en la producción de H^+ para $\lambda = 532$ nm y $\lambda = 355$ nm con respecto a lo observado en las muestras analizadas anteriormente. Es decir, se observa una gran producción del catión hidrógeno desde una intensidad de radiación baja, pero se mantiene relativamente estable al aumentar la densidad fotónica para $\lambda = 355$ nm, mientras que para $\lambda = 532$ nm el incremento de la corriente iónica de H^+ es evidente, al aumentar la intensidad de radiación (Figura 3.36). Una tendencia similar a la del hidrógeno es encontrada en la CI de carbono donde se puede observar que existe un gran incremento al subir la potencia del láser de 100 mW a 120 mW para $\lambda = 355$ nm. Sin embargo, después de ese incremento acelerado en la CI, esta se mantiene aproximadamente estable al incrementar la intensidad de radiación.

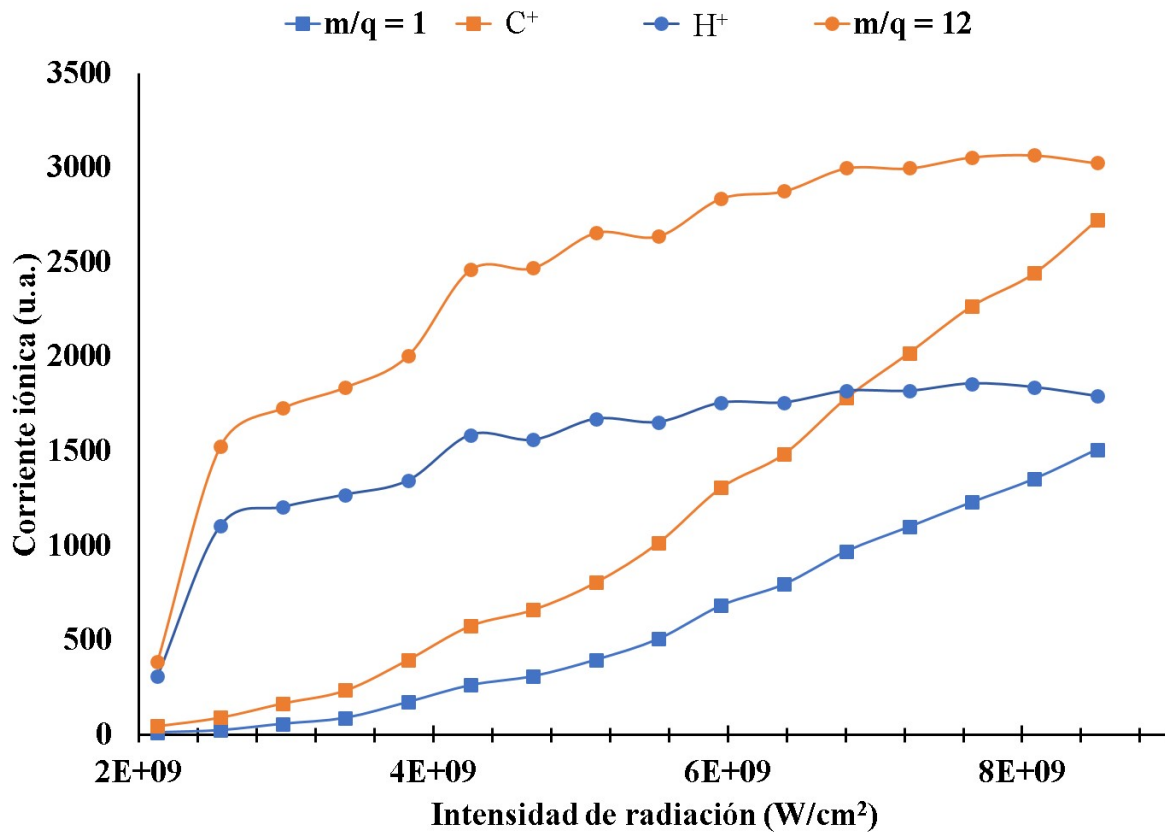
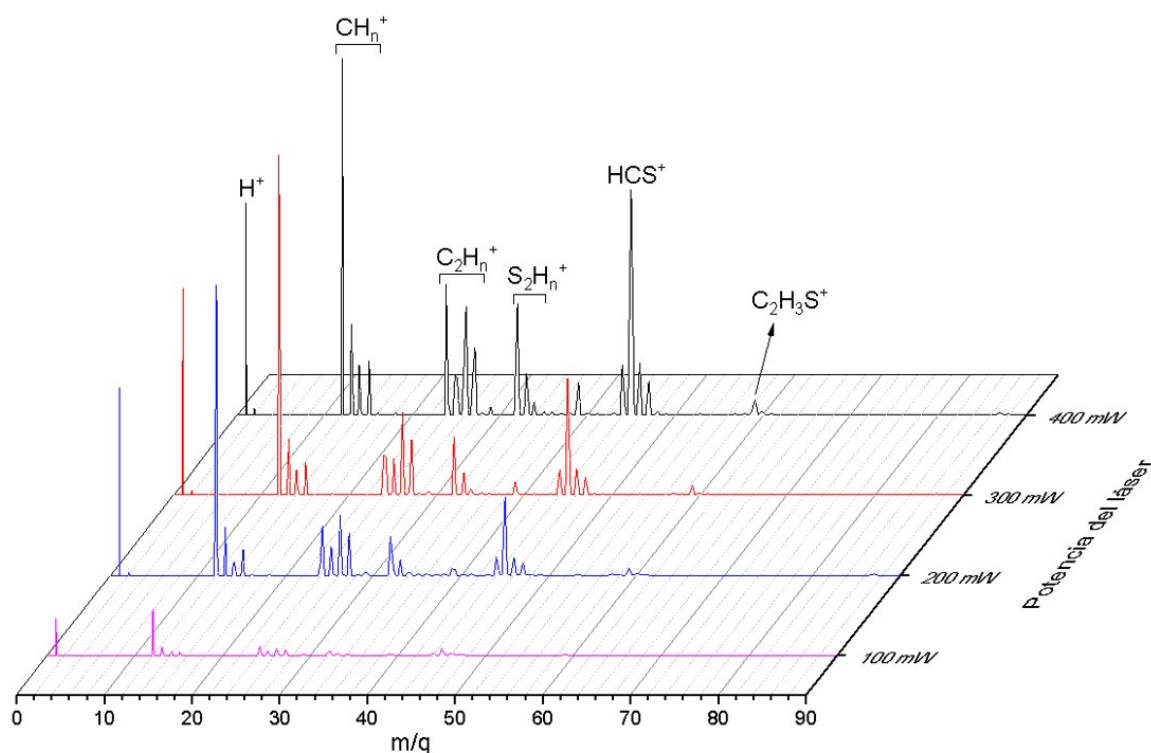


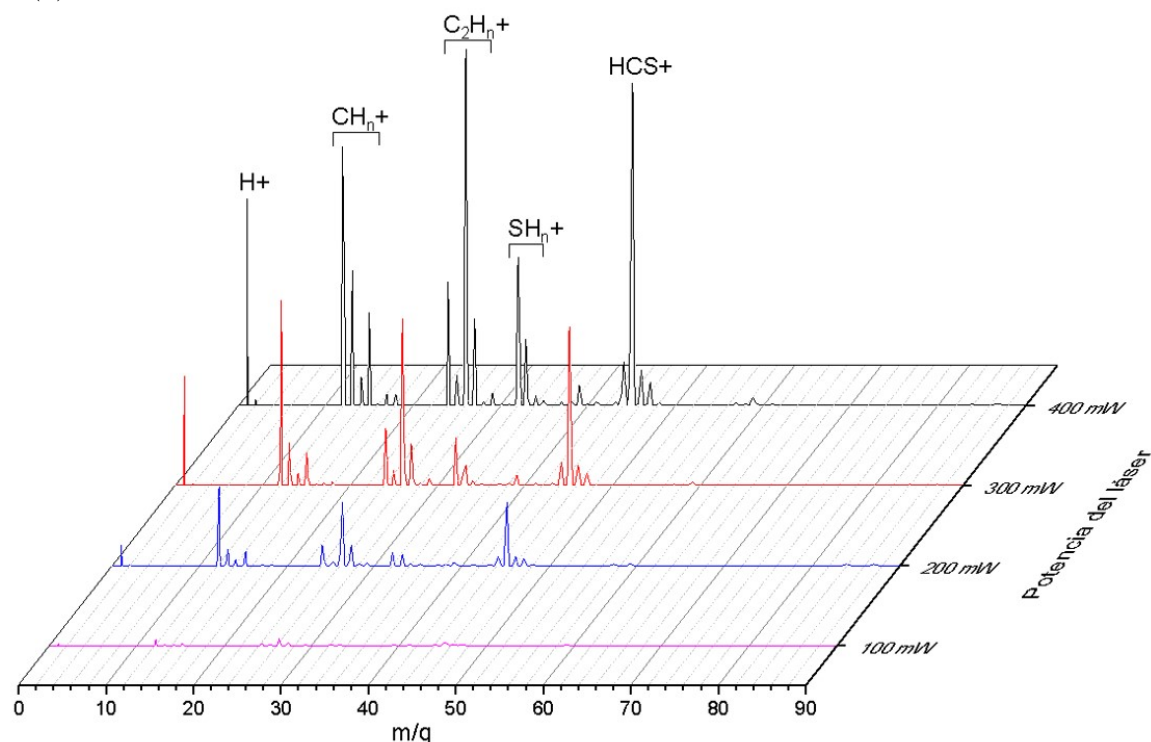
Figura 3.36: Comparación de la corriente iónica de los iones obtenidos de THT con $\lambda = 355$ nm (●) y $\lambda = 532$ nm (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm².

Como se mencionó en el párrafo anterior, disminuye la tasa de producción de los iones H⁺ y C⁺ para $\lambda = 355$ nm, después de la intensidad de radiación de 2.55×10^9 W/cm² por ello es de esperar que otros iones destaquen en el espectro de masas. No obstante, dicho espectro no exhibe un cambio significativo al incrementar la potencia del láser, como se puede observar en la Figura 3.37a. A excepción del ion HCS⁺ que muestra una tendencia a incrementar su producción, lo que indica que los mecanismos de fragmentación de iones más pesados requieren mayor energía, en otras palabras de la absorción simultánea de más fotones.

Por otra parte, los espectros de masas obtenidos para $\lambda = 532$ nm muestran un incremento en la corriente iónica de sus fragmentos, especialmente para los cationes H⁺, C⁺, C₂H₂⁺ y HCS⁺. Es importante resaltar que para ninguna de las longitudes comparadas, el ion padre posee una señal representativa, lo que sugiere un proceso de disociación-ionización.



(a) Espectro de masas de THT obtenido por ionización multifotónica con $\lambda = 355$ nm.



(b) Espectro de masas de THT obtenido por ionización multifotónica con $\lambda = 532$ nm

Figura 3.37: Comparación de espectros de masas de THT obtenidos con $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm².

El ion de acetileno ha mostrado una tendencia similar para las cuatro moléculas estudiadas al utilizar $\lambda = 532$ nm independientemente de la presencia del ion padre, lo que sugiere que ese fragmento se forma a partir de la molécula neutra. Debido a que las moléculas cíclicas saturadas tienden a la pérdida de hidróge-

nos neutros y sus iones de mayor intensidad coinciden con los de sus análogos aromáticos, se espera que este catión provenga de la misma posición del anillo, es decir, de los carbonos de la posición β . Además, de acuerdo con la Figura 3.38 las moléculas que poseen oxígeno en su estructura producen acetileno en mayor cantidad. Además, el enlace O–C es más fuerte que el enlace S–C, por lo que se debería observar una señal más intensa de $C_2H_2^+$ para las moléculas que contienen azufre, si el fragmento se formara a partir de la ruptura de un enlace $C_\alpha - C_\beta$.

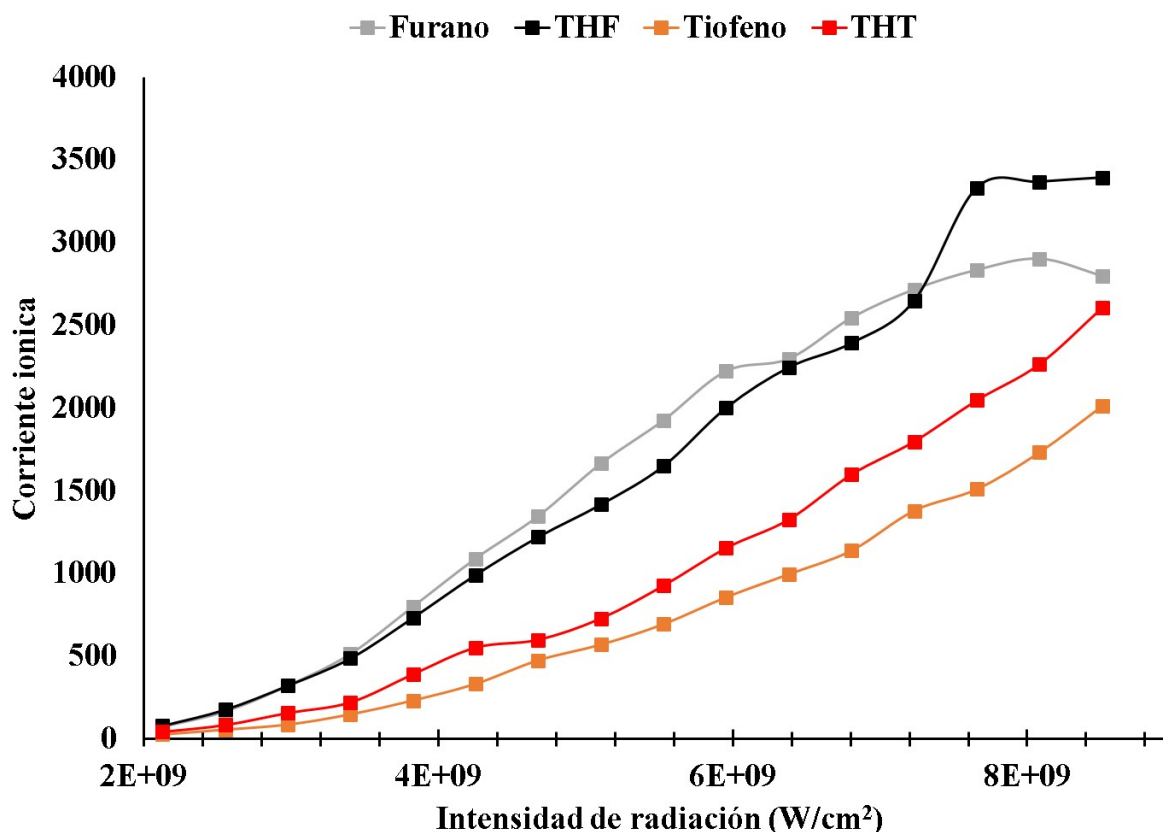
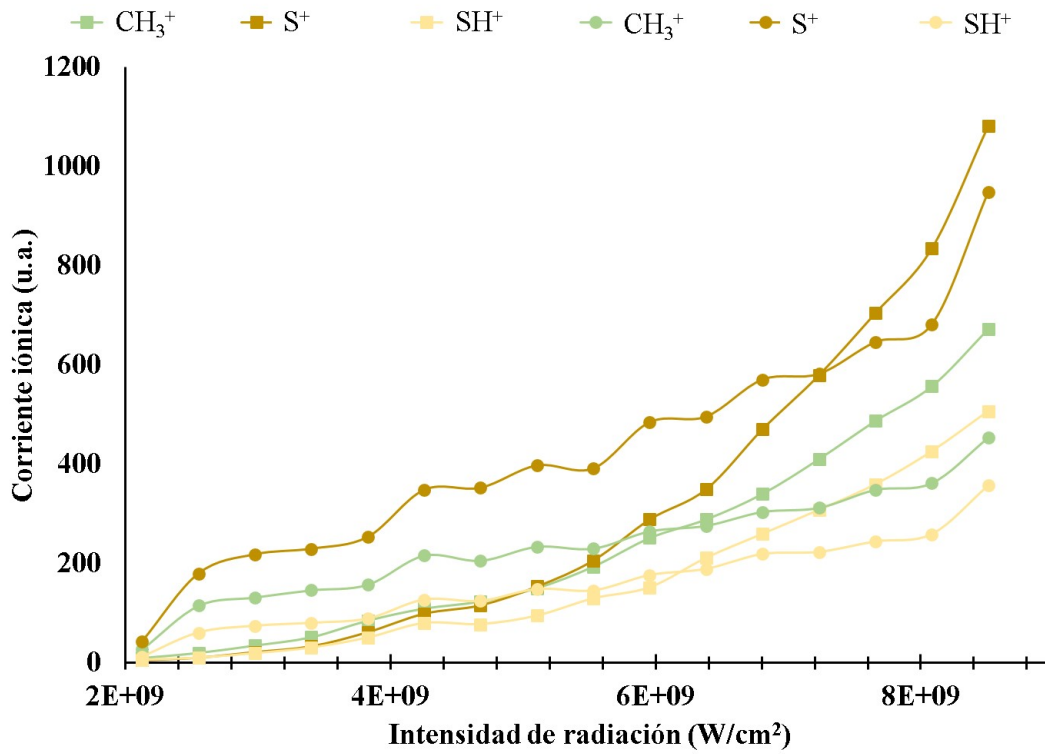


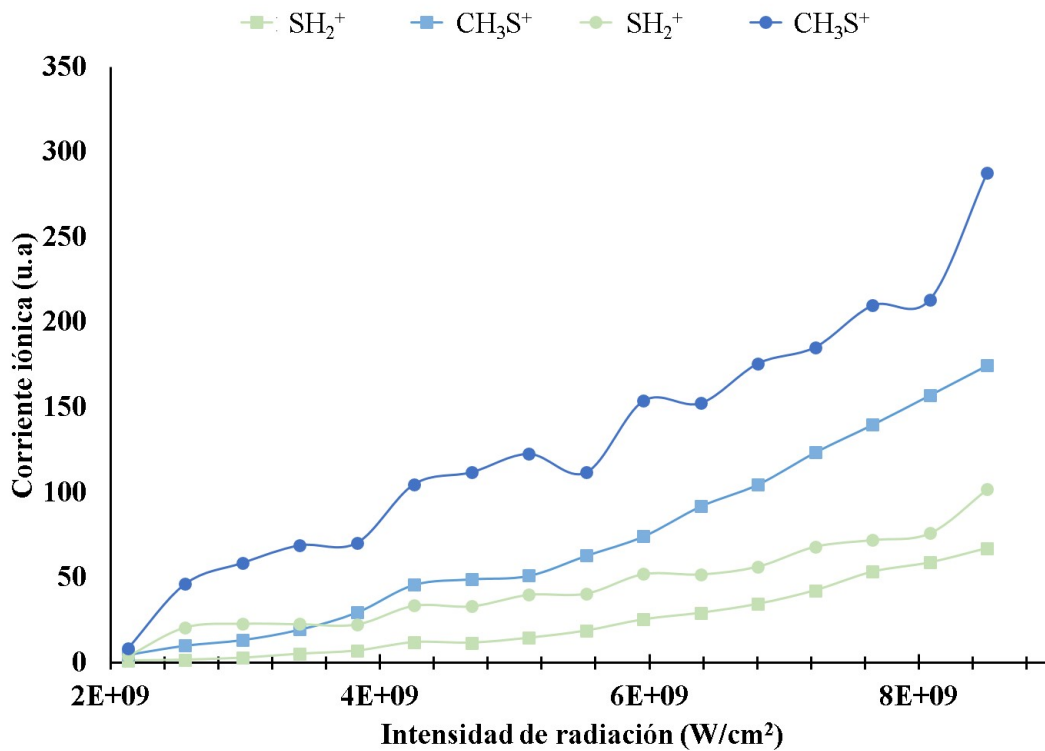
Figura 3.38: Comportamiento de la corriente iónica del ion $C_2H_2^+$ obtenido de la fragmentación del furano, THF, tiofeno y THT para $\lambda = 532$ nm en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm^2 .

Otro de los iones representativos del espectro de masas de THT es S^+ , aunque con menor intensidad comparado con el del tiofeno. Sin embargo, también se pueden observar los iones SH^+ y SH_2^+ característicos de la migración de uno y dos hidrógenos respectivamente. En la Figura 3.39a se muestra el comportamiento de la CI de los iones mencionados con respecto a la intensidad de radiación. Para una baja densidad fotónica, la CI para $\lambda = 355$ nm es mayor como ha sucedido con otros cationes analizados en secciones anteriores. No obstante, a partir de 6.38×10^9 W/cm^2 las migraciones de H hacia el átomo de azufre se ven favorecidas para $\lambda = 532$ nm. Lo mismo sucede para S^+ para una intensidad de radiación de 7.23×10^9 W/cm^2 lo que concuerda con el hecho de

que los fotones de $\lambda = 355$ nm son más energéticos que los de $\lambda = 532$ nm. Esto último supone que los iones provienen de mecanismos de ionización iguales.



(a) Señales correspondientes a S⁺, SH⁺ y CH₃⁺ de tiofeno



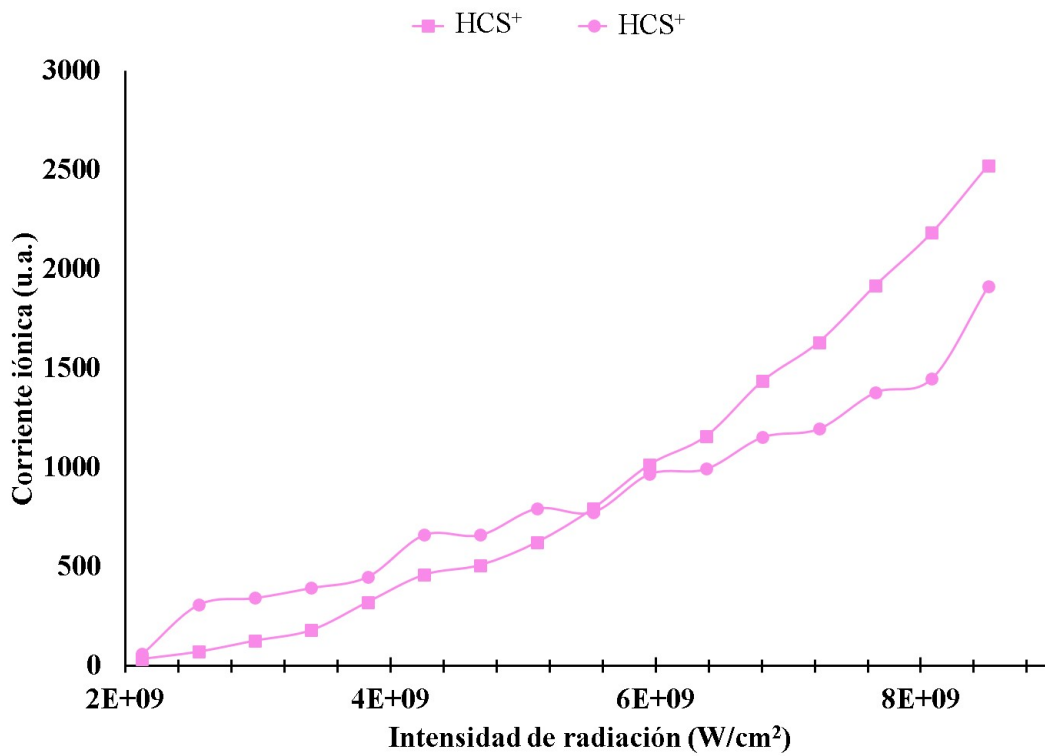
(b) Señales correspondientes a SH₂⁺ y CH₃S⁺

Figura 3.39: Comparación de la corriente iónica de los iones obtenidos con $\lambda = 355$ nm (●) y $\lambda = 532$ nm (■) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm².

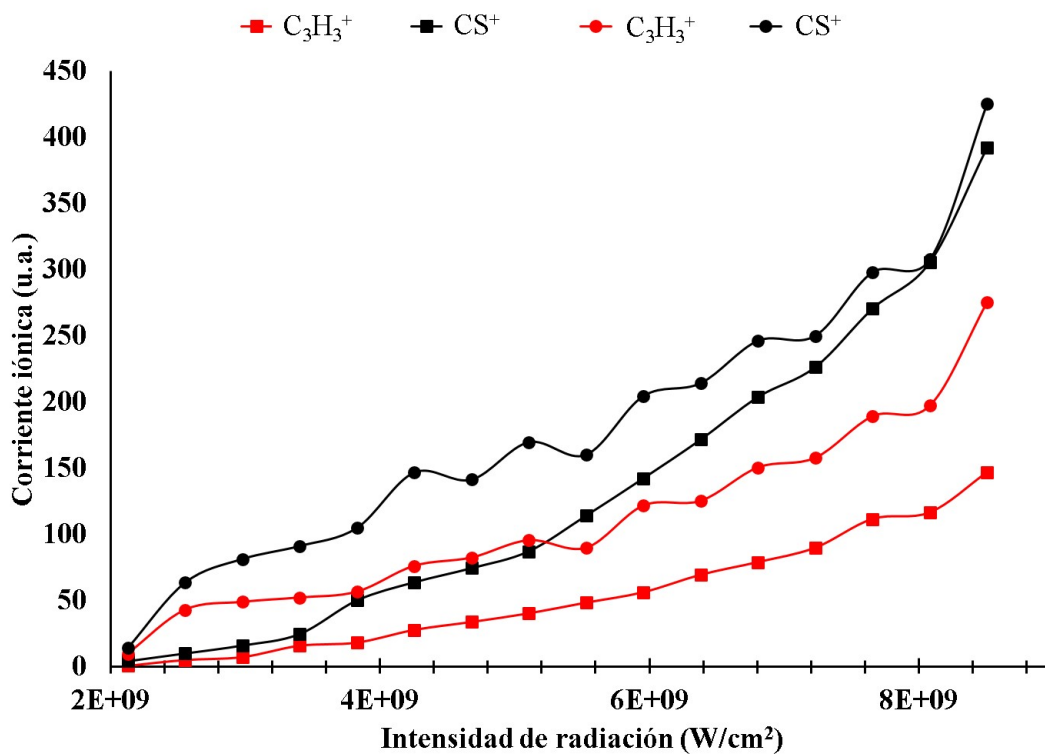
Otros fragmentos que involucran la migración de H son CH_3^+ y CH_3S^+ . El primero requiere de la migración de un átomo de hidrógeno hacia el carbono, además, es el ion con la señal de mayor intensidad que involucra la migración de H. Este ion solo puede producirse posterior a la ruptura de un enlace C–C o C–S a diferencia del S que puede usar algún electrón de sus pares libres para formar el enlace. Como se puede observar en la Figura 3.39a, este fragmento exhibe el mismo comportamiento que el ion SH^+ es decir, la migración de hidrógeno se ve favorecida para $\lambda = 355$ nm desde la intensidad de radiación más baja hasta 6.38×10^9 W/cm², posteriormente el proceso de migración es más frecuente para $\lambda = 532$ nm.

Por otra parte, el ion CH_3S^+ formado a partir de una migración de H fue identificado para ambas longitudes de onda, pero a diferencia de los otros cationes mencionados, la abundancia del fragmento CH_3S^+ es superior para $\lambda = 355$ nm en todo el intervalo de intensidad de radiación empleado, a pesar de que el ion de $m/q = 45$ sí es superado para altas potencias de radiación con $\lambda = 532$ nm. Un comportamiento similar se observa para la migración de dos hidrógenos (SH_2^+), lo que sugiere que la migración del segundo átomo de H requiere mayor energía.

A pesar que cada carbono del THT está unido a dos hidrógenos se produce el ion HCS^+ lo cual indica la pérdida o migración de un H. También se observaba el ion CS^+ el cual podría formarse a partir de la desprotonación del HCS^+ , donde la pérdida de hidrógenos es observada principalmente para $\lambda = 355$ nm. Por lo tanto, se espera que la señal de H sea más débil para $\lambda = 532$ nm. Además de lo mencionado, también se identificó al fragmento C_3H_3^+ correspondiente a la contraparte del ion $m/q = 45$ en el tiofeno. Sin embargo, para THT se esperaba detectar al ion C_3H_6^+ debido a la estructura de la molécula, pero no fue identificado. Lo que manifiesta la tendencia de esta molécula a perder hidrógenos.



(a) Señales correspondientes a CHS⁺



(b) Señales correspondientes a C₃H₃ y CS⁺

Figura 3.40: Comparación de la corriente iónica de los iones obtenidos con $\lambda = 355$ nm (\bullet) y $\lambda = 532$ nm (\blacksquare) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm².

Los iones de mayor peso molecular identificados fueron HC₂S⁺, H₃C₂S⁺, los cuales presentan una producción mínima. Sin embargo, son característicos de esta muestra para ambas longitudes de onda. No se observa al ion padre, no

obstante, se identificó $C_4H_7S^+$ lo que indica una desprotonación de la muestra. Esta observación es consistente con la fragmentación del tetrahydrofurano (Figura 3.27). Otro ion que fue detectado fue $C_4H_4S^+$ (Figura 3.41), aunque la corriente iónica que presenta es mínima. Es importante mencionar que se produjo tiofeno a partir del tetrahydrofurano.

Lo anterior indica que las moléculas saturadas analizadas forman fragmentos más inestables que sus análogos aromáticos, por lo que tienden a la pérdida de hidrógeno para formar fragmentos más estables. Además, dos de los principales iones obtenidos en la disociación multifotónica del THT fueron $C_2H_2^+$ y CHS^+ lo cual coincide con el espectro del tiofeno. Por otra parte, la diferencia en la producción del heteroátomo es evidente al comparar el tiofeno con el THT pero se debe recordar que esta última emplea un porcentaje de la energía absorbida en la ruptura de los enlaces C-H.

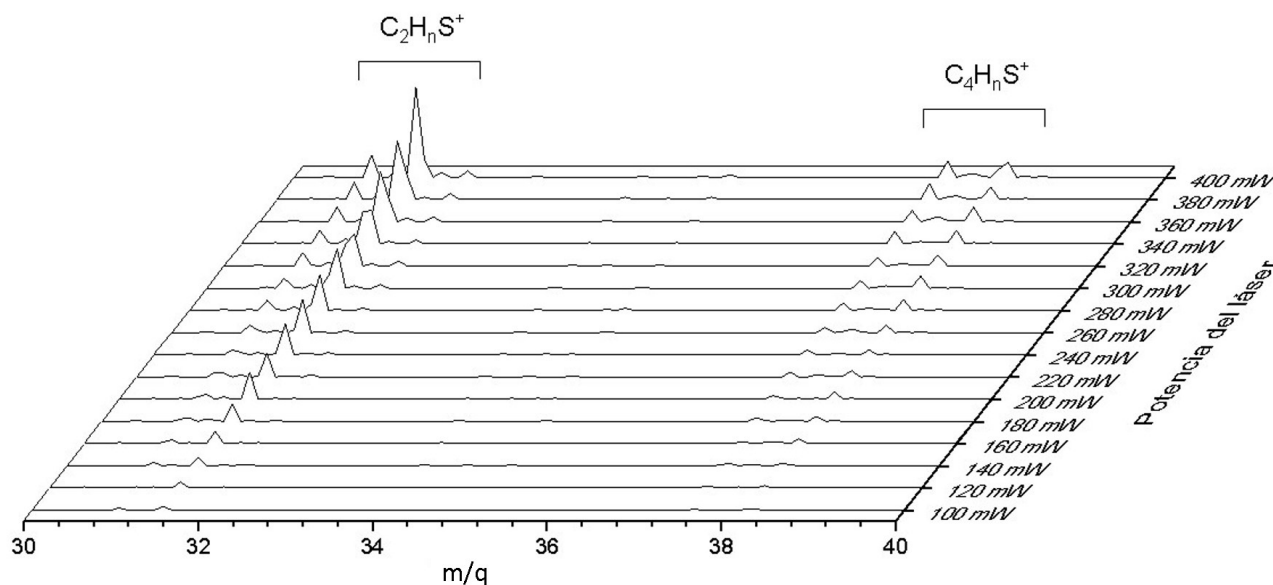


Figura 3.41: Espectro de masas de los iones $C_4H_nS^+$ y $C_4H_nS^+$ obtenidos con $\lambda = 532$ nm en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm².

Iones identificados con $\lambda = 532$ nm, $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 266$ nm

Luego de presentar y discutir los resultados obtenidos en la interacción de THT con $\lambda = 532$ nm, $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 266$ nm correspondiente al intervalo UV-visible. En la Tabla 3.8 se presenta una comparación de los iones obtenidos y donde se muestran las posibles estructuras relacionadas con la masa de los fragmentos encontrados.

Tetrahidrotiofeno Masa	Iones identificados		
	532 nm	355 nm	266 nm
1	H ⁺	H ⁺	H ⁺
2	H ₂ ⁺		
12	C ⁺	C ⁺	C ⁺
13	CH ⁺	CH ⁺	CH ⁺
14	CH ₂ ⁺	CH ₂ ⁺	CH ₂ ⁺
15	CH ₃ ⁺	CH ₃ ⁺	CH ₃ ⁺
24	C ₂ ⁺	C ₂ ⁺	C ₂ ⁺
25	C ₂ H ⁺	C ₂ H ⁺	C ₂ H ⁺
26	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₂ ⁺
27	C ₂ H ₃ ⁺	C ₂ H ₃ ⁺	C ₂ H ₃ ⁺
29	C ₂ H ₅ ⁺	C ₂ H ₅ ⁺	C ₂ H ₅ ⁺
32	S ⁺	S ⁺	S ⁺
33	SH ⁺	SH ⁺	SH ⁺
34	SH ₂ ⁺	SH ₂ ⁺	SH ₂ ⁺
36			C ₃ ⁺
37			C ₃ H ⁺
38			C ₃ H ₂ ⁺
39	C ₃ H ₃ ⁺	C ₃ H ₃ ⁺	C ₃ H ₃ ⁺
41			C ₃ H ₄ ⁺
43			C ₃ H ₆ ⁺
44	CS ⁺	CS ⁺	CS ⁺
45	CHS ⁺	CHS ⁺	CHS ⁺
46	CH ₂ S ⁺	CH ₂ S ⁺	CH ₂ S ⁺
47	CH ₃ S ⁺	CH ₃ S ⁺	CH ₃ S ⁺
48			C ₄ ⁺
49			C ₄ H ⁺
50			C ₄ H ₂ ⁺
51			C ₄ H ₃ ⁺
57	C ₂ HS ⁺		C ₂ HS ⁺
58			C ₂ H ₂ S ⁺
59	C ₂ H ₃ S ⁺	C ₂ H ₃ S ⁺	C ₂ H ₃ S ⁺
60		C ₂ H ₄ S ⁺	C ₂ H ₄ S ⁺
84	C ₄ H ₄ S ⁺		C ₄ H ₄ S ⁺
87	C ₄ H ₇ S ⁺	C ₄ H ₇ S ⁺	
88			C ₄ H ₈ S ⁺

Tabla 3.8: Abundancia relativa de los iones identificados del tetrahidrotiofeno para $\lambda = 532$ nm y $\lambda = 355$ nm con una intensidad de radiación en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm². $\lambda = 266$ nm en el intervalo de 2.13×10^8 a 1.49×10^9 W/cm².

De acuerdo con la Tabla 3.8 la mayor cantidad de fragmentos se obtuvo para $\lambda = 266$ nm, entre los cuales destacan principalmente aquellos que involucran la pérdida de hidrógeno, como lo son $C_3H_n^+$ y $C_4H_n^+$ donde n vale 0 para el caso de la pérdida total de H. Otro de los iones particulares para esta longitud de onda, es el ion padre. Para $\lambda = 532$ nm y $\lambda = 355$ nm, sólo se observa el ion $C_4H_7S^+$. Finalmente uno de los iones más interesantes observados para $\lambda = 532$ nm fue el ion $C_4H_4S^+$ correspondiente al tiofeno.

3.2.8. Energía cinética

Por último, se presentan los cambios en la energía cinética de los iones para $\lambda = 355$ nm y $\lambda = 532$ nm (Figura 3.42). En este caso, se puede observar que no coincide el comportamiento de la energía cinética al comparar ambas longitudes de onda.

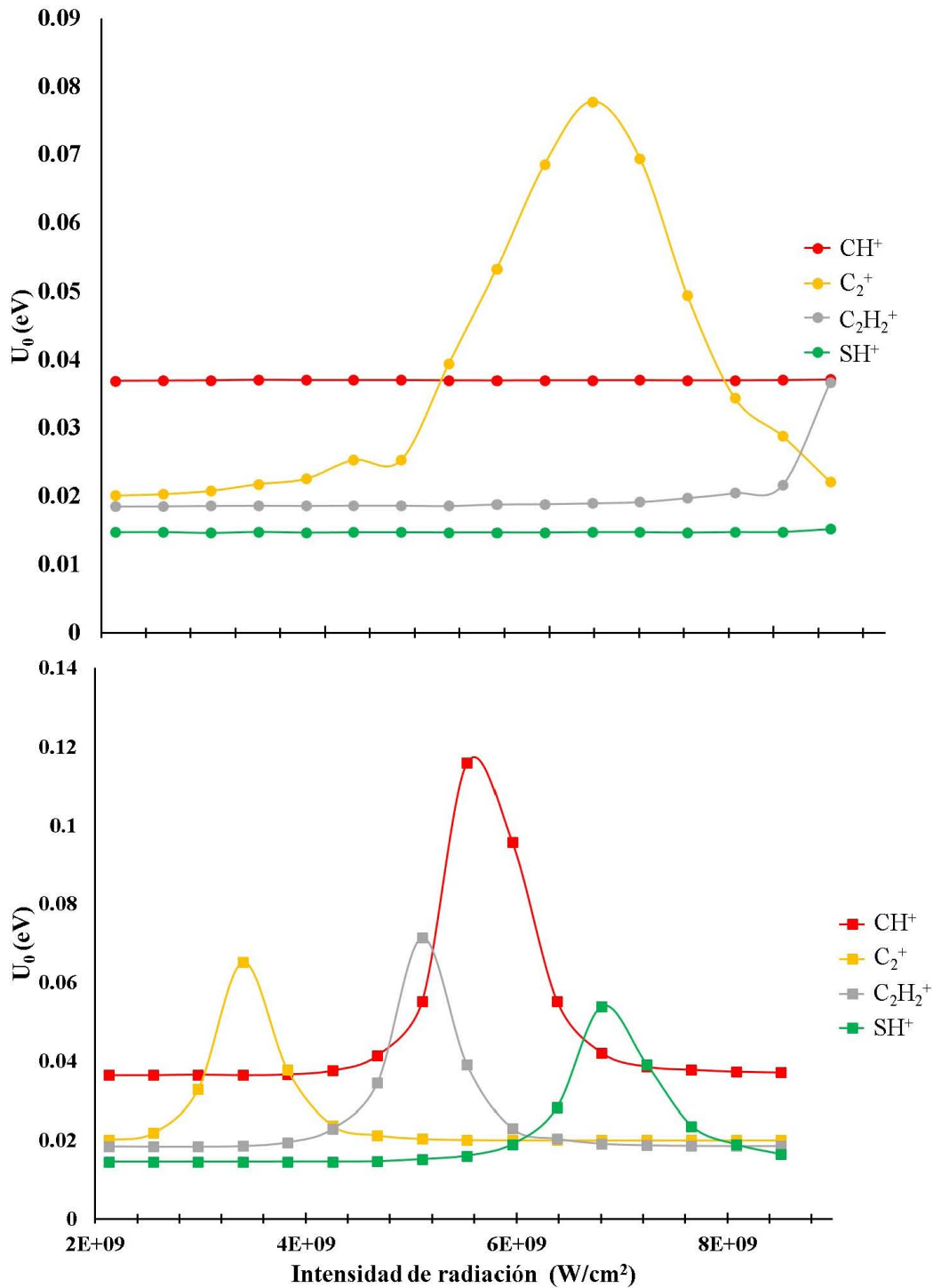


Figura 3.42: Energía cinética de los iones representativos del espectro de masas de THT obtenido con $\lambda = 355$ nm (\bullet) y $\lambda = 532$ nm (\blacksquare) en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm².

Para $\lambda = 355$ nm se muestra un máximo para C_2^+ y tentativamente para

$C_2H_2^+$ para altas potencias del láser, mientras que para $\lambda = 355$ nm se presentan máximos para los cuatro iones expuestos. Por otra parte, la tendencia de la energía cinética de los iones de THT presenta similitud con los iones obtenidos de tiofeno, lo que refuerza la propuesta de que ambas moléculas involucran los mismos mecanismos de fragmentación.

3.3. Resultados teóricos

En esta sección se presentan los resultados teóricos obtenidos para cada una de las moléculas estudiadas, donde se muestran las propuestas de mecanismos de reacción y la energía necesaria para los diferentes mecanismos de reacción propuestos a partir de la molécula ionizada.

3.3.1. Mecanismos de fragmentación del furano

La primera energía de ionización del furano calculada con el funcional M06-2X fue de 9.04 eV, el cual es próximo al valor experimental de 8.9 eV [56]. En la Tabla 3.9 se muestran los cambios de la distancia de enlace después de la ionización de la muestra, donde se pueden observar que la molécula ionizada conserva la simetría. Los enlaces que presentan el mayor incremento corresponde a los enlaces dobles C=C. Este aumento de longitud es muy similar al valor en el que decrece la distancia del enlace C(3)–C(4) (Figura 3.43). Además, el enlace O–C muestra el menor cambio con respecto a los otros enlaces. Estos valores son aproximados a los resultados reportados por Nemanja Gavrilov [35].

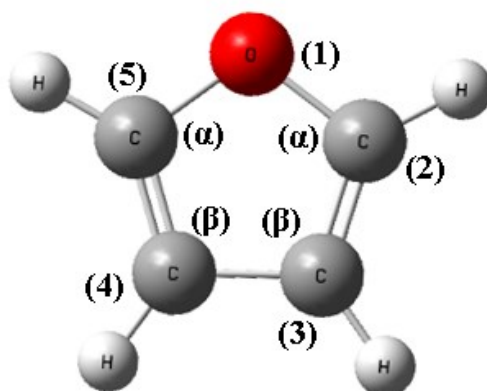


Figura 3.43: Furano.

Enlace	Neutro	Catión	Δ_d
O(1)-C(2)	1.353	1.337	0.016
O(1)-C(5)	1.353	1.337	0.016
C(2)-C(3)	1.352	1.410	-0.058
C(3)-C(4)	1.434	1.375	0.059
C(4)-C(5)	1.352	1.410	-0.058

Tabla 3.9: Parámetros estructurales de la molécula neutra y catión del furano. Distancia de enlace (Δ_d en Å) teóricas

El primer paso para la fragmentación del furano comienza con la migración del hidrógeno de la posición C(5) a C(4) con una E_a de 2.68 eV. Posteriormente se produce la ruptura del anillo mediante la disociación del enlace O–C(2) con una energía E_a de 0.51 eV. En el siguiente paso se pueden formar los iones $C_2H_2^+$ o CO^+ con preferencia a la formación del $C_2H_2^+$ debido a una barrera de menor energía.

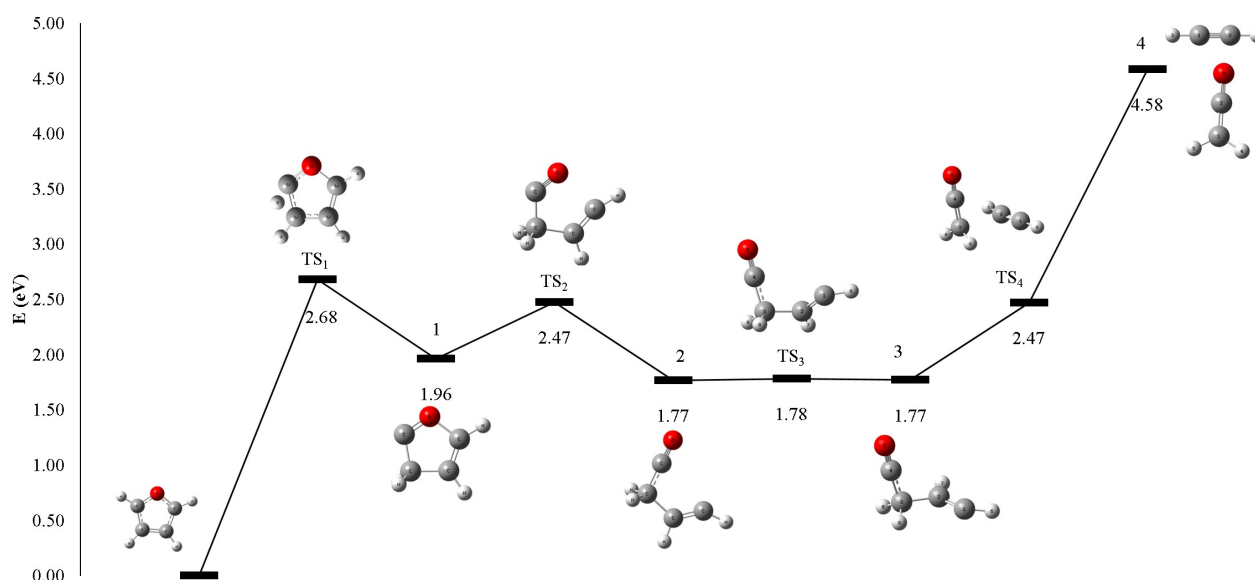


Figura 3.44: Diagrama de energía para la obtención del $C_2H_2^+$.

El mecanismo para la producción de $C_2H_2^+$ (Figura 3.44) tiene lugar después de la ruptura del anillo seguido por una torsión del grupo C_2H_2 con una E_a de 0.01 eV, posteriormente se produce la ruptura de la molécula, donde se forman el ion $C_2H_2^+$ y el fragmento neutro H_2C_2O . Para el caso del ion CO (Figura 3.45) partiendo de la primera ruptura del anillo O–C(2) mencionada en el párrafo anterior, se necesita superar una barrera de 2.17 eV (contra los 0.01 eV en el caso del $C_2H_2^+$) para que se lleve a cabo una segunda migración de H de C(3) a C(2). Finalmente, para la disociación de la molécula se presenta una barrera de 0.14 eV, que termina en la formación del catión $C_3H_4^+$ y el fragmento neutro CO .

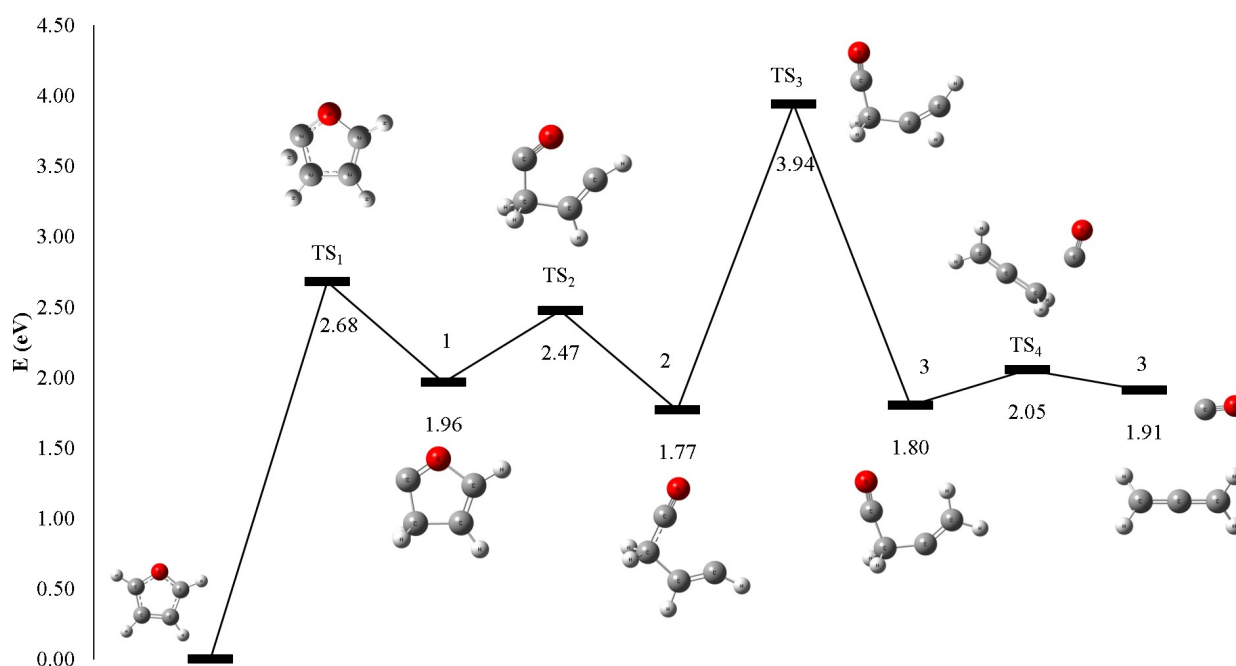


Figura 3.45: Diagrama de energía para la obtención del $C_3H_4^+$.

Otro de los fragmentos de mayor relevancia en la multifotodisociación del furano es $C_3H_3^+$. A diferencia de los mecanismos anteriores, este comienza con la migración de un $H(\alpha \rightarrow \beta)$ con una barrera de energía 1.15 eV menor que $H(\beta \rightarrow \alpha)$. Posteriormente, se lleva a cabo la primera ruptura de la molécula en el enlace $C(\alpha)-C(\beta)$ con una energía de activación de 2.37 eV. Finalmente, la molécula se disocia y produce H_2CCCH lo que coincide con estudios experimentales [33].

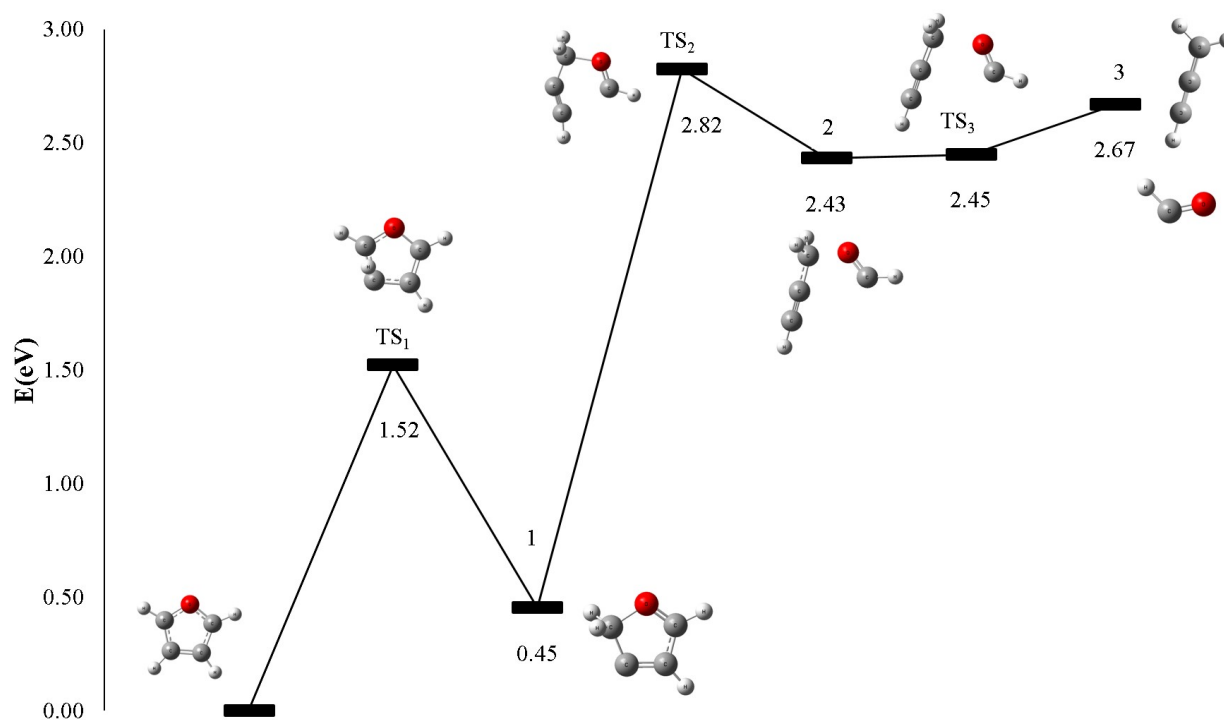


Figura 3.46: Diagrama de energía para la obtención de la especie $C_3H_3^+$.

3.3.2. Mecanismos de fragmentación del tiofeno

La energía de ionización del tiofeno obtenida en el presente trabajo es de 9.53 eV, el cual es un valor mayor que lo publicado en la literatura de 8.89 eV [47]. La distancia de enlace de los átomos para la molécula neutra muestran la simetría del tiofeno, sin embargo, para el catión esta simetría se pierde ligeramente como se puede observar en la Tabla 3.10.

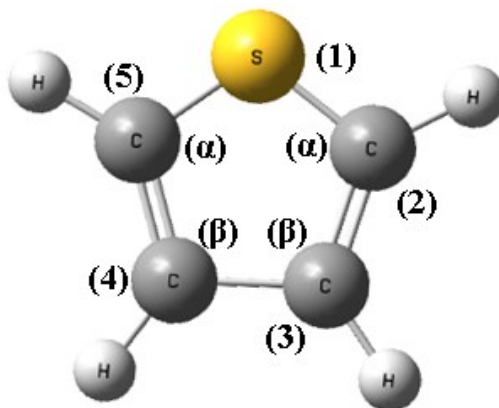


Figura 3.47: Tiofeno.

Enlace	Neutro	Catión	Δ_d
S(1)-C(2)	1.715	1.706	0.009
S(1)-C(5)	1.715	1.707	0.008
C(2)-C(3)	1.361	1.352	0.009
C(3)-C(4)	1.434	1.492	-0.058
C(4)-C(5)	1.361	1.351	0.010

Tabla 3.10: Parámetros estructurales de la molécula neutra y catión del tiofeno. Distancias de enlace (Δ_d en Å) teóricas.

Los enlaces S(1)–C(2) y C(2)–C(3) presentan una reducción de 0.009 Å, similar a la mostrada por los enlaces S(1)–C(5) y C(4)–C(5) con la diferencia ± 0.001 Å. Finalmente, el enlace C(4)–C(5) muestra un incremento de 0.010. Por otra parte, se realizaron cálculos teóricos para algunos mecanismos de fragmentación del tiofeno, por ejemplo, para la formación del ion HCS^+ se proponen dos posibles rutas de disociación (ver Figuras 3.48 y 3.50).

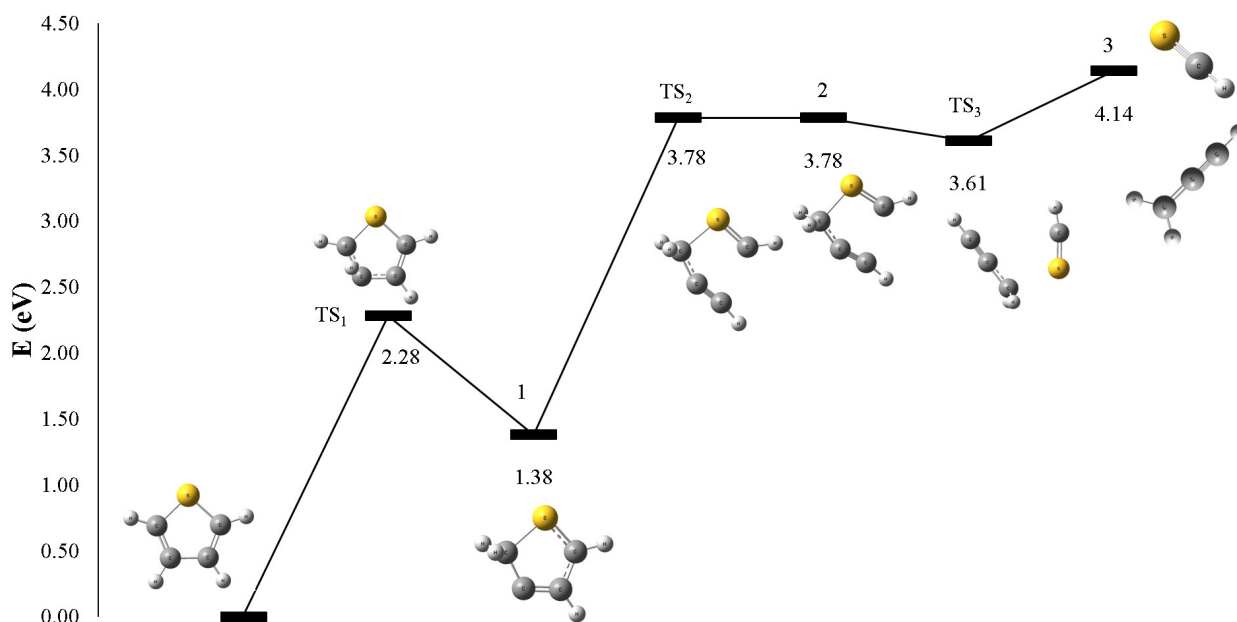


Figura 3.48: Diagrama de energía para la obtención del HCS⁺ comenzando con ruptura C-C de tiofeno.

El primer mecanismo de disociación propuesto (Figura 3.48) comienza con una migración de hidrógeno de la posición beta a la alfa, con una barrera de energía de 2.28 eV, muy cercano a la energía de un fotón de $\lambda = 532$ nm. Posteriormente, tiene lugar la ruptura C-C con una barrera de 2.4 eV, nuevamente cercano a la energía de $\lambda = 532$ nm o con la absorción de un fotón $\lambda = 266$ nm es casi suficiente para llevar a cabo ambos procesos.

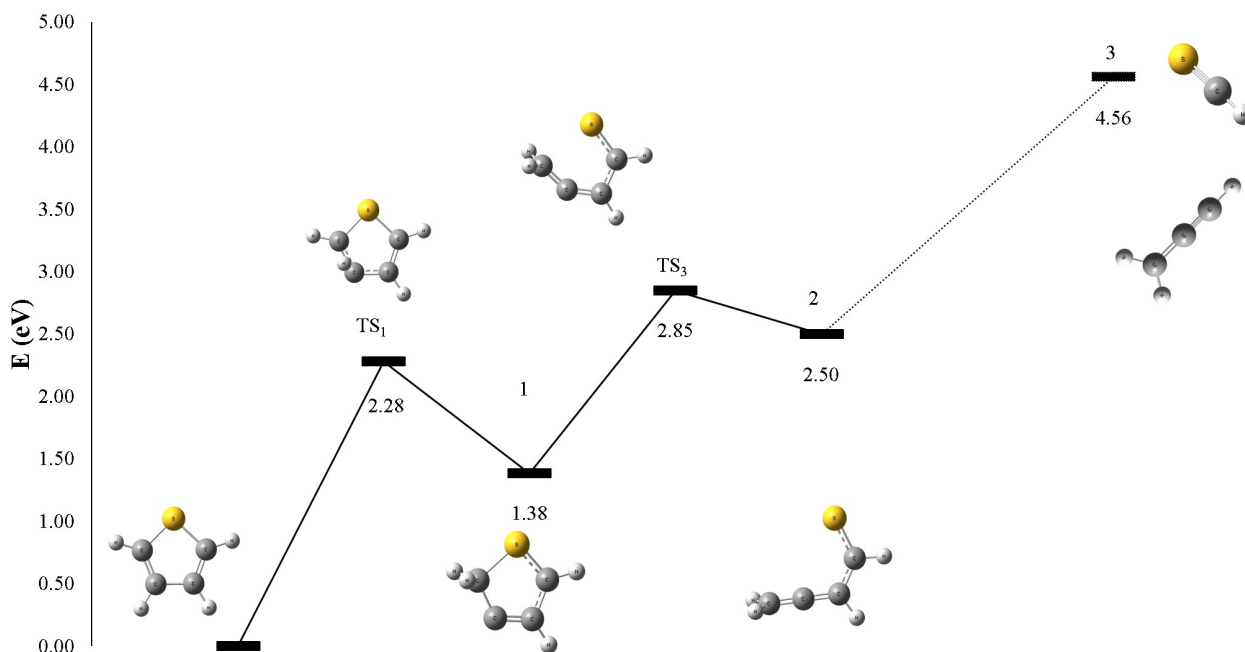


Figura 3.49: Diagrama de energía para la obtención del HCS⁺ comenzando con ruptura C-S de tiofeno.

El segundo mecanismo para la producción del ion HCS⁺ (Figura 3.50) co-

mienza exactamente como el primero, con una migración de $H(\alpha \rightarrow \beta)$ por lo que se necesita la misma energía para el primer paso de este mecanismo. Posteriormente, tiene lugar una disociación C–S con una barrera de energía 1.47 eV menor que la de primera ruptura C–C de la Figura 3.48, lo que sugiere que este mecanismo es más probable. Finalmente, el último estado de transición para la fragmentación de la molécula no fue posible de localizar con este nivel de teoría.

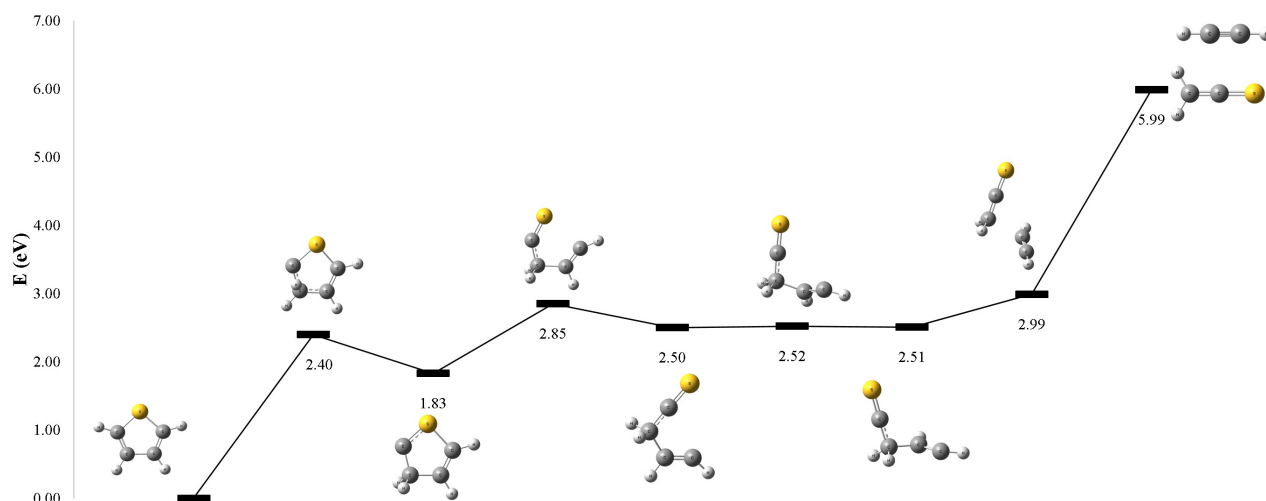


Figura 3.50: Diagrama de energía para la obtención del $C_2H_2^+$ de tiofeno.

Otro de los iones para el que se propone un mecanismo de fragmentación es el ion $C_2H_2^+$ (Figura 3.50), el cual comienza con una migración de $H(\beta \rightarrow \alpha)$ cuya barrera de energía es de 2.40 eV. El siguiente paso es la apertura del anillo mediante la disociación S–C con una barrera de 1.02 eV. Después, la molécula sufre una torsión del grupo HCCH para lo que se necesita 0.01 eV, por ello probablemente no sería necesaria la absorción de otro fotón. Finalmente, la molécula se disocia en los productos $H_2C_2S + C_2H_2^+$.

Capítulo 4

Conclusiones

En el presente trabajo se estudiaron los mecanismos de ionización y disociación de furano, tetrahydrofurano, tiofeno y tetrahydrotiofeno empleando el segundo, tercer y cuarto armónico de un láser de Nd-YAG y un espectrómetro de masas TOF-R para el registro de iones positivos. Se realizó la comparación de la corriente iónica de los fragmentos obtenidos para diferentes intensidades de radiación en el intervalo de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm² para 355 y 532 nm y de 2.13×10^9 a 8.51×10^9 W/cm² para 266 nm. Además se discutió el efecto del heteroátomo y la saturación en los mecanismos de fragmentación de moléculas análogas. Como resultado de este estudio se puede concluir que:

1. El método de ionización empleado conduce a una fragmentación total de las moléculas analizadas, lo cuál se sostiene por la alta intensidad de iones de bajo peso molecular como H⁺, C⁺ y S⁺. Sin embargo, para $\lambda = 355$ nm se observó que la probabilidad de este tipo de proceso para altas intensidades de radiación disminuye y tiene preferencia la formación de fragmentos más pesados, especialmente para los sistemas aromáticos.
2. La intensa señal correspondiente al ion S⁺ demostró que el azufre tiende a conservar la carga positiva durante la ionización a diferencia del oxígeno, el cual es apenas perceptible para la mayoría de los espectros registrados. También se demostró la formación de SH_n⁺ durante la interacción de la radiación láser en el intervalo UV-visible con las moléculas heterocíclicas que contienen azufre.
3. La producción del ion padre de cada una de las moléculas estudiadas fue afectada por la intensidad de radiación y la longitud de onda. Este efecto se destaca por el furano y el tiofeno. Para el primero el ion padre se presenta una señal intensa para $\lambda = 355$ nm y el segundo para $\lambda = 532$ nm, lo cual está relacionado con los estados excitados de esas moléculas.
4. Las moléculas heterocíclicas estudiadas tienden a producir iones similares como el C₃H₃⁺ o HCX⁺ (X = O o S). Por lo que se espera que la información

recabada sirva como punto de partidas para estudiar moléculas similares.

5. El tetrahidrotiofeno y tetrahidrofurano tienden a producir los mismos iones que sus análogos aromáticos tiofeno y furano respectivamente, mediante la pérdida de hidrógeno neutro principalmente. Por otra parte, también fue identificada la migración de hidrógenos en las cuatro muestras estudiadas, principalmente en las moléculas que contienen oxígeno en su estructura.
6. El ion $C_2H_2^+$ se observó principalmente para $\lambda = 532$ nm. Este ion se produce con alta intensidad independientemente de la presencia del ion padre. Lo que sugiere que este fragmento se obtiene mediante un proceso de disociación-ionización debido al ancho temporal del pulso láser.
7. La presencia de los iones C_3^+ , C_3H^+ , $C_3H_2^+$ es característica de $\lambda = 266$ nm. Estos indican una desprotonación del anillo de carbono que implica la pérdida de hasta seis átomos de hidrógeno en el caso del tetrahidrofurano y tetrahidrotiofeno.
8. En el caso del furano la producción de H^+ y C^+ muestra una tendencia similar para intensidades mayores a 5.11×10^9 W/cm² lo que indica que presentan los mismos mecanismos de fragmentación para $\lambda = 355$ y 532 nm.
9. La corriente iónica de C^+ y $C_4H_4S^+$ obtenidos de tiofeno con $\lambda = 532$ nm indica que el ion padre presenta una disociación intensiva. Esto se sugiere a partir de que son los únicos fragmentos, que presentan el mismo comportamiento de la corriente iónica con respecto a la intensidad de radiación. Se descarta la explosión coulombiana como responsable de la producción de C^+ debido a la ausencia de iones múltiplemente cargados.
10. El método de ionización multifotónica favorece la producción del ion de azufre para tiofeno, lo que sugiere que la ruptura S-C es uno de los principales procesos inducidos, cuando se emplean fotones de baja de energía para estudiar la disociación de C_4H_4S .
11. La KER indica que algunos fragmentos en común de las moléculas aromáticas y sus análogos provienen de los mismos mecanismos de fragmentación para $\lambda = 355$ y 532 nm, pero dependen de la intensidad de la radiación.

Recomendaciones para trabajo futuro

Derivado de los resultados obtenidos en el presente estudio se recomienda realizar los siguientes experimentos.

- Derivado de las diferencias relacionadas con el heteroátomo (S y O) en la producción de iones con radiación en el intervalo UV-visible se propone: estudiar la ionización y fragmentación de pirrol utilizando las mismas condiciones experimentales del presente proyecto, a fin de llevar a cabo una comparación de la fragmentación con sus análogos furano y tiofeno.
- Después de observar relación entre la longitud de onda y la señal de los iones $C_4H_4O^+$ y $C_4H_4S^+$, se sugiere: realizar experimentos con el oscilador paramétrico óptico para estudiar la producción del ion padre de furano y tiofeno con la finalidad identificar los estados excitados relacionados con la producción de estos iones.
- La presencia del tiofeno en los espectros de masas de tetrahidrotiofeno motiva a: emplear intensidades de radiación mayores a $8.51 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ para estudiar la disociación del tetrahidrotiofeno con el objetivo de investigar la producción de tiofeno a partir de su equivalente saturado.
- Realizar la introducción de las muestras empleando helio o argón con el propósito de estudiar el efecto del gas de arrastre en la ionización y disociación del furano, tetrahydrofurano, tiofeno y tetrahidrotiofeno.

Publicaciones y trabajos derivadas de este proyecto

1. Eladio Prieto Zamudio, Carmen Cisneros Gudiño, Luisa X. Hallado Abaunza, Ignacio Álvarez Torres, Alfonso E. Guerrero Tapia. “Effect of radiation intensity on the fragmentation of furan through multiphoton ionization at 532 and 355 nm”. Radiation Physics and Chemistry. 198/2022 <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110261>. (Publicado).
2. Eladio Prieto Zamudio, Carmen Cisneros Gudiño, Ignacio Álvarez Torres, Alfonso E. Guerrero Tapia. “Multiphoton dissociation of thiophene in the range UV-visible ”. (Artículo en proceso).
3. Eladio Prieto Zamudio, Carmen Cisneros Gudiño, Ignacio Álvarez Torres, Alfonso E. Guerrero Tapia. “Hydrogen loss in the fragmentation of tetrahydrofuran and tetrahydrothiophene with laser radiation”. (Artículo en proceso).
4. Zamudio Prieto Eladio, Cisneros Gudiño M. del Carmen, Álvarez Torres Ignacio, Guerrero Tapia Alfonso Eleazar, Martínez Valencia Horacio. “Espectroscopía de masas por tiempo de vuelo del Tiofeno mediante absorción multifotónica de radiación láser a 266nm, 355 nm y 532 nm”. LXV Congreso Nacional de Física. 2-7 octubre de 2022. Zacatecas, Zac.
5. Zamudio Prieto Eladio, Cisneros Gudiño M. del Carmen, Álvarez Torres Ignacio, Guerrero Tapia Alfonso Eleazar, Martínez Valencia Horacio. “Transferencia protónica por la interacción de radiación láser”. LXV Congreso Nacional de Física. 2-7 octubre de 2022. Zacatecas, Zac.

Bibliografía

- [1] Stefano Falcinelli, Marzio Rosi, Pietro Candori, Franco Vecchiocattivi, James M. Farrar, Fernando Pirani, Nadia Balucani, Michele Alagia, Robert Richter, Stefano Stranges. Kinetic energy release in molecular dications fragmentation after VUV and EUV ionization and escape from planetary atmospheres. *Planet. Space Sci*, 99(149–157):<http://dx.doi.org/10.1016/j.pss.2014.04.020>, 2014.
- [2] Schulze-Makuch, Jacob Heinz and Dirk. Thiophenes on Mars: Biotic or Abiotic Origin? *Astrobiology*, 20(4):<https://doi.org/10.1089/ast.2019.2139>, 2020.
- [3] István Márton, Levente Ábrók, Dávid Nagy, Ákos Kövér, László Gulyás, Sándor Demes, Sándor Ricz. Angular distribution and energy spectra of photoelectrons from tetrahydrofuran illuminated by VUV photon source. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom*, 249(147070):<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2021.147070>, 2021.
- [4] André Passaglia Schuch and Carlos Frederico Martins Menck. The genotoxic effects of DNA lesions induced by artificial UV-radiation and sunlight. *J. Photochem. Photobiol. B, Biol*, 99(111–116):<https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2010.03.004>, 2010.
- [5] K. Modos and S. Gaspar and T. Kerekgyarto and A.A. Vink and L. Roza and A. Fekete. The role of the spectral sensitivity curve in the selection of relevant biological dosimeters for solar UV monitoring. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol*, 53(20-25):doi: 10.1016/s1011–1344(99)00116–5, 1999.
- [6] André Passaglia Schuch, Camila Carrião Machado Garcia, Kazuo Makita and Carlos Frederico Martins Menck. DNA damage as a biological sensor for environmental sunlight. *Photochem. Photobiol. Sci*, 12(1259-1272):doi: 10.1039/c3pp00004d, 2013.
- [7] G Horneck. Quantification of Biologically Effective Enviromental UV Irradiance. *Adv Space Res*, 26:1983–1994, [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(00\)00172-1](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(00)00172-1) 2000.

- [8] Donat-P.Hädera and Rajeshwar P. Sinha. Solar ultraviolet radiation-induced DNA damage in aquatic organisms: potential environmental impact. *Mutat. Res*, 571:<https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2004.11.017>, 2005.
- [9] André P. Schuch, Victor M. Lipinski, Mauricio B. Santos, Caroline P. Santos, Sinara S. Jardim, Sonia Z. Cechin and Elgion L. S. Loreto. Molecular and sensory mechanisms to mitigate sunlight-induced DNA damage in treefrog tadpoles. *J. Exp. Biol*, 218(3059-3067):<https://doi.org/10.1242/jeb.126672>, 2015.
- [10] Teiti Yagura, Kazuo Makita, Hiromasa Yamamoto, Carlos F.M. Menck and André P. Schuch. Biological Sensors for Solar Ultraviolet Radiation. *Sensors*, 11(4277-4294):<https://doi.org/10.3390/s110404277>, 2011.
- [11] A. Berces, A. Fekete, S. Gaspar, P. Gróf, P. Rettberg, G. Horneck and Gy Rontó. Biological UV dosimeters in the assessment of the biological hazard from environmental radiation. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol*, 53(36-43):[https://doi.org/10.1016/S1011-1344\(99\)00123-2](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(99)00123-2), 1999.
- [12] B. Barc, M. Ryszka, J. Spurrell, M. Dampe, P. Limao-Vieira, R. Parajuli, N. J. Mason, and S. Eden. Multi-photon ionization and fragmentation of uracil: Neutral excited-state ring opening and hydration effects. *J. Chem. Phys*, 139(244311):<https://doi.org/10.1063/1.4851476>, 2013.
- [13] A. Gedanken, M. B. Robin, and N. A. Kuebler. Nonlinear photochemistry in organic, inorganic, and organometallic systems. *J. Chem*, 86(4096-4107):<https://doi.org/10.1021/j100218a004>, 1982.
- [14] László Nyulászi, Péter Várnai and Tamás Veszprémi. About the aromaticity of five-membered heterocycles. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 358(55-61):[https://doi.org/10.1016/0166-1280\(95\)04338-1](https://doi.org/10.1016/0166-1280(95)04338-1), 1995.
- [15] Maria and Khurshid Ayub. Aromaticities of five membered heterocycles through dimethyldihdropyrenes probe by magnetic and geometric criteria. *J. Chem*, (456961):<http://dx.doi.org/10.1155/2015/456961>, 2015.
- [16] Duomei Xue, Zeren Chen, Jiayuan Liu, Jingyao Liu, Di Wua, Ying Li, Zhiru Li. Oxidization of aromatic heterocyclic molecules with superhalogens. *Polyhedron*, 201(115160):<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115160>, 2021.
- [17] Alexandru T. Balaban. Aromaticity as a cornerstone of heterocyclic chemistry. *Chem. Rev*, 104(2777-2812):<https://doi.org/10.1021/cr0306790>, 2004.

- [18] Kwa Clovis Dze, Fayad Samad. Heterocycles, their synthesis and industrial applications: A review. *Int. J. Appl. Sci. Eng*, 8(36-55):<https://doi.org/10.22214/ijraset.2020.31786>, 2020.
- [19] Kuo Zeng, Ze-Xing Cao. Protonation of pyrrole and furan by H₃O and NH₄ in the gas phase: A density functional theory study. *Chin. J. Chem*, 24(293—298):<https://doi.org/10.1002/cjoc.200690056>, 2006.
- [20] Ulrich Joseph Lorenz, Joel Lemaire, Philippe Maitre, Maria-Elisa Crestoni, Simonetta Fornarini, Otto Do. Protonation of heterocyclic aromatic molecules: IR signature of the protonation site of furan and pyrrole. *Int. J. Mass Spectrom*, 267(43–53):<https://doi.org/10.1016/j.ijms.2007.02.017>, 2007.
- [21] Goncagul Serdaroglu, Nesimi Uludag, Naki Colak, Parthasarathi Rajkumar. Nitrobenzamido substitution on thiophene-3-carboxylate: Electrochemical investigation, antioxidant activity, molecular docking, DFT calculations. *J. Mol. Struct*, 1271(134030):<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134030>, 2023.
- [22] Abdolali Alizadeh y Reza Rezaiyehraad. Recyclization of 3-formylchromone with phenacyl thiocyanate: fast and efficient access to thiophenes and 2-aminothiophenes bearing oacylphenol moiety. *J. Sulphur Chem*, 43(264–274):<https://doi.org/10.1080/17415993.2021.2007920>, 2022.
- [23] A. B. Trofimov, H. Koppel and J. Schirmer. Vibronic structure of the valence π photoelectron bands in furan, pyrrole, and thiophene. *J. Chem. Phys*, 109(1025):<https://doi.org/10.1063/1.476645>, 1998.
- [24] Gianlorenzo Marino. Electrophilic substitutions of five-membered rings. *Adv Heterocycl Chem*, 13(235-314):[https://doi.org/10.1016/S0065-2725\(08\)60351-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2725(08)60351-7), 1971.
- [25] Michael B. Smith. March's advanced organic chemistry reactions, mechanisms and structure. *John Wiley and Sons, Inc*, 7a. Edición:ISBN 978-0-470-46259-1, 2013.
- [26] John McMurry. Química orgánica. *Cengage Learning*, 7a. Edición:ISBN-13: 978-607-481-349-4, 2008.
- [27] Jürgen H. Gross. Mass Spectrometry. *Springer.*, 2a. Edición:doi: 10.1007/978-3-642-10711-5, 2011.
- [28] James Barker. Mass spectrometry. *John Wiley and Sons*, 2a. Edición:ISBN 0 471 96764 5, 1999.

- [29] Brian Wardle. Principles and applications of photochemistry. *John Wiley and Sons, Inc*, 1a. Edición:ISBN 978-0-470-01494-3, 2009.
- [30] Robert G. Hayes and Wolfgang Eberhardt. Electron-ion coincidences studies of the fragmentation of thiophene and of tetrahydrothiophene upon core ionization. *J. Chem. Phys*, 94:<https://doi.org/10.1063/1.460730>, 1991.
- [31] W.L. Smith. The Franck-Condon principle and the sudden approximation. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc*, 72(222-227):[doi:10.1016/j.saa.2008.09.010](https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.09.010), 2009.
- [32] J.C. Poveda , I. Álvarez and C. Cisneros. Excitation energies and multiphoton dissociation-ionization of 1,4-pentadiene at 266 and 355 nm. *Mol. Phys*, 111(19-30):<http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2012.699107>, 2013.
- [33] Osman Sorkhabi, Fei Qi, Abbas H. Rizvi, and Arthur G. Suits. Ultraviolet photodissociation of furan probed by tunable synchrotron radiation. *Chem. Phys*, 111:<https://doi.org/10.1063/1.479257>, 1999.
- [34] Mariusz Zubek, Marcin Dampc, Ireneusz Linert, and Tomasz Neumann. Electronic states of tetrahydrofuran molecules studied by electron collisions. *J. Chem. Phys*, 135(134317):<https://doi.org/10.1063/1.3646511>, 2011.
- [35] Nemanja Gavrilov, Susanne Salzmann, Christel M. Marian. Deactivation via ring opening: A quantum chemical study of the excited states of furan and comparison to thiophene. *Chem. Phys*, 349:[doi:10.1016/j.chemphys.2008.01.060](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.01.060), 2008.
- [36] M. Stenrup. Theoretical study of the radiationless deactivation mechanisms of photo-excited thiophene. *J. Chem. Phys*, 397(18-25):[doi:10.1016/j.chemphys.2011.12.004](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.12.004), 2012.
- [37] M. Stenrup, Å. Larson. A computational study of radiationless deactivation mechanisms of furan. *Chem. Phys*, 379:[doi:10.1016/j.chemphys.2010.10.002](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2010.10.002), 2011.
- [38] Sven Oesterling, Oliver Schalk, Ting Geng, Richard D. Thomas, Tony Hansson and Regina de Vivie-Riedle. Substituent effects on the relaxation dynamics of furan, furfural and b-furfural: a combined theoretical and experimental approach. *Phys.Chem.Chem.Phys*, 19:[doi:10.1039/c6cp06240g](https://doi.org/10.1039/c6cp06240g), 2017.

- [39] Takao Fuji, Yoshi-Ichi Suzuki, Takuya Horio, Toshinori Suzuki, Roland Mitric, Ute Werner, and Vlasta Bonacic-Koutecký. Ultrafast photodynamics of furan. *J. Chem. Phys.*, 133(234303):<https://doi.org/10.1063/1.3518441>, 2010.
- [40] O. Schalk, T. Geng, T. Hansson, and R. D. Thomas. The ring-opening channel and the influence of Rydberg states on the excited state dynamics of furan and its derivatives. *J. Chem. Phys.*, 149(084303):<https://doi.org/10.1063/1.5024655>, 2018.
- [41] K P Aicher, U Wilhelm, J Grotemeyer. Multiphoton ionization of molecules: A comparison between femtosecond and nanosecond laser pulse ionization efficiency. *J Am Soc Mass Spectrom*, 11(1059-68):doi:10.1016/1044-0305(95)00551-X, 1995.
- [42] Merrick J. DeWitt and Robert J. Levis. Concerning the ionization of large polyatomic molecules with intense ultrafast lasers. *J. Chem. Phys.*, 110(11368-11375):<https://doi.org/10.1063/1.479077>, 1999.
- [43] Tomoyuki Yatsuhashi, Nobuaki Nakashima. Multiple ionization and Coulomb explosion of molecules, molecular complexes, clusters and solid surfaces. *J. Photochem. Photobiol. C*, 34(52-84):<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.12.001>, 2018.
- [44] Marta Castillejo, Stelios Couris, Emmanuel Koudoumas, Margarita Martín. Ionization and fragmentation of aromatic and single-bonded hydrocarbons with 50 fs laser pulses at 800 nm. *Chem. Phys. Lett*, 308(373-380):[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00636-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00636-3), 1999.
- [45] P. Tzallas, C. Kosmidis, P. Graham, K.W.D. Ledingham, T. McCanny, S.M. Hankin, R.P. Singhal, P.F. Taday, A.J. Langley. Coulomb explosion in aromatic molecules and their deuterated derivatives. *J. Photochem. Photobiol. C*, 332(236-242):[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)01285-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)01285-9), 2018.
- [46] PS V Popruzhenko. Keldysh theory of strong field ionization: history, applications, difficulties and perspectives. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*, 47(204001):doi:10.1088/0953-4075/47/20/204001, 2014.
- [47] Jie Yang, Juan Li, and Yuxiang Mo. The vibrational structures of furan, pyrrole, and thiophene cations studied by zero kinetic energy photoelectron spectroscopy. *Combust. Flame*, 125(174313):<https://doi.org/10.1063/1.2359725>, 2006.

- [48] A.C.F. Santos, W.S. Melo, M.M. Sant'Anna, G.M. Sigaud, E.C. Montenegro. Fragmentation and mean kinetic energy release of the nitrogen molecule. *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, 261:doi:10.1016/j.nimb.2007.04.030, 2007.
- [49] M. Simon, T. LeBrun, P. Morin, M. Lavollée and J.L. Maréchal. A photoelectron-ion multiple coincidence technique applied to core ionization of molecules. *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, 62(167-174):https://doi.org/10.1016/0168-583X(91)95945-A, 1991.
- [50] Nirmallya Das, Pragya Bhatt, Sankar De, C.P. Safvan, Abhijit Majumdar. Dissociation dynamics in chloroform molecule induced by ion impact. *IJMS*, 469(116684):https://doi.org/10.1016/j.ijms.2021.116684, 2021.
- [51] H. M. Boechat-Roberty, S. Pilling, and A. C. F. Santos. Destruction of formic acid by soft X-rays in star-forming regions. *Astron. Astrophys*, 438(915-922):http://dx.doi.org/10.1051/0004-6361:20042588, 2005.
- [52] F von Busch. Extraction of representative kinetic energy parameters from photofragmentation time-of-flight spectra. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*, 34(431-438):doi 10.1088/0953-4075/34/3/318, 2001.
- [53] A.C.F. Santos, C.A. Lucas, G.G.B. de Souza. Dissociative photoionization of SiF around the Si 2p edge: a new TOFMS study with improved mass resolution. *J Electron Spectros Relat Phenomen*, 114-116(115-121):https://doi.org/10.1016/S0368-2048(00)00311-X, 2001.
- [54] J. Laskin and C. Lifshitz. Kinetic energy release distributions in mass spectrometry. *J. Mass Spectrom*, 36(459-478):doi: 10.1002/jms.164, 2001.
- [55] F. MotteTollet, G. Eustatiu, and D. Roy. Resonant vibrational excitation of furan by low energy electron impact. *J. Chem. Phys*, 105:doi: 10.1063/1.472572, 1996.
- [56] Trevor Ridley, Kenneth P. Lawley, Mohamed H.S.N. Al-Kahali, Robert J. Donovan. Determination of the first ionization energy of furan (C₄H₄O) from an extrapolation of two nd Rydberg series observed in the mass-resolved (2 + 1) resonance enhanced multiphoton ionization spectrum. *Chem. Phys. Lett*, 390(248-253):doi:10.1016/j.cplett.2004.04.052, 2004.
- [57] Jian Wan, Jaroslaw Meller, Masahiko Hada, Masahiro Ehara, and Hiroshi Nakatsuji. Electronic excitation spectra of furan and pyrrole: Revisited by the symmetry adapted cluster-configuration interaction method. *J. Chem. Phys*, 113(7853-7866):http://dx.doi.org/10.1063/1.1316034, 2000.

- [58] Shiliang Wu, Dongil Kang, Huiyan Zhang, Rui Xiao, André L. Boehman. The oxidation characteristics of furan derivatives and binary TPGME blends under engine relevant conditions. *Proc Combust Inst*, 000(1–9):<https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.08.060>, 2018.
- [59] Yingtao Wu, Nan Xu, Meng Yang, Yang Liu, Chenglong Tang, Zuohua Huang. Ignition delay time measurement and kinetic modeling of furan, and comparative studies of 2,3-dihydrofuran and tetrahydrofuran at low to intermediate temperatures by using a rapid compression machine. *Combust. Flame*, 213(226–236):<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.12.010>, 2020.
- [60] Nan Xu, Jing Gong, Zuohua Huang. Review on the production methods and fundamental combustion characteristics of furan derivatives. *Renew. Sust. Energ. Rev*, 54(1189–1211):<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.118>, 2016.
- [61] Florence H. Vermeire, Jiuzhong Yang, Chuangchuang Cao, Zhongkai Liu, Guy B. Marin, Kevin M. Van Geem. Thermal decomposition of furans with oxygenated substituents: A combined experimental and quantum chemical study. *Proc Combust Inst*, 000(1–9):<https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.07.124>, 2020.
- [62] Bingjie Chen, Peng Liu, Zepeng Li, Nils Hansen, William L. Roberts, Heinz Pitsch. Furan formation pathways exploration in low temperature oxidation of 1,3-butadiene, trans-2-butene, and cis-2-butene. *Combust. Flame*, 232(111519):<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111519>, 2021.
- [63] C. Ramírez, E. Sanchez, M. Pinto, H. Nuñez, M. Fardella, P. Valencia, A. Angulo, S. Almonacid, R. Simpson. Mathematical modeling to estimate furan formation in thermally processed foods: A preliminary analysis considering carrots as a model food. *J. Food Eng*, 332(111136):<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2022.111136>, 2022.
- [64] Pei Cao, Lei Zhang, Yang Yang, Xiao-dan Wang, Zhao-ping Liu, Jianwen Li, Li-yuan Wang, Sookja Chung, Moqin Zhou, Ke Deng, Pingping Zhou, Ping-gu Wu. Analysis of furan and its major furan derivatives in coffee products on the Chinese market using HS-GC–MS and the estimated exposure of the Chinese population. *Food Chem*, 387(132823):<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132823>, 2022.
- [65] Kim M. Morehouse, Geraldo Perez, Timothy P. McNeal. Identification and quantitation of furan in irradiated fruit and vegetable juice. *Radiat. Phys.*

- Chem*, 152(81-88):<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.06.044>, 2018.
- [66] Suqin Shao. Effects of UV Treatment on the Formation of Undesirable Compounds in Foods and Mitigation Practices: Furan. *Innov Food Sci Emerg Technol*, 2(416-418):<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.22669-3>, 2021.
- [67] Gaofei Hu, Huaizhi Liu, Yan Zhu, Marta Hernandez, Tatiana Koutchma, Suqin Shao. Suppression of the formation of furan by antioxidants during UV-C light treatment of sugar solutions and apple cider. *Radiat. Phys. Chem*, 269(342-346):<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.009>, 2018.
- [68] Piyush Mishra, Alexander W. Hull, Timothy J. Barnum, Brett A. McGuire, Robert W. Field. Chirped-pulse Fourier-transform millimeter-wave rotational spectroscopy of furan in its v10 and v13 excited vibrational states. *J. Mol. Spectrosc*, 388(111686):<https://doi.org/10.1016/j.jms.2022.111686>, 2022.
- [69] Marcin Dampc, Mariusz Zubek. Dissociation and fragmentation of furan by electron impact. *Int. J. Mass Spectrom*, 277(52-56):[doi:10.1016/j.ijms.2008.04.010](https://doi.org/10.1016/j.ijms.2008.04.010), 2008.
- [70] Zhanjun Cheng, Yaoyao Tan, Lixia Wei, Lili Xing, Jiuzhong Yang, Lidong Zhang, Yanan Guan, Beibei Yan, Guanyi Chen, Dennis Y.C. Leung. Experimental and kinetic modeling studies of furan pyrolysis: Fuel decomposition and aromatic ring formation. *Fuel*, 206(239-247):<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.090>, 2017.
- [71] Philipp Sulzer, Sylwia Ptasinska, Fabio Zappa, Brygida Mielewska, Alexander R. Milosavljevic, Paul Scheier, and Tilmann D. Märk. Dissociative electron attachment to furan, tetrahydrofuran, and fructose. *Chem. Phys*, 125:<https://doi.org/10.1063/1.2222370>, 2006.
- [72] D. Duflot, J.-P. Flament, A. Giuliani, J. Heinesch, and M.-J. Hubin-Franskin. Core shell excitation of furan at the O1s and C1s edges: An experimental and ab initio study. *Radiat. Phys. Chem*, 119:[doi:10.1063/1.1606441](https://doi.org/10.1063/1.1606441), 2003.
- [73] Adám Illés, Zsófia Borbála Rózsa, Ravikumar Thangaraj, Erzsébet Décsiné Gombos, Sándor Dóbé, Binod Raj Giri, Milán Szóri. An experimental and theoretical kinetic study of the reactions of hydroxyl radicals with tetrahydrofuran and two

- deuterated tetrahydrofurans., journal = Chem. Phys. Lett. 776(138698):<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138698>, 2021.
- [74] Tomasz J. Wasowicz, and Boguslaw Pranszke. Interactions of protons with furan molecules studied by collision-induced emission spectroscopy at the incident energy range of 50–1000 eV. *Eur. Phys. J. D*, 70:doi:10.1140/epjd/e2016-70308-1, 2016.
- [75] Ewa Erdmann, Marta Labuda, Néstor F. Aguirre, Sergio Díaz-Tendero, and Manuel Alcamí. Furan Fragmentation in the Gas Phase: New Insights from Statistical and Molecular Dynamics Calculations. *J. Phys. Chem. A*, 122:doi:10.1021/acs.jpca.8b00881, 2018.
- [76] Tam V.T. Mai, Yao-Yuan Chuang, Binod Raj Giri, Lam K. Huynh. Ab-initio studies of thermal unimolecular decomposition of furan: A complementary deterministic and stochastic master equation model. *Fuel*, 264(116492):<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116492>, 2020.
- [77] C. J. Colyer, S. M. Bellm, B. Lohmann, G. F. Hanne, O. Al-Hagan, D. H. Madison, and C. G. Ning. Dynamical (e, 2e) studies using tetrahydrofuran as a DNA analog. *J. Chem. Phys*, 133(124302):<https://doi.org/10.1063/1.3491030>, 2010.
- [78] Marek Strajbl, Vladimír Baumruk, and Jan Florian. Scaled quantum mechanical force fields and vibrational spectra of nucleic acid constituents. 9. tetrahydrofuran. *J. Phys. Chem. B*, 102(1314-1319):<https://doi.org/10.1021/jp972829e>, 1998.
- [79] T. P. T. Do, H. V. Duque, M. C. A. Lopes, D. A. Konovalov, R. D. White, M. J. Brunger, and D. B. Jones. Differential cross sections for electron-impact vibrational-excitation of tetrahydrofuran at intermediate impact energies. *J. Chem. Phys*, 142(124306):<https://doi.org/10.1063/1.4915888>, 2015.
- [80] M. J. E. Casey, J. de Urquijo, L. N. Serkovic Loli, D. G. Cocks, G. J. Boyle, D. B. Jones, M. J. Brunger, and R. D. White. Self-consistency of electron-THF cross sections using electron swarm techniques. *J. Chem. Phys*, 147(195103):<https://doi.org/10.1063/1.5004717>, 2017.
- [81] Himansu S. Biswal and Sanjay Wategaonkar. Low-energy electron collisions with tetrahydrofuran. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*, 39(975):<https://doi.org/10.1088/0953-4075/39/4/021>, 2006.

- [82] Sumana SenGupta, Hari P. Upadhyaya, Awadhesh Kumar, Prakash D. Naik, and Paramanand Bajaj. Detection of OH radical in laser induced photodissociation of tetrahydrofuran at 193 nm. *J. Chem. Phys.*, 122(124309):<https://doi.org/10.1063/1.1867354>, 2005.
- [83] Himansu S. Biswal and Sanjay Wategaonkar. OH...X (X = O, S) hydrogen bonding in tetrahydrofuran and tetrahydrothiophene. *J. Chem. Phys.*, 135(134306):<https://doi.org/10.1063/1.3645107>, 2011.
- [84] Prabhat K. Sahu and Shyi-Long Lee. Hydrogen-bond interaction in 1:1 complexes of tetrahydrofuran with water, hydrogen fluoride, and ammonia: A theoretical study. *J. Chem. Phys.*, 123(044308):<https://doi.org/10.1063/1.1938189>, 2005.
- [85] Yann Fenard, Adrià Gil, Guillaume Vanhove, Hans-Heinrich Carstensen, Kevin M. Van Geem, Phillip R. Westmoreland, Olivier Herbinet, Frédérique Battin-Leclerc. A model of tetrahydrofuran low-temperature oxidation based on theoretically calculated rate constants. *Combust. Flame*, 191(252–269):<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.01.006>, 2018.
- [86] Marco Verdicchio, Baptiste Sirjean, Luc Sy Tran, Pierre-Alexandre Glaude, Frederique Battin-Leclerc. Unimolecular decomposition of tetrahydrofuran: Carbene vs. diradical pathways. *Proc. Combust. Inst.*, 35(533–541):<http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2014.08.015>, 2015.
- [87] Luc-Sy Tran, Marco Verdicchio, Fabiola Monge, Roberto Colino Martin, Roda Bounaceur, Baptiste Sirjean, Pierre-Alexandre Glaude, María U. Alzueta, Frederique Battin-Leclerc. An experimental and modeling study of the combustion of tetrahydrofuran. *Combust. Flame*, 162(1899–1918):<http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.12.010>, 2015.
- [88] Igor Bezverkhyy, Kamel Bouguessa, Christophe Geantet, Michel Vrinat. Adsorption of tetrahydrothiophene on faujasite type zeolites: Breakthrough curves and FTIR spectroscopy study. *Appl. Catal. B*, 62(299–305):<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.08.010>, 2006.
- [89] Arun K Ghosh and David D Anderson. Tetrahydrofuran, tetrahydropyran, triazoles and related heterocyclic derivatives as HIV protease inhibitors. *Future Med. Chem.*, 3(9)(1181–1197):doi: 10.4155/fmc.11.68, 2011.
- [90] E. J. Gallegos and R. W. Kiser. Electron impact spectroscopy of the four- and five-membered, saturated heterocyclic compounds containing nitrogen, oxygen and sulfur. *J. Phys. Chem.*, 66(9)(136–145):<https://doi.org/10.1021/j100807a031>, 1962.

- [91] Michael Neustetter, Masoomah Mahmoodi-Darian, Stephan Denifl. Study of electron ionization and fragmentation of non-hydrated and hydrated tetrahydrofuran clusters. *J. Am. Soc. Mass Spectrom*, 28(866-872):doi: 10.1007/s13361-017-1634-y, 2017.
- [92] J. Collin and G. Conde-Caprace. Ionization and dissociation of cyclic ethers by electron impact. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys*, 1(3)(213-225):https://doi.org/10.1016/0020-7381(68)85001-6, 1968.
- [93] Paul M. Mayer, Martyn F. Guest, Louise Cooper, Larisa G. Shpinkova, Emma E. Rennie, David M. P. Holland, and David A. Shaw. Does Tetrahydrofuran Ring Open upon Ionization and Dissociation? A TPES and TPEPICO Investigation. *J. Phys. Chem. A*, 113(10923-10932):doi: 10.1021/jp906440p, 2009.
- [94] W. Wolff, B. Rudek, L. A. da Silva, G. Hilgers, E. C. Montenegro, and M. G. P. Homem. Absolute ionization and dissociation cross sections of tetrahydrofuran: Fragmentation-ion production mechanisms. *J. Chem. Phys*, 151(064304):doi: 10.1063/1.5115403, 2019.
- [95] Tomasz J. Wasowicz, Antti Kivimäki, Marcin Dampc, Marcello Coreno, Monica de Simone, and Mariusz Zubek. Photofragmentation of tetrahydrofuran molecules in the vacuum-ultraviolet region via superexcited states studied by fluorescence spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 83(033411):doi: 10.1103/PhysRevA.83.033411, 2011.
- [96] Zijun Yan, Yu Luo, Bo Chen, Fenglei Wang, Lang Chen, Zining Wang, Pengwei Zhao, Jinyang Kang, Zhihai Fu, Yongdong Jin, Yuanhua Wang, Chuanqin Xia. Thiophene-based conjugated ultramicro-pore rigid polymers for selective xenon capture. *J. Chem. Eng*, 453(139934):https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139934, 2023.
- [97] M.S.P. Mundim, A. Mocellin, N. Makiuchi, A. Naves de Brito, M. Attie, N. Correia. Study of thiophene inner shell photofragmentation. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom*, 155(58-63):doi:10.1016/j.elspec.2006.12.018, 2007.
- [98] Fatima S. Mehdhar, Ebrahim Abdel-Galil, Ali Saeed, Ehab Abdel-Latif, and Ghada E. Abd El Ghani. Synthesis of new substituted thiophene derivatives and evaluating their antibacterial and antioxidant activities. *Polycycl Aromat Compd*, page https://doi.org/10.1080/10406638.2022.2092518, 2022.

- [99] Monali N. Kawade, D. Srinivas, Hari P. Upadhyaya. Kinetics of gas phase OH radical reaction with thiophene in the 272– 353 K temperature range: A laser induced fluorescence study. *Chem. Phys. Lett*, 682(154–159):<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2017.05.072>, 2017.
- [100] Fuli Zhang, Huiqing Guoa, Ying Liu, Fenrong Liua, Ruisheng Hu. Theoretical study on the desulfurization mechanisms of thiophene and benzothiophene under inert and oxidative atmospheres. *Electron. Struct*, 280(118683):<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118683>, 2020.
- [101] Yunxiao Xu, Liya Sun, Jianfei Wu, Weiyu Ye, Yusheng Chen, Shiming Zhang, Chunyang Miao, Hui Huang. Thiophene: An eco-friendly solvent for organic solar cells. *Dyes Pigm*, 168(36–41):<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.04.050>, 2019.
- [102] Tingming Jiang, Walter Malone, Yongfeng Tong, Diana Dragoe, Azzedine Bendounan, Abdelkader Kara and Vladimir A. Esaulov. Thiophene Derivatives on Gold and Molecular Dissociation Processes. *J. Phys. Chem*, 121(27923-27935):DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b08006, 2019.
- [103] Hang He, Shizong Wang, Jianlong Wang. Radiolytic degradation of thiophene: Performance, pathway and toxicity evaluation. *Radiat. Phys. Chem*, 189(109738):<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109738>, 2021.
- [104] Nishant S. More, Parag R. Gogate. Intensified approach for desulfurization of simulated fuel containing thiophene based on ultrasonic flow cell and oxidizing agents. *Ultrasonics Sonochemistry*, 51(58–68):<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.10.019>, 2019.
- [105] Umami Kalsum Hasanah Mohd Nadzim, Nur Hanis Hayati Hairrom, Mohamad Alif Hakimi Hamdan, Mohd Khairul Ahmad, Aishah Abdul Jalil, Nurfatehah Wahyuni Che Jusoh, Sofiah Hamzah. Effects of different zinc oxide morphologies on photocatalytic desulfurization of thiophene. *J. Alloys Compd*, 913(165145):<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165145>, 2022.
- [106] Peter Delaney, Varaha P. Sarvothaman, Ronan Colgan, Sanjay Nagarajan, Gunjan Deshmukh, David Rooney, Peter K.J. Robertson, Vivek V. Ranade. Removal of single and dual ring thiophene's from dodecane using cavitation based processes. *Ultrason Sonochem*, 89(106148):<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106148>, 2022.

- [107] Jens K. Winkler, Werner Karow, Paul Rademacher. Gas-phase pyrolysis of heterocyclic compounds, part 1 and 2: flow pyrolysis and annulation reactions of some sulfur heterocycles: thiophene, benzo[b]thiophene, and dibenzothiophene. A product-oriented study. *J Anal Appl Pyrolysis*, 306(295–308):[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00218-7](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00218-7), 2004.
- [108] Shijun Meng, Wenping Li, Zhaofei Li, Hua Song. Non-thermal plasma assisted catalytic thiophene removal from fuel under different atmospheres. *J. Clean. Prod.*, 369(133282):<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133282>, 2022.
- [109] A. K. Nayak, S. K. Sarkar, R. S. Karve, V. Parthasarathy, K. V. S. Rama Rao, J. P. Mittal, S. L. N. G. Krishnamachari, and T. V. Venkitachalam. Infrared Laser Multiple Photon Dissociation of Thiophene in Gas Phase. *Appl. Phys. B*, 48(437-443):<https://doi.org/10.1007/BF00694545>, 1989.
- [110] E.E. Rennie, D.M.P. Holland, D.A. Shaw, C.A.F. Johnson, J.E. Parker. A study of the valence shell spectroscopic and thermodynamic properties of thiophene by photoabsorption and photoion spectroscopy. *Chem. Phys*, 62(123–141):[doi:10.1016/j.chemphys.2004.07.029](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2004.07.029), 2002.
- [111] Ivan V. Bodrikov, Alexander M. Kut in, Evgeniy Yu Titov, Dmitry Yu. Titov, Yury A. Kurskii, Ramis R. Gazizullin. Fragmentation of thiophene and 3-methyl-2-thiophenecarboxaldehyde by direct liquid phase low-voltage discharges. *Plasma Process Polym*, 15(1-6):<https://doi.org/10.1002/ppap.201800094>, 2018.
- [112] Robert G. Hayes and Wolfgang Eberhardt. Electron-ion coincidences studies of the fragmentation of thiophene and of tetrahydrothiophene upon core ionization. *J. Chem. Phys*, 94(397):<https://doi.org/10.1063/1.460730>, 1991.
- [113] P. Linusson, L. Storchi, F. Heijkenskjöld, E. Andersson, M. Elshakre, B. Pfeifer, M. Colombet, J. H. D. Eland, L. Karlsson, J. E. Rubensson F. Tarantelli and R. Feife. Double photoionization of thiophene and bromine-substituted thiophenes. *J. Chem. Phys*, 129(234303):<https://doi.org/10.1063/1.3039082>, 2008.
- [114] Erum Gull Naz and Manikandan Paranjothy. Theoretical studies of unimolecular decomposition of thiophene at high temperatures. *Electron. Struct*, 3(045003):<https://doi.org/10.1088/2516-1075/ac391f>, 2021.
- [115] Emma E. Rennie, Louise Cooper, Larisa G. Shpinkova, David M.P. Holland, David A. Shaw, Paul M. Mayer. Threshold photoelec-

- tron photoion coincidence spectroscopy sheds light on the dissociation of pyrrole and thiophene molecular ions. *Int. J. Mass Spectrom.*, 290(142–144):doi:10.1016/j.ijms.2009.12.002, 2010.
- [116] Xinli Song and Carol A. Parish. Pyrolysis Mechanisms of Thiophene and Methylthiophene in Asphaltenes. *J. Phys. Chem. A*, 115(2882–2891):https://doi.org/10.1021/jp1118458, 2011.
- [117] A. Daniel Boese, and Roland Boese. Tetrahydrothiophene and tetrahydrofuran, computational and X-ray studies in the crystalline phase. *Cryst. Growth Des.*, 15:https://doi.org/10.1021/cg501228w, 2015.
- [118] Igor Bezverkhyy, Kamel Bouguessa, Christophe Geantet, Michel Vrinat. Adsorption of tetrahydrothiophene on faujasite type zeolites: Breakthrough curves and FTIR spectroscopy study. *Appl. Catal. B*, 62(299–305):https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.08.010, 2006.
- [119] Tarek M. El Gogary. Ab-initio molecular geometry and normal coordinate analysis of tetrahydrothiophene molecule. *Spectrochimica Acta, Part A. SAA*, 57(1405–1415):https://doi.org/10.1016/S1386–1425(00)00482–0, 2001.
- [120] Wen-Zhe Yi, Xiao-Sen Li, Yi-Song Yu, and Zhao-Yang Chen. Hydrate Phase Equilibrium and Dissociation Enthalpies for Tetrahydrothiophene and Different Gas Systems. *Fluid Phase Equilib.*, 559(113497):https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113497, 2022.
- [121] Huan-Ran Zhang, Zhi-Gao Sun. Equilibrium conditions of hydrate dissociation of CO₂ + bromocyclohexane or tetrahydrothiophene + H₂O. *J. Chem. Thermodyn.*, 171(106811):https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106811, 2022.
- [122] Asami Kon, Natsuki Inano, Nariko Terada, Kentaro Kamata, Nobuyuki Akai, and Munetaka Nakata. Photoreactions of ozone-tetrahydrothiophene, ozone-pyrrolidine, and ozone-thiazolidine complexes studied using matrix-isolation IR and visible absorption spectroscopies. *J. Phys. Chem. A*, 125(2114–2120):https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.1c00280, 2021.
- [123] Yefeng Liu, Peng Zuo, Ruixin Wang, Yaqing Liu, Weizhou Jiao. Covalent immobilization of Dawson polyoxometalates on hairy particles and its catalytic properties for the oxidation desulfurization of tetrahydrothiophene. *J. Clean. Prod.*, 274(122774):https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122774, 2020.

- [124] Anshul Jain, Sushobhan Maji, Khyati Shukla, Akanksha Kumari, Shivani Garg, Ramesh K. Metre, Sudipta Bhattacharyya and Nirmal K. Rana. Stereoselective synthesis of tri-substituted tetrahydrothiophenes and their in silico binding against mycobacterial protein tyrosine phosphatase B. *Org. Biomol. Chem*, 20(3124):<https://doi.org/10.1039/d2ob00052k>, 2022.
- [125] Nikla Baricordi, Simonetta Benetti, Valerio Bertolasi, Carmela De Risi, Gian P. Pollini, Francesco Zamberlan, Vinicio Zanirato. 1,4-Dithiane-2,5-diol as an efficient synthon for a straightforward synthesis of functionalized tetrahydrothiophenes via sulfa-Michael/aldol-type reactions with electrophilic alkenes. *Tetrahedron*, 68(208-213):<https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.10.064>, 2012.
- [126] Yong Zhang, Yu-Ping Wang, Jin Ge, Guo-Wei Lai, Dong-Liang Lu, Jin-Xiang Liu, Xun L. Base-catalyzed cascade 1,6-sulfur-Michael/Henry reaction of trifluoromethyl-substituted styrylisoaxazoles: Diastereoselective synthesis of tetrahydrothiophenes with a trifluoromethylated quaternary center. *Tetrahedron Lett*, 59(941-944):<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.01.090>, 2018.
- [127] Vijay Nair, Smitha M. Nair, Sindhu Mathai, Jurgen Liebscher, Burkhard Ziemer and K. Narsimulu. The Rh(II) catalyzed reaction of diethyl diazomalonate with thietanes: a facile synthesis of tetrahydrothiophene derivatives via sulfonium ylides. *Tetrahedron Lett*, 45(5759-5762):<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.05.062>, 2004.
- [128] Buddhadeb Mondal, Shiny Nandi, and Subhas Chandra Pan. Organocatalytic Asymmetric Synthesis of Tetrahydrothiophenes and Tetrahydrothiopyrans. *Eur. J. Org. Chem*, (4666-4677):<https://doi.org/10.1002/ejoc.201700503>, 2017.
- [129] Daohong Xia, Yongliang Tian, Genquan Zhu, Yuzhi Xiang, Liwen Luo, and Thomas T. S. Huang. Theoretical and Experimental Studies on the Thermal Cracking of Tetrahydrothiophene. *Energy Fuels*, 21(1-6):<https://doi.org/10.1021/ef060095b>, 2007.
- [130] James J. Butler and Tomas Baer. A Photo-ionization Study of Organosulfur Ring Compounds: Thiirane, Thieta-
ne and Tetrahydrothiophene. *Organic Mass Spectrometry*, 18(248-253):<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.10.019>, 1983.
- [131] A. M. Duffield, H. Budzikiewicz, and Carl Djerassi. Mass Spectrometry in Structural and Stereochemical Problems. LXXI. A Study of the Influence of Different Heteroatoms on the Mass Spectrometric Fragmentation.

- tation of Five-Membered Heterocycles. *J. Am. Chem. Soc.*, 87(2920-2926):<https://doi.org/10.1021/ja01091a023>, 1965.
- [132] Max C. Holthausen Wolfram Koch. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. *Wiley-VCH Verlag GmbH*, 2a. Edición:ISBNs: 3-527-30372-3, 2001.
- [133] Yan Zhao, Donald G. Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor Chem Account*, 120(215-241):doi 10.1007/s00214-007-0310-x, 2008.
- [134] Zhao and Truhlar. Density functionals with broad applicability in chemistry. *Acc. Chem. Res.*, 41(157-167):<https://doi.org/10.1021/ar700111a>, 2008.
- [135] Roberto Peverati and Donald G. Truhlar. Quest for a universal density functional: the accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 372(20120476):<http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2012.0476>, 2014.
- [136] Hossein Roohi, Behnaz Moghadam. Decomposition mechanism of the phenylaminyll C₆H₅Npropargyl and acetylene: A M06-2X, CBS-QB3 and G4 study. *Chem. Phys. Lett*, 730(332-339):<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.06.018>, 2019.
- [137] Mayank Saraswat, Sugumar Venkataramani. Thermal unimolecular reactivity pathways in dehydrodiazines radicals. *J Phys Org Chem*, 86(2941-2956):<https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c02835>, 2021.
- [138] Diana C. Pinilla Peña, Elba N. Ruiz Pereyra, Guadalupe Firpo, Noelia M. Ceballos, Ferenc Fulop, Zsolt Szakonyi, Ana G. Iriarte, and Walter J. Peláez. Flash Vacuum Pyrolysis (FVP) of cis-N-phenyl-hexahydro-2H-benzo[d][1,3]oxazin-2-imine and thiazin-2-imine derivatives. *Eur. J. Org. Chem*, 11(1704-1713):<https://doi.org/10.1002/ejoc.202001613>, 2021.
- [139] John B. Fenn. Mass spectrometric implications of high-pressure ion sources. *Int. J. Mass Spectrom*, 200(459-478):[https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(00\)00328-6](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(00)00328-6), 2000.
- [140] S. D. Eder, B. Samelin, G. Bracco, K. Ansperger, and B. Holst. A free jet (supersonic), molecular beam source with automatized,

- 50 nm precision nozzle-skimmer positioning. *Rev. Sci. Instrum*, 84(093303):<https://doi.org/10.1063/1.4821147>, 2013.
- [141] Wolfgang Demtroder. *Laser Spectroscopy Vol. 2*. Springer, 4a. Edición: ISBN 978-3-540-74952-3, 2008.
- [142] Helmut H. Telle, Robert J. Donovan, Ángel González, Ureña . *Laser Chemistry. Spectroscopy, Dynamics and Applications*. John Wiley and Sons Ltd, ISBN 978-0-471-48570-4, 2007.
- [143] Spectra-Physics. *Quanta-Ray Lab-Series: Pulsed Nd:YAG Lasers. User's Manual*, 2003.
- [144] Michael Guilhaus. Principles and instrumentation in time-of-flight mass spectrometry. *J Mass Spectrom*, 30(1519-1532):<https://doi.org/10.1002/jms.1190301102>, 1995.
- [145] INC. Jordan TOF products. Instruction manual: 400 mm MCP Micro-channel plate detector.
- [146] ORTEC. Easy-MCS with the MCS-32 (A73-B32) Software for microsoft. Hardware and software User's Manual.
- [147] Northampton MA USA Origin(Pro), Version 2019. OriginLab Corporation.
- [148] Microsoft Corporation. Microsoft excel.
- [149] Enrique Mejia Ospino. Estudio de la estructura, fotoionización y fotodisociación molecular por absorción múltiple de fotones. Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, 2004.
- [150] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski,

R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

- [151] Kristen M. Vogelhuber, Scott W. Wren, Leonid Sheps, and W. Carl Lineberger. The C–H bond dissociation energy of furan: Photoelectron spectroscopy of the furanide anion. *J. Chem. Phys*, 134(064302):<https://doi.org/10.1063/1.3548873>, 2011.
- [152] Yan Yihui, Long Jinyou, Liu Yuzhu. Study on photodynamics of furan via strong field multiphoton ionization by velocity map imaging technique. *Chem. Phys*, 530(110611):<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110611>, 2020.
- [153] G. Wu, A.J. Stace. IRMPD study of the furan cation in an ion trap: Evidence of the extreme effect a competitive shift can have on reaction pathway. *Chem. Phys. Lett*, 412(1–4):[doi:10.1016/j.cplett.2005.06.083](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.06.083), 2005.
- [154] Ewa Erdmann, Néstor F. Aguirre, Suvasthika Indrajith, Jacopo Chiarinelli, Alicja Domaracka, Patrick Rousseau, Bernd A. Huber, Paola Bolognesi, Robert Richter, Lorenzo Avaldi, Sergio Díaz-Tendero, Manuel Alcamí and Marta Łabuda. A general approach to study molecular fragmentation and energy redistribution after an ionizing event. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 23:[doi: 10.1039/d0cp04890a](https://doi.org/10.1039/d0cp04890a), 2021.
- [155] Shih-Huang Lee. Dynamics of multi-channel dissociation of tetrahydrofuran photoexcited at 193 nm: distributions of kinetic energy, angular anisotropies and branching ratios. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 12(2655–2663):<https://doi.org/10.1039/B921219A>, 2010.
- [156] Lori Marie Culberson and Andrei Sanov. Electronic states of thiophenyl and furanyl radicals and dissociation energy of thiophene via photoelectron imaging of negative ions. *J. Chem. Phys*, 134(204306):[doi:10.1063/1.3593275](https://doi.org/10.1063/1.3593275), 2011.
- [157] Hari P. Upadhyaya. Ground-state dissociation pathways for the molecular cation of 2-chlorothiophene: A time-of-flight mass spectrometry and computational study. *RCM*, 33(1598–1612):<https://doi.org/10.1002/rcm.8497>, 2019.
- [158] Ruifeng Liu, Xuefeng Zhou, Lei Zhai. Theoretical investigation of unimolecular decomposition channels of furan₄. *J. Comput. Chem*, 19(240–249):[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19980130\)19:22014](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19980130)19:22014).
- [159] Yuzhu Liu, Gregor Knopp, Chaochao Qin, Thomas Gerber. Tracking ultrafast relaxation dynamics of furan

- by femtosecond photoelectron imaging. *Chem. Phys*, 446: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.11.016>, 2015.
- [160] A. Giuliani, M.-J. Hubin-Franskin. Lowest energy triplet states of furan, studied by high resolution electron energy loss spectroscopy. *Int. J. Mass Spectrom*, 205: [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(00\)00318-3](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(00)00318-3), 2001.
- [161] M.S.N. Al-Kahali, T. Ridley, K.P. Lawley, and R.J. Donovan. On the fragmentation of furan molecule and its dependence on the laser wavelength. *Arab J Sci Eng*, 33, 2007.
- [162] A. Giuliani, Paulo Limão-Vieira, D. Duflot, A. R. Milosavljevic, B. P. Marinkovic, S. V. Hoffmann, N. J. Mason, J. Delwiche, M.-J. Hubin-Franskin. Electronic states of neutral and ionized tetrahydrofuran studied by VUV spectroscopy and ab initio calculations. *Eur. Phys. J. D*, 51(97-108): <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00880769>, 2009.
- [163] Yu Ran Lee, Hong Lae Kim and Chan Ho Kwon. Determination of the cationic conformational structure of tetrahydrothiophene by one-photon MATI spectroscopy and Franck-Condon fitting, journal = *Phys.Chem.Chem.Phys.* 22(6184): <https://doi.org/10.1039/D0CP00073F>, 2020.
- [164] Víctor M. Rayón and Jose A. Sordo. Pseudorotation motion in tetrahydrofuran: An ab initio study. *J. Chem. Phys*, 122(204303): <https://doi.org/10.1063/1.1899123>, 2005.
- [165] Marcin Dampe, Ewelina Szymańska, Brygida Mielewska, Mariusz Zubeck. Ionization and ionic fragmentation of tetrahydrofuran molecules by electron collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*, 44(055206): <https://doi.org/10.1088/0953-4075/44/5/055206>, 2011.
- [166] D. B. Jones, M. Mendes, P. Limao-Vieira, F. Ferreira da Silva, N. C. Jones, S. V. Hoffmann, and M. J. Brunger. Electronic structure and VUV photoabsorption measurements of thiophene. *J. Chem. Phys*, 150(064303): <https://doi.org/10.1063/1.5089505>, 2019.
- [167] Michael H. Palmer, Isobel C. Walker, Martyn F. Guest. The electronic states of thiophene studied by optical (VUV) absorption, near-threshold electron energy-loss (EEL) spectroscopy and ab initio multi-reference configuration interaction calculations. *J. Chem. Phys*, 241(275-296): [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(98\)00425-X](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(98)00425-X), 1999.

- [168] Jian Wan, Masahiko Hada, Masahiro Ehara, and Hiroshi Nakatsuji. Electronic excitation spectrum of thiophene studied by symmetry-adapted cluster configuration interaction method. *J. Chem. Phys.*, 114(842):<https://doi.org/10.1063/1.1332118>, 2001.
- [169] Susanne Salzmann, Martin Kleinschmidt, Jorg Tatchen, Rainer Weinkauff and Christel M. Marian. Excited states of thiophene: ring opening as deactivation mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10(380–392):<https://doi.org/10.1039/B710380H>, 2008.
- [170] Hanjo Lim, David G. Schultz, Eric A. Gislason, and Luke Hanley. Activation energies for the fragmentation of thiophene ions by surface induced dissociation. *J. Phys. Chem. B*, 102(4573–4580):<https://doi.org/10.1021/jp980342f>, 1998.
- [171] Li-Xia Ling, Ri-Guang Zhang, Bao-Jun Wang, Ke-Chang Xie. Density functional theory study on the pyrolysis mechanism of thiophene in coal. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 905(8–12):<https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.02.040>, 2009.
- [172] Richard D. Adams, O Sung Kwon, Joseph L. Perrin. The effect of a vinyl substituent on the ring opening of a substituted tetrahydrothiophene at a triosmium center. *J. Organomet. Chem*, 584(223–229):[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(99\)00143-6](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(99)00143-6), 1999.
- [173] J.F. Lang and R.I. Masel. The adsorption of thiophene and tetrahydrothiophene on several faces of platinum. *Surf. Sci*, 183(44–66):[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(87\)80335-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(87)80335-7), 1987.
- [174] Nelson Y. Dzade, and Nora H. de Leeuw. Adsorption and desulfurization mechanism of thiophene on layered FeS(001), (011), and (111) surfaces: A dispersion-corrected Density Functional Theory study. *J. Phys. Chem. C*, 122(359–370):<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08711>, 2018.
- [175] E. Kukk, D. T. Ha, Y. Wang, D. G. Piekarski, S. Diaz-Tendero, K. Kooser, E. Itala, H. Levola, M. Alcamí, E. Rachlew, and F. Martin. Internal energy dependence in x-ray-induced molecular fragmentation: An experimental and theoretical study of thiophene. *Phys Rev A*, 91(043417):[doi:10.1103/PhysRevA.91.043417](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.91.043417), 2015.

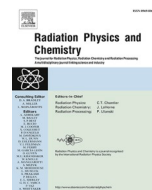
Apéndices

.1. Artículo



Contents lists available at ScienceDirect

Radiation Physics and Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/radphyschem

Effect of radiation intensity on the fragmentation of furan through multiphoton ionization at 532 and 355 nm

Eladio Prieto Zamudio^{*}, Carmen Cisneros Gudiño, Luisa X. Hallado Abaunza, Ignacio Álvarez Torres, Alfonso E. Guerrero Tapia

Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Cuernavaca, Morelos, Mexico

ARTICLE INFO

Keys words:

Furan
Multiphoton ionization
Multiphotodissociation

ABSTRACT

The effect of radiation on the multiphoton ionization/dissociation of furan was studied at wavelengths of 532 nm and 355 nm. The relative abundance of the ions that were produced is presented for each wavelength; it was observed that the ion $C_2H_2^+$ ($m/z = 26$) was the most abundant at 532 nm, while the parent ion $C_4H_4O^+$ ($m/z = 68$) was the most abundant at 355 nm. These results differ from those of previous studies that used different ionization methods. The fragmentation mechanisms found in this study suggest that isomerization of the molecule occurs while it breaks down into smaller fragments, in which the migrations of H are included. In addition, an effect on the kinetic energy of the produced ions related to the intensity of radiation was observed, which seemed to indicate a type of multiphoton resonance.

1. Introduction

Furan is an unsaturated, heterocyclic organic molecule. Its molecular formula is C_4H_4O ($m = 68$ amu), represented in Fig. 1. This molecule has an ionization potential of 8.9 eV (Ridley et al., 2004) (approximately equivalent to that of three photons at 355 nm or four photons at 532 nm). This aromatic molecule forms a π system (six-electron), in which four electrons are part of the double bonds and two electrons from the lone pairs of oxygen (MotteTollet et al., 1996).

Furan molecules have been the target of various studies because of their importance as structural members of various biological compounds (Wasowicz and Pranszke, 2016). Furan has also been studied as a new source of sustainable biofuels (Sudholt et al., 2016; Chen et al., 2021). Furan and its derivatives are produced from lignocellulose biomass when bio-oil is obtained (Vermeire et al., 2021) and are an alternative fuel source to fossil fuels (Xu et al., 2016). Furan has been found in different fruit and vegetable juices after treatment with ionizing radiation (Morehouse et al., 2018; Hu et al., 2018).

Multiphoton fragmentation of furan can be considered as a soft ionization technique because it uses low-energy photons. However, when radiation occurs at a high concentration, an intense fragmentation process occurs, leading to primary, secondary, and tertiary dissociations. These processes can induce mechanisms known as ionization/dissociation or dissociation/ionization as well as a combination of both. In the

former process, the molecule is ionized and subsequently fragmented; in the latter process, the opposite occurs.

However, the above is a generalization because these processes can involve excited states, leading to relaxation processes such as emission, conic intersection, and internal conversion (Poveda et al., 2013). In view of the fact that it is a multiphoton process, the lifetimes of the excited states must be considered, which should be long enough to allow molecular absorption of two or more photons. When a molecule continues to absorb energy, it can be ionized or dissociated, in addition to the processes mentioned above. Previous studies have discussed the core-shell excitation (Duflo et al., 2003) and excited-state transitions (Wan et al., 2000) of furan. Other authors have reported two conic intersections of furan: the first corresponds to the exit of oxygen out of the ring's plane and one hydrogen from the carbon that leaves the plane of the ring in the opposite position of the oxygen; the second is derived from the opening of the ring by breaking the carbon and oxygen bonds, which have potentials of 5 eV and 4 eV, respectively, to leave the ground state on the femtosecond time span (Oesterling et al., 2017).

Theoretical studies on furan fragmentation indicate that for low energies, the dominant processes are isomerization involving hydrogen migration and breaking of the C–O bond. At high energies, the main mechanisms are represented by the loss of H and H_2 (Erdmann et al., 2018). Tam et al. (2020) investigated the main dissociative pathways of furan using computational methods, and their results showed that the

^{*} Corresponding author.

E-mail address: eladio.pz@icf.unam.mx (E. Prieto Zamudio).

<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110261>

Received 17 November 2021; Received in revised form 2 May 2022; Accepted 23 May 2022

Available online 26 May 2022

0969-806X/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

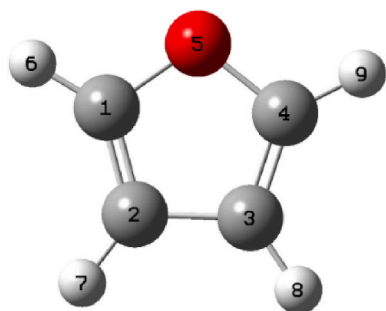


Fig. 1. Furan molecule.

unimolecular dissociation of furan begins with the transfer of hydrogen from the double bond. Depending on the carbon atom, the migration process occurs, and different products can be obtained; if the migration is from C(3), ($C_2H_2 + CH_2CO$) is obtained, or if it is from C(4),¹ ($CH_3CCH + CO$) may be obtained (Mai et al., 2020); see Fig. 1 for reference.

The fragmentation mechanisms of furan have also been studied using a multiphoton ionization technique with a femtosecond laser. The results show that at a wavelength of 800 nm with a radiation intensity of 0.5×10^{13} W/cm², the highest intensity signal was from the parent ion (Yan et al., 2020). Other studies on the pyrolysis of furan have proposed that the ion $C_3H_3^+$ comes from C_3H_4 and that it is not produced directly from furan (Cheng et al., 2017); therefore, subsequent fragmentations from the primary ones are expected.

2. Methodology

The furan sample was purchased from Sigma Aldrich (99% purity) and used without further purification. The experiment was performed using a time-of-flight mass spectrometer coupled to a reflectron, as shown in Fig. 2, which also presents the experimental setup.

The sample was introduced into the equipment through a pulsed valve, whose opening had a delay synchronization to the laser shot. The chamber where the sample interacted with the radiation had a pressure of the order of 10^{-8} Torr before the introduction of furan. Subsequently, the pressure was increased to the order of 10^{-6} Torr. Then, the sample passed through a skimmer where adiabatic expansion took place, cooling the molecules to a few Kelvin, guaranteeing that the ionization or dissociation of furan was due to the interaction with laser radiation and not derived from vibronic effects.

The positive ions were accelerated by two plates with a voltage difference of 1000 V and then separated according to their mass/charge ratio (m/q), passing through the redirection plates XY and the Einzel lens, which helped to focus the ion beam. Subsequently, the ions interacted with the reflectron plates and were redirected towards a channel-plate detector, where a signal was generated by ion arrival. Then, the signal was amplified by a factor of 10^6 on the nanosecond scale, while the ions of different m/q were separated by microseconds, ensuring that signals from different ions did not overlap.

The low-intensity output signal was amplified by a preamplifier (VT120 Ortec), generating a voltage signal of up to 5 V, recorded by an Ortec 9308 analyzer at a time span from 0 to 325 μ s. Origin 2019 and Excel software from the Office 2020 package were used for the data analysis.

The second ($\lambda = 532$ nm) and third harmonics ($\lambda = 355$ nm) of a pulsed Nd-YAG laser, with $\lambda = 1064$ nm as the fundamental wavelength, were employed for ionization.

Data were collected at different laser powers in the range of 100–400

mW every 20 mW, keeping λ fixed to observe the effect of radiation intensity on furan fragmentation.

3. Results and discussion

The results showed that the same ions were obtained after the fragmentation of furan using radiation with wavelengths (λ) of 355 nm and 532 nm but with different intensities (Fig. 3). However, the ionic current for each fragment was different, which is in agreement with the quantization of the molecular energy levels. Access to different dissociation mechanisms that require a specific energy is affected by the energy of the incident photons. An example of this is the high ion signal of the parent ion when $\lambda = 355$ nm was used, in contrast to the low ion signal in the spectrum at $\lambda = 532$ nm for a radiation intensity of 7.66×10^9 W/cm².

A detailed list of the relative abundance of the ions produced at an intensity of 7.66×10^9 W/cm² is presented in Table 1. The results show that for both wavelengths, the most abundant ions were H^+ , C^+ , CH^+ , C_2^+ , CHO^+ , and $C_3H_3^+$. However, at $\lambda = 532$ nm, other ions were also present with considerable intensities, such as CH_2^+ , $C_2H_2^+$, and CO^+ . This behavior was evident in the case of the parent ion, which only showed high intensity when photons with $\lambda = 355$ nm were used, in accordance with previous studies (Al – Kahali et al., 2007). Table 1 shows a comparison of furan fragmentation using different ionization methods. The results highlight the coincidence of the present experiment with the electronic impact data on the relative abundance of ions $C_3H_3^+$ and $C_2H_2O^+$ at 355 nm and $C_3H_3^+$ at 532 nm. In addition, multiphoton dissociation was used, similar to our experiment but with a different wavelength at 800 nm (1.55 eV) and a laser pulse in the femtosecond range (Yan et al., 2020). In this experiment, only the mass peaks of CHO^+ , $C_3H_3^+$, $C_3H_4^+$, and $C_4H_4O^+$ were observed, suggesting that nanosecond pulses, as in the present experiment, could promote new fragmentation mechanisms related to the lifetimes of the excited states. Using synchrotron radiation at 193 nm (6.42 eV) (Sorkhabi et al., 1999), $C_2H_2^+$, CO^+ , CHO^+ , $C_3H_3^+$, $C_3H_4^+$, and $C_2H_2O^+$ have been reported. Our experiment shows that the parent ion was the result of the absorption of three photons at $\lambda = 355$ nm, while the absorption of three photons at $\lambda = 532$ nm took the molecule up to energized states until it reached the excited state S2 (6.06 eV) (Liu et al., 2015) with an energy excess of 0.90 eV. Ions in the m/z range of 36–42 were formed by the opening of the ring after breaking the CO bond and involved isomerization (Dampc et al., 2015). The most relevant ion was that with m/z 39 ($C_3H_3^+$), which could be obtained directly from the parent ion; however, it could also be produced through another path: after the loss of H^+ from the $C_3H_4^+$ ion (Wu and Stace, 2005), which was the ion presenting the lowest energy barrier (11.52 eV) for the dissociation of furan, according to theoretical calculations (Erdmann et al., 2021). These pathways are only possible at $\lambda = 355$ nm. In the case of $\lambda = 532$ nm, because of the low intensity of the parent ion, it could be assumed that the ion $C_3H_3^+$ was produced after a dissociation-ionization process, coinciding with a previous work carried out by Sorkhabi et al. (1999), where it was found that the ion of the greatest intensity corresponded to the ion $C_3H_3^+$ (Sorkhabi et al., 1999). This ion exhibited a relative intensity of 95.62% in the present study (Table 1).

The C_3H^+ and $C_3H_2^+$ ions can result from the fragmentation of the molecule into four-bodies, with high energy barriers of 17.45 and 17.80 eV, respectively (Erdmann et al., 2021). Other ions produced in abundance at both wavelengths included HCO^+ , which can be produced directly from the parent ion, i.e., $C_4H_4O^+ + hv = C_3H_3 + HCO^+$ (Yan et al., 2020). The ion CO^+ can be obtained by dropping a hydrogen from CHO^+ or by the migration of hydrogen from the molecular ion. The $C_2H_2^+$ fragment could be produced by the dissociation of the molecule, as explained below, because of the transition through three states involving the migration of hydrogen as well as the breaking of two bonds (Sendt et al., 2000). The presence of C^+ and H^+ suggests the full fragmentation of the sample at both wavelengths. The ion H^+ could be produced

¹ C(3) and C(4) refer to the beta and alpha carbon respectively.

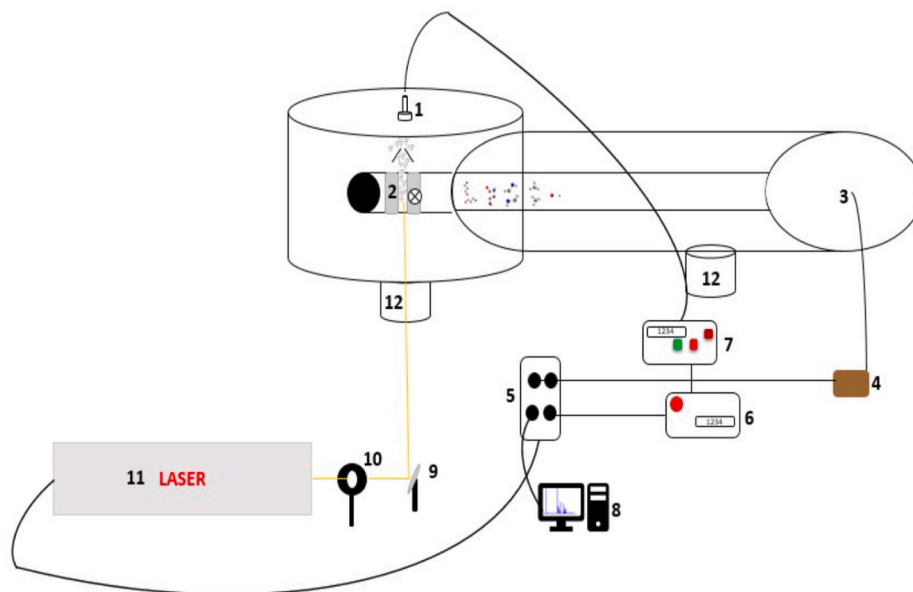


Fig. 2. Diagram of the experimental system. 1. Pulsed valve; 2. Interaction region: polarized electrodes; 3. Detector: microchannel plate of the R-TOF; 4. Preamplifier; 5. ORTEC picoameter; 6. Electronics for controlling the timing of the valve and the laser; 7 Valve control for sample inlet; 8. Computer for data processing; 9. Mirror; 10. Diaphragm; 11. Laser; 12. Vacuum system.

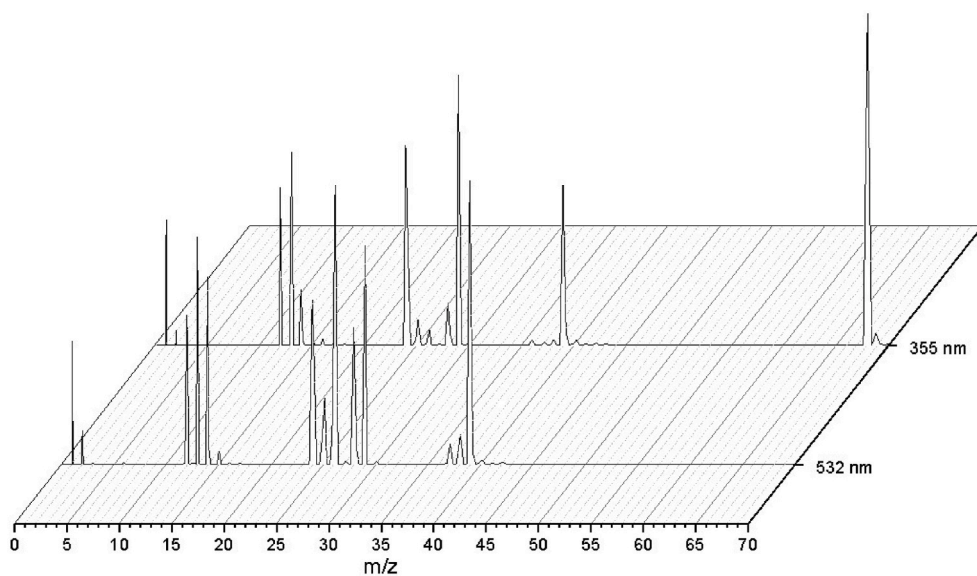


Fig. 3. Mass spectra obtained at a wavelength of 355 and 532 nm with a radiation intensity of $7.66 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$.

directly from the furan molecule, so its high abundance was expected (Dampc and Zubek, 2008). However, this is different for the case of the C^+ ion, which is part of the "internal" atoms in the molecular structure of furan; this ion should come from a complete break of the molecule. The production of $\text{C}^+ + \text{H}^+$ in contrast to that of $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^+$ can be seen as the result of an opposite process, one derived from the total fragmentation of the molecule and the other result of molecular ionization. A possible explanation for this behavior could be related to the fact that it is a multiphoton process and the manner in which photons are absorbed by the sample. If the excited states are reached by the absorption of photons and they are very unstable, the molecule undergoes a relaxation or dissociation process. However, to produce the parent ion, the molecule must absorb three photons in a very short time. Unlike in the case of the Coulomb explosion, clusters, or multiple charged parent ions were not observed (Tzallas et al., 2000). In addition, it should be considered

that the energy used in the present study was within the regime of multiphotonic processes (Equation (1)), and the Coulomb explosion was characterized by tunneling ionization (Yatsushashi and Nakashima, 2018). Such processes are differentiated from others using the Keldysh parameter (γ).

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

where E_i is the molecular ionization potential (eV), I is the laser intensity (W/cm^2), and λ is the laser wavelength (μm) (Castillejo et al., 1999). If $\gamma \ll 1$, the process corresponds to a tunneling process, and if $\gamma \gg 1$, the process lies in the multiphoton ionization regime (Popruzhenko, 2014). In the present work, γ takes values in the range 126–251 for 355 nm and 103–205 for 532 nm, which corresponds to a multiphoton process.

The production of ions is directly related to the intensity of radiation

Table 1

Identified ions and their relative abundance at 355 and 532 nm, at an intensity of $7.66 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ in the present study. EI: ref (Dampc et al., 2015); a: ions from ref (Yan et al., 2020); b: ions from ref (Sorkhabi et al., 1999); N-E: not specified.

M/q	ion	355 nm	532 nm	EI	800 ^a nm	193 ^b nm
1	H ⁺	37.67	40.19	0.9		
2	H ₂ ⁺	4.47	10.89	1.7		
12	C ⁺	47.42	48.62	0.9		
13	CH ⁺	58.02	73.84	1.44		
14	CH ₂ ⁺	16.75	66.05	2.66		
15	CH ₃ ⁺	1.34	4.47			
16	O ⁺	1.98	0.59			
24	C ₂ ⁺	60.07	84.66	0.45		
25	C ₂ H ⁺	7.39	28.64	1.3		
26	C ₂ H ₂ ⁺	4.80	100.00	2.73		b
27	C ₂ H ₃ ⁺		1.16	0.55		
28	C ₂ H ₄ ⁺ , CO ⁺	12.76	48.68	N-E		b
29	C ₂ H ₅ ⁺ , CHO ⁺	81.45	70.91	12.4	a	b
30	C ₂ H ₆ ⁺ , CH ₂ O ⁺	0.88	1.08	0.16		
34	C ₄ H ₄ O ²⁺			2.95		
36	C ₃ ⁺	1.53		1.32		
37	C ₃ H ⁺	0.78	6.41	7.34		
38	C ₃ H ₂ ⁺	1.51	9.35	12.1		
39	C ₃ H ₃ ⁺	48.10	95.62	100	a	b
40	C ₃ H ₄ ⁺ , C ₂ O ⁺	1.45	1.74	15.45	a	b
41	C ₂ HO ⁺			1.13		
42	C ₂ H ₂ O ⁺	0.63		9		b
49	C ₄ H ⁺			0.55		
50	C ₄ H ₂ ⁺			0.62		
66	C ₄ H ₂ O ⁺			0.23		
67	C ₄ H ₃ O ⁺			0.73		
68	C ₄ H ₄ O ⁺	100.00	0.65	94.1	a	
69	¹³ C ¹² C ₃ H ₄ O ⁺	N-E		4.16		

(Fig. 4). When $\lambda = 355 \text{ nm}$ was used, the most abundant ions in the mass spectra at lower radiation intensities were H⁺ and C⁺. Additionally, when the power of the laser was increased, the production of C₄H₄O⁺ and C₃H₃⁺ was favored. The remaining fragments did not seem to be affected by increasing the radiation intensity, as the percentages of ionic currents of HCO⁺ with C₂⁺ and CO⁺ with CH₂⁺ ions were almost identical at both intensities. At $\lambda = 532 \text{ nm}$, when low radiation intensities were used, the most abundant ion was C⁺, which decreased the percentage of ionic current by increasing the radiation intensity, similar to the C₃H₃⁺ ion. HCO⁺, C₂⁺, and H⁺ ions exhibited similar behavior, increasing their production at low intensities and decreasing it slightly for higher radiation intensities. The CO⁺, C₂H₂⁺, CH₂⁺, and CH⁺ ions increased their production by increasing the photon density; however, the behavior of CH⁺ was different for the highest radiation intensities used in this

experiment. The kinetic energy release (KER) owing to the intensity of the laser beam was observed when the produced fragments were scanned over different radiation intensities, allowing the calculation of the KER for each ion according to Equation 2 (Boechat-Roberty et al., 2005):

$$U_0 = \left(\frac{qE\Delta t}{2}\right)^2 \frac{1}{2m} \quad (2)$$

where q is the ion charge, E is the electric field, m is the mass of the ion, and Δt is the time peak width (FWHM). The results are shown in Fig. 5.

At different radiation intensities, the maximum kinetic energies were related to CH₂⁺, C₂⁺, C₂H₂⁺, CO⁺, CHO⁺, and C₃H₃⁺ (Fig. 5). It should be noted that Equation 2 is an approximation and can carry a certain margin of error; however, it was interesting to observe that the ions followed the same behavior pattern at both wavelengths. This indicates that the maximum kinetic energy acquired from fragmentation seems to be independent of the wavelength used ($\lambda = 355 \text{ nm}$, or 532 nm).

A possible reason for the behavior of the KER as a function of intensity is that an ion can be the result of two different mechanisms (Falcinelli et al., 2014). However, to explain this result, our experiment showed a nonlinear increase in the ionic current as a function of the laser intensity, which was only observed for C₂⁺, CHO⁺, and C₃H₃⁺ at 532 nm. Another cause for the change in the KER seems to be the increase in the kinetic energy of the daughter ions owing to the energy acquired by them during the fragmentation of the molecule (Das et al., 2021).

Other effects of radiation intensity were observed in the growth of the peaks as the intensity changed. Differences were observed at wavelengths of 532 nm and 355 nm (Fig. 6). While C₂⁺ and CHO⁺ ions showed similar behavior throughout the studied intensity range, C₂H₂⁺ and CO⁺ ions differed considerably. For example, at 532 nm, the radiation intensity increased, and the ion C₂H₂⁺ showed the greatest intensity. To the best of our knowledge, these results for C₂H₂⁺ ions have not been obtained with such a high relative abundance in previous studies.

4. Conclusions

The results of this study, focusing on furan fragmentation show that the recorded spectra differ from those of other studies using different techniques. At 355 nm and 532 nm wavelengths, the processes of ionization-dissociation and dissociation-ionization occur simultaneously, showing that the abundance of the daughter ions was affected by the incident wavelength. This was observed in the case of the ion C₂H₂⁺ as it became more abundant when a wavelength of 532 nm was

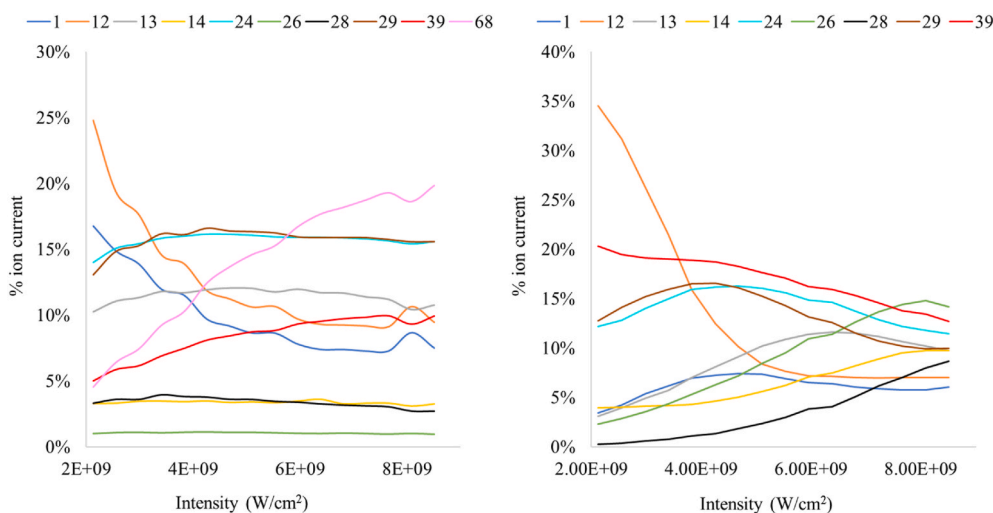


Fig. 4. Percentage ratio of ionic current of different ions with respect to power laser radiation in the range of 100–400 mW, where the colored lines represent the m/q ratio of the ions. Left: $\lambda = 355 \text{ nm}$; right: $\lambda = 532 \text{ nm}$.

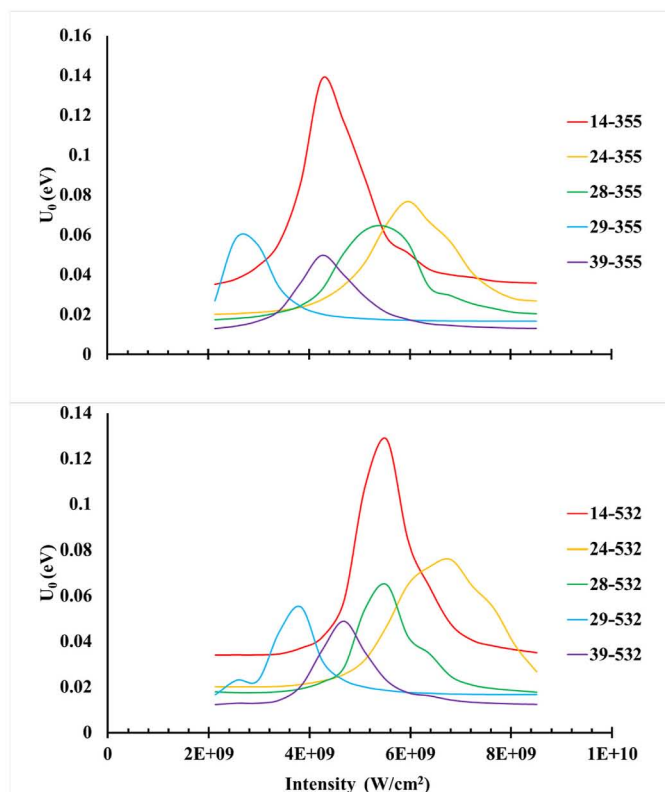


Fig. 5. Kinetic energy of positive ions at different radiation intensities at $\lambda = 355$ (above) and 532 nm (below).

used.

Our study also showed that the intensity of the ion $C_2H_2^+$ was lower at $\lambda = 355$ nm than that at $\lambda = 532$ nm, indicating that the fragmentation mechanism to produce this ion is not favorable for $\lambda = 355$ nm. Complete fragmentation of the molecule occurred at both wavelengths, as similar abundance was detected in the C^+ and H^+ ion peaks. The C^+ and H^+ production decreased with increasing laser intensity because the molecule suffered from other fragmentation mechanisms, such as the production of the CH_2^+ ion for $\lambda = 532$ nm or the production of the parent ion for $\lambda = 355$ nm.

It was also observed that the radiation intensity mainly affects the KER owing to ions such as CH_2^+ , C_2^+ , $C_2H_2^+$, CO^+ , CHO^+ , and $C_3H_3^+$, which may originate from different dissociation mechanisms such as hydrogen migration or deprotonation.

This type of experiment may shed some light on the different dissociation processes and the effects of the laser light intensity on the interaction with molecular species.

Author contributions

Eladio Prieto Zamudio: Investigation, writing, and data analysis; Carmen Cisneros Gudiño: Supervision and writing; Luisa. X. Hallado Abaunza: data analysis; Ignacio Álvarez Torres: review and editing. Alfonso E. Guerrero Tapia: assistance with methodology. All authors have given approval to the final version.

Funding

This work was supported by DGAPA PAPIIT IN223421 and IN104019.

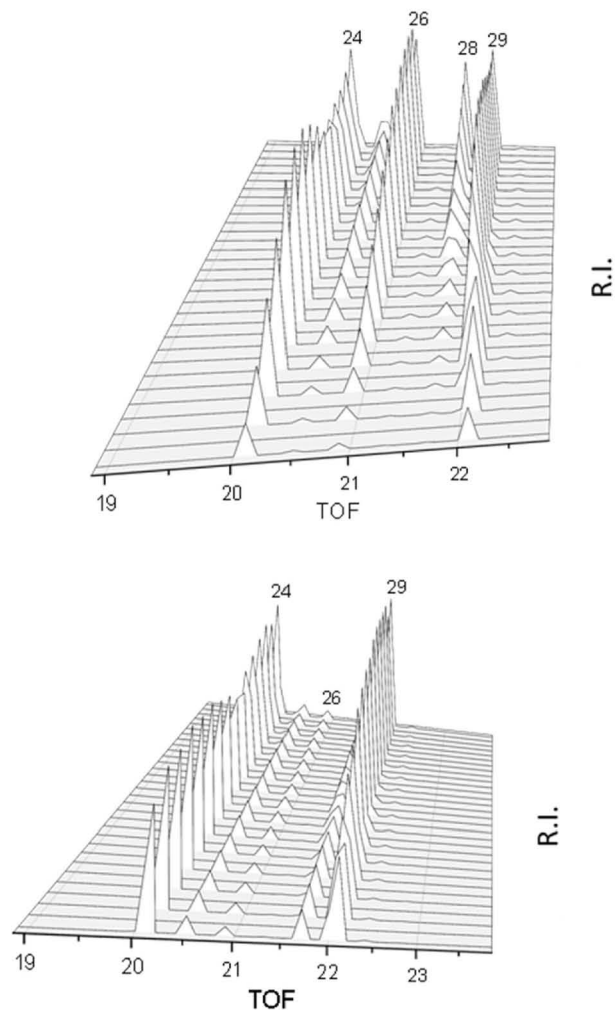


Fig. 6. Effect of radiation intensity (R.I.) on furan fragmentation. The top spectrum belongs to 532 nm and the bottom one to 355 nm.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- Al-Kahali, M.S.N., Ridley, T., Lawley, K.P., Donovan, R.J., 2007. On the fragmentation of furan molecule and its dependence on the laser wavelength. *Arabian J. Sci. Eng.* 33, 51–54.
- Boechat-Roberty, H.M., Pilling, S., Santos, A.C.F., 2005. Destruction of formic acid by soft X-rays in star-forming regions. *Astron. Astro Phys.* 438, 915–922. <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20042588>.
- Castillejo, M., Couris, S., Koudoumas, E., Martín, M., 1999. Ionization and fragmentation of aromatic and single-bonded hydrocarbons with 50-fs laser pulses at 800 nm. *Chem. Phys. Lett.* 308, 373–380. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00636-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00636-3).
- Chen, B., Liu, P., Li, Zepeng, Hansen, N., Roberts, W.L., Pitsch, H., 2021. Furan formation pathways exploration in low temperature oxidation of 1,3-butadiene, trans-2-butene, and cis-2-butene. *Combust. Flame* 232, 111519. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111519>.
- Cheng, Z., Tan, Y., Wei, L., Xing, L., Yang, J., Zhang, L., Guan, Y., Yan, B., Chen, Guanyi, Leung, D.Y.C., 2017. Experimental and kinetic modeling studies of furan pyrolysis: fuel decomposition and aromatic ring formation. *Fuel* 206, 239–247. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.090>.
- Dampc, M., Zubek, M., 2008. Dissociation and fragmentation of furan by electron impact. *Int. J. Mass Spectrom.* 277, 52–56. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2008.04.010>.
- Dampc, M., Linert, I., Zubek, M., 2015. Ionization and fragmentation of furan molecules by electron collisions. *J. Phys. B Atom. Mol. Opt. Phys.* 48, 165202. <https://doi.org/10.1088/0953-4075/48/16/165202>.

- Das, N., Bhatt, P., De, S., Safvan, C.P., Majumdar, A., 2021. Dissociation dynamics in chloroform molecule induced by ion impact. *Int. J. Mass Spectrom.* 469, 116684 <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2021.116684>.
- Duflot, D., Flament, J.P., Giuliani, A., Heinesch, J., Hubin-Franskin, M.J., 2003. Core shell excitation of furan at the O 1s and C 1s edges: an experimental and ab initio study. *J. Chem. Phys.* 119, 8946. <https://doi.org/10.1063/1.1606441>.
- Erdmann, E., Labuda, M., Aguirre, N.F., Díaz-Tendero, S., Alcamí, M., 2018. Furan fragmentation in the gas phase: new insights from statistical and Molecular Dynamics calculations. *J. Phys. Chem.* 122, 4153–4166. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b00881>.
- Erdmann, E., Aguirre, N.F., Indrajith, S., Chiarinelli, J., Domaracka, A., Rousseau, P., Huber, B.A., Bolognesi, P., Richter, R., Avaldi, L., Díaz-Tendero, S., Alcamí, M., Labuda, M., 2021. A general approach to study molecular fragmentation and energy redistribution after an ionizing event. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23, 1859–1867. <https://doi.org/10.1039/d0cp04890a>.
- Falcinelli, S., Rosi, M., Candori, P., Vecchiocattivi, F., Farrar, J.M., Pirani, F., Balucani, N., Alagia, M., Richter, R., Stranges, S., 2014. Kinetic Energy Release in molecular dications fragmentation after VUV and EUV ionization and escape from planetary atmospheres. *Planet. Space Sci.* 99, 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2014.04.020>.
- Hu, Gaofei, Liu, H., Zhu, Y., Hernandez, M., Koutchma, T., Shao, S., 2018. Suppression of the formation of furan by antioxidants during UV-C light treatment of sugar solutions and apple cider. *Food Chem.* 269, 342–346. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.009>.
- Liu, Y., Knopp, G., Qin, Chaochao, Gerber, T., 2015. Tracking ultrafast relaxation dynamics of furan by femtosecond photoelectron imaging. *Chem. Phys.* 446, 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.11.016>.
- Mai, T.V.T., Chuang, Y.-Y., Giri, B.R., Huynh, L.K., 2020. Ab-initio studies of thermal unimolecular decomposition of furan: a complementary deterministic and stochastic master equation model. *Fuel* 264, 116492. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116492>.
- Morehouse, K.M., Perez, G., McNeal, T.P., 2018. Identification and quantitation of furan in irradiated fruit and vegetable juice. *Radiat. Phys. Chem.* 152, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.06.044>.
- MotteTollet, F., Eustatiu, G., Roy, D., Chem, J., 1996. Resonant vibrational excitation of furan by low-energy electron impact. *Physiol.* 105, 7448. <https://doi.org/10.1063/1.472572>.
- Oesterling, S., Schalk, O., Geng, T., Thomas, R.D., Hansson, T., de Vivie-Riedle, R., 2017. Substituent effects on the relaxation dynamics of furan, furfural and β -furfural: a combined theoretical and experimental approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 2025–2035. <https://doi.org/10.1039/c6cp06240g>.
- Popruzhenko, S.V., 2014. Keldysh theory of strong field ionization: history, applications, difficulties and perspectives. *J. Phys. B Atom. Mol. Opt. Phys.* 47 <https://doi.org/10.1088/0953-4075/47/20/204001>.
- Poveda, J.C., Álvarez, I., Cisneros, C., 2013. Excitation energies and multiphoton dissociation-ionization of 1,4-pentadiene at 266 and 355 nm. *Mol. Phys.* 111, 19–30. <https://doi.org/10.1080/00268976.2012.699107>.
- Ridley, T., Lawley, K.P., Al-Kahali, M.H.S.N., Donovan, R.J., 2004. Determination of the first ionization energy of furan (C₄H₄O) from an extrapolation of two Rydberg series observed in the mass-resolved (2 + 1) resonance enhanced multiphoton ionization spectrum. *Chem. Phys. Lett.* 390, 376–379. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.04.052>.
- Sendt, K., Bacskey, G.B., Mackie, J.C., 2000. Pyrolysis of furan: ab initio quantum chemical and kinetic modeling studies. *J. Phys. Chem.* 104, 1861–1875. <https://doi.org/10.1021/jp993537b>.
- Sorkhabi, O., Qi, F., Rizvi, A.H., Suits, A.G., 1999. Ultraviolet photodissociation of furan probed by tunable synchrotron radiation. *J. Chem. Phys.* 111, 100–107. <https://doi.org/10.1063/1.479257>.
- Sudholt, A., Lee, C., Klankermayer, J., Fernandes, R.X., Pitsch, H., 2016. Ignition characteristics of saturated and unsaturated furans. *Combust. Flame* 171, 133–136. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.05.016>.
- Tzallas, P., Kosmidis, C., Graham, P., Ledingham, K.W.D., McCanny, T., Hankin, S.M., Singhal, R.P., Taday, P.F., Langley, A.J., 2000. Coulomb explosion in aromatic molecules and their deuterated derivatives. *Chem. Phys. Lett.* 332, 236–242. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)01285-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)01285-9).
- Vermeire, F.H., Yang, J., Cao, C., Liu, Z., Marin, G.B., Van Geem, K.M., 2021. Thermal decomposition of furans with oxygenated substituents: a combined experimental and quantum chemical study. *Proc. Combust. Inst.* 38, 699–707. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.07.124>.
- Wan, J., Meller, J., Hada, M., Ehara, M., Nakatsuji, H., 2000. Electronic excitation spectra of furan and pyrrole: revisited by the symmetry adapted cluster-configuration interaction method. *J. Chem. Phys.* 113, 7853. <https://doi.org/10.1063/1.1316034>.
- Wasowicz, T., Pranszke, B., 2016. Interactions of protons with furan molecules studied by collision-induced emission spectroscopy at the incident energy range of 50–1000 eV. *Eur. Phys. J. D.* 70, 175. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2016-70308-1>.
- Wu, G., Stace, A.J., 2005. IRMPD study of the furan cation in an ion trap: evidence of the extreme effect a competitive shift can have on reaction pathway. *Chem. Phys. Lett.* 412, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.06.083>.
- Xu, N., Gong, J., Huang, Zuohua, 2016. Review on the production methods and fundamental combustion characteristics of furan derivatives. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 54, 1189–1211.
- Yan, Y., Long, J., Liu, Y., 2020. Study on photodynamics of furan via strong field multiphoton ionization by velocity map imaging technique. *Chem. Phys.* 530, 110611 <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110611>.
- Yatsushashi, T., Nakashima, N., 2018. Multiple ionization and Coulomb explosion of molecules, molecular complexes, clusters and solid surfaces. *J. Photochem. Photobiol., A* C. 34, 52–84. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.12.001>.