

00382



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA, FOTOIONIZACIÓN Y
FOTODISOCIACIÓN MOLECULAR POR ABSORCIÓN
MÚLTIPLE DE FOTONES**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

ENRIQUE MEJIA OSPINO



Posgrado
**Ciencias
Químicas**

TUTOR: Dra. CARMEN CISNEROS GUDIÑO
AÑO: 2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

1973

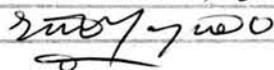
1973

A Gladis y Adriana

Autorizo a la Direccion General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: ENRIQUE MEJIA
OSPINO

FECHA: 13/ABRIL/2004

FIRMA: 

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

Agradecimientos

Quisiera expresar mis más sinceros agradecimientos a todas las personas que de una manera u otra me han colaborado en la realización de este trabajo y que me han incentivado para seguir adelante en mi proceso de formación en el campo de la investigación en ciencias naturales.

En forma muy especial quiero agradecer a:

Dra. Carmen Cisneros Gudiño por haberme brindado toda su confianza al permitirme realizar este trabajo bajo su dirección. Como tutora me brindó todo el apoyo y colaboración para la solución de cualquier inconveniente que resultara en el desarrollo de la tesis.

Dr. Ignacio Álvarez Torres por mostrarme lo apasionante que resulta hacer ciencia, especialmente en el área de la física atómica y molecular, por brindarme siempre una respuesta acertada y por confiarme la operación de gran cantidad de sistemas instrumentales que me han permitido adquirir gran experiencia en este campo.

Los miembros del jurado, los doctores; Dr. Salvador Cruz Jiménez, Dr. Juan Antonio Cogordán Ramírez, Dr. Emilio Orgaz Baqué, Dr. Roberto Salcedo Pintos, Dra. María Eugenia Costas Basín, Dra. Alicia Negrón Mendoza y Dr. Juan Carlos López Vieyra por sus sugerencias y comentarios.

M. en C. Alfonso Guerrero Tapias por su colaboración incondicional en la puesta a punto del sistema experimental y la consecución de diferentes accesorios para su funcionamiento.

Ing. Armando Bustos por su apoyo técnico, especialmente en lo relacionado con la construcción de fuentes de voltaje, circuitos eléctricos y reparación de instrumentos electrónicos.

Quisiera agradecer a mi familia; mi esposa Gladis y mi hija Adriana, que han recorrido conmigo este camino. Su apoyo ha sido la base para la culminación de este trabajo. Q. Gladis García ha colaborado en forma activa en la realización de la tesis, especialmente en el manejo de las muestras y las discusiones acerca de los procesos de fotodisociación de los sistemas moleculares estudiados.

Este tipo de investigación no es posible sin el apoyo financiero de diferentes instituciones. Quiero agradecer al pueblo mexicano que a través de CONACYT, DGAPA y PAEP han financiado la realización de este trabajo.

Agradezco al Centro de Ciencias Físicas-UNAM por otorgarme todas las facilidades para que este trabajo se llevara a cabo.

Finalmente, quisiera agradecer a la Universidad Industrial de Santander por permitirme realizar estudios de doctorado.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
---------------------------	---

Capítulo 1

IONIZACIÓN MULTIFOTÓNICA

1.1. Antecedentes.....	4
1.1.1 Disociación-Ionización (DI).....	6
1.1.2 Ionización-Disociación (ID).....	6
1.1.3 Espectroscopía.....	9
1.1.4 Dinámica Molecular.....	11
1.1.5 Análisis Químico.....	12
1.2 Teoría de Proceso Multifotónico.....	13
1.2.1 Teoría Semiclásica.....	15
1.2.2 Probabilidad de la Transición Multifotónica y la Sección Eficaz Generalizada.....	22

Capítulo 2

DESCRIPCIÓN Y MONTAJE DEL SISTEMA

EXPERIMENTAL

2.1 Sistema Láser Nd:YAG-OPO.....	28
2.1.1 Láser Nd:YAG.....	28
2.1.2 Oscilador Paramétrico Óptico.....	30

2.2	Espectrometría de Masas por Tiempo de Vuelo	32
2.2.1	Resolución.....	36
2.2.2	Tubo de Tiempo de Vuelo.....	37
2.3	Sistema de Vacío.....	41
2.4	Alineamiento del Sistema Láser-Tubo de Tiempo de Vuelo	42
2.5	Sistema de Introducción de Muestra: Haz Molecular Supersónico	45
2.6	Sincronía.....	50
2.7	Registro y Procesamiento de los Datos	52
2.8	Analizador Electrostático de Energías Fotoelectrónicas.....	53
2.9	Pruebas preliminares.....	56
2.10	Calibración del Sistema.....	58
2.10.1	Poder de resolución	58
2.10.2	Calibración m/e vs tiempo de vuelo.....	60
2.10.3	Calibración de la longitud de onda.....	61
2.10.4	Calibración del Analizador de Energía	62
2.11	Incertidumbre en las mediciones.....	64
2.11.1	Error sistemático	64
2.11.2	Error estadístico.....	65

Capítulo 3

SISTEMAS MOLECULARES ESTUDIADOS

3.1	METANO (CH ₄)	67
3.1.1	Resultados y Discusión	71
3.2	ACETONA (CH ₃ COCH ₃).....	74
3.2.1	Resultados y Discusión	76
3.3	METANOL (CH ₃ OH)	84

3.3.1 Resultados y Discusión	86
3.4 ÁCIDO ACÉTICO (CH ₃ COOH).....	88
3.4.1 Resultados y Discusión	90
3.5 DIMETIL ÉTER (CH ₃ OCH ₃)	92
3.5.1 Resultados y Discusión	94
3.6 CICLOPROPANO (c-C ₃ H ₆).....	101
3.6.1 Resultados y Discusión	103
CONCLUSIONES	106
Proyecciones Futuras	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama esquemático de los mecanismos por los cuales se pueden obtener especies ionizadas por la absorción múltiple de fotones.....	6
Figura 1.2. Tipos de procesos de ionización multifotónica: (a) Ionización multifotónica no resonante con 3 fotones; (b) Ionización multifotónica resonante (1+2) fotones.....	13
Figura 2.1. Niveles de energía del láser Nd:YAG	30
Figura 2.2. Arreglo Óptico del MOPO-730	31
Figura 2.3. Espectrómetro de Masas de Tiempo de Vuelo Lineal con una sola etapa de aceleración.....	35
Figura 2.4. Elementos electrostáticos del tubo de tiempo de vuelo.....	37
Figura 2.5. Lente Einzel.....	38
Figura 2.6. Detector multiplicador de electrones.....	39
Figura 2.7. Diagrama de la polarización de los componentes del Tubo de Tiempo de Vuelo.....	41
Figura 2.8. Sistema de Vacío	42
Figura 2.9. Montaje preliminar	43

Figura 2.10. Arreglo final del sistema experimental.....	44
Figura 2.11. Sistema efusivo (a); Sistema de haces supersónico (b).	46
Figura 2.12. Distribución de velocidades en el régimen efusivo (----) y en el régimen hidrodinámico (____).	48
Figura 2.13. Sistema de Inyección de la Muestra	49
Figura 2.14. Determinación del retraso óptimo entre el haz láser y el haz molecular	52
Figura 2.15. Analizador de Energía	55
Figura 2.16. Analizador electrostático hemisférico de energía.....	55
Figura 2.17. Sistema Experimental	56
Figura 2.18. Pruebas preliminares; espectros multifotónicos de masas del benceno a 355 nm, tomados a diferentes posiciones horizontales del haz láser	57
Figura 2.19. Espectro multifotónico de tiempo de vuelo del xenón a 498.9 nm.	59
Figura 2.20. Aproximación Lorentziana del pico $m/q= 129$ en el espectro de masas del xenón obtenido por ionización multifotónica a 499.05 nm	59
Figura 2.21. Curva de calibración tiempo de vuelo vs relación m/e	61

Figura 2.22. Espectro (4+1) de fotoelectrones del Xe vs la longitud de onda del láser.	62
Figura 2.23. Diagrama de niveles de energía del xenón donde se muestra el nivel resonante en el proceso de ionización multifotónico resonante (4+1) y (4+2).....	63
Figura 2.24. Espectro de fotoelectrones de la ionización multifotónica resonante (4+1) vía el estado $6p[1/2]_0$ del Xe.....	63
Figura 3.1. Espectro de Absorción del Metano.....	68
Figura 3.2. Espectros multifotónicos de tiempo de vuelo del Metano a 355 nm y diferentes energías/pulso	71
Figura 3.3. Espectro multifotónico de tiempos de vuelo del Metano a 355 nm y 230 mJ/pulso	73
Figura 3.4. Espectro multifotónico de tiempos de vuelo de la acetona a 582.850 nm.	76
Figura 3.5. Espectros multifotónicos de tiempo de vuelo de la Acetona a 582.3 nm y diferentes energías/pulso.....	77
Figura 3.6. Espectro multifotónico de tiempos de vuelo de la acetona a 502.00 nm ..	79
Figura 3.7. Espectro de la ionización multifotónica resonante (3+2) de la acetona vía el estado 3s-Rydberg, obtenidos monitoreando: (a) $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$; (b) y (c) $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+ + \text{CH}_3\text{CO}^+$	82

Figura 3.8. Espectro de la ionización multifotónica resonante (3+1) de la acetona vía el estado 3p-Rydberg, obtenidos monitoreando $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$	84
Figure 3.9. Espectro multifotónico de tiempo de vuelo del metanol a 355 nm.	86
Figura 3.10. Espectro multifotónico de tiempos de vuelo del ácido acético a 355 nm.	91
Figura 3.11. Espectro multifotónico de tiempo de vuelo del DME: (a) a 480.00 nm; (b) 507.00 nm y (c) 355.00 nm.....	96
Figure 3.12. Curva log–log de energía/pulso laser vs. intensidad de la señal iónica integrada para; (a) Señal iónica total, (b) ión DME, (c) CH_3^+ y (d) CH_nO^+	97
Figura 3.13. Espectro de ionización multifotónico resonante del DME en el intervalo de 450-550 nm.	98
Figura 3.14. Espectro de fotoelectrones del DME at: (a) 487 nm y (b) 502 nm.....	100
Figura 3.15. Orbitales moleculares de Ciclopropano; la energía incrementa de abajo hacia arriba.....	101
Figura 3.16. Espectros de tiempos de vuelo multifotónico del Ciclopropano a (a) 532 nm y (b) 355 nm.....	103
Figura 3.17. Diagrama de energías el ciclopropano donde se indican los canales de disociación. Las flechas en color azul representan los fotones de 355 nm y la verdes los fotones de 532 nm.....	105

INTRODUCCIÓN

El estudio de la interacción de la radiación electromagnética proveniente de un láser de intensidades medias y altas, con sistemas atómicos y moleculares, ha dado lugar a un conjunto de nuevas áreas de investigación, enmarcados en el concepto general de la espectroscopía no-lineal. El estudio experimental de estos procesos sólo ha sido posible gracias al desarrollo relativamente reciente de fuentes láser con propiedades particulares que permiten variar la longitud de onda con gran precisión en intervalos amplios del espectro electromagnético, la generación de pulsos de luz de gran coherencia espacial, en intervalos de tiempo muy cortos y la obtención de haces de gran intensidad. Con el uso de estas fuentes se ha podido hacer evidente una gran variedad de efectos y fenómenos en sistemas atómicos y moleculares que no habían sido observados experimentalmente, tales como la fluorescencia inducida, la ionización por tunelaje, la generación de armónicos y los procesos de absorción, ionización y disociación multifotónica. La absorción, ionización y disociación multifotónica son procesos no lineales donde el número de pares electrón-ion producidos es proporcional a I^n , donde I es la potencia del pico láser por unidad de área; n = número de fotones absorbidos en el proceso.

El término ionización multifotónica se aplica a cualquier proceso en el que se absorben varios fotones hasta llevar al sistema (atómico o molecular) a un estado por encima de su primer potencial de ionización con la consecuente formación del ión. La fotoionización, en este caso, se puede lograr con fotones de energía menor que el potencial de ionización molecular y a longitudes de onda más convenientes que el ultravioleta vacío, las cuales son requeridas para la ionización normal de un sistema molecular con el uso de un solo fotón.

El estudio de la fotodisociación y fotoionización es de gran interés actualmente puesto que uno de los propósitos fundamentales de la química es el control activo de las reacciones químicas. Se puede considerar a los procesos de fotodisociación como el corazón de la fotoquímica, pues es ésta, por ejemplo, el motor que determina las cadenas de reacciones que ocurren en la atmósfera, así mismo, los procesos de disociación son el punto de partida para el diseño de una amplia variedad de láseres químicos y dada la extraordinaria selectividad de fotodisociación éstas tienen una gran variedad de aplicaciones tales como la separación o enriquecimiento isotópico, el análisis de mezclas, la caracterización de descargas y plasmas, o el estudio detallado de fenómenos de combustión. Es también muy importante mencionar que los estudios de la disociación multifotónica permiten conocer la dinámica de los procesos de disociación unimolecular. Por otro lado, una de las aplicaciones más excitantes del láser en los últimos 20 años es su utilización en espectrometría de masas, como un reemplazo de las fuentes convencionales de ionización de especies en fase gaseosa. El láser fue introducido para incrementar la eficiencia del proceso de ionización y mejorar la sensibilidad de las técnicas analíticas. Se considera que una de las mayores ventajas de la ionización multifotónica comparada con las técnicas no ionizantes tales como fluorescencia inducida por láser, es la habilidad para determinar directamente la masa de las especies bajo investigación. Simultáneamente a la determinación de la masa molecular, es posible estudiar la estructura mecánico-cuántica del sistema, siempre y cuando la ionización ocurra a través del estado excitado intermedio.

La combinación de la ionización multifotónica con la espectroscopía de fotoelectrones ha permitido obtener información acerca de los estados electrónicos, vibracionales y en algunos casos rotacionales, de los iones en fase gaseosa. De esta forma la contribución de la ionización multifotónica a la comprensión de la estructura molecular es muy importante.

El objetivo central de este trabajo es el ensamble y operación de un sistema instrumental que permita estudiar el proceso multifotónico en sistemas moleculares para obtener información de la estructura mecánico-cuántica y el comportamiento de las moléculas al ser expuestas a radiación electromagnética intensa. Por lo tanto, se presentan el diseño, montaje y operación de un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo acoplado a una fuente de ionización y disociación multifotónica que permite la obtención de espectros de especies iónicas originadas por la interacción de un haz de fotones intenso con un haz molecular (o atómico). Como una muestra de los alcances y limitaciones del aparato se presentan los estudios sobre seis sistemas moleculares que pueden considerados moléculas orgánicas prototipos de su especie; se ha investigado la dinámica de disociación e ionización multifotónica de las moléculas de acetona, metano, metanol, ácido acético, dimetil éter y ciclopropano.

El trabajo se presenta en tres capítulos de la siguiente forma: En el capítulo 1 se desarrolla desde un punto de vista semiclásico la teoría que soporta el proceso de absorción, ionización multifotónica y se presentan, en forma breve, los antecedentes sobre esta área de la espectroscopía no-lineal.

El capítulo 2 hace una descripción de las características y funcionamiento de cada uno de los elementos que forman parte del sistema experimental. También en este capítulo se describe una de las etapas más importantes de este trabajo, que corresponde a el montaje del sistema experimental completo, la observación de los primeros espectros multifotónicos y la calibración completa del sistema: láser, tubo de tiempo de vuelo y analizador de energía de fotoelectrones.

En el capítulo 3 se muestran los sistemas moleculares estudiados, las características estructurales y antecedentes de cada una de las moléculas, los resultados obtenidos, el análisis de los resultados y la comparación, si cabe alguna, con otros estudios.

Capítulo 1

IONIZACIÓN MULTIFOTÓNICA

1.1 Antecedentes

Hacia 1975 los trabajos de Jonhson y colaboradores [1-5] y Dalby y colaboradores [6-8] demostraron que las moléculas pueden ser ionizadas eficientemente a través de la absorción múltiple de fotones. Este fue un descubrimiento muy importante, si se tiene en cuenta que hasta esa época se pensó que las moléculas no podían ser llevadas por encima del potencial de ionización sin antes acceder a los canales de disociación que se encuentran a más baja energía. Entre los años 70's y 80's la ionización multifotónica adquiere gran interés, debido especialmente a las investigaciones de los grupos de Bernstein [9-16], Schalag [17-21] y Zare [22-23]. Estos grupos utilizaron la ionización multifotónica en combinación con la espectrometría de masas de tiempo de vuelo para estudiar canales de disociación de diferentes iones moleculares, así como la caracterización de estados excitados a través de procesos de ionización multifotónicos resonantes.

Aunque en varios casos la ionización multifotónica lleva al sistema predominantemente al ión molecular (ión padre), esto no es una regla general. La fragmentación es a menudo tan severa que los iones producidos son sólo una pequeña parte del material de partida. El uso de láser pulsado, enfocado en la región de interacción, conduce a una combinación de excitación, ionización y fragmentación que genera patrones de fragmentación molecular que dependen fuertemente de la intensidad y la longitud de onda del láser.

Ha sido ampliamente demostrado que la fragmentación de un ión varía marcadamente con el flujo de fotones de láser en la región de ionización, por ejemplo, Boesl y colaboradores encontraron que el benceno puede ser ionizado con radiación de 10^7 a 10^9 Wcm^{-2} [24-26], sin embargo, solamente en el último caso la fragmentación fue extensiva. En forma similar, la fragmentación extensiva de otros iones aromáticos puede ser controlada con la potencia del láser y aún en especies con interacción de van der Waals es posible controlar la ionización [27-28].

Los últimos trabajos del grupo de Bernstein [10-11], también sobre el benceno, reportan fragmentos iónicos tan pequeños como el C^+ usando fotones en el uv-cercano de 390 nm. Las consideraciones energéticas permiten determinar que como mínimo deberán ser absorbidos 9 fotones para llevar al benceno a tal fragmentación. Experimentos comparables con yoduro de alquilo arrojan resultados en los cuales debe ser absorbidos un mínimo de siete fotones para obtener los fragmentos observados. La estimación del número de fotones sólo permite conocer el límite mínimo, puesto que la partición de la energía de exceso en los diferentes productos intermedios posibles, no está bien determinada.

En el proceso multifotónico se sabe que existe la absorción de varios, o posiblemente muchos fotones por parte del sistema molecular. Sin embargo, surgen una serie de interrogantes tales como: ¿Cuáles son las etapas fundamentales de este proceso? ¿En cuál etapa ocurre la ionización? ¿Cuándo ocurre la fragmentación?. Se han identificado dos mecanismos por los cuáles pueden ocurrir la ionización y/o fragmentación en las moléculas: Disociación-Ionización e Ionización-Disociación (Figura 1.1).

1.1.1 Disociación-Ionización (DI)

La molécula es excitada a un estado por debajo del nivel de ionización donde se fragmenta para dar lugar a especies neutras. Estos fragmentos pueden absorber más fotones dentro del ancho temporal del pulso láser para luego ionizarse y/o fragmentarse nuevamente. Si el estado excitado intermedio tiene una vida media más corta que el ancho del pulso láser entonces la disociación seguida de la ionización (DI) se favorece.

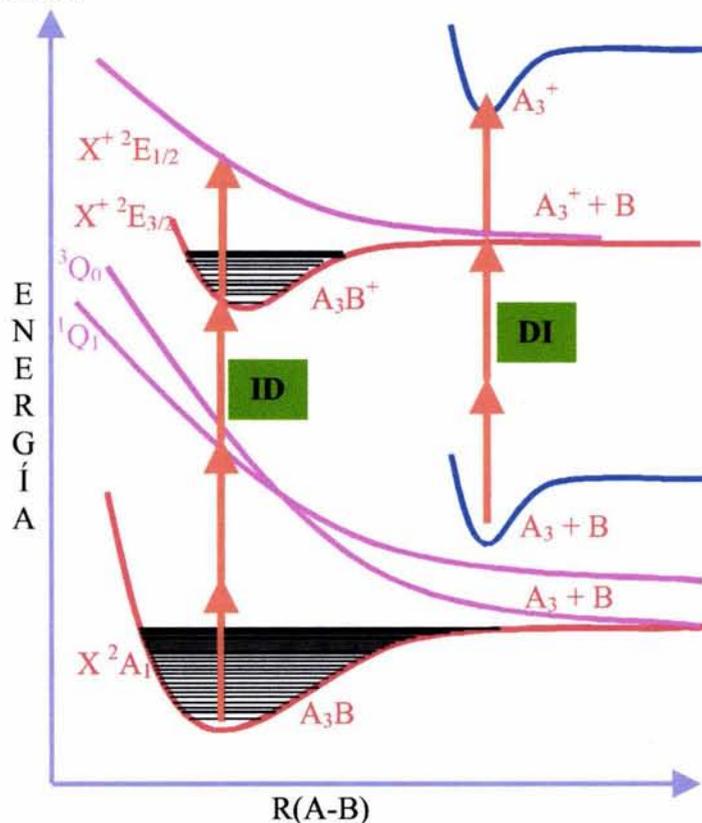


Figura 1.1. Diagrama esquemático de los mecanismos por los cuales se pueden obtener especies ionizadas por la absorción múltiple de fotones.

1.1.2 Ionización-Disociación (ID)

La absorción eficiente de fotones puede suprimir los canales de fragmentación en el sentido en que un rápido bombeo de la molécula al nivel de ionización puede sobrepasar los estados predisociativos. Este proceso usualmente requiere que el ancho

temporal de pulso láser sea menor al tiempo de vida media del estado excitado intermedio. Cuando se presentan estas condiciones ocurre una ionización seguida por una fragmentación (ID). La disociación puede ocurrir en un conjunto de estados de la molécula en su forma iónica, dependiendo de la intensidad, del ancho del pulso y de la longitud de onda del láser.

Estos dos mecanismos de ionización y fragmentación nos permiten estudiar más a fondo la dinámica de los procesos multifotónicos, es decir, es posible inducir un canal específico de fragmentación. Por otra parte, para propósitos analíticos resulta adecuado inducir en la molécula un mecanismo ID, puesto que de esta forma es muy factible obtener el ión molecular (ión padre) y su estructura. Dicho de otra manera, el favorecer un mecanismo de fotodisociación ID puede convertir a la espectroscopia multifotónica, acoplada a la espectrometría de masas, en una poderosa herramienta analítica [29-31].

A menudo los dos mecanismos mencionados anteriormente compiten, pero ID se hace más evidente cuando decrece el ancho del pulso láser. El uso de pulsos láser en el régimen de pico- y femtosegundos para la fotoionización de moléculas ha abierto un área de investigación de considerable interés debido entre otras cosas, a la posibilidad que brinda de estudiar y caracterizar estados predisociativos y autoionizantes de muy corta vida. Las intensidades que se pueden alcanzar en un pulso del régimen de femtosegundos permiten exponer a las moléculas o a los átomos a un campo eléctrico superior al que sienten sus electrones más externos, y de esta forma es posible estudiar mecanismos alternativos de fotoionización (ionización de campo y/o ionización por supresión de barrera).

Los primeros ejemplos de los mecanismos ID y DI pueden ser encontrados en el trabajo de Gadaken y colaboradores [32] en el cual presentan una investigación espectroscópica de los productos obtenidos del CH_3I al ser expuesto a un proceso

multifotónico. Ellos registraron bandas moleculares de la transición de Rydberg $6p \leftarrow 5p\pi$ del CH_3I debidas a la absorción de dos fotones de longitudes de onda entre 360-310 nm. Sin embargo, a longitudes de onda más cortas (310-260 nm) la banda molecular desapareció y sólo se observó una línea atómica debida a la ionización de $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$ y $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$. En este caso el CH_3I se disoció, dando como fragmento el átomo de yodo, el cual se ioniza vía (2+1) Ionización Multifotónica Resonante (IMFR) [32-34]. Algunas señales multifotónicas de los fragmentos CH_3 también se identifican en esta región.

Estudios semejantes con lo anterior muestran que cuando se registra el espectro de masas de la multifotoionización del NO^2 a longitudes de onda por debajo de los 500 nm, aparece la fotofragmentación del NO^2 a especies neutras, tales como el NO, por lo que el espectro multifotónico se asemeja ser más bien un espectro del NO [35].

De la misma forma se ha encontrado que el ión C_6H_6^+ es el pico más prominente del espectro multifotónico de masas del benzaldehído [36-38], se piensa que estas especies observadas provienen de la ionización del C_6H_6 neutro, que es producto de la fotodisociación que compete con la multifotoionización del ión molecular. Esta suposición fue elegantemente verificada analizando el espectro fotoelectrónico de la multifotoionización del benzaldehído [39]. La fotoionización a productos neutros también ha sido propuesta en el estudio multifotónico de la acetona [40]. Las moléculas de hidrocarburos fluoroclorocarbonados han sido especialmente atractivas para el estudio de mecanismos de disociación-ionización. En el caso de la molécula CCl_2F_2 los iones CF^+ constituyen los principales fragmentos y al mismo tiempo se muestra reminiscencia de moléculas diatómicas neutras. Una posible secuencia del evento es el siguiente: $\text{CCl}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CClF}_2 \rightarrow \text{CF}(\text{X}) \rightarrow \text{CF}(\text{B}) \rightarrow \text{CF}^+ + \text{e}^-$ [41].

Para probar los mecanismos por los cuales ocurre la fragmentación, se ha utilizado en muchas ocasiones la investigación en el dominio temporal. En este campo son pioneros M. J. DeWitt y colaboradores [42-45] y el grupo de Glasgow dirigido por K.

W. D. Ledingham [46-51]. Ellos han estudiado la fotodisociación multifotónica a distintos regímenes del ancho temporal del pulso. Especialmente en aquellas moléculas en que se observa el mecanismo DI, cuando se estudian utilizando pulsos láser en el régimen de nanosegundos. Se ha comparado el proceso de ionización y disociación multifotónica a anchuras de pulso en los regímenes de nano-, pico- y femtosegundos sobre diversos sistemas moleculares. Los resultados muestran que a medida que el ancho temporal del pulso es más angosto (femtosegundos) las canales de disociación son menos ocurrentes.

Así mismo, la irradiación de moléculas con un láser intenso puede generar iones moleculares doblemente cargados o altamente cargados que luego sufrirán disociación a través de un mecanismo denominado explosión Coulombiana. Es posible también observar átomos múltiplemente cargados en este tipo de interacciones.

1.1.3 Espectroscopía

La espectroscopía convencional ha permitido obtener información acerca de los estados electrónicos, vibracionales y en algunos casos rotacionales de moléculas en fase gaseosa. La absorción múltiple de fotones ha contribuido también al conocimiento de la estructura mecánico-cuántica de sistemas moleculares, especialmente en el estudio espectroscópico de estados excitados, a los cuales sólo es posible acceder con energías superiores a los 5 eV. El estudio espectroscópico de estos estados por espectroscopía convencional (un-fotón) requeriría fotones en la región ultravioleta vacío (UUV), extremo ultravioleta (EUV) o rayos X. La espectroscopía multifotónica permite acceder a estados altamente excitados utilizando fotones que pueden estar en la región ultravioleta (UV) e incluso visible (VIS), fotones de este tipo son más accesibles en la mayoría de las fuentes de radiación conocidas.

Los primeros estudios espectroscópicos de ionización multifotónica hicieron uso de las “nuevas” tecnologías de expansión supersónica pulsada, que puede ser incorporada en los experimentos para garantizar que el sistema molecular bajo estudio se encuentre en el estado vibracional e incluso rotacional base [52]. La posibilidad de ionizar con diferentes longitudes de onda los estados intermedios seleccionados puede mejorar dramáticamente la versatilidad de los experimentos IMF en áreas como la determinación de la energía de ionización adiabática y la asignación de progresiones vibracionales [23,53]. Una revisión más a fondo de la distribución vibracional en sistemas moleculares es posible realizarla acoplando la ionización multifotónica con la espectroscopia de fotoelectrones IMF-EFE. Esta combinación ha abierto una nueva área de estudio con la cual es posible estudiar la distribución vibracional de estados excitados en moléculas relativamente complejas. Una revisión bastante completa de la combinación IMF-EFE puede ser encontrada en una publicación de Kimura [54]. A pesar de la aparente potencialidad de la combinación IMF-EFE para estudios espectroscópicos de estados excitados, ésta no se ha desarrollado cabalmente debido a la complejidad del proceso multifotónico, que en muchos de los casos puede llevar a la molécula por diversos canales de fragmentación antes de ionizarse y que además si la ionización ocurre, el estado en que queda el sistema no mantiene la población vibracional del intermedio que se quiere estudiar. Las moléculas más grandes, para las cuales el análisis vibracional ha sido realizado son; benceno, [55], clorobenceno, [56], tolueno [57], anilina [58], fenol [59], trietilamina [56]. En estas moléculas hay una propensión definida para que en la ionización se preserve la población vibracional del estado intermedio resonante en el ión. En términos generales esto puede ser simplemente racionalizado como la ocurrencia de factores de Franck-Condon favorables entre el ión y el intermedio resonante [60-63]. Indudablemente, la condición más importante para la observación de estados selectivos por IMF, gobernados por factores Franck-Condon favorables, $\Delta v=0$, es que el intermedio sea un estado de Rydberg de tal manera que el ión tendrá la misma configuración geométrica que la molécula neutra en el estado excitado [64].

Además de las posibilidades que permite la espectroscopía de fotoelectrones, también es posible hacer espectroscopía de estados excitados por simple monitoreo de los iones generados en un proceso de ionización multifotónica resonante a diferentes longitudes de onda o frecuencias, la situación en este caso sigue manteniendo la condición de que el estado excitado intermedio sea casi igual al estado en el cual queda el ión después de la absorción de los $(n+m)$ fotones. En esta etapa la molécula de benceno ha jugado un papel central en el desarrollo del entendimiento del proceso IMFR. Los primeros estudios que presentan un análisis espectroscópico de la ionización multifotónica fueron llevados a cabo por Schlag y Boesl y colaboradores [18-21,65] en donde a través de un proceso de ionización multifotónica resonante presentaron el primer espectro de la transición electrónica $E_{2g} \leftarrow E_{1g}$ en el ión radical del benceno. Ellos pudieron resolver muy bien el espectro y asignar diferentes transiciones vibrónicas por comparación con trabajos teóricos. En este caso Schlag y Boesl han estudiado el estado fundamental del ión a través de un estado intermedio no-Rydberg, sin embargo la mayoría de los estudios de estados excitados por IMF resonante han sido realizados sobre los estados de Rydberg .

1.1.4 Dinámica Molecular

Teniendo en cuenta la complejidad de la estructura mecánico cuántica de un sistema molecular, el proceso multifotónico en moléculas puede resultar bastante difícil de entender. Sin embargo, son varios los intentos que existen en la literatura por explicar la dinámica que sigue una molécula cuando sufre la excitación o ionización por absorción múltiple de fotones. La dinámica de la disociación multifotónica ha recibido más atención debido a que la excitación a estados disociativos o predisociativos puede ser “fácilmente” monitoreada a través de los productos de fragmentación originados en el proceso. Una incertidumbre inherente en este tipo de experimento ha sido el desconocimiento del contenido de energía interna de la

población de fragmentos; esto es de enorme interés debido a que puede permitir la comparación con los modelos teóricos [66-67].

Por otro lado el uso de pulsos ultracortos láser ha permitido estudiar los tiempos de vida media de estados disociativos a los cuales se puede acceder y posteriormente ser superados (pump-probe) por un proceso de absorción/ionización multifotónica en regímenes temporales del orden de femtosegundos [68-69]. Este tipo de experimentos permite tener conocimiento sobre las energías involucradas en los procesos de disociación unimolecular y los tiempos en los cuales ocurren, en algunos casos es investigada la disociación de la molécula neutra mientras que en otros es posible reconocer la disociación de ión resultante.

1.1.5 Análisis Químico

El uso del láser como una fuente alternativa de ionización, especialmente en procesos que involucran transiciones multifotónicas ha permitido el acoplamiento de esta metodología con la espectrometría de masas. Desde principios del siglo XX se conoce de las aplicaciones analíticas de la espectrometría de masas; la espectrometría de masas usando como fuente de ionización un láser, por ser una metodología selectiva, ha dado como resultado una técnica analítica ultra-sensible. La ionización multifotónica resonante (IMFR) ha sido particularmente usada desde principios de los años 80's con propósitos analíticos. En IMFR normalmente se utiliza un láser pulsado sintonizable acoplado a un espectrómetro de masas, particularmente un tubo de tiempo de vuelo, aunque también han sido usados láseres continuos acoplados a analizadores de masas cuadrupolares.

La IMFR ha sido utilizada en línea con sistemas que emiten gases, con el fin de analizar algunas especies contaminantes de la atmósfera. De la misma forma se ha utilizado IMFR para analizar especies muy inestables que son generadas en procesos de combustión. Por otra parte, el análisis de sistemas moleculares de alto peso

molecular ha encontrado un gran desarrollo en metodologías como la desorción e ionización láser asistida por una matriz; El mecanismo de ionización de las especies moleculares a analizar se da a través de diversos procesos aún no muy bien establecidos, sin embargo, hay acuerdo en que uno de esos procesos involucra la absorción múltiple de fotones [70-76].

1.2 Teoría de Proceso Multifotónico

El proceso de absorción e ionización multifotónica es una poderosa herramienta para estudiar sistemas atómicos y moleculares. Los láseres de alta potencia que se usan generalmente para el estudio de procesos multifotónicos no solamente incrementan la relación señal/ruido, haciendo observables procesos de muy alto orden, sino que también ofrecen la posibilidad de selectividad cuántica. Tales características son particularmente adecuadas en áreas tales como la espectroscopía de estados excitados, detección de un solo átomo, separación isotópica láser, diagnóstico de combustión y estudios sobre la redistribución vibracional de la energía en moléculas complejas.

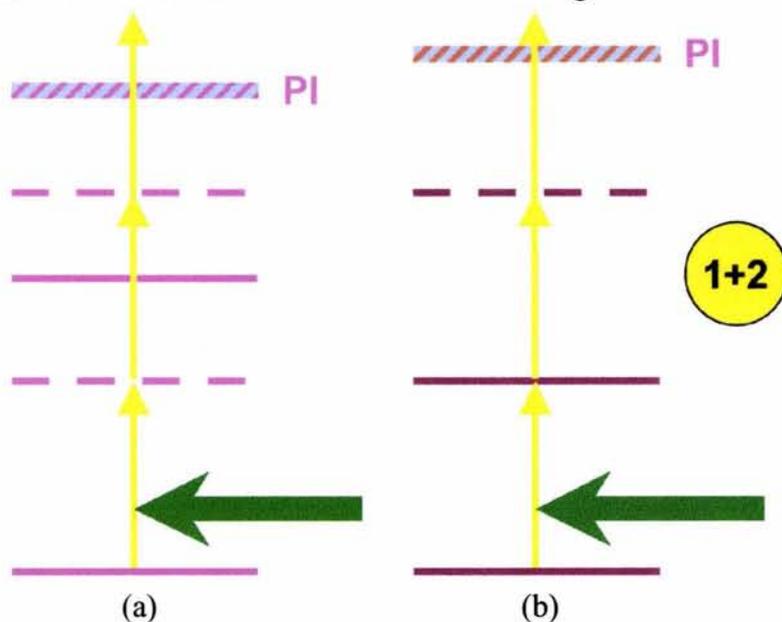


Figura 1.2. Tipos de procesos de ionización multifotónica: (a) Ionización multifotónica no resonante con 3 fotones; (b) Ionización multifotónica resonante (1+2) fotones

Como se ilustra en la figura 1.2, el proceso de ionización multifotónica puede llevarse a cabo en dos formas diferentes, el primero de ellos ocurre cuando el sistema, atómico o molecular, alcanza el potencial de ionización por la absorción de un número entero (>1) de fotones sin pasar por un estado característico del sistema; este proceso se denomina ionización multifotónica no-resonante. El segundo es el proceso de ionización multifotónica resonante (REMPI de sus siglas en inglés, Resonance Enhancement Multiphoton Ionization) en el cual la energía de un número entero de fotones concuerda con la diferencia de energía entre el estado inicial y algún estado intermedio propio del sistema (línea continua). La probabilidad de ionización REMPI es mayor que en el proceso no-resonante debido al incremento en el tiempo de vida media del estado intermedio, que en esta ocasión corresponderá a un estado excitado característico del sistema molecular. Esto reduce el nivel de potencia láser requerido para su observación. Una forma común y corta de describir un proceso REMPI es el que designa a n como el número de fotones requeridos para la etapa resonante inicial y m como el número de fotones absorbidos para ionizar el átomo o molécula, la notación es $(n+m)$ [29-30,77-80].

La interacción de campos electromagnéticos intensos con la materia ha sido el objeto de muchos trabajos teóricos y experimentales [81-122]. Inicialmente se revisará la teoría que explica la observación y algunas de las características de los procesos multifotónicos. Uno de los más interesantes e importantes problemas teóricos en esta área es la ionización de un átomo inducido por un campo eléctrico intenso. La ionización puede tener el carácter de un proceso túnel en el caso de un campo eléctrico permanente. La teoría de tal efecto se debe a Oppenheimer y Laczos [81-82]. Keldysh [83] fue el primero en intentar explicar las diferencias entre el proceso multifotónico (campos a altas frecuencias) y el proceso túnel (campos cuasiestáticos). Han aparecido otros trabajos con resultados parcialmente diferentes, usando varios

modelos y aproximaciones. El proceso multifotónico a campos intensos ha sido revisado por Manakov, Ovsianikov y Rapoport [103] y por Chu [98].

Farhad H. M. Faisal [80] ha realizado una estupenda revisión sobre la teoría del proceso multifotónico. En esta revisión se hace un análisis de todas las aproximaciones utilizadas para explicar la absorción multifotónica.

Las teorías que explican los procesos multifotónicos están íntimamente relacionadas con la teoría de perturbaciones de una forma u otra. Esta metodología es adecuada para describir las interacciones dependientes del tiempo así como para las interacciones independientes del tiempo.

La aproximación semiclásica es una de las aproximaciones más adecuadas para calcular entre otras cosas, la probabilidad del proceso multifotónico. El cálculo de amplitudes de las transiciones multifotónicas utilizando teorías de interacción semiclásicas permite llegar a resultados generales, equivalentes a los calculados por teorías totalmente cuánticas.

1.2.1 Teoría Semiclásica [80]

En vista de lo anterior se describirá en detalle la teoría semiclásica aplicada a la absorción multifotónica en un sistema atómico.

La ecuación de Schrödinger con una interacción arbitraria dependiente del tiempo $\hat{V}(t)$ es:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = [\hat{H}_0 + \hat{V}(t)] \Psi(t) \quad (1.1)$$

donde \hat{H}_0 es el Hamiltoniano no perturbado. \hat{H}_0 se puede considerar como un Hamiltoniano de referencia en el sentido de que las transiciones de interés físico que se calculan deben ser determinadas con referencia a los estados de \hat{H}_0 . Esta definición requiere que las eigenfunciones del Hamiltoniano total de la forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (1.2)$$

se aproximen al estado del Hamiltoniano de referencia \hat{H}_0 , asintóticamente a tiempos largos. Rescribiendo la función de onda total

$$\Psi(t) = e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \psi(t) \quad (1.3)$$

sustituyendo la función de onda total en la ecuación (1.1) se obtiene una nueva ecuación de Schrödinger para $\psi(t)$ en la interacción

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \hat{V}'(t) \psi(t) \quad (1.4)$$

con interacción modificada

$$\hat{V}'(t) = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{V}(t) e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \quad (1.5)$$

Se debe notar que $\hat{V}'(t)$ es siempre dependiente del tiempo. Los estados de referencia de \hat{H}_0 serán denotados como $|j\rangle$ con energías ε_j . Se han introducido eigenfrecuencias atómicas ω_j por conveniencia y se supone que

$$\hat{H}_0 |j\rangle = \varepsilon_j |j\rangle = \hbar\omega_j |j\rangle \quad (1.6)$$

es un problema resuelto. Los elementos de la matriz de la interacción modificada son

$$\langle j | \hat{V}(t) | i \rangle = e^{i(\omega_j - \omega_i)t} \langle j | \hat{V}(t) | i \rangle \quad (1.7)$$

que difieren en los de $\hat{V}(t)$ solamente en el factor de fase $e^{i(\omega_j - \omega_i)t}$. Una solución de la ecuación (1.4) correspondiente al estado inicial $|i\rangle$ es:

$$\psi_i(t) = |i\rangle + \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 \hat{V}(t_1) \psi_i(t_1)\right) \quad (1.8)$$

Esta solución se reduce a un estado estacionario del estado de referencia $|i\rangle$, en el pasado remoto $t \rightarrow -\infty$. La cantidad de interés primario no es realmente la función de onda sino la probabilidad de la transición desde el estado inicial $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$, donde $|f\rangle$ es el estado final de interés. Se puede escribir la amplitud

$$\langle f | \psi_i(t) \rangle \equiv \langle f | A(t) | i \rangle \quad (1.9)$$

en términos de un operador de la amplitud $A(t)$. Es posible considerar a $A(t)$, como la proyección sobre el estado final arbitrario $|f\rangle$ de acuerdo con la ecuación (1.9) es:

$$\psi_i(t) = A(t) |i\rangle \quad (1.10)$$

es entonces posible escribir $A(t)$ en la forma

$$A(t) = 1 + (-i/\hbar) \int_{-\infty}^t dt_1 \hat{V}(t_1) A(t_1) \quad (1.11)$$

Una forma de resolver la ecuación (1.11) es por iteración. Esto da una serie de la forma

$$A(t) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} A^{(N)}(t) \quad (1.12)$$

donde,

$$A^{(1)}(t) = -i/\hbar \int_{-\infty}^t dt_1 \hat{V}(t_1) \quad (1.13)$$

$$A^{(2)}(t) = (-i/\hbar)^2 \int_{-\infty}^t dt_1 \hat{V}(t_1) \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \hat{V}(t_2) \quad (1.14)$$

$$A^{(N)}(t) = (-i/\hbar)^N \int_{-\infty}^t dt_1 \hat{V}(t_1) \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \hat{V}(t_2) \int_{-\infty}^{t_2} dt_3 \hat{V}(t_3) \dots \int_{-\infty}^{t_{N-1}} dt_N \hat{V}(t_N) \quad (1.15)$$

si la interacción es “débil”, entonces la iteración puede ser truncada a un número finito de términos N y la amplitud de la transición $\langle f | A^{(N)}(t) | i \rangle$ de orden N se puede calcular.

En una interacción dipolar semiclásica el operador de la interacción, $\hat{V}'(t)$, puede ser expresado como,

$$\hat{V}'(t) = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} [\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{D}] e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \quad (1.16)$$

donde

$$\mathbf{E}(t) = \left(\frac{\mathbf{E}}{2} e^{-i\omega t} + \frac{\mathbf{E}^*}{2} e^{i\omega t} \right) \quad (1.17)$$

y

$$D_\lambda = \boldsymbol{\varepsilon}_\lambda \cdot \mathbf{D} \quad (1.18)$$

$\mathbf{E}(t)$ es el campo eléctrico con amplitud máxima \mathbf{E} , $\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda$ es el vector de polarización del modo λ , y \mathbf{D} es el operador del dipolo del átomo. Si comenzamos con los términos de primer orden de la serie (1.12), sustituyendo las expresiones (1.16) y (1.17) en la ecuación (1.13) y tomando los elementos de la matriz entre el estado inicial y final $|i\rangle$ y $|f\rangle$, se obtiene,

$$\begin{aligned} \langle f|A^{(1)}(t)|i\rangle = & \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \left[\int_{-\infty}^t dt_1 e^{-i(\omega_i - \omega_f - \omega)t_1} \frac{\mathbf{E}}{2} \langle f|D_\lambda|i\rangle \right. \\ & \left. + \int_{-\infty}^t dt_1 e^{-i(\omega_i - \omega_f + \omega)t_1} \frac{\mathbf{E}^*}{2} \langle f|D_\lambda|i\rangle \right] \end{aligned} \quad (1.19)$$

Sobre la suposición de que el tiempo de interacción átomo-campo es mucho mayor que los periodos atómicos característicos, se puede tomar el límite $t \rightarrow +\infty$ y obtener las amplitudes de primer orden

$$\langle f|A^{(1)}(t)|i\rangle = \left(-\frac{2\pi i}{\hbar}\right) \left[\delta(\omega_i - \omega_f - \omega) \frac{\mathbf{E}}{2} \langle f|D_\lambda|i\rangle + \delta(\omega_i - \omega_f + \omega) \frac{\mathbf{E}^*}{2} \langle f|D_\lambda|i\rangle \right] \quad (1.20)$$

Este elemental resultado exhibe algunas de las propiedades básicas de los términos de más alto orden de la perturbación. La ecuación (1.20) contiene dos amplitudes, que son completamente independientes una de otra puesto que ellas corresponden a dos diferentes funciones delta. No obstante la descripción semiclassical del campo de radiación, el primer término en la ecuación (1.20) puede ser interpretado como la amplitud de la absorción de un fotón. Este término es diferente de cero solamente cuando $\varepsilon_i - \varepsilon_f = \hbar\omega$, lo que muestra que la transición $i \rightarrow f$ ocurre solamente si el átomo absorbe la cantidad discreta de energía $\hbar\omega$ de la onda del campo de radiación. Similarmente, el segundo término puede ser interpretado como la amplitud de la emisión de un fotón, la cual es diferente de cero para $\varepsilon_i - \varepsilon_f = -\hbar\omega$, lo que muestra que en esta transición el átomo contribuye con una cantidad de energía $\hbar\omega$ a la onda del campo. La amplitud de la absorción corresponde a $E/2$ de la intensidad del campo mientras que la amplitud de emisión corresponde al complejo conjugado $E^*/2$. La amplitud para la transición con un fotón es simplemente proporcional al elemento de matriz del operador del dipolo proyectado sobre el vector de la polarización.

Considerando ahora el término de segundo orden para la amplitud, $A^{(2)}(t)$. Tomando el elemento de matriz entre los estados inicial y final e insertando un conjunto completo de estados estacionarios no perturbados de H_0 , $\sum_j |j\rangle\langle j| = 1$ entre las dos interacciones, se obtiene

$$\begin{aligned} \langle f | A^{(2)}(t) | i \rangle &= \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \sum_j \int_{-\infty}^t dt_1 e^{-i(\omega_i - \omega_f)t_1} \\ &\quad \times \langle f | \left(D_\lambda \frac{\mathbf{E}}{2} e^{-i\omega t_1} + \frac{\mathbf{E}^*}{2} e^{i\omega t_1} \right) | j \rangle \\ &\quad \times \int_{-\infty}^t dt_2 e^{-i(\omega_i - \omega_f)t_2} \langle j | \left(D_\lambda \frac{\mathbf{E}}{2} e^{-i\omega t_2} + \frac{\mathbf{E}^*}{2} e^{i\omega t_2} \right) | i \rangle \end{aligned} \quad (1.21)$$

La solución es:

$$\begin{aligned} \langle f | A^{(2)}(t) | i \rangle &= -2\pi i \left(\frac{1}{\hbar} \right)^2 \left\{ \delta(\omega_i - \omega_f + 2\omega) \sum_j \frac{(E/2) \langle f | D_\lambda | j \rangle (E/2) \langle j | D_\lambda | i \rangle}{\omega_i + \omega - \omega_j} \right. \\ &\quad + \delta(\omega_i - \omega_f) \left[\sum_j \frac{(E^*/2) \langle f | D_\lambda | j \rangle (E/2) \langle j | D_\lambda | i \rangle}{\omega_i + \omega - \omega_j} \right. \\ &\quad \left. + \sum_j \frac{(E/2) \langle f | D_\lambda | j \rangle (E^*/2) \langle j | D_\lambda | i \rangle}{\omega_i + \omega - \omega_j} \right] \\ &\quad \left. + \delta(\omega_i - \omega_f - 2\omega) \sum_j \frac{(E^*/2) \langle f | D_\lambda | j \rangle (E^*/2) \langle j | D_\lambda | i \rangle}{\omega_i - \omega - \omega_j} \right\} \end{aligned} \quad (1.22)$$

Interpretando las funciones delta como en el caso de la amplitud de primer orden se ve que la ecuación (1.22) contiene:

1. Una amplitud de absorción de dos fotones

$$-2\pi i \left(\frac{1}{\hbar}\right)^2 \delta(\omega_i - \omega_f + 2\omega)(E/2)^2 \langle f | D_\lambda G(\omega_i + \omega) D_\lambda | i \rangle \quad (1.23)$$

2. Una amplitud de emisión de dos fotones

$$-2\pi i \left(\frac{1}{\hbar}\right)^2 \delta(\omega_i - \omega_f - 2\omega)(E^2/2) \langle f | D_\lambda G(\omega_i - \omega) D_\lambda | i \rangle \quad (1.24)$$

3. Una amplitud imaginaria de la emisión o absorción de fotón

$$\begin{aligned} -2\pi i \left(\frac{1}{\hbar}\right)^2 \delta(\omega_i - \omega_f) & \left[|(E/2)|^2 \langle f | D_\lambda G(\omega_i + \omega) D_\lambda | i \rangle \right. \\ & \left. + |(E/2)|^2 \langle f | D_\lambda G(\omega_i - \omega) D_\lambda | i \rangle \right] \end{aligned} \quad (1.25)$$

donde $G(\omega_i, \pm\omega)$ son las funciones de Green (o propagador):

$$G(\omega_i, \pm\omega) \equiv \sum_j \frac{|j\rangle\langle j|}{\omega_i \pm \omega - \omega_j} \quad (1.26)$$

La amplitud, en la expresión (1.25) es diferente de cero sólo cuando $\omega_i = \omega_f$. Por lo tanto el estado final $|f\rangle$ debe ser idéntico al estado inicial $|i\rangle$, en dicho caso la expresión (1.25) es la amplitud de la dispersión elástica relacionada con la dinámica del corrimiento de Stark, si $|f\rangle$ es diferente de $|i\rangle$ éste debe ser degenerado y entonces la expresión (1.25) representa una mezcla de amplitud entre un par de estados degenerados, $|f\rangle$ y $|i\rangle$, debido al campo de radiación.

1.2.2 Probabilidad de la Transición Multifotónica y la Sección Eficaz

Generalizada

La probabilidad de la transición multifotónica del estado $|i\rangle$ al estado $|f\rangle$ es simplemente el cuadrado del módulo de la correspondiente amplitud de transición, calculada para cualquier orden deseado. La aproximación más común es la de considerar una transición de n -fotones en el orden más bajo de la teoría de perturbaciones. Así por ejemplo, la probabilidad de absorción de n fotones de un campo láser monomodo está dada en el orden más bajo por

$$\begin{aligned}
 P_{i \rightarrow f}^{(n)} = & \left| -2\pi i \left(\frac{1}{\hbar} \right)^n \left(\frac{E}{2} \right)^n \delta(\omega_i - \omega_f + n\omega) \right. \\
 & \times \langle f | D_\lambda G(\omega_i + (n-1)\omega) \\
 & \left. \times D_\lambda G(\omega_i + (n-2)\omega) \cdots D_\lambda G(\omega_i + \omega) D_\lambda | i \rangle \right|^2
 \end{aligned} \tag{1.27}$$

La probabilidad por unidad de tiempo, T , de la absorción de n fotones, cuando ésta existe, está definida como

$$W_{i \rightarrow f}^{(n)} \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{P_{i \rightarrow f}^{(n)}}{T} = 2\pi (2\pi\alpha F\omega / e^2) |T_{i \rightarrow f}^{(n)}|^2 \delta(\omega_i + n\omega - \omega_f) \tag{1.28}$$

En las expresiones (1.27) y (1.28) se ha hecho uso de la relación

$$\begin{aligned}
 \delta(\omega_i + n\omega - \omega_f) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-T/2}^{T/2} e^{i(\omega_i + n\omega - \omega_f)t} \\
 &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T}{2\pi}
 \end{aligned} \tag{1.29}$$

Para $\omega_i + n\omega = \omega_f$

y de la definición del flujo de fotones (número de fotones por unidad de área en unidad de tiempo)

$$F \equiv \left(\frac{E^2}{8\pi} \right) \frac{1}{\hbar\omega} c \quad (1.30)$$

Muy a menudo este flujo F es usado como la intensidad I , definida como la cantidad de energía radiante fluyendo por segundo por unidad de área, $I = F\hbar\omega$. La cantidad $\alpha = e^2 / \hbar c$ es la constante de la estructura fina. Por último se han definido los elementos de la matriz $T_{i \rightarrow f}^{(n)}$ como

$$T_{i \rightarrow f}^{(n)} = \langle f | D_\lambda G[\omega_i + (n-1)\omega] D_\lambda G(\omega_i + (n-2)\omega) \cdots D_\lambda G(\omega_i + \omega) D_\lambda | i \rangle \quad (1.31)$$

La expresión (1.28) para la probabilidad de absorción de n -fotones no está aún bien definida, debido a la presencia de la función delta, por tal razón es conveniente considerar la suma de probabilidades en un pequeño intervalo de energías en la vecindad del estado final. De esta consideración aparecen dos casos de interés.

1. La transición a un estado final “discreto” con una función de forma dada por

$$S(\omega) \equiv \frac{1}{\pi} \frac{1/(2t_f)}{(\omega_i - \omega_f + n\omega)^2 + [1/(2t_f)]^2} \quad (1.32)$$

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

2. La transición a un estado final del continuo con una densidad de estados $\rho(\varepsilon_{kf})$,

donde la energía del electrón es $\varepsilon_{kf} = \hbar\omega_{kf} = (\hbar^2 k_f^2) / (2\mu)$

$$\rho(\varepsilon_{k_f}) = \frac{\mu k_f}{\hbar^2} \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \quad (1.33)$$

donde $\mathbf{k} = |k_f| \hat{k}_f$ es el vector de onda del electrón y está determinado por la conservación de energía,

$$\frac{\hbar^2 k_f^2}{2\mu} = -\hbar\omega + n\hbar\omega \quad (1.34)$$

Se nota que la expresión explícita para la densidad de estados depende de la convención de normalización de las ondas en el continuo. En la ecuación (1.33) se ha supuesto que las ondas en el continuo están normalizadas a la unidad de la densidad en el volumen $L \rightarrow \infty$. La integración de la ecuación (1.28) sobre un pequeño intervalo de frecuencias $d(\omega_f)$, incorporando la función de forma $S(\omega)$ produce para la probabilidad de transición n -fotónica un estado ligado

$$\frac{dW_{i \rightarrow f}^{(n)}}{d\Omega} = 2\pi(2\pi\alpha F\omega / e^2)^n |T_{i \rightarrow f}^{(n)}|^2 S(\omega) \quad (1.35)$$

similarmente, integrando con respecto a $d(\hbar\omega_{k_f})$ sobre el espectro del continuo e incorporando la densidad del estado final, se obtiene la probabilidad para la ionización n -fotónica

$$\frac{dW_{i \rightarrow f}^{(n)}(\mathbf{k}_f)}{d\Omega} = 2\pi(2\pi\alpha F\omega / e^2)^n |T_{i \rightarrow f}^{(n)}(\mathbf{k}_f)|^2 \hbar\rho(\varepsilon_{k_f}) \quad (1.36)$$

La expresión de arriba corresponde a la probabilidad de la ionización multifotónica en la cual el electrón ionizado sale en la dirección $\Omega \equiv (\theta_{k_f}, \varphi_{k_f})$ dentro de un elemento del ángulo sólido $d\Omega \equiv \sin\theta_{k_f} d\theta_{k_f} d\varphi_{k_f}$, y por lo tanto define la probabilidad “diferencial” de la ionización. La probabilidad “total” de la ionización por átomo blanco se obtiene a partir de:

$$W_{i \rightarrow f}^{(n)} = \int W_{i \rightarrow f}^{(n)}(k_f) d\hat{k}_f \quad (1.37)$$

La sección eficaz total para la ionización n -fotónica es

$$\sigma_{i \rightarrow f}^{(n)} \equiv \frac{W_{i \rightarrow f}^{(n)}}{F^n} \quad (1.38)$$

Es claro que la probabilidad de excitación o ionización n -fotónica es directamente proporcional a la n -ésima potencia del flujo de fotones F (o la intensidad del campo $I \equiv F\hbar\omega$). De esta forma se llega a la definición de la sección eficaz generalizada,

$$W_{i \rightarrow f}^{(n)} \equiv \sigma_{i \rightarrow f}^{(n)} F^n \quad (1.39)$$

donde $\sigma_{i \rightarrow f}^{(n)}$ es (igual que en la absorción o ionización de un solo fotón) independiente del flujo de fotones y representa esencialmente las características del blanco. La expresión (1.39) es de gran utilidad para interpretar los resultados experimentales debido a que de ella es posible conocer el número de fotones involucrados en un proceso de ionización multifotónica. Sin embargo, es importante mencionar que las expresiones obtenidas en el desarrollo teórico que se presenta aquí son cercanamente válidas para sistemas atómicos con pocos electrones. La expresión (1.39) tiene menos validez para sistemas tan complejos como las moléculas poliatómicas, en las que existe una estructura mecánico-cuántica formada por estados electrónicos,

vibracionales y rotacionales. Además, las moléculas pueden sufrir disociación y formar nuevas especies moleculares con una estructura igualmente compleja.

El comportamiento de sistemas poliatómicos bajo la influencia de radiación electromagnética intensa es más complicada, no solamente del mostrado por átomos, sino también al observado en moléculas pequeñas. La interacción de radiación en el intervalo uv, visible e infrarrojo con moléculas poliatómicas es muy bien entendida a regímenes de intensidades donde los eventos fotofísicos son dominados por procesos de absorción de un solo fotón. Sin embargo, los mecanismos de acoplamiento radiación-molécula en procesos de ionización de alto orden no están bien elucidados. Las herramientas computacionales que permiten hacer cálculos mecánicos cuánticos, son solo suficientes para investigar las moléculas más simples; H_2^+ , H_2 y H_3^{++} .

En el entendimiento de los procesos de alto orden en moléculas poliatómicas, los estudios experimentales juegan un papel fundamental. Las medidas experimentales para identificar los mecanismos de acoplamiento radiación-molécula en los procesos de ionización, están enfocados en la determinación de la dependencia de la corriente iónica como función de la intensidad de la radiación, la medida de la energía de los fotoelectrones y la obtención de espectros de la corriente iónica como una función de la longitud de onda de los fotones. La primera medida, como se mencionó arriba, permite determinar el orden del proceso a través de la ecuación (1.39). La medida de la energía de los fotoelectrones en un proceso de ionización multifotónica brinda información fundamental acerca de los estados del catión producido inmediatamente después de la transición a un estado de ionización. Por otro lado, el espectro de la corriente iónica como función de la longitud de onda es una medida de los estados resonantes, por lo tanto, provee información de los estados excitados del sistema molecular neutro. Esta última medida hace posible hacer espectroscopia de estados excitados.

Es así que los estudios experimentales, como los realizados en este trabajo, además de producir datos adicionales para la construcción de una teoría general de los procesos no lineales, permitirá clarificar el panorama sobre el comportamiento de la materia al ser expuesta a radiación electromagnética intensa.

Capítulo 2

DESCRIPCIÓN Y MONTAJE DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

La primera etapa de este trabajo tuvo como objetivo el montaje del sistema experimental que permitiese el estudio del proceso de ionización multifotónica en moléculas. Se describe brevemente cada uno de los elementos que constituyen el aparato experimental y más adelante se muestra en forma detallada como se llevo a cabo el montaje y calibración del sistema total.

El sistema está constituido básicamente por un láser Nd:YAG-OPO, un espectrómetro de masas tipo tubo de tiempo de vuelo, un analizador de energía fotoelectrónica, el dispositivo de vacío e introducción del gas y el sistema de detección. En este capítulo se describirá en forma breve las características más importantes de cada uno de los elementos que se utilizaron para el montaje del sistema experimental.

2.1 Sistema Láser Nd:YAG-OPO

2.1.1 Láser Nd:YAG

El láser de Granate de Aluminio e Ytrio dopado con Neodimio (Nd:YAG) tiene particular importancia por sus características de potencia y estabilidad. En el láser de Nd:YAG el medio activo es el neodimio triplemente ionizado (Nd^{+3}) cuyo esquema de transición sigue un modelo de cuatro niveles. El neodimio es bombeado ópticamente por lámparas de descarga pulsada de xenón. El ión sufre una transición

del nivel ${}^4I_{9/2}$ a estados de corta vida media que se relajan rápidamente al estado ${}^4F_{3/2}$ donde permanece por un tiempo relativamente largo (del orden de los μs) antes de su relajación al estado ${}^4I_{11/2}$. El estado ${}^4I_{11/2}$ tiene un tiempo de vida bastante corto, de tal forma que el átomo alcanza rápidamente el estado fundamental. De acuerdo con lo anterior, es relativamente fácil conseguir la inversión de población entre los estados ${}^4F_{3/2}$ y ${}^4I_{11/2}$ (Fig. 2.1). La luz es amplificada cada vez que pasa por el material activo y se produce un pulso láser cada vez que las lámparas se encienden. El ancho temporal del láser en estas condiciones es bastante largo, por lo que normalmente se usa un Q-switch para acortar el pulso y aumentar su potencia.

El Q-switch es un sistema compuesto por un reflector, un polarizador, una placa $\lambda/4$ y una celda Pockels. Si se aplica un voltaje al cristal de la celda, cambian las características de retardo de polarización, lo que determina si está abierto o cerrado. Las lámparas de descarga excitan los iones de Nd^{+3} por aproximadamente 200 μs , para formar una gran inversión de la población. Cuando la inversión es máxima, un pulso de alto voltaje (4 kV) es aplicado a la celda que abre el Q-switch. El pulso resultante es menor de 10 ns y su potencia es de varias decenas de megawatts [123]. La línea fundamental del láser es de 1064 nm, pero la intensidad con que se obtiene permite realizar conversiones de frecuencia al hacerle incidir con cristales no lineales, tales como: Fosfato de di-deuterio y potasio (KDP). De esta forma es posible obtener una línea secundaria de 532 nm y al hacer pasar esta por un segundo cristal obtener la línea de 266 nm. Para producir la longitud de onda de 355 nm, que es utilizada para bombear al oscilador paramétrico óptico, se mezcla en un cristal no-lineal la línea de 532 nm y el residuo de la 1064 nm [124].

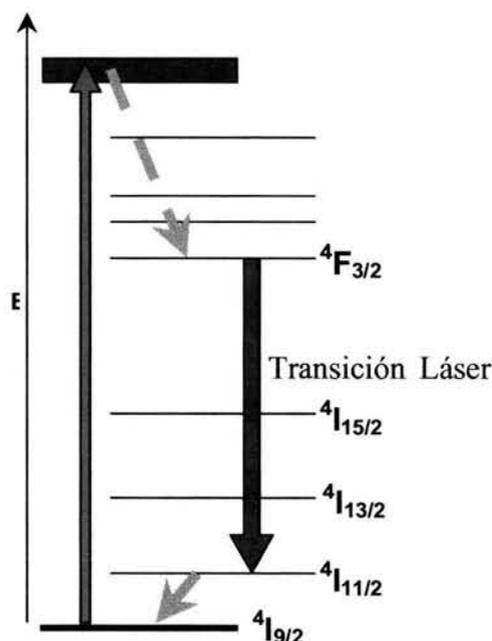


Figura 2.1. Niveles de energía del láser Nd:YAG

2.1.2 Oscilador Paramétrico Óptico

El principio de operación del Oscilador Paramétrico Óptico (OPO) es diferente al de un sistema láser, su ganancia se deriva de un proceso de conversión de frecuencia no lineal, en lugar de la emisión espontánea y estimulada generada por transiciones atómicas o moleculares. Dicha ganancia se produce por la interacción no lineal entre una onda óptica intensa y un cristal (no lineal) con un gran coeficiente de polarizabilidad [125]. La operación se puede entender como el proceso inverso de la mezcla de frecuencia no lineal, que usa el láser Nd:YAG para generar armónicos impares. En el caso del OPO, la energía contenida en un fotón de bombeo de frecuencia ω_b , es transferida a otros dos fotones; la onda primaria ω_p y la onda complementaria ω_c , de tal manera que satisfagan la ley de la conservación de la energía: $\omega_b = \omega_p + \omega_c$, en términos de longitud de onda; $1/\lambda_b = 1/\lambda_p + 1/\lambda_c$

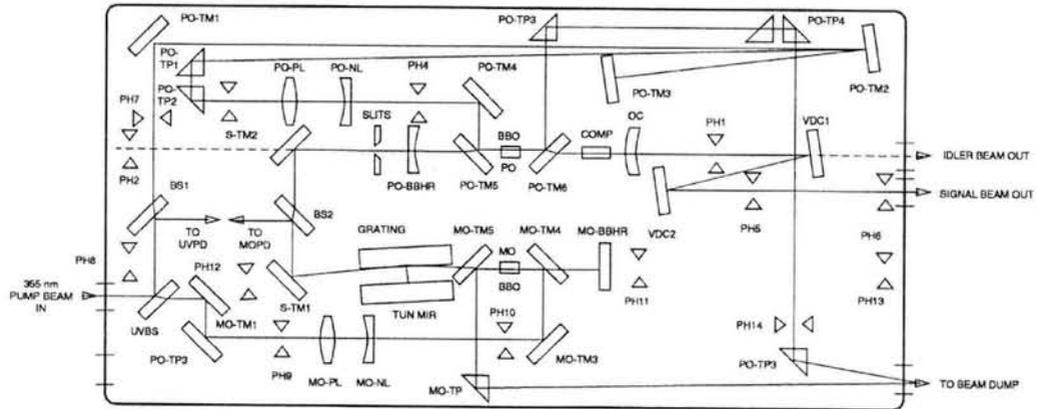


Figura 2.2. Arreglo Óptico del MOPO-730

El OPO (MOPO-730, Spectra-Physics) utiliza un cristal de Beta Borato de Bario (BBO) colocado en una cavidad resonante apropiada, en la cual se pueden obtener oscilaciones a la longitud de onda primaria y complementaria. La ganancia en un sistema OPO puede ser lo suficientemente grande que no requiera de la incidencia de una onda “semilla” sino que la radiación primaria surgirá del ruido cuántico en el cristal. La longitud de onda de bombeo, λ_b , del sistema MOPO es el tercer armónico de láser de Nd:YAG, 355 nm [124].

El OPO utilizado en este trabajo es un sistema oscilador dual acoplado formado por el Oscilador Maestro y el Oscilador de Potencia, de ahí su nombre, MOPO. El oscilador maestro utiliza una rejilla en incidencia rasante para producir una salida de ancho de banda angosta que se inyecta a un oscilador de potencia de alta energía. En estas condiciones el sistema produce una radiación sintonizable con un ancho de banda estrecho ($\approx 0.2 \text{ cm}^{-1}$) y alta energía (50-60 mJ/pulso en condiciones óptimas). La sintonía de la salida del MOPO se logra rotando el cristal de BBO con respecto al eje óptico del resonador. Los cristales de BBO de los osciladores Maestro y de Potencia, están montados en las esquinas opuestas de un eje rotatorio, de esta forma

se asegura la sintonía simultánea de las dos cavidades resonantes. La figura 2.2 muestra en forma esquemática el arreglo óptico del sistema MOPO-730 [124].

2.2 Espectrometría de Masas por Tiempo de Vuelo

La espectrometría de masas está relacionada con la medida de la relación masa carga (m/q) y la abundancia de iones moviéndose a alta velocidad en el vacío. La espectrometría de masas se ha establecido como una de las más poderosas técnicas para investigar la estructura y composición de la materia. Desde la invención del espectrómetro de masas por deflexión magnética por J. J. Thomson en la primera década del siglo XX, muchas descripciones de aparatos para determinar la generación relativa de iones en función de su relación m/q han sido establecidas. Actualmente existe un creciente interés en la espectrometría de masas debido al advenimiento de nuevos métodos de ionización de la materia. Estos nuevos métodos de ionización permiten la caracterización de un diverso rango de compuestos de alto peso molecular que inicialmente no pudieron analizarse de manera eficiente por la espectrometría de masas convencional. Espectrómetros de masas compactos se usan comúnmente como detectores para las técnicas cromatográficas, debido a su capacidad para identificar y cuantificar compuestos en mezclas complejas [126-127].

La espectrometría de masas por tiempo de vuelo (TOF-MS, de sus siglas en inglés) ha llegado recientemente a la familia de la espectrometría de masas, tuvo un uso prominente durante los años 60's pero fue rápidamente desplazado por los instrumentos cuadrupolares y magnéticos debido a su alta sensibilidad y poder de resolución. La razón más significativa para el poco desarrollo en los primeros años del TOF-MS, la constituyó la falta de tecnología que facilitara el registro y el procesamiento de los espectros de masas en una escala de tiempo de microsegundos. Estas posibilidades tecnológicas han emergido ahora junto con nuevos métodos de

ionización de moléculas biológicas masivas y también con técnicas rápidas de separación de mezclas complejas. TOF-MS es hoy día una técnica altamente ventajosa, por lo que está resurgiendo como un poderoso sistema analizador de masas.

El principio esencial de TOF-MS descansa en el hecho de que la población de iones moviéndose en la misma dirección y teniendo una misma distribución de masas, a una energía cinética aproximadamente constante, tendrá una correspondiente distribución de velocidades en la cual la velocidad es inversamente proporcional a la raíz cuadrada m/q . Si consideramos una situación en la cual iones, bajo la influencia de un campo eléctrico externo, son acelerados en un plano espacial normal al vector de aceleración, su tiempo de llegada a un plano “blanco” paralelo al plano de origen será distribuido de acuerdo a la raíz cuadrada de m/q de los iones. En el caso de velocidades subrelativistas (como ocurre en el régimen de energías de los keV) una buena descripción del TOF-MS no requiere más que física Newtoniana como se muestra en las siguientes ecuaciones [126-128]. Para evitar ambigüedad, se desarrollaran las ecuaciones específicas para espectrometría de masas para una partícula de masa m y carga q moviéndose inicialmente en un campo eléctrico constante E . Todas las cantidades fundamentales están en unidades SI y están referidas a la figura 2.3.

Fuerza y Aceleración:

$$F = Eq \quad (2.1)$$

$$F = ma \quad (2.2)$$

$$a = \frac{Eq}{m} \quad (2.3)$$

Velocidad y Tiempo:

$$a = \frac{du}{dt} \quad (2.4)$$

$$u = \int \frac{Eq}{m} dt \quad (2.5)$$

$$u = u_0 + \left(\frac{Eq}{m}\right)t \quad (2.6)$$

$$t_a = \frac{u - u_0}{E} \left(\frac{m}{q}\right) \quad (2.7)$$

Posición:

$$s = \int u dt \quad (2.8)$$

$$s = s_0 + u_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{Eq}{m}\right)t^2 \quad (2.9)$$

Velocidad de Separación y Voltaje de Aceleración:

$$qV = qEs_a \quad (2.10)$$

$$qEs_a = \frac{1}{2} mu_D^2 \quad (2.11)$$

$$u_D = \sqrt{\frac{2qEs_a}{m}} \quad (2.12)$$

Tiempo de Separación:

$$t_D = \frac{D}{u} \quad (2.13)$$

$$t_D = \frac{D}{\sqrt{\frac{2qEs_a}{m}}} \quad (2.14)$$

o

$$t_D = \frac{D}{\sqrt{\frac{2qV}{m}}} \quad (2.15)$$

Tiempo de Vuelo Observado:

$$TOF = t_0 + t_a + t_D + t_d \quad (2.16)$$

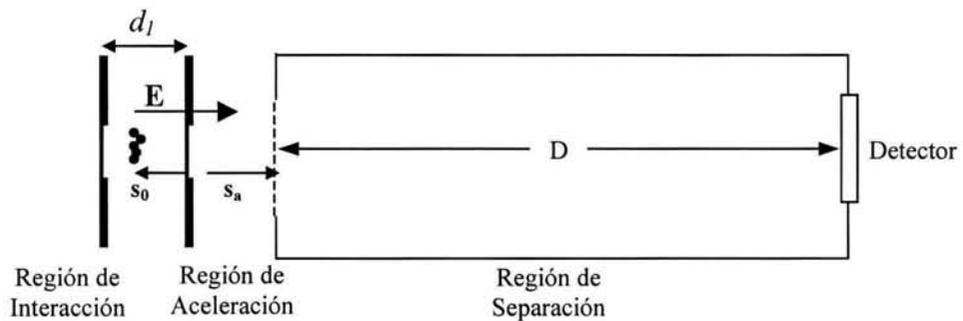


Figura 2.3. Espectrómetro de Masas de Tiempo de Vuelo Lineal con una sola etapa de aceleración.

2.2.1 Resolución

En muchos arreglos experimentales los iones son acelerados con energías translacionales del orden de los keV a distancias tan cortas como unos cuantos milímetros, mientras que el tiempo que los iones toman en separarse en la región libre de campo (1 metro aproximadamente) es mucho más grande que el tiempo de aceleración. La ecuación (2.15) sirve como aproximación para determinar el tiempo de vuelo que toma un ión en alcanzar el detector. En espectrometría de masas resulta conveniente medir el poder de resolución a través de la relación $m/\Delta m$, donde Δm es la diferencia de masas discernible. En TOF-MS es conveniente trabajar en el dominio del tiempo. Por lo tanto, el poder de resolución puede ser medido en términos de $t/\Delta t$ de la siguiente forma:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (2.17)$$

El intervalo de tiempo finito Δt es generalmente la anchura del pico en la mitad de su máximo (FWHM, del inglés full-width at half-height). El poder de resolución está limitado por las pequeñas diferencias en la medida del tiempo de vuelo para iones de la misma masa. Esto tiene su origen en la distribución en la energía cinética inicial (velocidad molecular), posición y tiempo de formación de los iones antes de la aceleración. Un campo no ideal y las colisiones entre las partículas, le imparten a los iones una energía adicional. El tiempo de respuesta del sistema de detección y la incertidumbre instrumental contribuyen a una dispersión temporal adicional. En muchos casos estas son incertidumbres no correlacionadas. Cada contribución en el tiempo de llegada de los iones puede ser calculada pero no observada separadamente. La suma de los efectos puede ser obtenida por convolución de las contribuciones no correlacionadas individuales y esta puede ser comparada con la forma del pico. El conocimiento de las variables experimentales que afectan el ancho de la distribución temporal resultante, permite elegir los mejores parámetros instrumentales que den como resultado un alto poder de resolución [127].

2.2.2 Tubo de Tiempo de Vuelo

El espectrómetro de masas de tiempo de vuelo empleado en este trabajo puede ser esquematizado como en la figura 2.3. El sistema consiste básicamente de tres regiones, la región de interacción o de ionización, la región de aceleración y la región de vuelo libre, de acuerdo con la configuración propuesta por Wiley-McLaren [129]. La región de interacción está delimitada por un par de placas de acero inoxidable separadas por una distancia d_I . Ambas placas tienen una perforación en el centro de aproximadamente 1 cm de diámetro que ha sido cubierta con una malla reticular de 95% de transmisión. A cada una de estas placas se les aplica una diferencia de potencial generándose un campo eléctrico constante entre ellas, que se encarga de separar los iones de los electrones en sentidos opuestos. Los iones pasan a través de la malla a la segunda región denominada de aceleración. Ésta se encuentra entre la segunda placa que delimita la región de interacción y una tercera placa con un orificio cubierto por una malla metálica reticular de 95% de transmisión que se encuentra a tierra, la segunda y tercera placa están separadas una distancia de 1 cm. Los electrones, como se mencionó anteriormente, son dirigidos en dirección contraria a la dirección de los iones hacia el analizador electrostático de energía.

La región de vuelo libre empieza en la tercera placa que delimita la región de aceleración y termina en el detector de partículas tipo canal multiplicador de electrones, tiene una longitud de 1 m. En esta región ocurre la mayor separación de los iones. Se llama región de vuelo libre en virtud a que dentro de ella no hay campos eléctricos o magnéticos que cambien la energía cinética de los iones.

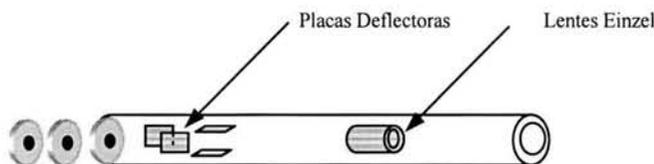


Figura 2.4. Elementos electrostáticos del tubo de tiempo de vuelo.

Este espectrómetro de masas de tiempo de vuelo posee además elementos electrostáticos que permiten controlar y enfocar el haz de iones generados por interacción de las moléculas con el láser (Fig. 2.4). El primero de estos elementos es un conjunto de placas deflectoras colocadas en la región libre de campo, que permite mover el haz de iones en las direcciones perpendiculares a la trayectoria del haz.

El segundo elemento es una lente Einzel, este dispositivo es un sistema óptico electrostático que permite enfocar partículas cargadas en una región del espacio bien determinada, su funcionamiento se asemeja al mostrado por los lentes ópticos. La lente Einzel está formada por tres secciones de cilindros huecos de igual diámetro, construidas en acero inoxidable los cuales se encuentran alineados sobre el mismo eje (Fig. 2.5). El primer y tercer cilindro se colocan a un potencial de tierra ($U_1 = U_3 = 0$) y el cilindro central, a un potencial positivo U_2 .

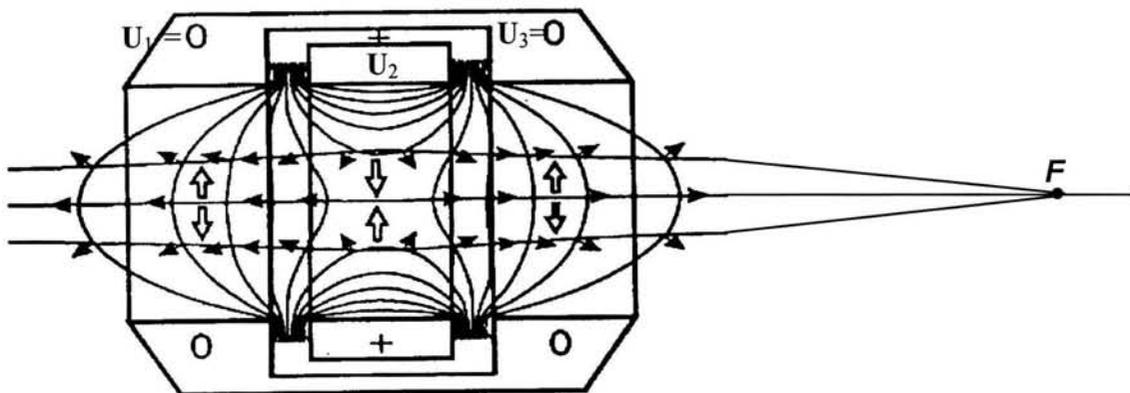


Figura 2.5. Lente Einzel.

En la figura 2.5 se consideran tres trayectorias de un ión positivo, una en la que un ión pasa por el eje óptico de la lente Einzel y dos más que no. El efecto principal que muestra esta lente es que la velocidad del ión disminuye drásticamente en la primera mitad de la lente y luego aumenta en la segunda mitad manteniendo la energía de las

partículas. Las fuerzas aceleradoras y desaceleradoras se ilustran por pequeñas flechas en negrilla, las cuales indican las direcciones de las fuerzas sobre iones positivos, estas fuerzas tienen pequeñas componentes perpendiculares al eje óptico y el eje z. En la primera y en la última sección de la lente Einzel, las fuerzas son desenfocantes y conducen los iones hacia fuera del eje óptico, mientras que en la región media las fuerzas conducen los iones hacia el eje óptico y así son enfocados. El efecto total de estas fuerzas se indica por las flechas huecas. Puesto que las fuerzas de repulsión y las de atracción con respecto al eje óptico son comparables en magnitud, son más efectivas en la región central donde los iones son lentos y permanecen más tiempo. Por esta razón las lentes cumplen su función de enfoque, la trayectoria del ión cruza el eje de la lente Einzel en el punto F . Para que la lente sea efectiva, el potencial del electrodo central debe estar relacionado con el potencial de aceleración de los iones y de esta manera lograr un enfoque óptimo de los mismos [130].

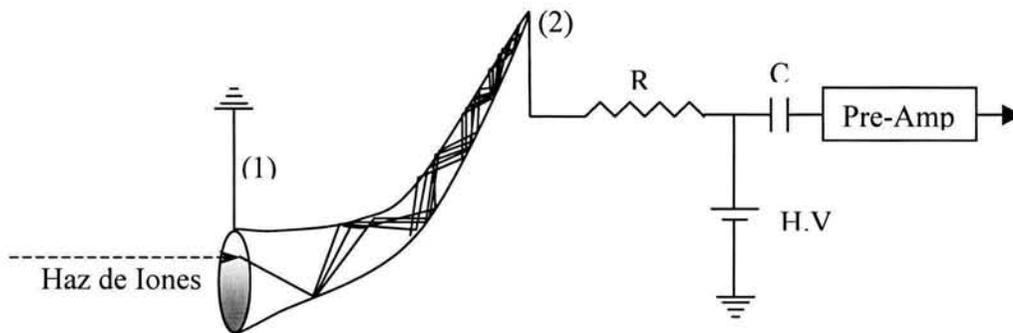


Figura 2.6. Detector multiplicador de electrones

Los elementos electrostáticos mencionados anteriormente permiten colocar el haz de iones dentro del sistema de detección de tal forma que la totalidad o la mayoría de los iones generados en el proceso multifotónico puedan ser contados.

2.2.2.1 Sistema de Detección

El detector es del tipo canal multiplicador de electrones de dínodo continuo (Channeltron). En la figura 2.6 se muestra el esquema de uno de ellos, así como la electrónica asociada a su funcionamiento óptimo. Cuando una partícula de cierta energía toca la superficie del detector, el recubrimiento semiconductor de éste desprende electrones secundarios, éstos son acelerados hacia el extremo opuesto del detector debido a la diferencia de potencial existente entre los puntos (1) y (2). El voltaje de operación de estos detectores es del orden de 3000 Voltios. En su movimiento, los electrones chocan con la superficie interna del detector, arrancando más electrones secundarios; el resultado final es una cascada de electrones que es registrada como un pulso de corriente en el punto (2). Este pulso, es del orden de milivoltios, por lo que entonces debe pasar por etapas de preamplificación y amplificación, antes que pueda ser registrado [131-133].

2.2.2.2 Polarización del Tubo de Tiempo de Vuelo

En el momento de iniciar este trabajo el tubo de tiempo de vuelo se encuentra ensamblado en su parte interna (placas de aceleración, placas deflectoras, lente Einzel y detector). La parte externa, que está relacionada con las fuentes de voltaje que polarizan cada uno de los elementos internos no han sido ensamblados al sistema. Para la polarización de las placas se han elegido dos fuentes de alto voltaje de 0-5 kV positivas con la finalidad de observar iones positivos. El detector se polariza con una fuente de +3 kV, mientras que las placas deflectoras y el detector multiplicador de electrones (Channeltron) se polarizan con una fuente que tiene varias salidas, para el detector se usó un voltaje de 3.5 kV negativo colocado en la cabeza del detector, las placas se polarizan con salidas de ± 390 V.

La figura 2.7 muestra los valores de los voltajes de las fuentes con las que se polarizan los componentes del tubo de vuelo. La selección se realizó teniendo en cuenta las posibilidades del laboratorio y considerando los potenciales utilizados en sistemas similares al empleado en este trabajo.

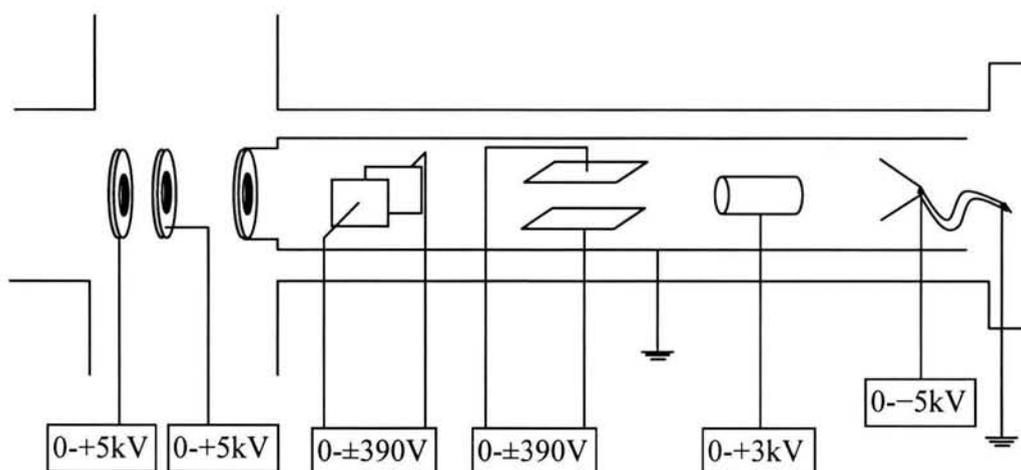


Figura 2.7. Diagrama de la polarización de los componentes del Tubo de Tiempo de Vuelo.

También forma parte del espectrómetro de masas el sistema de introducción de la muestra. Más adelante se describirá como se llevó a cabo este proceso fundamental para la observación del fenómeno de ionización multifotónica.

2.3 Sistema de Vacío

Los experimentos basados en espectrometría de masas, especialmente la técnica de tiempo de vuelo, tienen requerimientos de alto vacío e incluso de ultra alto vacío;. Para alcanzar regimenes de presión de 10^{-7} a 10^{-13} Torr, se emplean dos bombas turbomoleculares con velocidad de bombeo del orden de 450 l/s y una bomba seca de respaldo que alcanza un valor de 27,000 revoluciones por minuto. El sistema de vacío fue acoplado al tubo de tiempo de vuelo como se muestra en la figura 2.8.

La primera bomba turbomolecular se encuentra inmediatamente debajo de la región de interacción, mientras que la otra se encuentra debajo del detector channeltron. La bomba seca sirve de respaldo a ambas bombas turbomoleculares a través de una "T". Con este arreglo se alcanza un vacío del orden de 10^{-8} Torr, que resulta suficiente para este tipo de experimentos. Finalmente, es importante mencionar que la medición

de la presión se realiza cerca de la región de interacción con un medidor de filamento incandescente. La presión que se menciona anteriormente se mide cuando el sistema de inyección de la muestra está cerrado (presión base), cuando se pone en funcionamiento el sistema de inyección de la muestra la presión alcanza 10^{-5} Torr.

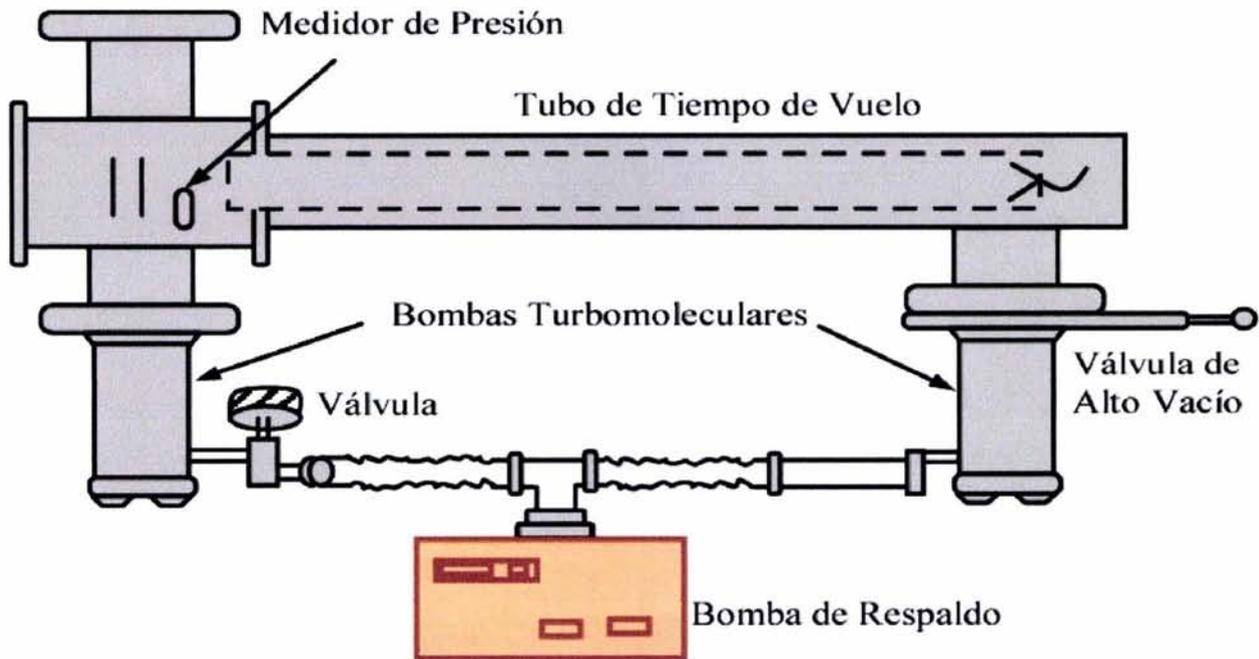


Figura 2.8. Sistema de Vacío

2.4 Alineamiento del Sistema Láser-Tubo de Tiempo de Vuelo

En la tarea de optimización del sistema experimental se utilizaron dos láseres de Nd:YAG, en los primeros experimentos se usó un láser Nd:YAG, Quanta Ray, GCR-170 para el proceso de alineamiento y medidas preliminares, la potencia de este láser es relativamente baja (200 mJ por pulso), por lo que resulta adecuado para el proceso de alineación. La salida del láser fue ubicada exactamente frente a la ventana de entrada del tubo de tiempo de vuelo de tal forma que no fue necesario utilizar óptica adicional para la introducción del haz láser hasta la región de interacción del tubo de

vuelo. Sin embargo, se usó un lente de cuarzo de 150 mm de distancia focal para enfocar la radiación exactamente en el centro de la región de interacción y de esta forma alcanzar una densidad de potencia suficiente para poder observar el proceso multifotónico ($>10^9 \text{ Wcm}^{-2}$). En los primeros experimentos se utilizó el tercer armónico del láser de Nd:YAG, 355 nm.

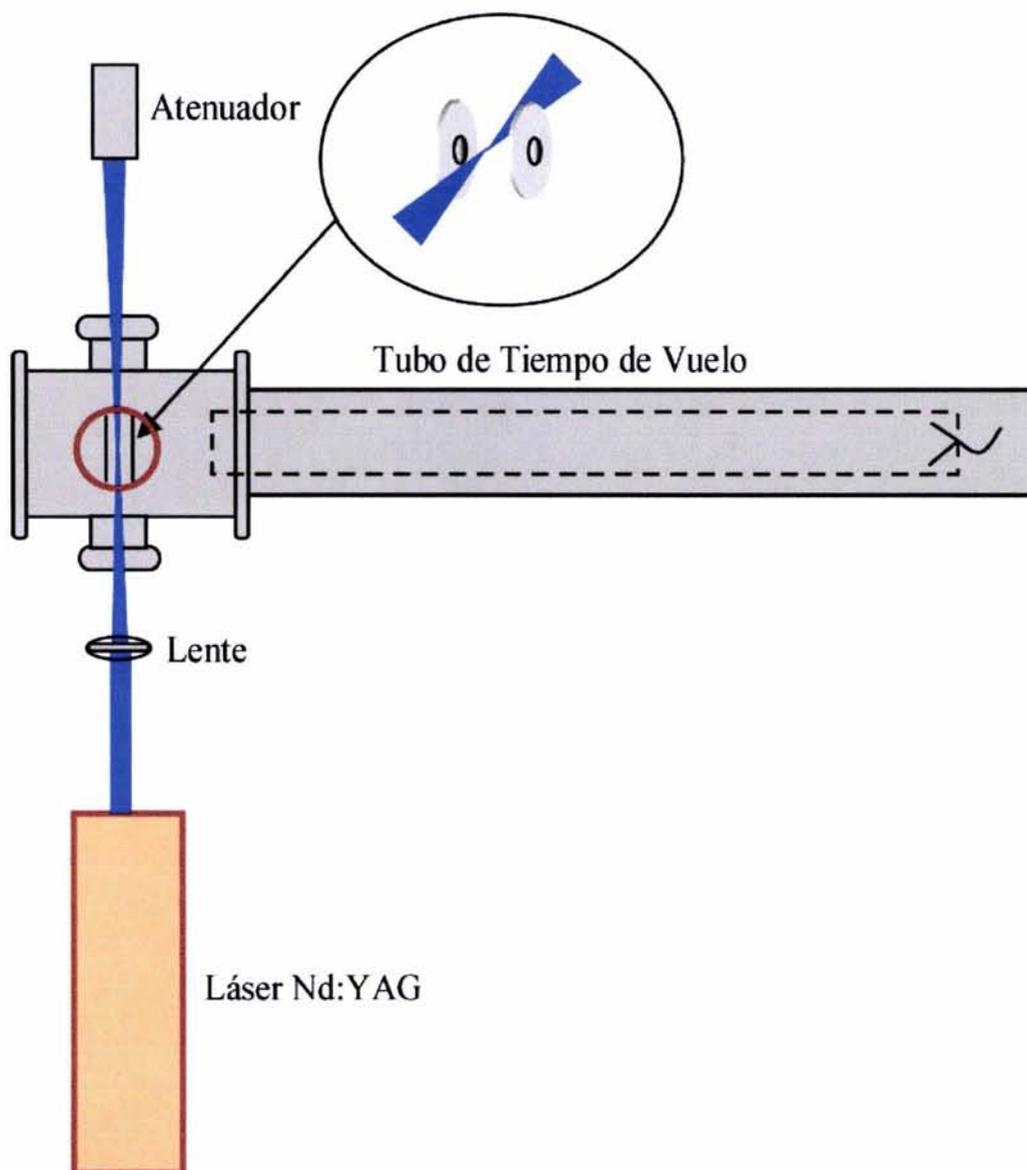


Figura 2.9. Montaje preliminar

La alineación del haz láser se realizó con el tubo abierto, de esta es posible observar directamente la posición del haz con respecto al centro de las placas. La lente de enfoque fue montada en una plataforma que permite movimiento XYZ, de tal forma que una vez ubicado el haz entre las dos placas es posible afinar su posición moviendo el lente de enfoque. La figura 2.9 muestra un diagrama del montaje utilizado en las pruebas preliminares.

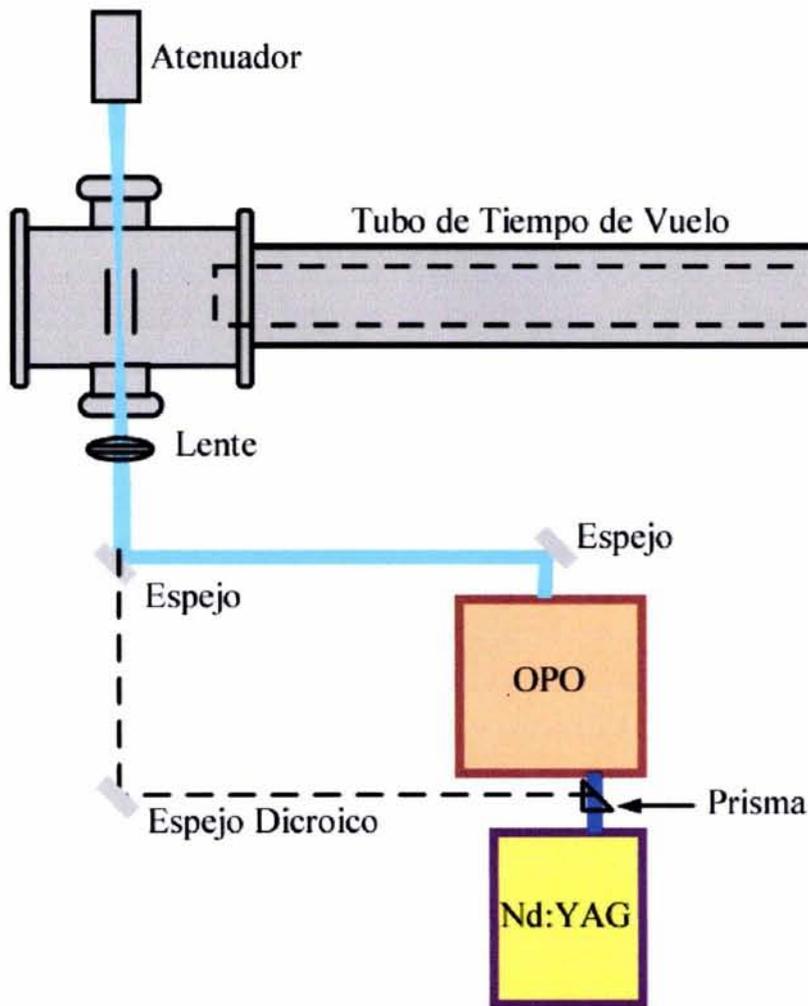


Figura 2.10. Arreglo final del sistema experimental

Un segundo y definitivo montaje se realizó utilizando el sistema láser Nd:YAG-MOPO. Para la alineación del láser con el tubo de tiempo de vuelo fue necesario

utilizar dos espejos para introducir el haz proveniente del OPO hasta la región de interacción. Cuando se emplea el haz del láser de bombeo del OPO, hemos utilizado un prisma en ángulo recto y un espejo dicróico para la línea 355 o 532 nm. En la figura 2.10 se muestra un diagrama de este montaje.

2.5 Sistema de Introducción de Muestra: Haz Molecular Supersónico

Cuando se desea estudiar los estados mecánico-cuánticos de las moléculas con muy alta resolución, aparecen dos problemas que dificultan este estudio. El primero de estos problemas es obtener una muestra de moléculas a una temperatura lo suficientemente baja para prevenir la disociación térmica y además producir tan sólo unas cuantas líneas rotacionales y vibracionales que puedan ser resueltas y asignadas en el espectro del sistema analizado. La segunda dificultad tiene que ver con el medio que será capaz de soportar el sistema molecular sin introducir en él cambios indeseables y complicaciones en el espectro. Una muestra espectroscópica adecuada podría ser un ensamble de moléculas, todas en un estado cuántico particular bien definido (usualmente el estado de menor energía), viajando en el espacio libre con una distribución de velocidad estrecha y una densidad suficientemente baja de tal forma que las interacciones intermoleculares sean despreciables.

Una expansión supersónica de moléculas en un gas de arrastre monoatómico puede satisfacer los requerimientos de una muestra espectroscópica ideal. En el curso de tal expansión, la temperatura translacional del gas de arrastre cae a un valor extremadamente bajo (menos de 0.03 K en algunos casos). El gas de arrastre expandiéndose sirve como un baño de baja temperatura para las moléculas poliatómicas alimentadas en él, causando el enfriamiento de los grados de libertad translacional y rotacional.

Los gases atómicos son preferibles a los gases moleculares para la obtención de bajas temperaturas debido a que ellos no almacenan energía en grados de libertad rotacional y vibracional. Para una expansión dada los gases atómicos alcanzarán una temperatura más baja que los gases moleculares. Un jet libre de helio puro puede alcanzar un enfriamiento de 0.03 K a través de una expansión de 100 atmósferas al vacío, un jet de argón puro puede ser enfriado a 3 K. Ambos gases han sido muy usados en diferentes trabajos.

Una fuente de haces moleculares consiste de un reservorio a alta presión, un orificio para permitir el escape del gas, varias aperturas colimadoras para darle forma al haz, y un sistema con capacidad de bombeo adecuada para mantener una presión baja en la cámara hacia donde se dirige el gas. Si las aperturas colimadoras están ausentes y no existe ningún intento por darle forma al flujo del haz, la fuente se denomina jet libre.

Inicialmente el haz molecular más familiar es el haz efusivo (figura 2.11a); en los cuales el tamaño del orificio (D) es tan pequeño que $D \ll \lambda_0$, donde λ_0 es el camino libre medio del gas a la presión P_0 , la presión dentro del reservorio. En una fuente efusiva, el flujo del gas en la primera cámara está libre de colisiones y la distribución de velocidad en el haz tiene las características de la distribución de Boltzmann a la temperatura de la cámara. Lo más importante desde el punto de vista de los espectroscopistas es el hecho de que la distribución de los estados moleculares internos sean idénticos a los estados del sistema cuando está en el reservorio [134].

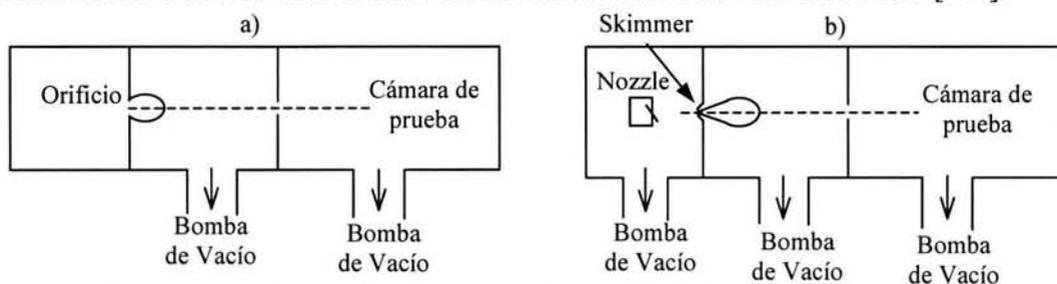


Figura 2.11. Sistema efusivo (a); Sistema de haces supersónico (b).

En 1953, Kantrowitz y Grey [135-136] propusieron el jet supersónico como una fuente de haces moleculares. Aunque su motivación pareció haber sido el mejoramiento en la intensidad del haz, también encontraron que la fuente sugerida por ellos podía producir un enfriamiento de los grados de libertad translacional e internos de las moléculas en el haz. En el jet supersónico, la presión del reservorio o el tamaño del orificio es incrementada hasta el punto en que $D \gg \lambda_0$. Entonces ocurrirán muchas colisiones antes e inmediatamente después que pase por el orificio, a este régimen de flujo se le denomina régimen hidrodinámico. La expansión hidrodinámica convierte la entalpía asociada con el movimiento aleatorio de los átomos en un flujo direccionado de masas, y este proceso causa que la velocidad del flujo de masa, u , se incremente. La conversión del movimiento aleatorio en un flujo de masa direccionado causa que la temperatura disminuya y por lo tanto la velocidad del sonido, a , que está definida como $(\gamma kT/m)^{1/2}$, decrece haciendo que el número de Mach, $M = u/a$, aumente. En esta expresión de la velocidad del sonido, γ es la relación de la capacidad calorífica del gas, C_p/C_v . En la expansión normal el número de Mach es igual a la unidad, si el diámetro del nozzle es suficientemente estrecho y se logra aumentar la velocidad de expansión, entonces se conseguirá que $M > 1$ y el flujo se denomina flujo o jet supersónico. Kantrowitz y Grey enfatizaron en el uso de un skimmer para lograr un vacío lo suficiente bajo en la segunda cámara (figura 2.11b).

La distribución de velocidades de un haz molecular en el régimen efusivo sigue el comportamiento de la distribución de Maxwell-Boltzmann como se muestra en la figura 2.12 por la curva punteada, esta distribución tiene un máximo a la velocidad $v = (3kT/m)^{1/2}$ y una desviación estándar en la velocidad $= (0.47kT/m)^{1/2}$. Un gas que se expande en condiciones supersónicas tiene una distribución de velocidades en la dirección del flujo de masa ilustrada por la curva sólida en la figura 2.12. Debido al incremento en la velocidad de flujo, el máximo en la distribución presenta un corrimiento hacia velocidades mayores, por lo tanto el gas es enfriado y la

distribución se hace más estrecha. La temperatura está determinada por el ancho de la distribución de velocidades y no por la posición del pico.

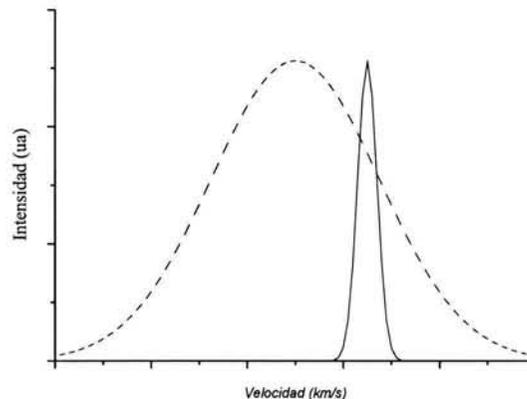


Figura 2.12. Distribución de velocidades en el régimen efusivo (----) y en el régimen hidrodinámico (___).

El sistema de introducción de la muestra que se empleó en este trabajo para la generación del haz supersónico está constituido básicamente por dos partes: una válvula electromagnética pulsada (Nozzle) que permite el paso de la muestra desde el reservorio hacia la región de interacción a través de un orificio de 0.8 mm de diámetro. La válvula a su vez está formada por un pistón de cerámica acoplada a un resorte al que magnéticamente se contrae o expande con un periodo fijo a fin de obtener un haz pulsado, el orificio se cierra por un tapón de teflón cuando el resorte se expande; la figura 2.13 muestra un esquema de la válvula completa. Tan pronto el gas se encuentra en la cámara de trabajo sufre una expansión. La segunda parte es un colimador cónico (skimmer) que tiene como función seleccionar y direccionar la zona de mayor densidad del haz hacia la región de interacción que se encuentra 10 cm por debajo del nozzle [136].



Figura 2.13. Sistema de Inyección de la Muestra

Este sistema de introducción de la muestra (válvula pulsada) se opera mediante un control (IOTA-ONE) que tiene tres modos de operación, dos de ellos son en modo interno, en el cual el sistema permite la apertura de la válvula a través de opciones que el mismo control opera, y uno en modo externo (un solo pulso) en el que la apertura de la válvula se realiza a través de un pulso proveniente de otro sistema cualquiera. Este último, es el modo de trabajo conveniente para la sincronía de los pulsos láser con los pulsos del haz molecular. Adicionalmente, este dispositivo controla en forma separada el tiempo de apertura y el tiempo de cerrado de la válvula. El valor mínimo para el tiempo de apertura es de $5 \mu\text{s}$ y para el tiempo de cerrado es de 0.1 ms . Los valores máximos tienen límites de varias horas. En este trabajo el control de la válvula se realiza en modo externo, utilizando la señal de disparo del láser. El tiempo de apertura puede ser optimizado en cada experimento, dependiendo esto de la volatilidad de las especies moleculares estudiadas. La muestra, a condiciones normales, puede estar en cualquiera de los estados de agregación (gas,

líquido y sólido) y por lo tanto en cada caso es necesario un procedimiento diferente para su introducción al tubo de tiempo de vuelo. En el caso de muestras gaseosas, la introducción es directa y se realiza en una dilución 1:10 muestra:He fácilmente controlable. En contraste, la introducción de muestras líquidas o sólidas resultan menos controlable debido a que en estos casos la cantidad de muestra depende de la presión de vapor de la misma. Las muestras líquidas son burbujeadas con He a una atmósfera para favorecer su evaporación y arrastre hasta el interior del tubo de tiempo de vuelo. En el caso de muestras sólidas (e incluso líquidos) se utiliza calentamiento con el fin de aumentar la presión de vapor y de esa manera introducir una mayor cantidad de muestra.

2.6 Sincronía

La sincronía juega un papel muy importante en este tipo de experimentos en los cuales se desea separar en el tiempo fragmentos ionizados que viajan a velocidades relativamente altas. Para realizar con éxito el experimento, se requiere lograr que los fotones del haz láser y el haz molecular coincidan en tiempo y espacio entre las placas del tubo de tiempo de vuelo y que el sistema de detección y el sistema de procesamiento de los datos esté listo para contar los iones a la llegada al detector. Para esto es necesario una sincronía entre los distintos eventos que ocurren en el espectrómetro. La sincronía se lleva a cabo utilizando un circuito de retardo, un escalador multicanal y los controles del láser y del sistema de inyección.

Con ayuda del montaje mostrado en la figura 2.10 se procedió a sincronizar el haz láser y el haz molecular en la región de interacción.

La sincronía se lleva a cabo utilizando un circuito de retardo (Multivibrador-Monoestable SN74LS123). Con este circuito podemos controlar el tiempo en que el haz molecular es disparado al interior de la cámara de interacción. La interacción entre el haz láser y el haz molecular se lleva a cabo mediante la siguiente secuencia:

el disparo del primer pulso láser genera un pulso TTL que se introduce al circuito de retardo, a su vez éste genera un segundo TTL con un tiempo de retardo respecto al primero que puede ser variado apropiadamente. El segundo TTL se introduce en el control de la válvula de inyección de tal manera que inicia la apertura de la válvula e introducción de la muestra, la válvula permanece abierta aproximadamente 400 μ s (puede variar con el tipo de muestra). De esta forma el segundo pulso láser puede interactuar con el primer pulso del haz molecular y además iniciar el siguiente ciclo.

Para lograr la sincronización es importante estimar la velocidad de la muestra a la salida de la válvula y de allí el tiempo que tarda la muestra en alcanzar la región de interacción. En las condiciones de nuestro experimento la velocidad del gas a la salida de la válvula es del orden de 500 m/s. Con base en este valor hemos determinado experimentalmente el valor óptimo de retraso entre el disparo del haz láser y la apertura de la válvula. El láser interactúa con el gas a una frecuencia de 10 Hz (un pulso cada 100 ms). El primer pulso láser no interactúa con la muestra, pero permite abrir la válvula 99.2 ms después para que el pulso de gas interactúe con el segundo pulso láser. El primer pulso del haz molecular está retrasado 99.2 ms con respecto al primer pulso láser, y el segundo pulso láser está retrasado el tiempo justo para que interactúe con el primer pulso de gas. La Figura 2.14 muestra la determinación experimental del retraso óptimo. Se observa en el espectro a 0.8 ms una mayor intensidad relativa de los picos correspondientes a los fragmentos iónicos, por lo tanto se considera este retraso como el más apropiado para la interacción del haz molecular y el haz de fotones.

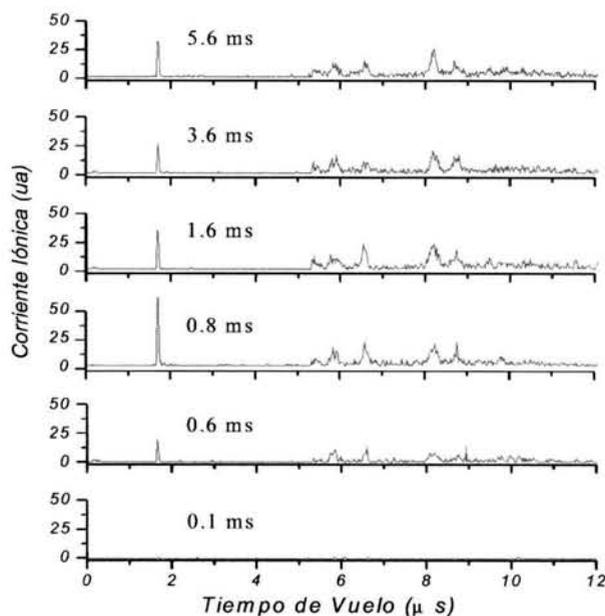


Figura 2.14. Determinación del retraso óptimo entre el haz láser y el haz molecular

2.7 Registro y Procesamiento de los Datos

El registro y procesamiento de los datos se lleva a cabo utilizando un escalador multicanal (Turbo-MCS EG&G ORTEC) que se encarga de contar eventos en función del tiempo. El inicio de un registro se realiza con la introducción de un pulso TTL proveniente del láser. El MCS empieza a contar eventos de entrada en el primer canal de memoria digital, al final del tiempo de residencia previamente establecido, el MCS avanza al siguiente canal de memoria para contar los eventos. Este proceso de residencia y de avance es repetido hasta que el MCS ha registrado a través de todos los canales en su memoria. Un despliegue del contenido de la memoria muestra la razón de conteo de los eventos de entrada contra el tiempo.

Entre los aspectos más notables del Turbo-MCS, se encuentra un manejo excepcional de extensiones de tiempo, utilizando electrónica analógica y digital de alta velocidad. El tiempo de residencia por canal se puede seleccionar desde 5 ns hasta 65535

segundos, y la longitud de registro se puede variar desde 4 hasta 16384 canales. También, presenta otras características como: un discriminador de entrada versátil que acepta señales entre -5V y +5V, con umbral discriminador ajustable desde la computadora de -2.5V a +2.5V, con una resolución de 12-bits. El escalador se conecta a una PC a través de una interfase donde su programa es manejado en ambiente Windows [137].

En mediciones repetitivas donde el inicio del registro puede ser sincronizado con el inicio de los eventos, se pueden sumar registros múltiples para disminuir la dispersión estadística en el patrón registrado. En estos experimentos iniciales se han registrado 5,000 disparos del láser, lo cual equivale a igual número de registros. Para la introducción del Xe se ha utilizado un tiempo de residencia de 5 ns y 5,000 canales, mientras que la acetona se ha registrado con un tiempo de residencia por canal de 20 ns y 1,000 canales por registro. El espectro de masas resultante es la suma del total de los registros. El número de canales se elegirá teniendo en cuenta el tiempo de residencia por canal y el tiempo que tarda el fragmento iónico de mayor tamaño en recorrer el tubo de vuelo hasta llegar al detector.

2.8 Analizador Electroestático de Energía Foelectrónicas

A fin de medir la energía de los fotoelectrones emitidos en el proceso de ionización multifotónica, se instaló un analizador electrostático de energía de sector hemiesférico de 160° (Comstock AC-901) de doble enfoque para analizar la distribución de energía de electrones y iones. Las partículas con un intervalo de energía dado, independiente de la masa, son transmitidas entre la superficie, interna y externa del sector hemiesférico del analizador y estas son enfocadas nuevamente en la apertura de salida.

Aplicando los voltajes apropiados en las placas de sector hemiesférico se genera un campo eléctrico esférico $1/r^2$. Las partículas que inciden en la apertura de entrada con un intervalo de energía dado y un ángulo de entrada angosto, son transmitidas entre las superficies de sector hemiesférico y a la salida a través de una apertura donde son enfocadas de nuevo a 180° de la entrada.

La resolución de energía se aproxima por

$$\Delta E = \frac{w}{R(1-\cos\varphi) + L\sin\varphi}(TE) \quad (2.18)$$

donde ΔE es la resolución en la energía, TE es la energía de transmisión, w es el diámetro de las aperturas de entrada y salida, R es el radio medio, φ el ángulo entre los sectores esféricos, L es distancia desde la salida del campo sectorial hasta la apertura de salida. A $\varphi = 180^\circ$, la ecuación se reduce a $\Delta E = (w/2R)TE$. La mejor resolución de energía ocurre cuando el intervalo de energía de los fotoelectrones es lo más bajo posible.

La transmisión de energía está determinada por

$$TE = \frac{\Delta V}{\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}} \quad (2.19)$$

donde ΔV es igual a la diferencia de potencial entre las superficies; R_1 , radio de la superficie interna y R_2 , radio de la superficie esférica externa. La Figura 2.15 muestra un esquema del analizador [138].

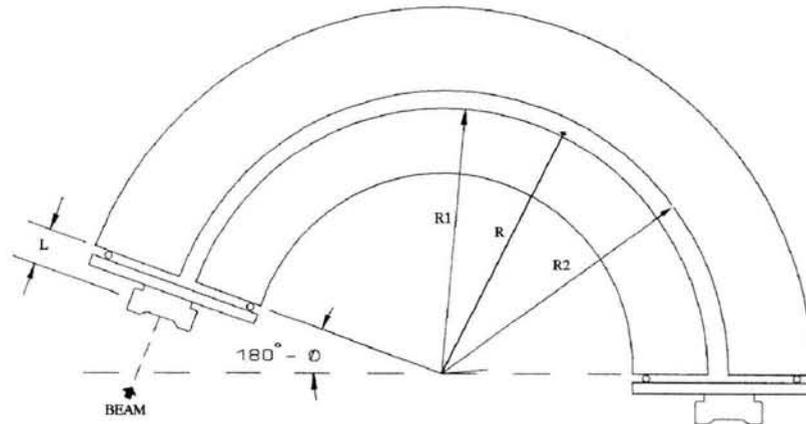


Figura 2.15. Analizador de Energía

Las dimensiones del analizador de energía son relativamente pequeñas (Fig. 2.16), de manera que es posible colocarlo en la parte posterior del tubo de tiempo vuelo como se observa en la figura 2.17. Los electrones emitidos en el proceso de ionización multifotónica se dirigen en dirección contraria a la de los iones positivos y su energía cinética se puede medir. El primer paso para el uso de este sistema fue la revisión de todas las conexiones y la alineación de la rendija de entrada de los electrones con el orificio central de las placas de la región de ionización.

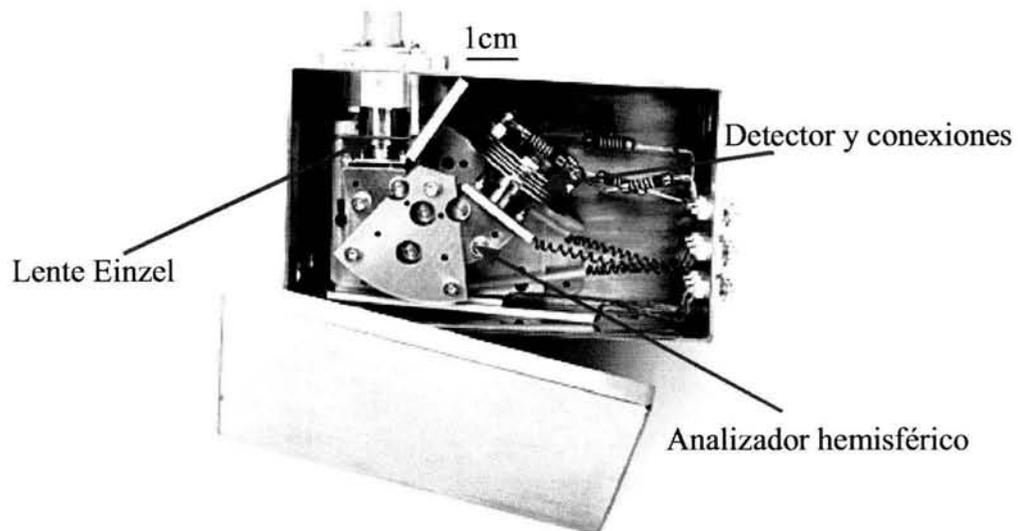


Figura 2.16. Analizador electrostático hemisférico de energía

La obtención de los espectros de fotoelectrones requiere un control muy preciso de los voltajes en las placas hemiesféricas. La polarización de las placas se lleva a cabo con una fuente de voltaje (Comstock E-101) que permite un control externo de los potenciales. El control externo de los potenciales se realizó a través de un PC aprovechando las salidas analógicas de una tarjeta de conversión AD/DA (DAS-20). Se elaboró un programa en QBASIC que permitió variar la energía de transmisión de los electrones de 0 a 5 eV en pasos y tiempos ajustables.

Finalmente, se ha logrado montar un sistema para hacer investigación del proceso de ionización y disociación multifotónica en sistemas atómicos o moleculares. La figura 2.17 muestra el sistema experimental total en el cual se pueden apreciar los dispositivos que controlan cada uno de los elementos del aparato.

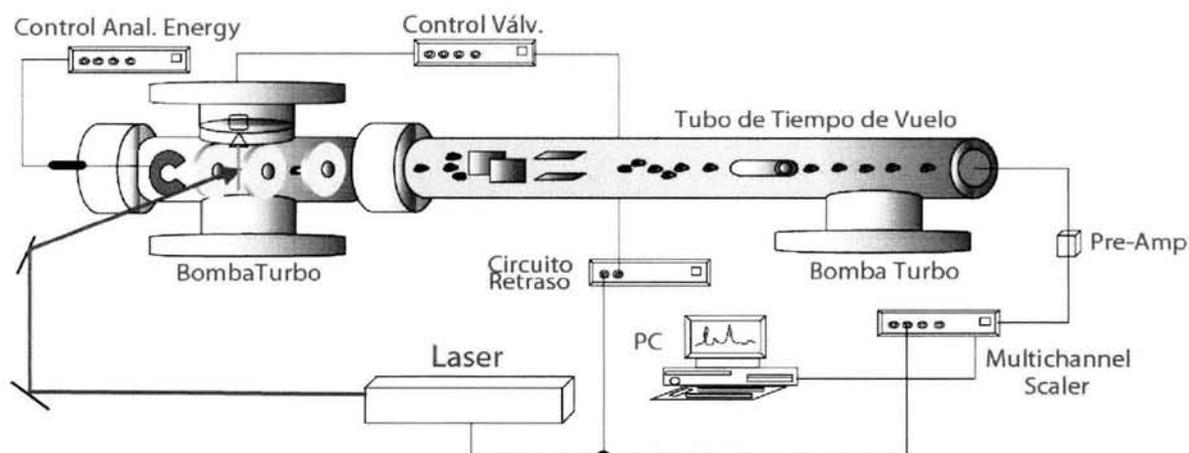


Figura 2.17. Sistema Experimental

2.9 Pruebas preliminares

Las primeras pruebas de observación del proceso multifotónico fueron realizadas usando la molécula de benceno a 355 nm (3.49 eV). La figura 2.18 muestra los primeros espectros obtenidos cuando se cambia la posición horizontal del haz láser con respecto a la primera placa en la región de interacción, se puede observar que la

fragmentación sobre la molécula de benceno a 355 nm es muy intensa por lo cual solo es posible apreciar la corriente de iones de fragmentos pequeños como $C_3H_n^+$, $C_2H_n^+$, CH_n^+ ($n=0-3$), y H^+ .

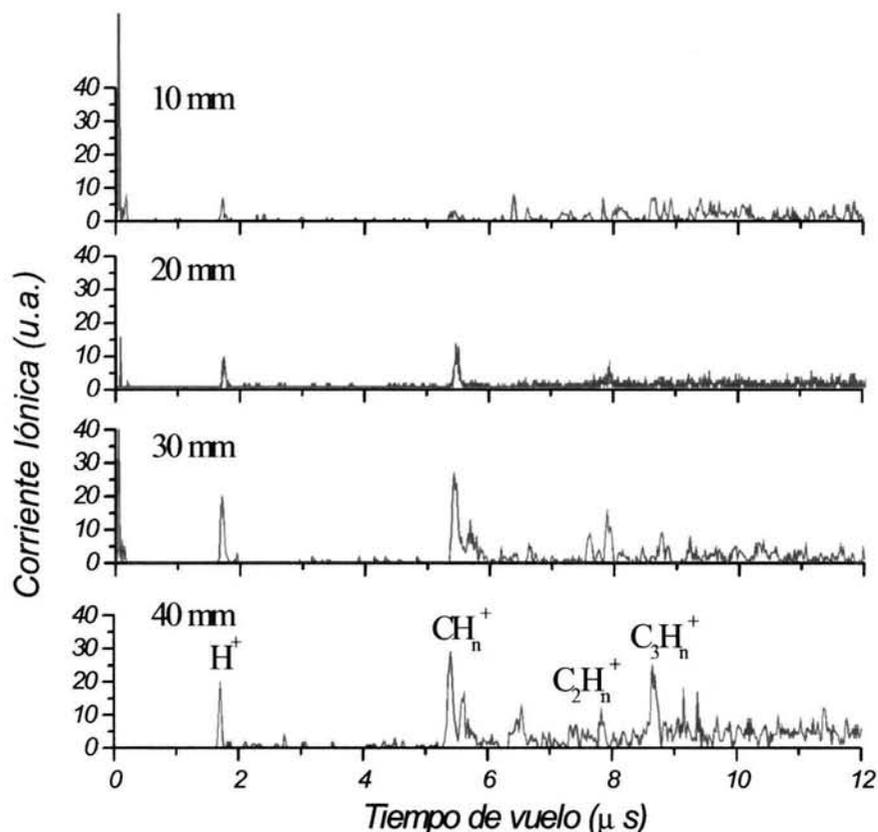


Figura 2.18. Pruebas preliminares; espectros multifotónicos de masas del benceno a 355 nm, tomados a diferentes posiciones horizontales del haz láser

Las primeras pruebas fueron realizadas teniendo en cuenta los valores obtenidos a partir de simulaciones de las trayectorias de los iones en el interior del tubo de tiempo de vuelo, estas simulaciones fueron llevadas a cabo con el programa SIMION. Los parámetros de optimización como el voltaje de las placas de aceleración, el voltaje de las placas deflectoras y lente Einzel se calcularon con el programa de simulación

SIMION. Los valores de voltaje para la placa de repulsión es de 5,000 V mientras que el valor de la placa de aceleración tiene un valor óptimo de 4,000 V, los demás parámetros se ajustan experimentalmente en cada medida.

2.10 Calibración del Sistema

La calibración del sistema total hace necesarias las siguientes medidas: el poder de resolución del tubo de tiempo de vuelo, la relación entre el tiempo de vuelo y la masa/carga de los fragmentos obtenidos, la determinación de la longitud de onda emitida por el OPO y la energía de los fotoelectrones.

2.10.1 Poder de resolución

En espectrometría de masas resulta convencional medir el poder de resolución a través de la relación $m/\Delta m$ donde Δm es una diferencia de masas discernible. En TOF-MS es conveniente trabajar en el dominio del tiempo como se mencionó anteriormente (ecuación 2.17). Por lo tanto, el poder de resolución puede ser medido en términos de $t/\Delta t$.

El intervalo de tiempo finito Δt corresponde a la anchura del pico en la mitad de su máximo (FWHM, del inglés full-width at half-maximum). El poder de resolución está limitado por las pequeñas diferencias en la medida del tiempo de vuelo para iones de la misma masa.

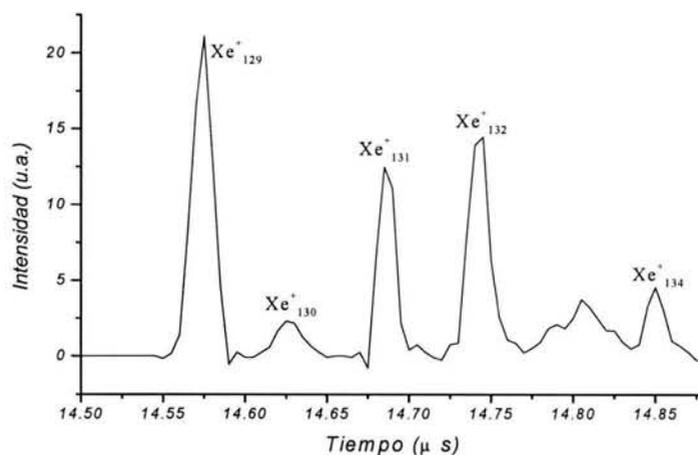


Figura 2.19. Espectro multifotónico de tiempo de vuelo del xenón a 498.9 nm.

Para el cálculo de la resolución se utilizó el pico $m/q=129$ en el espectro multifotónico de tiempos de vuelo de los isótopos Xe a 498.9 nm mostrado en la figura 2.19. Se realizó una aproximación Lorentziana (figura 2.20) a la cual se le determinó la anchura a la altura media y el tiempo al cual está ubicado el centro del pico. El resultado es de aproximadamente de 460 para $m/q = 129$.

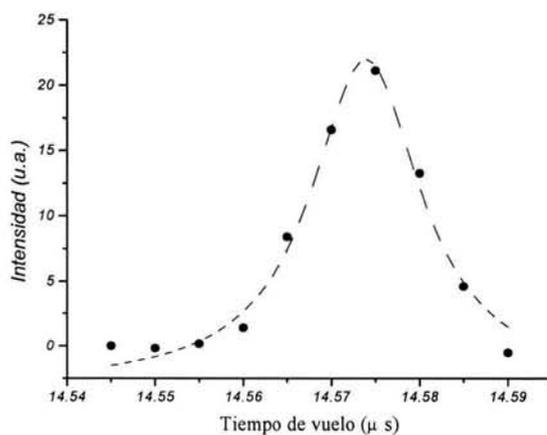


Figura 2.20. Aproximación Lorentziana del pico $m/q=129$ en el espectro de masas del xenón obtenido por ionización multifotónica a 499.05 nm

2.10.2 Calibración m/e en función del tiempo de vuelo

De la ecuación (2.18) podemos derivar una relación para calcular el tiempo de vuelo que deberían tener iones con diferente masa, ya que la energía cinética es la misma para todos los iones bajo las mismas condiciones del experimento.

$$\frac{t_1}{\sqrt{m_1}} = \frac{t_2}{\sqrt{m_2}} \quad (2.20)$$

Utilizando como referencia el isótopo ^{131}Xe en el espectro multifotónico de tiempos de vuelo del Xe (Fig. 2.19) a 498.9 nm. El isótopo ionizado incide en el detector en un tiempo de vuelo $t_1=14.685 \mu\text{s}$ y tiene una masa $m_1= 131$ uma, de la ecuación (2.20) el pico centrado a un tiempo $t_2= 14.704 \mu\text{s}$ corresponderá a un ión de masa $m_2= 132$ uma que coincide con el isótopo Xe^+_{132} .

De la misma manera se puede hacer el cálculo para identificar cualquier otra masa obtenida a las mismas condiciones experimentales. Sin embargo, teniendo en cuenta la complejidad del proceso de ionización que se investigó en este trabajo, se procedió a la elaboración de una curva de calibración tiempo de vuelo en función de la relación m/e, de esta forma es posible asignar o reconocer en el espectro multifotónico de tiempos de vuelo el fragmento ionizado que da origen a un máximo de corriente iónica y entonces analizar los posibles mecanismos de fragmentación de una especie molecular que ha sido sometida a la interacción con un campo de radiación electromagnética intenso. La gráfica de la figura 2.21, muestra la curva de calibración t vs m/e construida utilizando moléculas y átomos (hexano, benceno, nitrometano y xenón) de los cuales se conoce muy bien el proceso de ionización/fragmentación multifotónica. Sobre los puntos experimentales aparece un ajuste que resultó en una relación cuadrática entre el tiempo de vuelo y la relación masa-carga de los fragmentos. Se utilizó esta relación para calcular la masa de los fragmentos ionizados originados en el proceso multifotónico de cada uno de los sistemas moleculares estudiados.

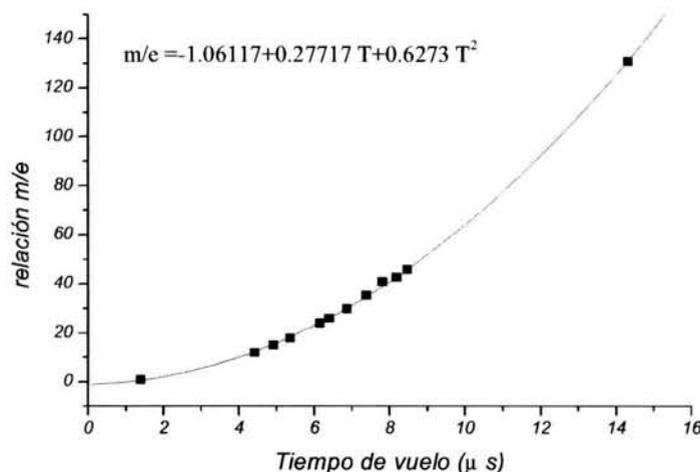


Figura 2.21. Curva de calibración tiempo de vuelo en función de la relación m/e

2.10.3 Calibración de la longitud de onda

Esta calibración se realizó para conocer la longitud de onda de salida de la fuente de radiación electromagnética (Láser Nd:YAG-OPO). Este sistema cuenta con un controlador digital que indica la longitud de onda de salida, sin embargo es necesario corroborar los valores indicados por el controlador. Para la calibración se utilizó un monocromador (Jovin-Yvon Spex 1000M) con una resolución de 0.008nm. La radiación láser reflejada en un vidrio fue introducida al monocromador a través de una fibra óptica. Esta medida resultó en una discrepancia del orden de un 0.18 nm con el valor indicado por controlador. Una forma aun más precisa de realizar una calibración de la longitud de onda consiste en utilizar la transición entre dos estados muy bien conocidos de un sistema atómico o molecular. Se utilizó la transición al estado $6p[1/2]$ en el xenón, de acuerdo con varios estudios[139-141] el estado $6p[1/2]$ se encuentra a $80119.474 \text{ cm}^{-1}$ (124.814 nm; 9.934 eV), correspondiente a cuatro fotones de 499.25 nm. Se midió la señal de los fotoelectrones originados por ionización multifotónica (4+1) via el estado $6p[1/2]$ alrededor de 499.00 nm obteniéndose un máximo en 499.05 nm (Fig. 2.22). Esta discrepancia concuerda con

la observada con el monocromador por lo tanto se corrigió la longitud de onda en 0.20 nm en la mostrada por el controlador del láser.

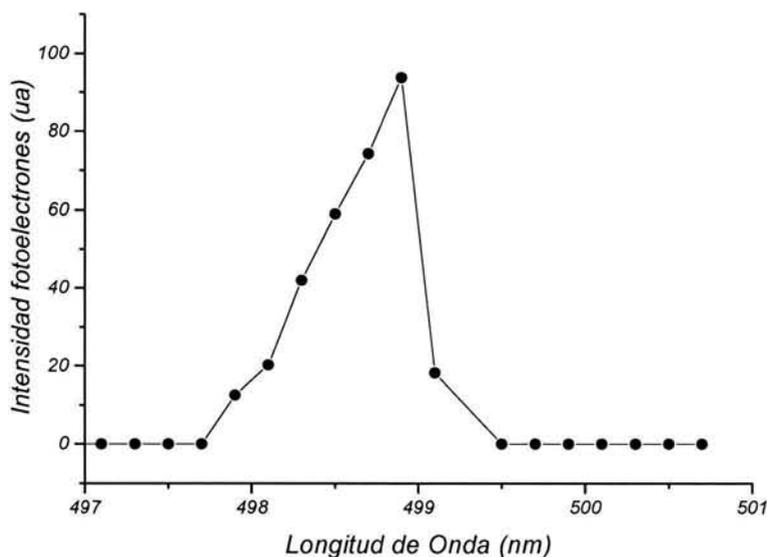


Figura 2.22. Espectro (4+1) de fotoelectrones del Xe vs la longitud de onda del láser.

2.10.4 Calibración del Analizador de Energía

La calibración del analizador de energía se llevó a cabo utilizando la ionización multifotónica resonante (4+1) del xenón a 499.05 nm a través del estado $6p[1/2]$ y que deja al Xe^+ en el primer estado de ionización $^2P_{3/2}$ (Fig.2.23). La energía del estado intermedio y del primer potencial de ionización han sido muy bien estudiados, por lo cual resultan adecuados para la calibración del analizador de energía. El espectro de la figura 2.24 permite observar además de la transición (4+1) al primer estado de ionización, $^2P_{3/2}$, también la transición (4+2) al segundo estado de ionización, $^2P_{1/2}$. Es última, puede ser considerado como un proceso multifotónico (4+1+1) por encima del umbral de ionización (ATI de sus siglas en inglés) [139-141].

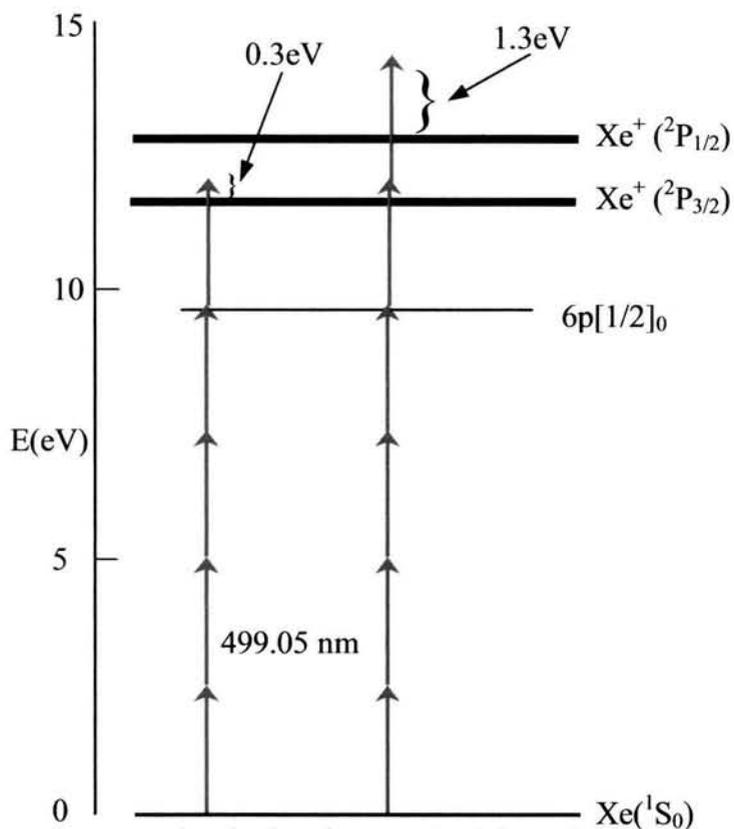


Figura 2.23. Diagrama de niveles de energía del xenón donde se muestra el nivel resonante en el proceso de ionización multifotónico resonante (4+1) y (4+2).

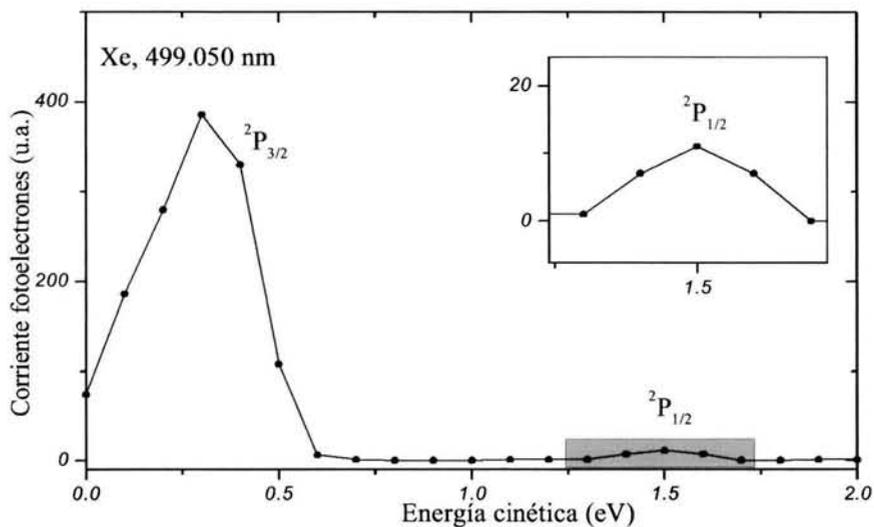


Figura 2.24. Espectro de fotoelectrones de la ionización multifotónica resonante (4+1) vía el estado 6p[1/2]₀ del Xe.

2.11 Incertidumbre en las mediciones

2.11.1 Error sistemático

La obtención de un espectro de buena “calidad” corresponde a la suma de los datos obtenidos en el disparo de entre 2000 y 5000 pulsos láser. En principio cada pulso debería generar un espectro idéntico, sin embargo, teniendo en cuenta la aleatoriedad de la posición de las moléculas en el haz molecular el espectro generado con cada pulso no es igual en cuanto a su intensidad relativa, e incluso muchos pulsos podrían no generar espectro alguno. La suma de un gran número de pulsos permite entonces mejorar la estadística del experimento y obtener datos totales altamente repetibles. Esta situación es adecuada en experimentos en los cuales se desea hacer análisis cuantitativo de una sustancia dentro de una mezcla o cuando se desea medir la intensidad de la corriente iónica versus la potencia del haz láser, a fin de conocer el número de fotones involucrado en el proceso. Como se mencionó en el capítulo 1, en el caso de moléculas relativamente complejas, la relación entre la intensidad de la corriente iónica y la potencia del láser no da buena cuenta del número de fotones involucrados y por lo tanto en este trabajo no se considerará esta relación.

En este trabajo lo más importante es la identificación adecuada de los fragmentos iónicos originados en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia (moléculas estudiadas). Una identificación adecuada de los fragmentos depende de una buena medida del tiempo de vuelo de las partículas cargadas desde la región de interacción hasta el detector. Los parámetros que intervienen en la medida del tiempo de vuelo, según la ecuación 2.16, y que pueden propagar errores al valor de la relación m/e del fragmento ionizado en forma sistemática, son el voltaje V aplicado a las placas de aceleración, la posición en que ocurre la interacción s_0 , la longitud de la región de aceleración s_a y la longitud de la región de separación D .

$$TOF = t_0 + \sqrt{\frac{2m}{Vq}}s_a + \sqrt{\frac{m}{2qV}}D + t_d \quad (2.21)$$

donde t_0 es el tiempo que toma un fragmento ionizado en alcanzar la posición inicial s_0 , t_d es el tiempo de respuesta del detector y q y m la carga y masa del fragmento. En el experimento todos los parámetros, a excepción del voltaje, se pueden considerar constantes en el tiempo. Esto quiere decir que, en principio, el único parámetro que puede introducir una incertidumbre en la determinación de la masa de los fragmentos es el voltaje, V . De acuerdo con la ecuación 2.21 el error $\frac{dTOF}{TOF}$ está determinado por :

$$\frac{dTOF}{TOF} = \pm \frac{dV}{2V} \quad (2.22)$$

De acuerdo con las especificaciones de las fuentes utilizadas para polarizar las placas de aceleración, la incertidumbre en el valor de voltaje es bastante bajo, 0.01%, por lo tanto el error total en la determinación del TOF es de 0.005%.

2.11.2 Error estadístico

Los experimentos se realizaron en forma repetida para las diferentes muestras estudiadas (15, 20 o más según el caso). Del conjunto de medidas es posible determinar la desviación estándar en el tiempo de vuelo de cada uno de los fragmentos observados en el espectro:

$$\sigma = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_i^N (TOF_i - \overline{TOF})^2} \quad (2.23)$$

La desviación obtenida resultó ser bastante menor que el error sistemático, < 0.0015 %. Por lo tanto, la incertidumbre de nuestras medidas del tiempo de vuelo de cada fragmento es de $\pm 0.005\%$.

Capítulo 3

SISTEMAS MOLECULARES ESTUDIADOS

Los estudios de ionización y disociación multifotónica de sistemas moleculares son de mucho interés debido a que abren la posibilidad de investigar en forma selectiva los procesos de ionización y disociación de las moléculas, utilizando fotones con energías menores a las de sus energías de ionización o disociación y por lo tanto a valores accesibles con los láseres convencionales.

La selectividad del proceso multifotónico permite estudiar la estructura mecánico-cuántica de moléculas, especialmente en los estados excitados o altamente excitados que hoy día han sido poco estudiados por la espectroscopia convencional. Por otro lado, la extraordinaria selectividad de la fotodisociación multifotónica permite la obtención y separación de especies altamente reactivas, como por ejemplo los radicales, que pueden ser sometidas a estudios subsecuentes. De la misma forma, la disociación multifotónica es una herramienta poderosa en el estudio detallado de fenómenos de combustión y la dinámica de los procesos de disociación unimolecular.

En este capítulo se presenta el estudio de algunos sistemas moleculares que se pueden considerar moléculas orgánicas prototipos de su especie. Estos sistemas moleculares han sido elegidos, en parte, por la escasa atención que se ha puesto al análisis de la ionización y disociación multifotónica en estas moléculas en particular. Por otro lado, el estudio de los diferentes sistemas moleculares está condicionado por las características del sistema experimental, especialmente, las características de potencia y longitud de onda del láser. Cada sistema molecular tiene una estructura mecánico-cuántica única con probabilidades de transición también únicas, por lo tanto, no es

posible montar un sistema universal que permita analizar cualquier molécula. Sin embargo, el sistema experimental descrito aquí ha permitido estudiar algunas moléculas muy importantes que no habían sido estudiadas hasta ahora.

En el capítulo 2 se mencionaron las condiciones en las que se lleva a cabo el experimento, sin embargo vale la pena mencionar que cada muestra estudiada requiere de unas condiciones particulares de trabajo. La muestra, a condiciones normales, puede estar en cualquiera de los estados de agregación (gas, líquido y sólido) y por lo tanto en cada caso es necesario un procedimiento diferente para su introducción al tubo de tiempo de vuelo. En el caso de muestras gaseosas, la introducción es directa y se realiza en una dilución 1:10 muestra:He fácilmente controlable. En contraste, la introducción de muestras líquidas o sólidas resultan menos controlable debido a que en estos casos se introducen los vapores liberados por la muestra. Las muestras líquidas son burbujeadas con He para favorecer su evaporación y arrastre hasta el interior del tubo de tiempo de vuelo. En el caso de muestras sólidas (e incluso líquidos) es posible calentar la muestra para favorecer su evaporación.

3.1 METANO (CH₄)

El metano es el hidrocarburo más sencillo por tal razón es de gran importancia para estudios teóricos y experimentales. Son muchos los estudios que se han realizado sobre esta molécula, considerada como prototipo de la serie homóloga de los alcanos. El CH₄ es una molécula de simetría tetraédrica T_d, las configuraciones electrónicas del estado fundamental y el primer estado excitado son:

Estado Fundamental: $(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^6; ^1A_1$

Primer estado excitado: $(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^5(3a_1); ^3T_2, ^1T_2$

Los demás estados moleculares del metano son: $^1E, ^3A_1, ^3E, ^3T_1(2), ^5A_1, ^5E, ^5T_2(2), ^7T_2$. Todos los estados excitados del metano corresponden a estados de Rydberg, en

el primer estado excitado, $(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^5(3a_1)$, $3a_1$ es esencialmente un orbital atómico $3s$.

Los estudios sobre ionización multifotónica del metano son casi nulos, sin embargo Chang et al. [100] desarrollaron un estudio teórico sobre la excitación multifotónica en la región del infrarrojo. La escasez en los estudios multifotónico por parte de otros grupos no permite hacer comparaciones. Sin embargo, es claro que los resultados obtenidos aquí muestran la posibilidad de estudiar, con fotones de energía relativamente baja, procesos de disociación que requieren fotones en la región de ultravioleta extrema que requieren de fuentes muy sofisticadas como el sincrotrón.

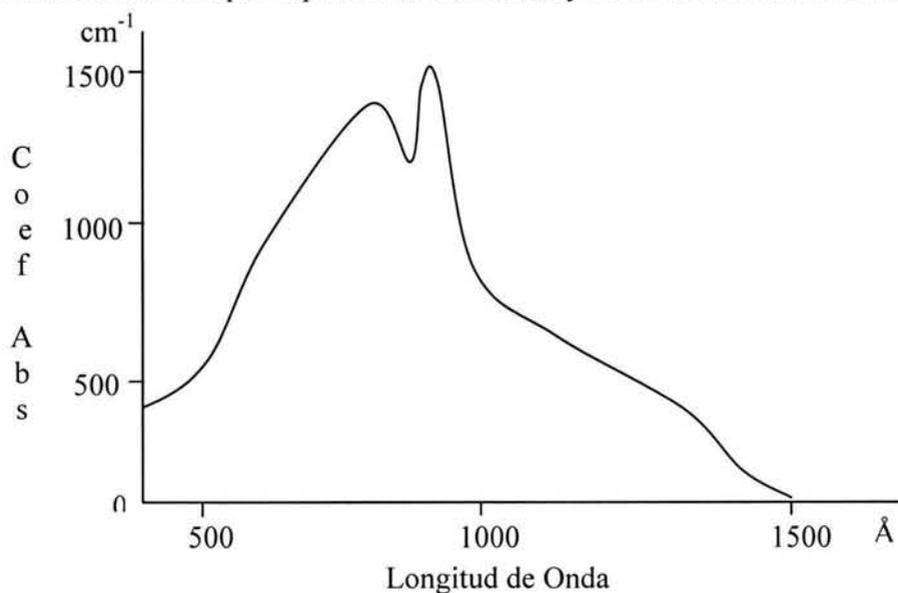


Figura 3.1. Espectro de Absorción del Metano [142]

Las medidas de absorción del metano han sido realizadas por varios grupos y en ningún caso se observan coeficientes de absorción mayores a 0.3 cm^{-1} a longitudes de onda por encima de 145.5 nm en la región del ultravioleta vacío [142,143]. A partir de 145.5 nm la absorción crece hasta alcanzar un máximo de 1500 cm^{-1} a 93.0 nm como se muestra en la figura 3.1.

La fotoionización y fotodisociación del metano han sido estudiadas a varios intervalos de energía de fotón. Los primeros trabajos de la fotoionización del metano fueron realizados por Waifan et al. y Watanabe [144, 145] utilizando fotoabsorción en la región del uvv, sus medidas reportan un potencial de ionización a 12.99 eV. Estudios recientes en la región de UVV, en los que se utilizan fotones provenientes de fuentes de radiación sincrotrónica, han permitido re-determinar el potencial de ionización dando como resultado 13.9225 eV [146]. En la misma región Dujardin et al. [147] han estudiado la doble ionización por el método de coincidencia entre fotoión-fotoión. Con fotones en el intervalo entre 35-52 eV ellos pudieron observar el ión CH_4^{+2} antes de su rápida disociación a CH_3^+ y H^+ . Por otra parte, Latimer et al. [148] usaron la misma metodología en el intervalo de 12-60 eV para estudiar la fotoionización disociativa del CH_4/CD_4 .

A diferencia de la ionización convencional del metano por impacto de electrones, la fotodisociación ha despertado gran interés debido a que la explicación de los mecanismos que conducen a la molécula de metano a su fotodisociación es de fundamental importancia en la química orgánica [149]. Se cree que la fotodisociación del metano puede proveer una ruta para la síntesis de hidrocarburos de alto peso molecular y otras moléculas orgánicas que están presentes en las capas exteriores de la atmósfera de planetas y sus satélites. La fotoquímica del metano en la atmósfera se lleva a cabo por la interacción con líneas de emisión atómica solar, tales como la radiación Lyman- α (121.6 nm). Generalmente, se supone que con la energía de los fotones Lyman- α solamente se puede acceder al estado más bajo $^1\text{T}_2$. El estado $^1\text{T}_2$ se correlaciona adiabáticamente con los productos $\text{CH}_2(^1\text{B}_1)+\text{H}_2$ y se considera que $\text{CH}_2 + \text{H}_2$ son los productos más abundantes que resultan de la fotodisociación del CH_4 a 121.6 nm [149, 150]. Algunos resultados de cálculos teóricos soportan este mecanismo de disociación [151, 152].

Sin embargo, recientes medidas de Mourdaunt et al.[153] y Zare y colaboradores [149, 150] mostraron que el modelo comúnmente aceptado del mecanismo de la fotodisociación del metano debe ser reconsiderado. Mourdaunt et al. encontraron que una simple fisión del enlace C-H es el proceso primario dominante por la excitación a 121.6 nm. Los fragmentos de CH_3 se forman con alto nivel de excitación interna y pueden sufrir seguidamente decaimiento molecular, predominantemente a $\text{CH} + \text{H}_2$, de manera que los fragmentos más abundantes son CH_3 y CH en lugar de CH_2 . Zare y colaboradores estudiaron la fotólisis del metano usando la técnica de imagen de fotofragmentos y concluyeron que hay diferentes canales que contribuyen al mecanismo de fotodisociación. El canal que produce átomos H rápidos acompañado por el fragmento CH_3 es el predominante en la fotólisis Lyman- α . Un canal secundario que lleva a la formación de átomos de hidrógeno más lentos, produce además CH y H_2 . En este trabajo se observa que en el proceso de disociación multifotónica a 355 nm del metano, el canal de disociación predominante es aquel que lleva a la formación del radical metilo y el hidrógeno atómico, $\text{CH}_3 + \text{H}$. Este resultado concuerda con lo reportado por las referencias [149, 150, 153]. Se demuestra que en la absorción de tres fotones del 355 nm, el metano sigue un mecanismo similar al observado en la absorción de la línea Lyman- α .

En este trabajo se estudió la fragmentación del metano por la absorción de múltiples fotones de 355 nm hasta alcanzar estados de ionización de cada uno de los fragmentos formados. Aquí se evidencia que a esta longitud de onda es posible alcanzar un estado disociativo que lleva a la molécula de metano a la fragmentación a través de varios canales estudiados previamente por Mourdaunt et al. La novedad de este estudio consiste en la posibilidad de analizar la fragmentación del metano a una energía de fotón tres veces menor a la utilizada en anteriores estudios. Los resultados obtenidos muestran también la posibilidad de generar iones atómicos múltiplemente cargados por la absorción de un número considerable de fotones.

3.1.1 Resultados y Discusión

Se registraron espectros multifotónicos de tiempo de vuelo del metano a diferentes potencias del láser a 355 nm (Figura 3.2). En ningún caso se ha observado el ión molecular padre. Los fragmentos iónicos que se pueden observar son: $m/e = 15, 14, 13, 12, 2, 1$ y 18; este último debido al ión de agua que aparece como una impureza, los demás fragmentos corresponden a los iones $\text{CH}_3^+, \text{CH}_2^+, \text{CH}^+, \text{C}^+, \text{H}_2^+$ y H^+ . La obtención de un espectro de tiempo de vuelo para los fragmentos ionizados de metano requiere de muy alta energía por pulso. Se intentó observar ionización multifotónica sobre metano utilizando el OPO, pero no se obtuvo ninguna señal dada la baja intensidad del haz láser obtenido con este dispositivo. La figura 3.2 muestra que a potencias por debajo de 120 mJ/pulso es prácticamente imposible observar fragmentos ionizados del metano.

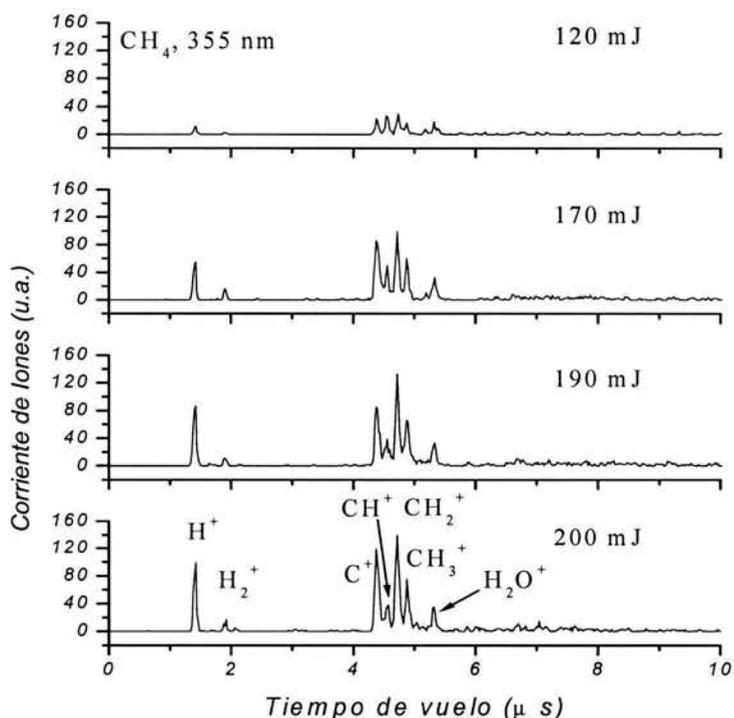


Figura 3.2. Espectros multifotónicos de tiempo de vuelo del Metano a 355 nm y diferentes energías/pulso

Mebel A. M. y colaboradores [151, 152] calcularon las superficies de energía potencial del primer estado excitado singulete y triplete del metano, y encontraron que las energías de excitación vertical al estado singulete 1T_2 y al primer estado triplete 3T_2 del metano son 10.64-10.66 y 10.25-10.30 eV respectivamente. Así mismo, Mebel estudió la fotodisociación del metano a 121.6 nm (10.20 eV) y encontró que se pueden formar varios productos a través de los siguientes mecanismos:

- i) $CH_3(^2A''_2) + H$ (rápido):
 $S_1 \rightarrow$ Conversión interna $\rightarrow S_0 \rightarrow CH_3(^2A''_2) + H$;
 $S_1(^2A''_2) \rightarrow$ Cruzamiento intersistemas $\rightarrow T_1(^3A')$ $\rightarrow CH_3(^2A''_2) + H$.
- ii) $CH + H_2 + H$ (lento):
 $CH_3(^2A''_2)$ internamente excitado $+ H \rightarrow CH + H_2 + H$;
 $S_1(^1A'') \rightarrow CH_3(^2A'') + H \rightarrow CH + H_2 + H$;
 $S_1(^1A') \rightarrow$ Cruzamiento Intersistemas $\rightarrow T_1(^3A'') \rightarrow CH_3(^2A'') + H \rightarrow CH + H_2 + H$.
- iii) $CH_2(^3B'') + 2H$ (más lento):
 $CH_3(^2A''_2)$ (Excitado internamente) $+ H \rightarrow CH_2(^3B_1) + 2H$;
 $S_1(^1A'') \rightarrow CH_3(^2A'') + H \rightarrow CH_2(^3B_1) + 2H$.
- iv) $CH_2(^1A_1) + 2H$ (el más lento):
 $S_1(^1A') \rightarrow CH_3(^2A'_1) + H \rightarrow CH_2(^1A_1) + 2H$.
- v) $CH_2(^1B_1) + H_2$:
 $S_1(^1B_1) \rightarrow CH_2(^1B_1) + H_2$.
- vi) $CH_2(^1A_1) + H_2$:
 $S_1(^1A'') \rightarrow$ Conversión Interna $\rightarrow S_0 \rightarrow CH_2(^1A_1) + H_2$;
- vii) $CH_2(^3B_1) + H_2$:
 $S_1(^1A') \rightarrow$ Cruzamiento Intersistemas $T_1(^3A'') \rightarrow CH_2(^3B_1) + H_2$.

De acuerdo con lo anterior el metano absorbe tres fotones de 355 nm (~10.5 eV) para alcanzar el primer estado excitado S_1 , seguidamente sufre disociación a través

cualquiera de los canales mostrados arriba. La ionización de los fragmentos neutros formados, demanda de un gran número de fotones de ahí el requerimiento de un láser de alta potencia. Por ejemplo la ionización del hidrógeno se lleva a cabo por la absorción de por lo menos 4 fotones más. Por lo tanto para observar el ión H^+ se requieren un mínimo de 7 fotones. Todos los fragmentos originados a través de los canales i-vii se observaron en el espectro de iones obtenidos en este trabajo.

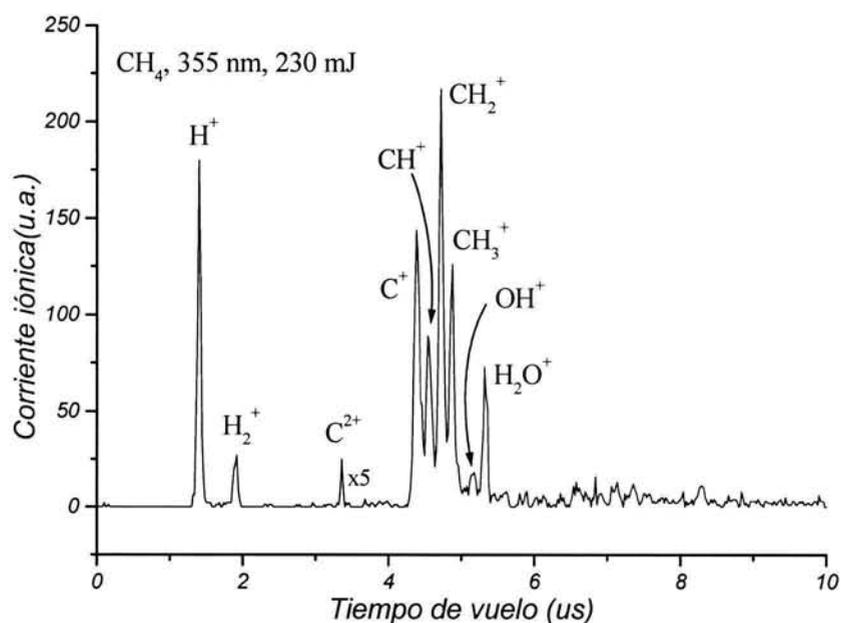


Figura 3.3. Espectro multifotónico de tiempos de vuelo del Metano a 355 nm y 230 mJ/pulso

Además, en este trabajo sobre el metano se ha observado la formación del ión multicargado C^{2+} cuando se utilizan energías por pulso alrededor de 200 mJ (Fig.3.3). La potencia requerida para la observación del ión C^{2+} hace evidente la absorción de un número considerable fotones probablemente a través de un mecanismo DI. Este resultado abre la posibilidad de utilizar la ionización multifotónica como una fuente de ionización para estudios ulteriores en el que existe gran interés sobre el

entendimiento de los procesos que llevan a la formación de estos iones a través de la interacción entre la radiación electromagnética intensa y la materia.

3.2 ACETONA (CH₃COCH₃)

La acetona es la molécula de su tipo más estudiada, la presencia de un grupo carbonilo explica la presencia de estados de Rydberg que son de particular importancia para estudios relacionados con reacciones ión-electrón. La acetona como todas las cetonas presentan un espectro de absorción moderadamente intenso en la región del cercano ultravioleta (330-220 nm), con un máximo a 275 nm. La absorción de la acetona en ultravioleta vacío muestra tres o cuatro grupos de bandas que comienzan a una longitud de onda de 194.4 nm. Estas bandas representan un número de series de Rydberg que llevan a la acetona a un potencial de ionización a 9.70 eV.

La acetona es una molécula de simetría C_{2v} y su configuración electrónica del estado fundamental se puede escribir de la forma:

$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(4a_1)^2(5a_1)^2(2b_2)^2(6a_1)^2(3b_2)^2(7a_1)^2(1b_1)^2(8a_1)^2(1a_2)^2(4b_2)^2(2b_1)^2(5b_2)^2$. El espectro de absorción se puede interpretar a partir de las transiciones electrónicas que involucran el orbital π del grupo cromóforo CO, un orbital no-enlazante p_y del oxígeno (n_y) y el orbital antienlazante π^* entre C y O. El orden de energía de los orbitales es: $\pi < n_y < \pi^*$. Una transición electrónica se presenta desde el orbital ocupado más alto, n_y a estados desocupados como el π^* , dando como resultado la transición $\pi^* \leftarrow n_y$ ($S_1 \leftarrow S_0$). Esta transición explica la primera banda en el espectro de absorción localizada a 328 nm. En la región del ultravioleta vacío, la primera banda visible en el espectro de absorción localizada entre 193-195 nm es debida a la transición $3s \leftarrow n_y$ [154-159]. La transición $3p \leftarrow n_y$ [160-164] ha sido estudiada por absorción de un fotón así como por absorción de dos fotones. Phillis et al. resolvieron vibracionalmente el estado $3p$ de Rydberg por un proceso (2+1) ionización resonante multifotónica. Varios estudios, teóricos y experimentales[165-

167], han reportado energías de excitación para el estado 3p-Rydberg: $3p_x$ (~7.35 eV), $3p_y$ (~7.41 eV), $3p_z$ (~7.45 eV).

Sobre el estado 3s-Rydberg se han realizado varios estudios a cerca de la estructura vibracional así como de la dinámica de ionización y disociación. Gaines et al. [154] estudiaron la absorción de un solo fotón entre 6.3 a 6.7 eV, sobre un jet enfriado de acetona con el fin de clarificar el espectro vibracional del estado 3s-Rydberg. Este trabajo fue llevado a cabo a una resolución de 30 cm^{-1} , dando un resultado de 51258.9 cm^{-1} en el origen (6.355 eV). McDiarmid [156] estudió la estructura vibracional del estado 3s-Rydberg de la acetona a $-77\text{ }^\circ\text{C}$ con resolución de 15 cm^{-1} y asignó un conjunto de bandas vibracionales en forma muy precisa. Phillis y Goodman [157] resolvieron vibracionalmente el estado 3s por la ionización multifotónica resonante (2+1) y reportaron el origen a 51203 cm^{-1} (6.348 eV).

Buzza, et al. [158] y Zhong et al. [159] estudiaron la dinámica de disociación de la acetona a través de fotoexcitación de los estados S_1 y 3s-Rydberg por la técnica de ionización multifotónica resuelta temporalmente en el régimen de femtosegundos. Ellos usaron fotones en la región visible de 585 nm ($<100\text{ fs}$) para alcanzar el estado 3s en un proceso que involucra tres fotones.

En este trabajo se ha estudiado la acetona en dos regiones del espectro visible; una primera región **I** entre 582.00-585.80 nm que permitió observar ionización multifotónica resonante (3+2) a través de los estados 3s-Rydberg, y otra región **II** entre 490.00-510.00 nm para la ionización multifotónica resonante (3+1) vía el estado 3p-Rydberg.

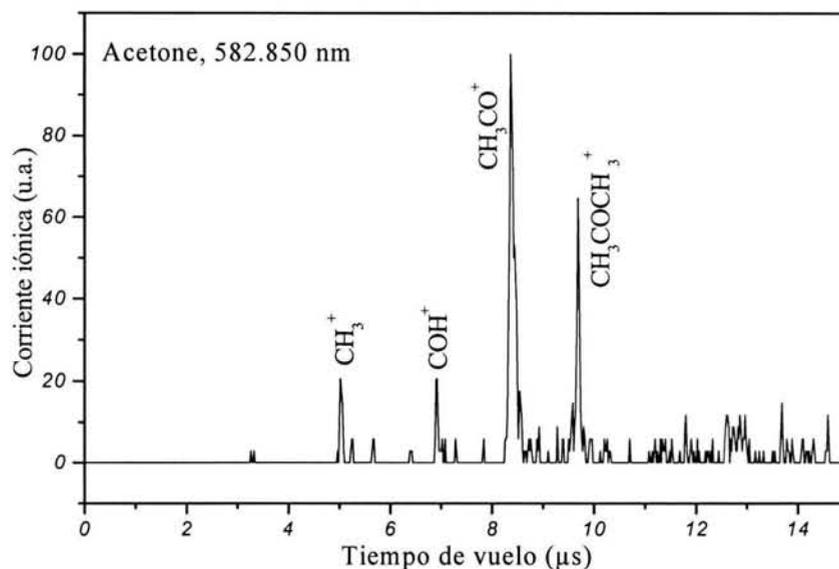


Figura 3.4. Espectro multifotónico de tiempos de vuelo de la acetona a 582.850 nm.

3.2.1 Resultados y discusión

3.2.1.1 Fragmentación del catión de acetona

En las dos regiones de estudio se han obtenido espectros de ionización multifotónica de tiempo de vuelo para la acetona en los que se observan tres fragmentos iónicos prominentes: CH_3^+ , CH_3CO^+ , y $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$. Para la región I, la figura 3.4 muestra espectros multifotónicos de tiempo de vuelo, a una longitud de onda de 582.85, en los que los picos $m/e = 15$, 29, 43 y 58 corresponden a CH_3^+ , COH^+ , CH_3CO^+ y $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ respectivamente. Los iones CH_3CO^+ y $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ se observaron prácticamente en todo el intervalo de longitudes de onda usadas en este estudio, aún a energías por pulso del orden de 8 mJ. La figura 3.5 muestra espectros multifotónicos de tiempo de vuelo a 582.30 nm, en los que se observa el crecimiento de la intensidad de la corriente iónica de cada fragmento con respecto a la energía por pulso del láser. No se observa la formación de otros fragmentos a los ya

mencionados y en contraste el ión metilo desaparece a potencias bajas debido a la necesidad de un fotón más para su formación.

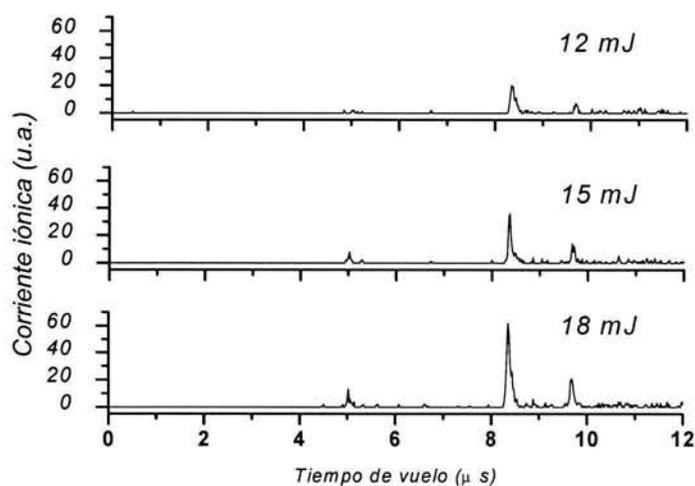
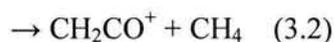


Figura 3.5. Espectros multifotónicos de tiempo de vuelo de la Acetona a 582.3 nm y diferentes energías/pulso

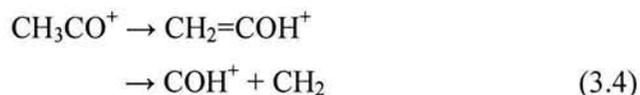
Previamente se ha reportado que la energía de excitación del estado 3s-Rydberg es ~ 6.35 eV y el potencial de ionización de la acetona es igual a 9.7 eV [168,169]. Teniendo en cuenta lo anterior, podemos afirmar que con la energía de los fotones usados en la región I (2.116-2.128 eV), la acetona alcanza su estado de ionización a través de un proceso multifotónico (3+2) vía el estado 3s-Rydberg. Tres fotones (6.34-6.38 eV) excitan a la molécula de acetona hasta el estado 3s y dos fotones más ionizan la molécula. Además, la absorción de cinco fotones (10.58-10.64) dejan al ión acetona con un exceso de energía de aproximadamente 0.9 eV, esta energía es suficiente para que el ión acetona se fragmente de acuerdo con las siguientes reacciones:



Jackson y Xu [168] afirman que los canales de disociación (3.1) y (3.2) se pueden observar cuando el ión de acetona tiene una energía interna entre 0.5-8 eV. Sin embargo en este trabajo no ha sido posible observar el ión CH_2CO^+ . De acuerdo con nuestros resultados se sugiere que a energías internas relativamente bajas (0.9 eV) el canal con mayor probabilidad es el que involucra la pérdida del metilo. El ión CH_3^+ que se observa es el resultado de la absorción de un fotón más, de tal forma que el ión acetona queda con una energía de exceso suficiente para permitir la apertura del canal:



Además de los fragmentos iónicos mencionados arriba, se observó la formación del ión COH^+ a algunas longitudes de onda en la región I (Figura 3.6). Majumder *et al.* [18] reportaron que este ión puede ser resultado de la disociación de iones enólicos como el $\text{CH}_2=\text{COH}^+$. El ión COH^+ puede ser originado por el equilibrio tautomérico ceto-enol del ión acetilo de acuerdo con la reacción [170-172] :



La tautomerización ceto-enol es un proceso bimolecular bien conocido en medios como las soluciones. En contraste, la isomerización unimolecular en fase gaseosa de acetonas no ocurre en forma espontánea debido a la energía que separa al catión de cetona con su contraparte enólica. Sin embargo, en fase gaseosa algunas moléculas neutras puede catalizar la conversión de iones carbonilos a su ión enólico más estable [171,172]. De acuerdo con lo anterior se concluye que observación del ión COH^+ es debida a la producción del ión enólico $\text{CH}_2=\text{COH}^+$ catalizada por la presencia de acetona neutra en el interior del tubo de tiempo de vuelo.

En la región **II**, entre 490-510 nm el espectro de los fragmentos ionizados de la acetona no muestra gran diferencia con los obtenidos entre 582.00-585.80 nm (Fig. 3.6), sin embargo el proceso por el cual se presenta la ionización y subsiguiente fragmentación es diferente, en la región **II** (2.53-2.43 eV) la molécula de acetona absorbe tres fotones para alcanzar cualquiera de los estados 3p-Rydberg y luego absorbe un fotón más para ionizarse, se trata de un proceso de ionización multifotónica resonante (3+1). La absorción de cuatro fotones en esta región (10.12-9.72 eV), deja a la acetona con un exceso de energía entre 0.02 y 0.4 eV. La observación del ión acetilo, CH_3CO^+ , permitió sugerir que la profundidad del pozo de potencial del estado fundamental del ión acetona es relativamente pequeña, de tal forma que aún a muy bajas energías internas hay una alta probabilidad de fragmentación.

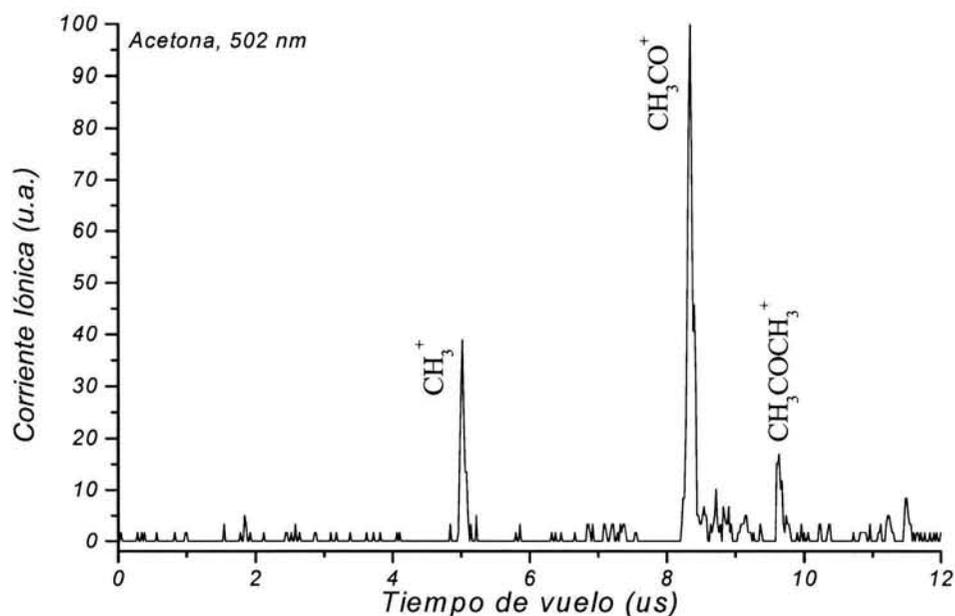


Figura 3.6. Espectro multifotónico de tiempos de vuelo de la acetona a 502.00 nm

3.2.1.2 Ionización multifotónica resonante (3+2) de la acetona vía la transición $3s \leftarrow n$

Como mencionó, además de los espectros multifotónico de tiempo de vuelo, se han obtenido espectros de la intensidad de los diferentes fragmentos iónicos en función de la longitud de onda para las regiones **I** y **II**. Este tipo de espectros permite caracterizar los estados mecano-cuánticos intermedios del sistema molecular, siempre y cuando la geometría del estado fundamental del ión sea similar al estado intermedio. Esta condición se cumple relativamente bien cuando los estados intermedios son estados de Rydberg. La figura 3.7 muestra un espectro de ionización multifotónica resonante (3+2) de la acetona vía el estado 3s-Rydberg. Se han registrado espectros monitoreando la corriente iónica de los diferentes fragmentos. Los resultados para cada uno de los fragmentos no muestran diferencias apreciables en cuanto a la estructura de las bandas. La intensidad del ión acetilo a las diferentes longitudes de onda es aproximadamente dos veces más grande que para el ión acetona.

El espectro (Fig. 3.7) obtenido en este trabajo presenta un grupo de bandas debidas a las diferentes transiciones vibrónicas que pueden ocurrir cuando la molécula es excitada hasta el estado 3s-Rydberg. Resulta bastante complicada la asignación de cada banda debido a que con los fotones de la región **I** es posible alcanzar también el estado 4s-Rydberg en un proceso (4+1) y por lo tanto tener una mezcla de transiciones en algunas de las bandas. Sin embargo es posible identificar la transición 0-0 a 51204.5 cm^{-1} para el estado 3s. Este resultado está en acuerdo con el reportado por Philis y Goodman [157] en estudios de ionización multifotónica resonante (2+1), con fotones entre 391-386 nm.

Algunas de las bandas que aparecen en espectro pueden ser identificadas como frecuencias vibracionales del estado 3s, otras sin embargo, no concuerdan con ninguna posible frecuencia de este estado y por lo tanto podrían corresponder al

estado 4s o ser una superposición de transiciones al estado 3s y 4s. Teniendo en cuenta los reportes teóricos que existen acerca de la energía del estado 4s (8.53 eV) [165], se ha asignado la segunda banda que aparece en el espectro a la transición 0-0 de $4s \leftarrow n$ en un proceso en el cual se absorben 4 fotones hasta alcanzar el estado 4s y un fotón más para alcanzar el potencial de ionización. La tabla I muestra las bandas observadas y las asignaciones correspondientes en el estado 3s-Rydberg.

TABLA I. Bandas vibrónicas observadas en el espectro, resolución 1.5 cm^{-1}

Bandas vibrónicas (cm^{-1}) ^a	Δv	Asignación	b
51204.5	0	Origen	
51217.0	12.5	No asignada	
51222.0 (4hv=68296)	-	Origen $4s \leftarrow n$	
51250.0	45.5	12_1^1	44.0
51255.2, 51265.8	50.7-61.3	17_1^1	54-57
51293.8	89.3	12_2^2	83
51336.0	131.5	No-asignada	
51346.5	142.0	No-asignada	
51385.5	181.0	17_0^1	175
51424.0	219.5	No-asignada	
51450.5	246.0	12_0^2	244

a: número de onda en el vacío

b: Δv reportado en la Referencia [157], resolución 3 cm^{-1}

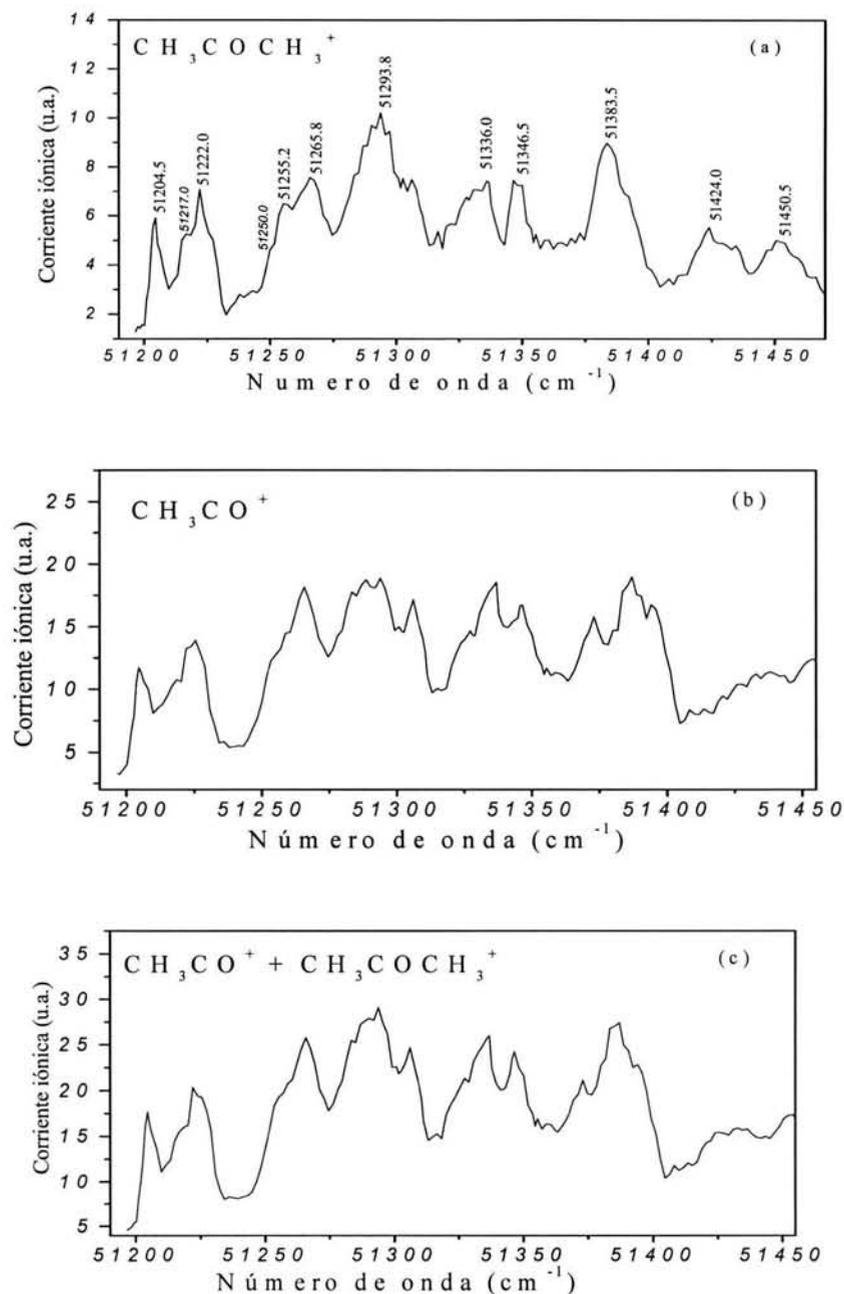


Figura 3.7. Espectro de la ionización multifotónica resonante (3+2) de la acetona vía el estado 3s-Rydberg, obtenidos monitoreando: (a) $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$; (b) CH_3CO^+ y (c) $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+ + \text{CH}_3\text{CO}^+$

3.2.1.3 Ionización multifotónica resonante (3+1) de la acetona vía la transición $3p \leftarrow n$

La región **II** permite observar un proceso (3+1) en el que los estados resonantes son los $3p$ -Rydberg ($3p_x$, $3p_y$, $3p_z$), el espectro de la Figura 3.8 muestra la intensidad de la corriente iónica del $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ en función de la longitud de onda. Este espectro fue tomado a con una resolución espectral de 40 cm^{-1} , por lo tanto sólo es posible observar con claridad las transiciones electrónicas $3p \leftarrow n$. La forma del espectro en relación con los fragmentos no cambia considerablemente, aunque al igual que en la región **I** las intensidades relativas son mayores para el ión acetilo.

En el espectro de la figura 3.8 se observan varias resonancias que han sido asignadas como el origen de los tres estados p -Rydberg; $3p_x$ ($\sim 7.35 \text{ eV}$; 59281.7 cm^{-1}), $3p_y$ ($\sim 7.41 \text{ eV}$; 59765.7 cm^{-1}), $3p_z$ ($\sim 7.45 \text{ eV}$; 60088.3 cm^{-1}), y otras a transiciones vibrónicas de más altas frecuencias. Los resultados que se han obtenido para los orígenes de los estados $3p$ concuerdan muy bien, dentro de los valores de exactitud en que se ha trabajado, con los valores teóricos reportados [165-167].

Estos resultados demuestran la capacidad de la ionización multifotónica en el estudio espectroscópico de moléculas poliatómicas como la acetona en las cuales es posible encontrar estados de Rydberg accesibles con un número razonable de fotones y con secciones eficaces relativamente grandes que hacen posible su estudio regimenes de potencias bajas.

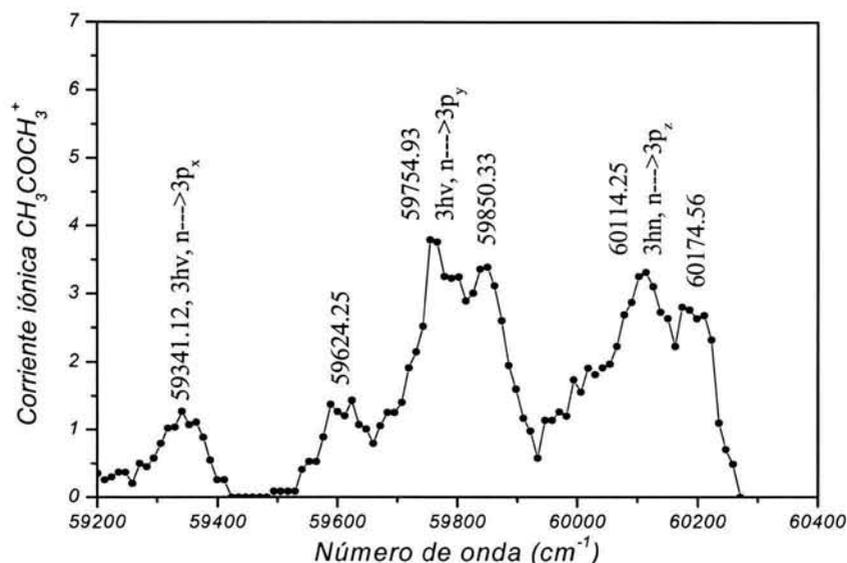


Figura 3.8. Espectro de la ionización multifotónica resonante (3+1) de la acetona vía el estado 3p-Rydberg, obtenidos monitoreando $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$

3.3 METANOL (CH_3OH)

El metanol es el alcohol más sencillo por lo tanto es el punto de partida del estudio de este tipo de compuestos orgánicos. El metanol pertenece al grupo de simetría C_s y su configuración electrónica en el estado fundamental puede ser escrito así: $(3a')^2(4a')^2(5a')^2(1a'')^2(6a')^2(7a')^2(2a'')^2$.

Para el estudio del metanol se utilizó el tercer armónico (355 nm=3.49 eV) del láser de Nd:YAG, para observar el proceso de ionización por absorción múltiple de fotones sobre la molécula de metanol. A 355 nm la ionización multifotónica puede ocurrir por la absorción de cuatro fotones en un proceso resonante, a través de un estado $3s$ – *Rydberg*, que deja al ión metanol con una energía interna de 3.12 eV. No existen referencias sobre estudios multifotónicos de esta molécula a esta longitud de onda, por lo tanto resulta muy novedoso el trabajo que sobre este sistema molecular se ha

realizado. Por otra parte, se muestra que es posible obtener el ión molecular de metanol a través de la ionización múltiple de fotones a 355 nm, proceso que hasta ahora sólo se había observado con impacto de electrones o con radiación electromagnética en la región del ultravioleta vacío o extremo.

Se intentó también producir la ionización multifotónica resonante vía el estado 3s de Rydberg pero no fue posible debido a los requerimientos de intensidad de la radiación láser para la observación del proceso multifotónico de esta molécula. El estado 3s en el metanol ha sido observado por fotoabsorción en la región del uvv a una energía ~ 7.72 eV [175], esto quiere decir que un proceso de ionización multifotónica a través del estado 3s requiere mínimo tres fotones de 480 nm para la excitación y dos fotones más para la ionización. No existen estudios sobre la sección eficaz de la excitación multifotónica al estado 3s del metanol, sin embargo, es probable que sea muy pequeña comparada con transiciones a este estado en otras moléculas. De tal forma que la intensidad del OPO no es suficientemente alta para lograr que el proceso multifotónico se observe.

El espectro de absorción del metanol muestra una primera banda en la región uvv entre 165-200 nm, que ha sido atribuida a la transición $S_1 \leftarrow S_0$ ($\sigma^* \leftarrow n_0$) [173-177]. Esta transición es debida a la promoción de un electrón desde el orbital molecular lleno más alto (orbital no-enlazante $2p\pi$ en el átomo de oxígeno, n_0) hasta un orbital excitado, que ha sido descrito como un orbital *3s-Rydberg* o un orbital antienlazante ($\sigma^*(O-H)$) o una combinación de los dos. En esta región del espectro también es posible observar la transición *Rydberg* $n_0 \rightarrow 3p$. Los estudios multifotónicos que se han llevado a cabo sobre la molécula de metanol han sido concentrados en la región infrarroja del espectro [178-180]. Esta región es usada para estudiar canales de disociación unimolecular y la generación de fragmentos radicales que sirven como objeto de estudio de los procesos de combustión. D. S. Bomse et al. [178] usaron disociación multifotónica infrarroja para disociar moléculas de metanol e identificar

los fotofragmentos vía ionización multifotónica en la región uv. Los estudios de la fotoionización del metanol, como en la mayoría de las moléculas orgánicas, se han centrado en la región ultravioleta vacío. Los trabajos en uvv y disociación multifotónica han permitido estudiar varios canales de fragmentación, en los cuales los más probables son: $\text{CH}_3 + \text{OH}$ y $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}$.

3.3.1 Resultados y Discusión

La figura 3.9 muestra el espectro multifotónico de tiempo de vuelo del metanol a 355 nm a 150 mJ por pulso. Los picos más prominentes corresponden a H^+ , C^+ , CH_3^+ , OH^+ , H_2O^+ , CO^+ , COH^+ , CH_3O^+ , CH_3OH^+ y $(\text{CH}_3\text{OH})\text{H}^+$. La presencia del ión molecular es evidencia de la absorción de por lo menos cuatro fotones, puesto que el potencial de ionización del metanol es 10.84 eV[177, 181]. De manera que la absorción de cuatro fotones de 3.49 eV deja al catión de metanol con un exceso de energía de 3.12 eV, la aparición de este ión en el espectro implica que posee un exceso de energía de este orden y es posible que se trate de un ión metaestable con una vida media superior al tiempo de residencia en el tubo de tiempo de vuelo ($\sim 7.6 \mu\text{s}$).

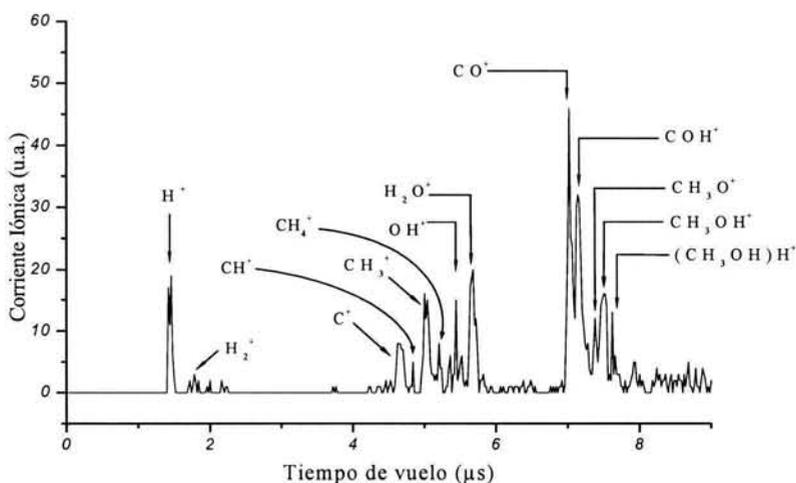
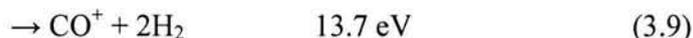
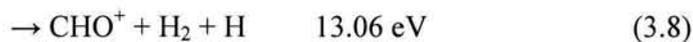
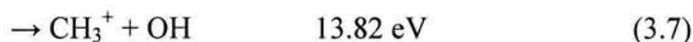
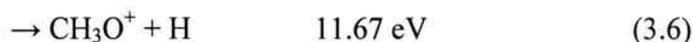


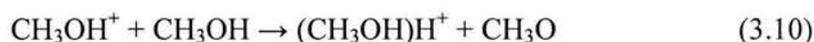
Figure 3.9. Espectro multifotónico de tiempo de vuelo del metanol a 355 nm.

De acuerdo con la estructura electrónica del metanol se puede suponer que el proceso multifotónico ocurre en forma no-resonante, y por lo tanto esto explica los requerimientos de potencia láser en el proceso. A partir de los estudios de fotoionización a uvv, impacto de electrones y cálculos termoquímicos es posible obtener información a cerca de los umbrales de ionización y disociación del metanol [173, 177, 181]:

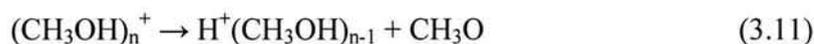


Como se menciona, la absorción de cuatro fotones de 355 nm deposita en la molécula de metanol 14 eV, que son suficientes para observar los canales mostrados en las reacciones de (3.5) a (3.9). La presencia de fragmentos como el CH_4^+ , C^+ , H_2^+ , CH^+ , OH^+ y H^+ son el producto de la absorción de más fotones.

Se observó además una señal del metanol protonado, esta especie que ha sido considerada por Mafuné et al. [182] como el resultado de una reacción ión-molécula entre CH_3OH y CH_3OH^+ .



Sin embargo, A. W. Castleman Jr. et al. [183] consideran que la formación del ión $(\text{CH}_3\text{OH})\text{H}^+$ se debe a la reacción intra-cluster de transferencia de un protón en clusteres ionizados;



En este trabajo no se observaron clusteres por lo que hace suponer que la formación del metanol protonado ocurre debido a una reacción ión-molécula.

3.4 ÁCIDO ACÉTICO (CH_3COOH)

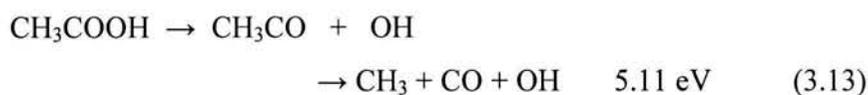
El ácido acético es un ácido orgánico prototipo utilizado como precursor en una gran variedad de reacciones que llevan a la formación de estructuras más elaboradas y con una aplicación muy amplia. Los estudios fotoquímicos y fotofísicos sobre el ácido acético puede servir para el entendimiento de los mecanismos por los cuales ocurren su descomposición o fragmentación. La excitación del ácido acético con fotones en la región UV abre varios canales de disociación que puede ser estudiados en forma relativamente sencilla debido al tamaño de la molécula.

En este trabajo se presenta la disociación e ionización del ácido acético por un proceso multifotónico a 355 nm. En los espectros de masas por ionización multifotónica muestran que los fragmentos resultantes, se destacan los canales de disociación que llevan al sistema molecular a la formación de iones tales como: CH_3^+ , COH^+ y CH_3CO^+ . Estos resultados muestran la posibilidad que brinda la ionización multifotónica de obtener haces de iones radicales de los cuales se conoce bien su alta reactividad y por lo tanto pueden ser útiles en estudios de reacciones ión-molécula a diferentes energías cinéticas de los iones. Además, a diferencia de otros estudios sobre la disociación del ácido acético, en los cuales el sistema molecular inicialmente es disociado con una fuente de energía, por ejemplo, fotones y luego ionizada con otra fuente como el impacto de electrones, la ionización multifotónica permite disociar e ionizar con la misma fuente el sistema molecular.

El espectro de absorción del ácido acético muestra una banda débil a 48800 cm^{-1} (6.05 eV) que incrementa hasta alcanzar un máximo en 57000 cm^{-1} (7.06 eV). La

banda a 48800 cm^{-1} ha sido asignada a la transición $\pi^* \leftarrow n_0$, mientras que la absorción a 57000 cm^{-1} es asignada a la transición de Rydberg $3s \leftarrow n_0$ [143]. Los orbitales moleculares de las capas más externas del ácido acético, que son responsables del espectro mencionado arriba, se pueden escribir de la siguiente forma: $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2p,sp2})^2(\pi_{2p})^2(n_{2p})^2(\pi_{2p}^*)^0(\sigma_{2p,sp2}^*)^0$.

La fragmentación del ácido acético en la región ultravioleta cercano ha sido objeto de varios estudios, debido a que esta molécula ofrece la posibilidad de investigar la competencia entre tres canales de disociación [184, 185].



En la reacción (3.12) el rompimiento de un enlace C-O da origen a radicales hidroxilo y acetilos. La reacción (3.13) muestra que el fragmento acetilo puede ser disociado subsecuentemente si este posee una energía interna suficiente. Así mismo en la reacción (3.14), la disociación ocurre inicialmente por el rompimiento del enlace C-C, dando como resultado el radical OCOH que luego descompone en OH y CO. Varios estudios han mostrado que la reacción (3.12) es el canal más probable cuando la molécula de ácido acético se descompone por la acción de fotones en la región UV [184, 185].

El único trabajo que se conoce sobre el proceso multifotónico en el ácido acético es el presentado por Longfellow y Lee [186], ellos han estudiado la fragmentación

multifotónica de ácido acético, específicamente la pérdida de metano a través de la disociación multifotónica en la región infrarroja. El mecanismo descrito en la referencia [186] es muy diferente al que se presenta en este trabajo, debido a que ellos utilizaron absorción múltiple de fotones en la región del infrarrojo para llevar a la molécula hasta su disociación sin excitarla a otro estado electrónico. De esa manera pudieron observar por primera vez la formación de CO_2 y CH_4 . A 355 nm la disociación se lleva a cabo por la excitación de la molécula de ácido acético a estados predisociativos (repulsivos) con la subsiguiente formación de fragmentos neutros y posterior ionización.

3.4.1 Resultados y Discusión

Se obtuvieron espectros multifotónicos de tiempo de vuelo del ácido acético a 355 nm (Fig. 3.10). Se han observado los fragmentos: CH_3^+ , CH_3CO^+ , CO^+ , CH_2^+ , CH^+ , C^+ y H^+ .

A 355 nm, un proceso que involucra dos fotones lleva a la disociación del ácido acético a fragmentos neutros de acuerdo a las reacciones (3.12) y (3.13), los fragmentos neutros, CH_3CO , CH_3 y CO deberán absorber más fotones hasta alcanzar su potencial de ionización, en este proceso se pueden ver involucrados hasta 7 fotones. Para observar los fragmentos ionizados se requiere de potencias del orden de 10^{14} Wcm^{-2} o mayores. La aparición de productos de ionización en este régimen de potencias es una evidencia de que se trata de un proceso multifotónico no-resonante.

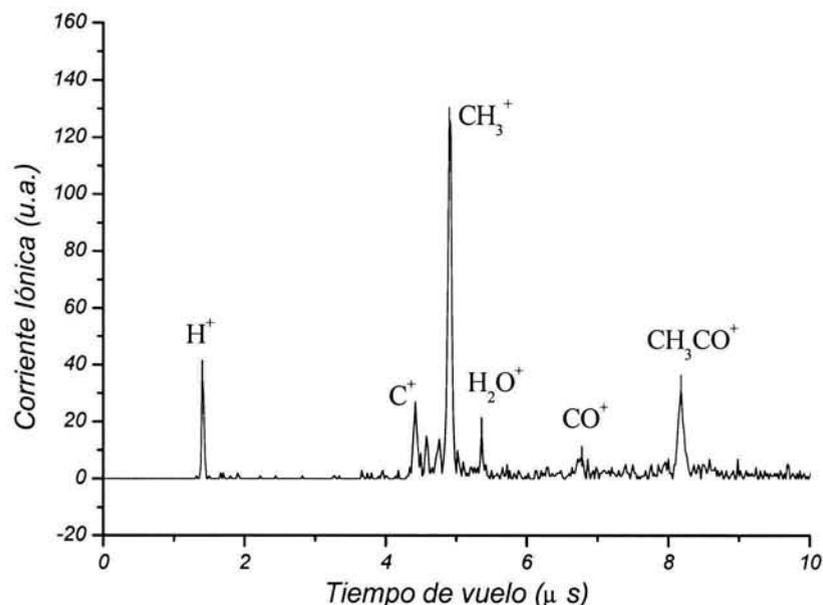


Figura 3.10. Espectro multifotónico de tiempos de vuelo del ácido acético a 355 nm.

De acuerdo con las intensidades relativas de las corrientes iónicas de los fragmentos (Fig. 3.10), el fragmento más abundante es el CH_3^+ . Esta abundancia se puede explicar a través de las reacciones (3.12), (3.13) y (3.14). Es probable que la absorción de 2 fotones de 355 nm (7.0 eV) permita la apertura, en forma preferencial, de los canales (3.13) y (3.14), en lugar del canal (3.12).

Por otro lado, es bien conocido que en el estado fundamental del ácido acético el enlace C-C es más débil que el enlace C-O, por lo tanto se debería esperar con mayor probabilidad la formación del fragmento OCOH^+ que el fragmento CH_3CO^+ . Sin embargo, en este trabajo no se observa el fragmento ionizado, OCOH^+ . La ausencia del fragmento OCOH^+ puede ser explicada por la no conservación de la simetría de orbital entre el ácido acético en el estado excitado $^{1,3}(\text{n},\pi^*)$ y los productos $\text{OCOH} +$

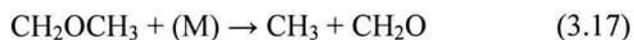
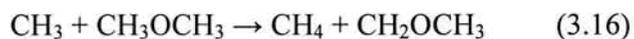
OH en el estado fundamental, mientras que los productos $\text{CH}_3\text{CO} + \text{OH}$ en el estado fundamental conservan la simetría del estado excitado del ácido acético [185].

3.5 DIMETIL ÉTER (CH_3OCH_3)

El Dimetil éter (DME) es una molécula orgánica simple de simetría C_{2v} y sus orbitales moleculares son del tipo a y b. La configuración electrónica del estado fundamental puede ser escrita de la forma:

$$(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(3a_1)^2(2b_2)^2(4a_1)^2(1b_1)^2(5a_1)^2(3b_2)^2(1a_2)^2(4b_2)^2(6a_1)^2(2b_1)^2$$

El Dimetil Éter (DME) es considerado como un combustible alternativo, por lo tanto es muy importante entender los mecanismos involucrados en el proceso de su combustión. Varios estudios teóricos y experimentales han investigado la dinámica de disociación del DME [187-192]. La disociación unimolecular del DME corresponde a un mecanismo de reacción de primer orden. De esta forma la descomposición térmica se explica como una reacción en cadena iniciada por el rompimiento del enlace C-O, que lleva a la formación de radicales metoxi y metilos. El radical metoxi extrae del DME un radical hidrógeno formando el radical metilmetoxi, CH_2OCH_3 . Este radical se descompone en un formaldehído y un radical metilo. Las etapas de descomposición pueden ser separadas de acuerdo con las siguientes reacciones[187-188]:



Aunque son varios los estudios relacionados con la fotoquímica del DME, son más bien escasos los estudios acerca de la disociación e ionización multifotónica de este sistema molecular. Es esta una de las razones por las que esta molécula se incluye en este trabajo. Los resultados obtenidos dan cuenta de las posibilidades de la ionización multifotónica en el estudio de la estructura mecánico cuántica de la materia. Se presenta aquí, por vez primera, un espectro multifotónico que evidencia las transiciones $\tilde{C}' \leftarrow \tilde{X}$, $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ y $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$. También se han medido las energías de los fotoelectrones emitidos en el proceso multifotónico con lo cual ha sido posible determinar el potencial de ionización del DME.

Experimentalmente ha sido estudiada la fotodisociación del DME en la región ultravioleta vacío (uvv) [142, 193-199] y extremo ultravioleta (euv) [190]. Los estudios de absorción sobre el DME muestran un débil continuo a partir de 235 nm, con un rápido incremento de la intensidad hacia longitudes de onda corta. La primera banda discreta aparece entre 188-184 nm (53140 cm^{-1}), esta banda está formada por cuatro bandas con frecuencias de separación de $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$, la banda más intensa de este grupo aparece a 54280 cm^{-1} y corresponde a la transición $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$. Luego se encuentra una región de absorción con varias bandas a 170-168 nm ($\sim 58820 \text{ cm}^{-1}$), 163-159.5 nm (61390 cm^{-1}), 146.8-146.2 nm (68120 cm^{-1}) y 140.5-138.1 nm (71170 cm^{-1}). Estas bandas han sido asignadas a las transiciones $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$, $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$, $\tilde{C}' \leftarrow \tilde{X}$ y $\tilde{D} \leftarrow \tilde{X}$ respectivamente [200, 201]. Por encima de 68000 cm^{-1} , el espectro de absorción consiste en un intenso continuo con grupos de bandas superpuestas con separación decreciente. Hernandez [196] ha arreglado este grupo de bandas en una serie de Rydberg que alcanzan el límite de ionización a 80330 cm^{-1} ($\sim 9.96 \text{ eV}$).

En la región UV y UVV se destacan los trabajos de Kameta et al. [190] donde se midieron las secciones eficaces de la fotoionización y fotodisociación del DME en el intervalo de longitud de onda entre 52-92 nm, también identificaron algunos estados

super-excitados en el espectro de fotoionización. Recientemente Brion et al. midieron la probabilidad de transición (oscillator strength) en el espectro de fotoabsorción en el intervalo de energías de 5 a 32 eV.

3.5.1 Resultados y Discusión

3.5.1.1 Fragmentación del catión de DME

Se obtuvieron espectros de tiempo de vuelo de la ionización y disociación multifotónica del DME en la región de 450-550 nm. La figura 3.11 muestra los espectros de tiempo de vuelo del DME a 480, 507 y 355 nm. A 480 y 507 nm se pueden observar los iones CH_3^+ , CH_3O^+ , CH_2O^+ , CHO^+ y $\text{CH}_3\text{OCH}_3^+$. En contraste, a 355 nm, se observa una severa fragmentación del DME y no se observa la señal del ión $\text{CH}_3\text{OCH}_3^+$. Los fragmentos observados en esta región son más pequeños que los obtenidos en la región visible: CH_3^+ , CHO^+ , CH_2^+ , CH^+ y C^+ a intensidades del orden 40 mJ.

Para conocer el número de fotones involucrados en la ionización y disociación del DME se midió la dependencia de la señal de los diferentes iones versus la energía por pulso láser, teniendo en cuenta la ecuación (1.39). Los resultados son mostrados en la figura 3.12. La pendiente del curva log-log caracteriza cada figura y representa el número de fotones absorbidos en el proceso. Las medidas se realizaron sobre los espectros de tiempo de vuelo obtenidos a diferentes energías por pulso láser a 487 nm. Se observa que sólo para el ión padre el número de fotones calculado de la pendiente de la gráfica log-log es un número entero, mientras que en los demás fragmentos no ocurre así. Esto se puede explicar debido a que parte de la energía de los fotones queda como energía interna en cada uno de los fragmentos formados.

Como se mencionó, se usaron fotones en el intervalo de 450 a 550 nm (2.755-2.254 eV), para ionizar la molécula de DME (PI=9.5 eV) [199] con fotones en este intervalo de energías, se requiere un mínimo de cuatro a cinco fotones. Sin embargo, la

dependencia entre la energía/pulso y la corriente iónica no permite conocer con precisión el número de fotones involucrado en el proceso multifotónico [202], para conocer en forma más precisa los fotones involucrados se ha medido la energía cinética de los electrones emitidos en el proceso. Además, para comprobar si los fragmentos iónicos no son obtenidos por absorción de más fotones debido a la potencia del láser, se redujo la potencia del láser utilizando un atenuador de difracción. La energía por pulso más baja a la cual se observó el proceso multifotónico fue 4 mJ/pulso y aún a esta energía se observa los fragmentos iónicos CH_nO^+ y $\text{CH}_3\text{OCH}_3^+$. Mientras que el ión metilo se observó a energías por pulso superiores 13 mJ, de acuerdo con la figura 3.12 la observación del ión metilo se debe a la absorción de por lo menos seis fotones. Esto está en acuerdo con la energía de aparición de CH_3^+ medida por Brion, et al. y Butler, et al [198, 203].

En la región estudiada, la absorción de cinco o seis fotones puede dejar a la molécula de acetona con un exceso de energía suficiente para disociarse de acuerdo con las siguientes reacciones [198, 203]



Se observaron todos estos canales cuando la molécula es irradiada con fotones en la región visible. Sin embargo, a 355 nm (3.49 eV) no es posible obtener los iones $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ y $\text{CH}_3\text{OCH}_3^+$, aún a bajas energías por pulso. Se supone entonces que a 355 nm el proceso multifotónico ocurre por una vía distinta, en la cual la molécula inicialmente se disocia a fragmentos neutros, estos fragmentos absorben más fotones hasta alcanzar su potencial de ionización (DI), este proceso requiere de más fotones

que el proceso multifotónico ID, debido a la aparición de nuevas especies que competirán por los fotones dentro del ancho temporal del pulso.

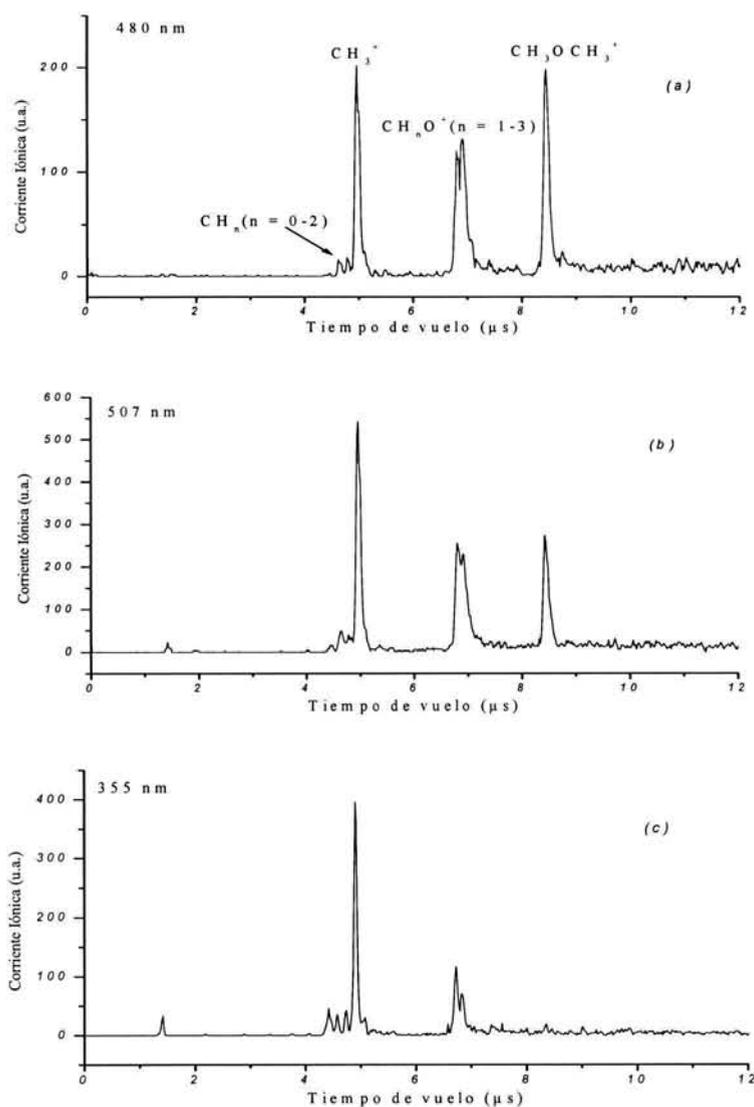


Figura 3.11. Espectro multifotónico de tiempo de vuelo del DME: (a) a 480.00 nm; (b) 507.00 nm y (c) 355.00 nm

A 355 nm la molécula de DME absorbe un fotón y se disocia, los productos de la disociación se ionizan por la absorción múltiple de fotones y los iones resultantes se

observan en el espectro de tiempo de vuelo. Cálculos termoquímicos de la energía de disociación del DME [187-188] arrojan valores alrededor de 85.4 y 81.1 kcal/mol (3.70-3.52 eV) para entalpías de descomposición, $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3$. De acuerdo con nuestros resultados, se puede concluir que la descomposición ocurre a 3.49 eV o menos, la energía de un fotón de 355 nm.

En la región de 450 a 550 nm la molécula de DME primero sufre la ionización por absorción múltiple de fotones y luego el ión puede absorber más fotones hasta disociarse y dar origen a los fragmentos ionizados que se observaron en este trabajo.

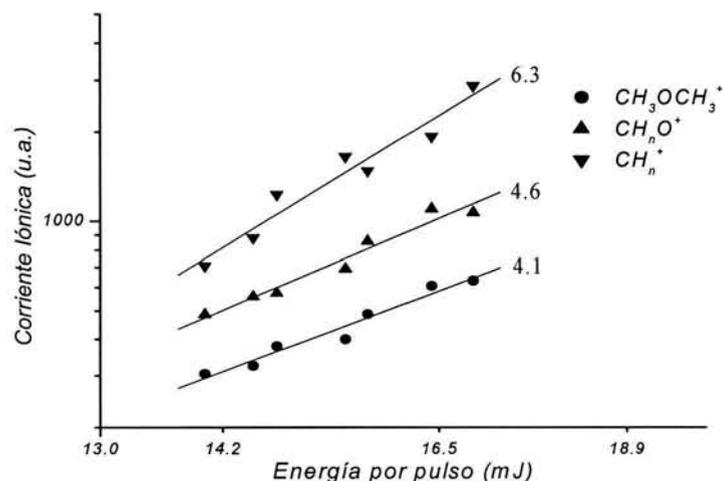


Figure 3.12. Curva Log–log de energía/pulso laser vs. intensidad de la señal iónica integrada para; (a) Señal iónica total, (b) ión DME, (c) CH_3^+ y (d) CH_nO^+ .

3.5.1.2 Ionización multifotónica resonante (3+1 o 2) del DME

Se obtuvieron espectros de intensidad de la corriente iónica en función de la longitud de onda (o energía) de los fotones en la región de 450 a 550 nm para las especies iónicas $\text{CH}_3\text{OCH}_3^+$, CH_nO^+ ($n=1-3$), y CH_n^+ ($n=0-3$). En la figura 3.13 se muestran los espectros de las especies iónicas mencionadas.

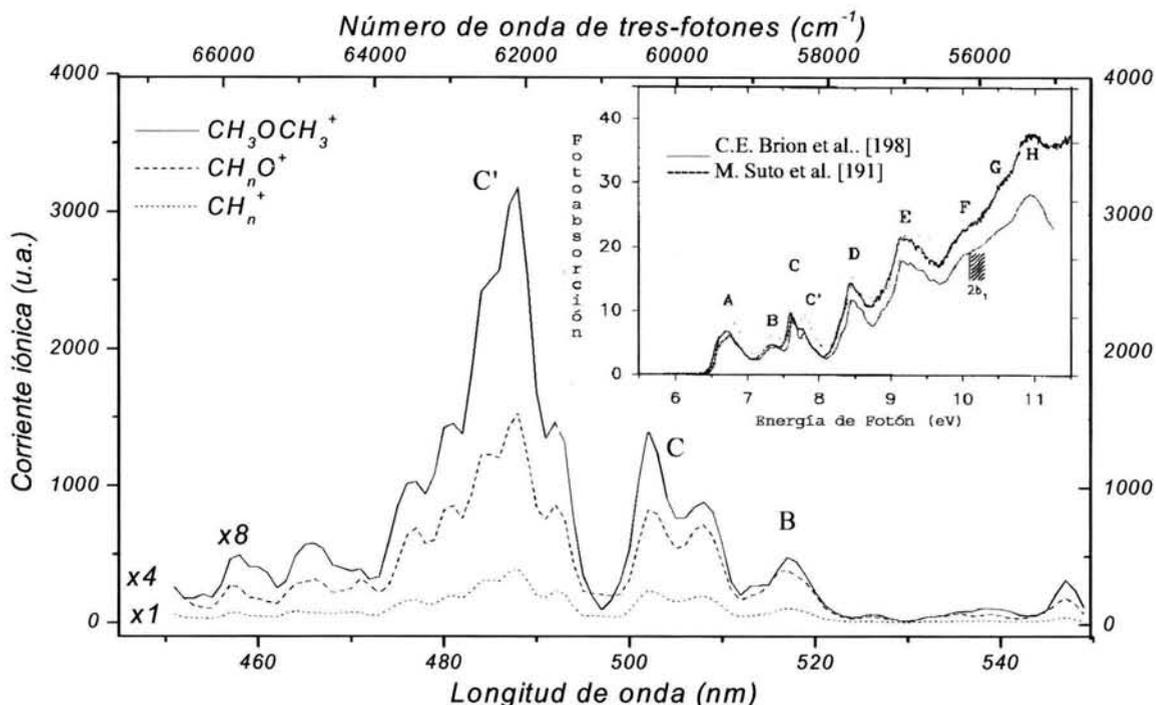


Figura 3.13. Espectro de ionización multifotónico resonante del DME en el intervalo de 450-550 nm. En la parte superior derecha aparecen los resultados reportados en las referencias [191] y [198] en un intervalo de energía mayor.

El DME tiene varios estados a los cuales es posible acceder por absorción de tres fotones en la región visible. La banda más intensa que se observa en la figura 3.13 entre 472-498 nm puede ser asignada a la transición $\tilde{C}' \leftarrow \tilde{X}$, esta banda presenta una estructura vibracional a 61457, 61965, 62416 y 62874 cm^{-1} . La siguiente serie de bandas entre 497-512 nm y 512-523 nm corresponde a las transiciones $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ y $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$. En este trabajo se reproducen de manera muy semejante los espectros de absorción del DME que han sido previamente medido por varios autores [142,191,198]. Algunas diferencias en términos de intensidad relativa entre las transiciones pueden ser probablemente debidas a la alta resolución, ancho espectral del láser, 0.2 cm^{-1} , que se ha empleado en este trabajo en comparación con

una resolución de 1 eV de otros trabajos o quizás a la diferencia entre las secciones eficaces para la absorción de un solo fotón y la absorción multifotónica.

De acuerdo con los resultados, el origen de los estados \tilde{C}' , \tilde{C} y \tilde{B} corresponden a 61457 cm^{-1} (7.615 eV), 59055 cm^{-1} (7.322 eV) y 58010 cm^{-1} (7.194 eV) respectivamente. Los resultados están en muy buen acuerdo con los obtenidos por las Ref. 191 y 199.

3.5.1.3 Espectro Fotoelectrónico

Para confirmar el número de fotones absorbidos en el proceso de ionización multifotónica y conocer cual es el potencial de ionización del DME, hemos medido la energía cinética de los electrones emitidos a 487 y 502 nm. La figura 3.14 muestra el espectro de fotoelectrones del DME a 487 y 502 nm debidos a la ionización multifotónica resonante a través de los estados \tilde{C}' y \tilde{C} respectivamente. De acuerdo con la energía de los electrones observada; 0.445 eV a 487 nm y 0.325 eV a 502 nm, es posible determinar el potencial de ionización o al menos estimar el umbral de ionización. A 502 nm (2.47 eV) el proceso de ionización multifotónica resonante (3+1) deposita en la molécula de DME una energía total de 9.88 eV, si el electrón queda con una energía de 0.325 eV entonces la molécula es ionizada con una energía de por lo menos 9.55 eV. A 487 nm (2.55 eV), en un proceso igual al ocurrido a 502 nm, es depositado en la molécula una energía total de 10.18 eV, si el electrón es emitido con una energía de 0.445 eV, la molécula es entonces ionizada con 9.74 eV. Teniendo en cuenta que los dos procesos ocurren a través de estados intermedios diferentes, es razonable pensar que a 487 nm el ión $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ queda con una energía interna mayor que en el caso en que se usó una longitud de onda de 502 nm. De cualquier forma el potencial de ionización de esta molécula es menor al valor reportado por Butler et al. [203] de $10.025 \text{ eV} \pm 0.025$, que corresponden a los resultados más recientes en el que se mide por fotoionización convencional el

potencial de ionización del DME. Nuestra medida del potencial de ionización, sin embargo, está en muy buen acuerdo con el valor reportado por Brion et al. [199], ellos utilizaron un método poco convencional; (e,e) espectroscopia bipolar, y midieron un potencial de ionización para el DME de 9.50 eV.

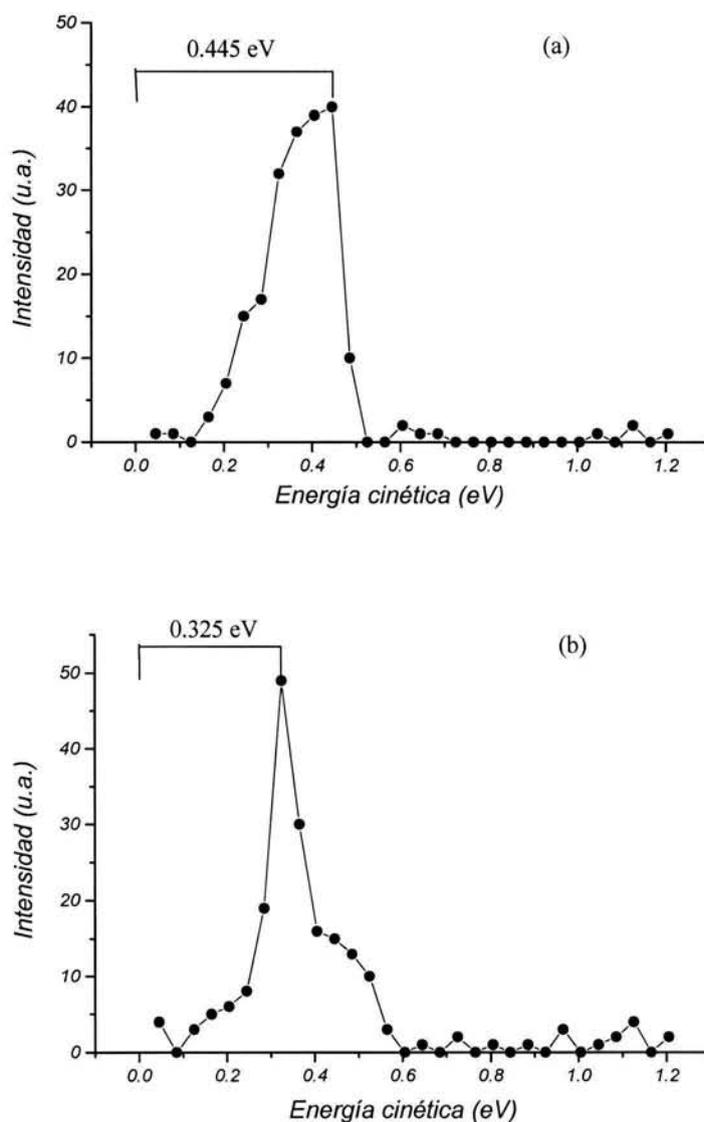


Figura 3.14. Espectro de fotoelectrones del DME at: (a) 487 nm y (b) 502 nm.

3.6 CICLOPROPANO ($c\text{-C}_3\text{H}_6$)

El ciclopropano es el hidrocarburo cíclico más pequeño en el que todos los átomos de carbono e hidrógeno son químicamente idénticos. A pesar de que el ciclopropano es un hidrocarburo saturado como el propano, es estructuralmente muy diferente y significativamente menos estable debido a la constricción que resulta de la unión cíclica de los tres carbonos que lo conforman.

La estructura electrónica y las propiedades espectroscópicas del ciclopropano han sido estudiadas extensivamente experimental y teóricamente. Esta molécula en el estado fundamental presenta una estructura geométrica D_{3h} , mientras que en el primer estado excitado la simetría es C_{2v} [204-211]. Los orbitales moleculares del ciclopropano pueden ser representados como muestra la figura 3.15.

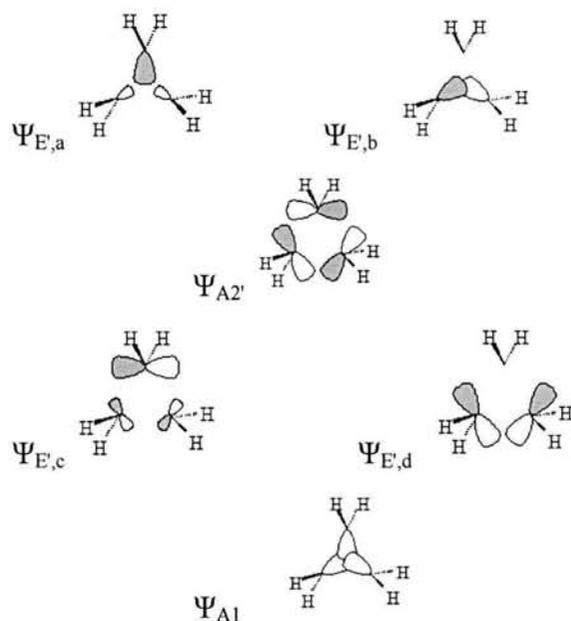


Figura 3.15. Orbitales moleculares de Ciclopropano; la energía incrementa de abajo hacia arriba

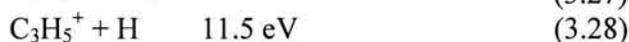
El espectro de absorción del ciclopropano consiste de tres bandas anchas a bajas energías: la primera banda se extiende de 7.44 a 8.18 eV, la segunda banda aparece

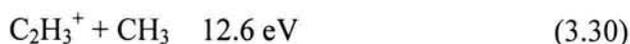
de 8.3 a 8.9 eV estas bandas presentan un coeficiente de absorción bastante débil. La tercera banda es la más intensa y se extiende en la región entre 9.2 y 10.5 eV. Más detalles de la estructura electrónica a permanece aún hoy día en la ambigüedad, incluyendo la localización de varios miembros de su serie de Rydberg [141-142].

En la región del ultravioleta extremo, Koizumi et al. [206] midieron la sección eficaz de la fotoabsorción del ciclopropano desde 30 a 130 nm y encontraron un máximo entre 70 y 80 nm de aproximadamente 90 Mb.

Por otro lado la fotodisociación del ciclopropano no ha recibido mucha atención, sin embargo, recientemente Wu, et al. y Wang y Lee [209-210] han estudiado la fotodisociación del ciclopropano a 157 nm. Wu et al. estudiaron la dinámica de la eliminación de H y H₂ en varios cicloalcanos y encontraron que la distribución de energía cinética de la eliminación de H₂ para el ciclopropano y ciclopentano es muy diferente de los *n*-alcanos, mientras que para el ciclohexano, cicloheptano y ciclooctano la distribución de energía cinética de los H₂ eliminados en la fotodisociación a 157 nm es similar a la observada en los *n*-alcanos. Esta diferencia es debida probablemente a una estructura electrónica diferente en los cicloalcanos pequeños, como resultado de la constricción del anillo.

Además de la eliminación de H₂ y H, se han investigado otros varios canales de disociación utilizando bombardeo con electrones, UVV, luz sincrotrónica y disociación multifotónica [204, 206, 208]:





Todos los canales investigados siguen mecanismos de disociación binaria, aunque también podrían ser accesibles canales de disociación triple.

3.6.1 Resultados Discusión

Se obtuvieron espectros de tiempo de vuelo multifotónicos para el ciclopropano utilizando el segundo y tercer armónico del láser del Nd:YAG (532 y 355 nm). La figura 3.16a muestra el espectro de tiempo de vuelo multifotónico del ciclopropano a 532 nm en el que se observan los fragmentos iónicos H^+ , H_2^+ , C^+ , CH^+ , CH_3^+ y C_2H_3^+ , mientras que a 355 (Fig. 3.16b) el espectro de tiempo de vuelo aparece más rico en fragmentos iónicos incluyendo los iones C_3H_5^+ y C_3H_6^+ .

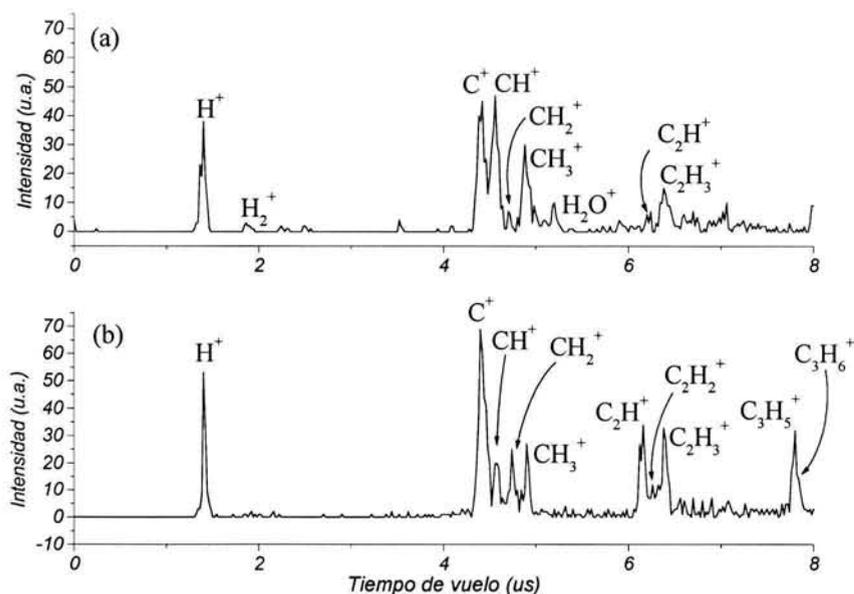


Figura 3.16. Espectros de tiempos de vuelo multifotónico del Ciclopropano a (a) 532 nm y (b) 355 nm.

De acuerdo con el diagrama de niveles de energía de la figura 3.17, se pueden interpretar a partir de los resultados encontrados en este trabajo que a 532 nm la molécula de ciclopropano puede absorber uno o dos fotones para acceder a los canales de disociación $C_3H_4 + H_2$ y $C_2H_3 + CH_3$ o que se encuentran a 2.34 y 4.64 eV respectivamente ya que cada fotón de 532 nm tiene una energía de 2.33 eV, que podría ser suficiente para alcanzar el primer canal de disociación, los fragmentos neutros formados pueden absorber más fotones y alcanzar su potencial de ionización. La observación del fragmento H_2^+ puede considerarse como una evidencia de este mecanismo debido que es el único canal de disociación que lleva a la formación de este fragmento (reacción 3.25). El segundo canal de disociación al cual puede acceder la molécula por la absorción de dos fotones de 532 nm, permite la formación de los fragmentos neutros C_2H_3 y CH_3 (reacción 3.27), estos dos fragmentos aparecen ionizados en el espectro de tiempo de vuelo, lo cual permite sugerir que la apertura de este canal es más probable que la apertura del canal $C_3H_5 + H$. Este último canal también se podría ver favorecido en un proceso multifotónico de dos fotones, aunque la ausencia del fragmento $C_3H_5^+$ en el espectro de tiempos de vuelo hace suponer que este proceso no se presenta y por lo tanto los protones observados son originados en los procesos de disociación e ionización posteriores. Los resultados del proceso multifotónico sobre el ciclopropano a 532 nm revelan un típico mecanismo de Disociación-Ionización en el que el análisis del proceso de ionización resulta particularmente complicado debido a la formación de varios sistemas moleculares, cada uno de ellos con su estructura mecano-cuántica específica.

Como se mencionó anteriormente, el espectro de tiempo de vuelo a 355 nm aparece muy rico en fragmentos ionizados, es de particular importancia la presencia del ión molecular (ión padre), se puede suponer que el proceso multifotónico ocurre a través de un mecanismo de Ionización-Disociación. La molécula absorbe tres fotones, en un proceso multifotónico no resonante, hasta alcanzar el potencial de ionización que está ubicado a una energía de aproximadamente 9.5 eV (concuere con 3 fotones de 355

nm). La observación de los demás fragmentos se debe a la absorción de más fotones; un fotón en el caso de $C_3H_5^+$ (11.5 eV) y $C_2H_3^+$ (12.6 eV); dos fotones CH_3^+ (13.5 eV) y CH_2^+ (14.4 eV).

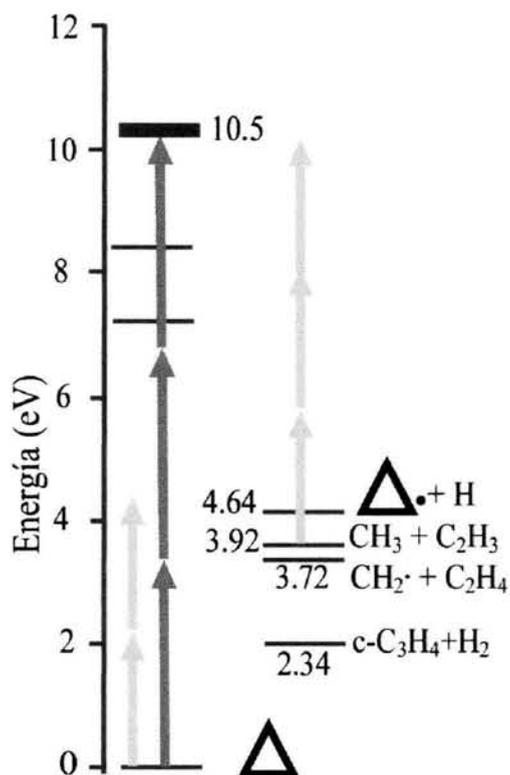


Figura 3.17. Diagrama de energías el ciclopropano donde se indican los canales de disociación. Las flechas en color azul representan los fotones de 355 nm y la verdes los fotones de 532 nm [204, 206, 208].

CONCLUSIONES

El conocimiento de la estructura de la materia ha sido uno de los más grandes objetivos del hombre desde el comienzo de sus tiempos. Para lograr ese objetivo ha desarrollado una gran variedad de metodologías que se renuevan y sofistican día a día, debido precisamente a la acumulación de conocimiento sobre la materia misma. Los procesos multifotónicos y en general los denominados procesos no lineales son, desde hace algún tiempo, objeto de mucha investigación. Estos estudios han permitido conocer aún más sobre la estructura mecánico cuántica de sistemas atómicos y moleculares y su comportamiento cuando son expuestos a radiación electromagnética intensa.

En este trabajo se logró montar y poner en funcionamiento óptimo un sistema para el estudio del proceso de ionización multifotónica de átomos y moléculas. Este sistema hace posible estudiar la dinámica de la disociación molecular a través de la detección de los fragmentos originados en el proceso de fragmentación e ionización multifotónico. Es posible identificar mecanismos de ionización-disociación o disociación-ionización y los estados mecánico cuánticos a través de los cuales ocurren estos procesos. El sistema tiene además la capacidad de medir la energía de los electrones producidos en el proceso de ionización multifotónica y por lo tanto hace posible la determinación de umbrales de ionización en sistemas atómicos o moleculares.

El montaje de un sistema de alta sofisticación técnica como el que se desarrolló en este trabajo, solo se justifica si va a ser empleado en estudios de alta complejidad como es la investigación del proceso multifotónico en sistemas atómicos o moleculares. Por lo tanto, se estudió la ionización y disociación multifotónica de

moléculas orgánicas prototipo: metano, acetona, metanol, ácido acético, dimetiléter y ciclopropano.

El proceso multifotónico en la molécula de metano, a 355 nm, origina inicialmente la disociación a fragmentos neutros y posteriormente, dentro del ancho temporal del pulso láser, los fragmentos neutros absorben múltiples fotones hasta alcanzar su ionización. Se observaron todos los fragmentos posibles del metano y en ningún caso fue posible observar el ión molecular a la longitud de onda utilizada. Este es un ejemplo muy interesante del proceso de disociación-ionización en esta molécula. Por otro lado, a intensidades relativamente intensas fue posible observar el ión C^{2+} , lo cual abre la posibilidad de utilizar la ionización multifotónica como una fuente de generación de iones multicargados.

Se estudió la ionización y disociación multifotónica de la acetona a dos intervalos de longitudes de onda; 582.00-585.80 nm y a 490.00-510.00 nm. En el primer intervalo se observó ionización multifotónica resonante (3+2) a través de los estados 3s-Rydberg, y en la segunda región se observó la ionización multifotónica resonante (3+1) vía el estado 3p-Rydberg. En ambos casos se identificaron los canales de disociación del catión de acetona; $CH_3CO^+ + CH_3$ y $CH_3CO + CH_3^+$, sin embargo en la primera región se identificó un tercer canal que produce el ión COH^+ . La formación de este ión se atribuyó al equilibrio tautómerica ceto-enol y la posterior disociación del ión enólico. En esta molécula fue posible obtener el espectro multifotónico resonante (3+2) a través del estado 3s y (3+1) a través de 3p-Rydberg. Esta observación permitió asignar el origen y varios niveles vibracionales excitados en el estado 3s-Rydberg.

La ionización y disociación multifotónica del metanol se estudió a 355 nm. El espectro de tiempos de vuelo apareció rico en fragmentos entre los que se destaca el

ión molecular. Este es un ejemplo de un proceso que sigue un mecanismo de ionización-disociación y que tiene gran importancia en análisis químico.

El ácido acético se estudió en forma similar al metanol, en este caso el proceso multifotónico ocurre por la disociación inicial de la molécula y posterior ionización de sus fragmentos. La observación de los fragmentos ionizados CH_3CO^+ , CH_3^+ y CO^+ requieren hasta 7 fotones 355 nm. El estudio de la ionización multifotónica del ácido acético permite obtener valores más precisos de la energía de los estados predisociativo que los obtenidos por otros métodos como la pirolisis o los cálculos termoquímicos. Los productos originados por la pirolisis pueden ser igualmente generados a través de procesos multifotónicos, por tal razón es posible utilizar esta metodología en la generación de especies altamente reactivas como los radicales, que entre otras cosas, pueden ser útiles en la formación de nanoestructuras.

Se investigó la ionización y disociación multifotónica del dimetiléter en la región de longitudes onda de 450-550 nm y a 355 nm. Se observaron espectros de ionización multifotónica resonante en la región de 450 a 550 nm que reproducen parcialmente los espectros de absorción en la región de 150-183 nm. En esta región se reconoció las transiciones $\tilde{C}' \leftarrow \tilde{X}$, $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ y $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$. También se midió la energía de los fotoelectrones y se determinó el potencial de ionización alrededor de 9.55 eV. A 355 nm, la molécula de DME sufre disociación por absorción de un fotón y luego los fragmentos neutros son ionizados por absorción de múltiples fotones. La disociación a CH_3O y CH_3 ocurre por la absorción de un fotón con energía de 3.49 eV.

Se observó el proceso de ionización y disociación multifotónica del ciclopropano a 355 y 532 nm. A 355 nm la molécula es ionizada por la absorción de tres fotones sin pasar por un estado intermedio (proceso no resonante), la presencia del ión molecular en el espectro de tiempos de vuelo es evidencia de que inicialmente ocurre la

ionización y luego la disociación. En contraste, a 532 nm la molécula puede alcanzar dos canales de disociación dando como resultado fragmentos neutros que son posteriormente ionizados y detectados. En este caso se observa la alta selectividad del láser para inducir uno u otro mecanismo de ionización.

Los resultados obtenidos muestran la potencialidad de proceso multifotónico como herramienta para la obtención y estudio de sistemas atómicos o moleculares en estado ionizado. De la misma forma, la ionización multifotónica puede ser empleada como una metodología complementaria para el estudio espectroscópico de estados excitados en sistemas moleculares.

Se ha demostrado que la ionización multifotónica es una poderosa herramienta para la ionización a longitudes de onda del ultravioleta o visible, de sistemas atómicos y moleculares con potenciales de ionización en la región de ultravioleta vacío o ultravioleta extremo. Por lo tanto puede ser una alternativa a los estudios de fotoionización que requieren de fuentes de alta sofisticación como el sincrotrón.

La tabla II muestra en forma resumida las condiciones a las cuales se estudiaron las diferentes moléculas y los resultados obtenidos en cada una de ellas.

Tabla II. Resumen de los resultados obtenidos

Molécula	Longitud de Onda (nm)	Procesos	Potencias (mJ/pulso)	Fragmentos Iónicos
Metano	355	DI	120-230	CH ₃ ⁺ , CH ₂ ⁺ , CH ⁺ , C ⁺ , C ⁺⁺ , H ₂ ⁺ y H ⁺
Acetona	582-585.8	ID	8-22	CH ₃ ⁺ , COH ⁺ , CH ₃ CO ⁺ y CH ₃ COCH ₃ ⁺
	490-510	ID	5-20	CH ₃ ⁺ , CH ₃ CO ⁺ y CH ₃ COCH ₃ ⁺
Metanol	355	ID	100-150	H ⁺ , C ⁺ , CH ₃ ⁺ , OH ⁺ , H ₂ O ⁺ , CO ⁺ , COH ⁺ , CH ₃ O ⁺ , CH ₃ OH ⁺ y (CH ₃ OH)H ⁺
Ácido Acético	355	DI	100-200	CH ₃ ⁺ , CH ₃ CO ⁺ , CO ⁺ , CH ₂ ⁺ , CH ⁺ , C ⁺ y H ⁺
Dimetil Éter	450-550	ID	4-20	CH ₃ ⁺ , CH ₃ O ⁺ , CH ₂ O ⁺ , CHO ⁺
	355	DI	80-120	CH ₃ OCH ₃ ⁺
Ciclopropano	532	DI	80-150	H ⁺ , H ₂ ⁺ , C ⁺ , CH ⁺ , CH ₃ ⁺ y C ₂ H ₃ ⁺
	355	ID	60-100	H ⁺ , H ₂ ⁺ , C ⁺ , CH ⁺ , CH ₃ ⁺ , C ₂ H ₃ ⁺ , C ₃ H ₅ ⁺ y C ₃ H ₆ ⁺

Proyecciones Futuras

Se pretende utilizar una fuente láser con pulsos ultracortos que permitirá obtener densidades de potencias del orden de 10^{15} Wcm^{-2} . A estas densidades de potencias es posible obtener iones multicargados de cualquier especie molecular. En estas condiciones se pueden estudiar fenómenos como la ionización por tunelaje o la absorción de fotones por encima del umbral de ionización. Los pulsos ultracortos permiten controlar la disociación del sistema molecular de tal forma que se puede alcanzar el potencial de ionización sin fragmentación.

Se pretende instalar un analizador de electrones de mayor resolución que permita hacer espectroscopia vibracional de estados electrónicos excitados.

Es posible adecuar el sistema de introducción de la muestra de tal manera que sea posible con este sistema hacer desorción e ionización láser asistida por una matriz (MALDI por sus siglas en inglés). En estas condiciones sería posible estudiar sistemas moleculares de alto peso molecular como proteínas, polímeros, etc.

Publicaciones que se derivan de este trabajo

1. E. Mejia-Ospino, I. Alvarez y C. Cisneros, "Opo-time of flight system for multiphoton ionization and dissociation studies" Rev. Mex. Fis. (en Prensa)
2. E. Mejia-Ospino, G. García, A. Guerrero, I. Alvarez y C. Cisneros. "High Resolution Multiphoton Ionization and Dissociation of Acetone via $3s \leftarrow n$ Rydberg Transitions", Eur. Phys. J. D. (aceptado)
3. E. Mejia-Ospino, I. Alvarez y C. Cisneros, "Resonance Multiphoton Ionization and Dissociation of Dimethyl Ether via the \tilde{C}' , \tilde{C} and \tilde{B} states". Para ser enviado al Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.
4. E. Mejia-Ospino, G. García, A. Guerrero, I. Alvarez y C. Cisneros. "Three-Photon Resonance Multiphoton Ionization and Dissociation of Acetone via $3s \leftarrow n$ and $3p \leftarrow n$ Rydberg Transitions" Proceeding of the XXIII INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHOTONIC ELECTRONIC, AND ATOMIC COLLISIONS July 23 – 29, 2003, Stockholm, Sweden.
5. E. Mejia-Ospino, G. García, A. Guerrero, I. Alvarez y C. Cisneros. "Multiphoton Ionization and dissociation dynamics of Methanol at 355 nm. Proceeding of the XXIII INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHOTONIC ELECTRONIC, AND ATOMIC COLLISIONS July 23 – 29, 2003, Stockholm, Sweden.
6. E. Mejia-Ospino, I. Alvarez y C. Cisneros, "Multiphoton Dissociation of Methane at 355 nm" (en preparación)
7. E. Mejia-Ospino, I. Alvarez y C. Cisneros, "Multiphoton Ionization of Cyclopropane at 532 and 355 nm" (en preparación)

REFERENCIAS

1. P. M. Johnson, M. R. Berman, y D. Zakheim. *J. Chem. Phys.* **62**, 2500 (1975)
2. P. M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **62**, 4562 (1975)
3. P. M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **64**, 4143 (1976)
4. P. M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **64**, 4683 (1976)
5. D. Zakheim y P. M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **68**, 3644 (1978)
6. G. Petty, C. Tay, y F. W. Dalby. *Phys. Rev. Lett.* **34**, 1207 (1975)
7. F. W. Dalby, G. Petty-Sil, M. H. Pryce, y C. Tay. *Can. J. Phys.* **55**, 1033 (1977)
8. C. Tay, y F. W. Dalby. *Can. J. Phys.* **56**, 183 (1978)
9. L. Zandee, R. B. Bernstein, y D. A. Lichtin. *J. Chem. Phys.* **69**, 3427 (1978)
10. L. Zandee y R. B. Bernstein. *J. Chem. Phys.* **70**, 2574 (1979)
11. L. Zandee y R. B. Bernstein. *J. Chem. Phys.* **71**, 1359 (1979)
12. D. A. Lichtin, S. Datta-Ghosh, K. R. Newton, y R. B. Bernstein. *Chem. Phys. Lett.* **75**, 214 (1980)
13. K. R. Newton, D. A. Lichtin y R. B. Bernstein. *J. Phys. Chem.* **85**, 15 (1981)
14. D. H. Parker, R. B. Bernstein, y D. A. Lichtin. *J. Chem. Phys.* **75**, 2577 (1981)
15. D. A. Lichtin, R. B. Bernstein, y K. R. Newton. *J. Chem. Phys.* **75**, 5729 (1981)
16. D. H. Parker, y R. B. Bernstein. *J. Phys. Chem.* **86**, 60 (1982)
17. E. W. Schlag y H. J. Neusser. *Acc. Chem. Res.* **16**, 355 (1983)
18. U. Boesl, H. J. Neusser, y E. W. Schlag. *Chem. Phys.* **55**, 193 (1981)
19. U. Boesl, H. J. Neusser, y E. W. Schlag. *J. Chem. Phys.* **72**, 4327 (1980)
20. U. Boesl, H. J. Neusser, y E. W. Schlag. *Chem. Phys. Lett.* **87**, 1 (1982)
21. W. Dietz, H. J. Neusser, U. Boesl, E. W. Schlag y S. H. Lin. *Chem. Phys.* **66**, 105 (1982)
22. D. L. Feldman, R. K. Lengel y R. N. Zare. *Chem. Phys. Lett.* **52**, 413 (1977)
23. S. L. Anderson, D. M. Rider y R. N. Zare. *Chem. Phys. Lett.* **93**, 11 (1982)
24. U. Boesl, H. J. Neusser, y E. W. Schlag. *J. Amer. Chem. Soc.* **103**, 5058 (1981)
25. C. T. Rettner y J. H. Brophy. *Chem. Phys.* **56**, 53 (1981)
26. M. Stuke, D. Sumida y C. Wittig. *J. Phys. Chem.* **86**, 438 (1982)
27. H. Shinohara, y N Nishi. *Chem. Phys. Lett.* **87**, 561 (1982)
28. J. B. Hopkins, D. E. Powers y R. E. Smalley. *J. Phys. Chem.* **85**, 3739 (1981)
29. E. W. Schlag y H. J. Neusser. *Acc. Chem. Res.* **16**, 355 (1983)
30. K. W. D Ledingham, y R. P. Singhal. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes.* **163**, 149 (1997)
31. D. J. Smith, et al. *J. Phys. Chem. A* **102**, 2519 (1998)
32. A. Gadaken, M. B. Robin y Y. Yafet. *J. Chem. Phys.* **76**, 4798 (1982)
33. T. Tsukiyama, B. Katz y R. Bersohn. *Chem. Phys. Lett.* **124**, 309 (1986)
34. Y. Jiang, M. R. Giorgi-Arnazi y R. B. Bernstein. *Chem. Phys.* **106**, 171 (1981)

35. R. J. S. Morrinson, B. M. Rockney y E. R. Grant. *J. Chem. Phys.* **75**, 2643 (1980)
36. V. S. Antonov, V. S. Letokhov, y A. N. Shibanov. *Appl. Phys.* **22**, 293 (1980)
37. J. J. Yang, D. A. Gobeli, R. S. Pandolfi, y M. A. El-Sayed. *J. Phys. Chem.* **87**, 2255 (1983)
38. J. J. Yang, D. A. Gobeli, y M. A. El-Sayed. *J. Phys. Chem.* **89**, 3426 (1985)
39. S.R. Long et al. *Chem. Phys.* **78**, 3341 (1983)
40. M. Baba, et al. *Chem. Phys.* **83**, 221 (1984)
41. J.W. Hepburn, et al. *J. Chem. Phys.* **76**, 4287 (1982)
42. B. S. Prall, M. J. DeWitt, y R. J. Levis. *J. Chem. Phys.* **111**, 2865 (1999)
43. M. J. DeWitt y R. J. Levis. *J. Chem. Phys.* **110**, 11368 (1999)
44. M. J. DeWitt y R. J. Levis. *J. Chem. Phys.* **108**, 7045 (1998)
45. B. S. Prall, M. J. DeWitt, y R. J. Levis. *J. Chem. Phys.* **113**, 1553 (2000)
46. P. Tzallas, et al. *J. Phys. Chem. A.* **105**, 529 (2001)
47. K. W. D. Ledingham, et al. *J. Phys. Chem. A.* **102**, 3002 (1998)
48. C. Kosmidis, et al. *J. Phys. Chem. A.* **101**, 2264 (1997)
49. H. S. Kilic, et al. *J. Phys. Chem. A.* **102**, 817 (1997)
50. K. W. D. Ledingham, et al. *Chem. Phys. Lett.* **247**, 555 (1995)
51. K. W. D. Ledingham, et al. *J. Phys. Chem. A.* **103**, 2952 (1999)
52. J.C. Miller, y R. N. Compton et al. *J. Chem. Phys.* **84**, 675 (1986)
53. J.T. Meek, et al. *J. Chem. Phys.* **82**, 1741 (1985)
54. K. Kimura, *Adv. Chem. Phys.* **60**, 161 (1983)
55. Y. Achiva, et al. *J. Chem. Phys.* **80**, 6047 (1983)
56. S.L. Anderson, et al. *J. Chem. Phys.* **82**, 5329 (1985)
57. J.T. Meek, et al. *J. Phys. Chem.* **86**, 2809 (1982)
58. M.A. Smith, J. W. Hager, y S. C. Wallace. *J. Chem. Phys.* **80**, 3097 (1984)
59. M. Kawasaki, et al. *Chem. Phys. Lett.* **114**, 473 (1985)
60. S.T Pratt, P. M. Dehmer y J. L. Demher. *J. Chem. Phys.* **80**, 1706 (1984)
61. S.T Pratt, P. M. Dehmer y J. L. Demher. *Chem. Phys. Lett.* **105**, 28 (1984)
62. H. Rottke, y K. H. Welge. *Chem. Phys. Lett.* **99**, 456 (1983)
63. Y. Achiba, et al. *J. Chem. Phys.* **78**, 5474 (1983)
64. S. N. Dixit, y V. Mckoy. *J. Chem. Phys.* **82**, 3546 (1985)
65. K. Walter, R. Weinkauff, U. Boesl y E. W. Schlag. *Chem. Phys. Lett.* **155**, 8 (1989)
66. Q. Li, R. T. Carter, y J. R. Huber. *Chem. Phys. Lett.* **334**, 39 (2001)
67. C. L. Barrie, et al. *J. Phys. Chem. A.* **105**, 2557 (2001)
68. R. Itakura, et al. *J. Chem. Phys.* **114**, 5598 (2001)
69. Q. Zhong, L. Poth, y A. W. Castleman, Jr. *J. Chem. Phys.* **110**, 192 (1999)
70. F. Muhlberger, R. Zimmermann, y A. Kettrup. *Anal. Chem.* **73**, 3590 (2001)
71. R. M. Garnica, et al. *Anal. Chem.* **72**, 5639 (2000)
72. B. M. Cullum, S. K. Shealy, y S. M. Angel. *App. Spectros.* **53**, 1646 (1999)
73. V. N. Lokhman, D. D. Ogurok, E. A. Ryabov. *Chem. Phys.* **271**, 357 (2001)
74. K. Konig. *J. Microsc.* **200**, 83 (2000)

75. J. Matsumoto, C.-H. Lin, y T. Imasaka. *Anal. Chem.* **69**, 4524 (1997)
76. W. B. Tzeng, K. Narayanan, y J. L. Lin. *App. Spec*
77. I. Powis, en: M. N. R. Ashfold y J. E. Baggott (Editores), *Advances Gas-Phase Photochemistry and Kinetics: Molecular Photodissociation Dynamics*, The Royal Society of Chemistry, Burlington House, Piccadilly, London, 1987, pp. 211.
78. H. Reisler y C. Wittig, en: K. P. Lawley (Editor), *Photodissociation and Photoionization*, John Wiley & Sons Ltd. Los Angeles, California, USA, 1986, pp. 1.
79. R. N. Compton y J. C. Millar en: D. K. Evans (Editor), *Laser Application in Physical Chemistry*, Marcel Dekker, Inc. New York, USA, 1989, pp. 221.
80. F. H. M. Faisal, *Theory of Multiphoton Processes*, Plenum Press, New York y Londres, 1987.
81. J. R. Oppenheimer. *Phys. Rev.* **31**, 66 (1928)
82. C. Laczos, *L. Phys.* **62**, 518 (1930); **65**, 431 (1930); **68**, 204 (1931)
83. L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP.* **20**, 1307 (1965)
84. S. L. Chin. *Phys. Rev. A.* **4**, 992 (1971)
85. F. V. Bunkin y I. I. Tugov. *Phys. Rev. A.* **8**, 601 (1973).
86. F. V. Bunkin y I. I. Tugov. *Phys. Rev. A.* **8**, 620 (1973).
87. C. S. Chang. *Phys. Rev. A.* **9**, 1769 (1974)
88. Y. Heno, A. Maquet, y R. Schwarcz. *Phys. Rev. A.* **14**, 1932 (1976)
89. D. A. Lichtin, et al. *J. Amer. Chem. Soc.* **105**, 2109 (1983)
90. J. Silberstein y R. D. Levine. *J. Chem. Phys.* **75**, 5735 (1981)
91. K. B. Whaley y J. C. Light. *J. Chem. Phys.* **77**, 1818 (1982)
92. M. J. Davis y R. E. Wyatt. *Chem. Phys. Lett.* **86**, 235 (1982)
93. H. C. Baker. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1579 (1983)
94. Y. Fujimara et al. *J. Phys. Chem.* **87**, 2277 (1983)
95. S. H. Lin, et al. *J. Phys. Chem.* **87**, 2895 (1983)
96. Y. Fuyimura y S. H. Lin. *J. Chem. Phys.* **78**, 6468 (1983)
97. L. Rosenberg. *Phys. Rev. A.* **30**, 245 (1984)
98. S. -I. Chu. *Adv. At. Mol. Phys.* **21**, 197 (1985)
99. L. Allen, et al. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 309 (1985)
100. J. Chang, S. L. Ding y R. E. Wyatt. *J. Chem. Phys.* **83**, 3244 (1985)
101. S. N. Dixit y V. McKoy. *J. Chem. Phys.* **82**, 3546 (1985)
102. X. Boe-Min y W. Xie. *J. Chem. Phys.* **84**, 114 (1986)
103. N. L. Manakov, V. D. Ovsianikov, y L. P. Rapoport. *Phys. Rep.* **141**, 319 (1986)
104. A. Boeglin, B. Fain y S. H. Lin. *J. Chem. Phys.* **84**, 4838 (1986)
105. A. D. Bandrauk y O. Atabek. *J. Phys. Chem.* **91**, 6469 (1987)
106. T. S. Luk y C. K. Rhodes. *Phys. Rev. A.* **38**, 6180 (1988)
107. Y. Nomura, Y. Fujimura y H. Kono. *J. Chem. Phys.* **88**, 1501 (1988)
108. B. Fain, A. Boeglin y S. H. Lin. *J. Chem. Phys.* **88**, 7559 (1988)
109. S. H. Lin, Y. Nombra y Y. Fuyimura. *J. Chem. Phys.* **92**, 2910 (1990)
110. M. Pont, R. Shakeshaft y R. M. Potvliege. *Phys. Rev. A.* **42**, 6969 (1990)
111. Q. Su y J. H. Eberly. *Phys. Rev. A.* **44**, 5997 (1991)

112. Don-Sheng Guo, y G. W. F. Drake. *Phys. Rev. A.* **45**, 6622 (1992)
113. P. Dietrich, et al. *Phys. Rev. A.* **47**, 2305 (1993)
114. J. H. Posthumus et al. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, L349 (1995)
115. M. Persico y P. Van Leuven. *Phys. Rev. A.* **53**, 366 (1996).
116. J. H. Posthumus et al. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31**, L553 (1998)
117. Y. Dai et al. *Chem. Phys.* **271**, 71 (2001)
118. V. V. Gridchin, A. M. Popov, y O. V. Smirnova. *JETP.* **93**, 295 (2001)
119. J. Colgan, et al. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, 2089 (2001)
120. B. K. Dey. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, 2189 (2001)
121. J. M. Fini, et al. *Phys. Rev. A.* **64**, 043813 (2001)
122. R. F. Fox y L. V. Vela-Arevalo. *Phys. Rev. A.* **66**, 053402 (2002)
123. Pulsed Nd:YAG Laser, Quanta Ray, Series PRO-210, User's Manual. Spectra-Physics, Inc. Mountain View 1998.
124. Optical Parametric Oscillator, MOPO-730, User's Manual, Quanta Ray, Spectra-Physics Inc. Mountain View 1995.
125. G. S. He and S. H. Liu. *Physics of Nonlinear Optics.* World Scientific Publishing Co. Singapore 1999
126. B. A. Mamyrin. *Int. J. of Mass Spectrom.* **206**, 251 (2001).
127. M. Guilhaus, D. Selby, y V. Mlynski. *Mass Spectrom. Rev.* **19**, 65 (2000).
128. M. Guilhaus. *J. Mass Spectrom.* **30**, 1519E (1995).
129. W. C. Wiley y I. H. McLaren. *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
130. H. Wollnik. *J. Mass Spectrom.* **34**, 991 (1999)
131. E. De Hoffmann, J. Charette y V. Stroobant. *Mass Spectrometry: Principles and Applications.* John Wiley & Sons, Inc. New York, USA 2000.
132. D. W. Savin et al. *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 67 (1995)
133. S. Pszona. *Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. A.* **421**, 227 (1999)
134. Electrostatic Energy Analyzer, AC-900B, User's Manual, COMSTOCK Inc. Oak Ridge, TN. 1998.
135. R. E. Smalley, L. Wharton and D. H. Levy. *Spectrosc. with Supersonic Jets.* **10**, 139 (1977)
136. A. Kantrowitz y J. Grey. *Rev. of Sci. Instrum.* **22**, 328 (1953).
137. G. B. Kistiakowsky y W. P. Slichter. *Rev. of Sci. Instrum.* **22**, 333 (1953).
138. Turbo-MCS A67-BI, User's Manual, EG&E ORTEC, USA
139. R. N. Compton, et al. *Chem. Phys. Lett.* **71**, 87 (1980)
140. S. J. Bajic, et al. *Phys. Rev. A.* **44**, 2102 (1991)
141. S.T Pratt, P. M. Dehmer y J. L. Demher. *Phys. Rev. A.* **35**, 3793 (1987)
142. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Poly-atomic Molecules,* Krieger Publishing Company, Malabar, Florida 1991.
143. M. B. Robin. *Higher Excited Status of Polyatomic Molecules. III,* Academic Press, Inc. London 1985.
144. N. Waifan, W. C. Walter y G. L. Weissler. *Phys. Rev.* **99**, 542 (1955)

145. K. Watanabe. *J. Chem. Phys.* **26**, 542 (1957)
146. K.-M. Weitzel et al. *J. Chem. Phys.* **111**, 8267 (1999)
147. G. Dujardin, D. Winkoun, y S. Leach. *Phys. Rev. A.* **31**, 3027 (1985)
148. C. J. Latimer et al. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 2667 (1999)
149. A. J. R. Heck, R. N. Zare y D. W. Chandler. *J. Chem. Phys.* **104**, 3399 (1996)
150. A. J. R. Heck, R. N. Zare y D. W. Chandler. *J. Chem. Phys.* **104**, 4019 (1996)
151. A. M. Mebel, S.-H. Lin y C.-H. Chang. *J. Chem. Phys.* **106**, 2612 (1997)
152. A. M. Mebel, y S.-H. Lin. *Chem. Phys.* **215**, 329 (1997)
153. D. H. Mordaunt, et al. *J. Chem. Phys.* **98**, 2054 (1993)
154. G. A. Gaines, D. J. Donalson, S. J. Strickler, and V. Vaida. *J. Phys. Chem.* **92**, 2762 (1988)
155. D. J. Donalson, G. A. Gaines, and V. Vaida. *J. Phys. Chem.* **92**, 2766 (1988)
156. R. McDiarmid. *J. Chem. Phys.* **95**, 1530 (1991)
157. J. G. Philis and L. Goodman. *J. Chem. Phys.* **98**, 3795 (1993)
158. S. A. Buzza, E..M. Snyder, and W. Castleman, Jr. *J. Chem. Phys.* **104**, 5040 (1996)
159. Q. Zhong, L. Poth, y A.W. Castleman, Jr. *J. Chem. Phys.* **110**, 192 (1999)
160. R. McDiarmid y A. Sabljic. *J. Chem. Phys.* **89**, 6086 (1988)
161. J. G. Philis, J. M. Berman, y L. Goodman. *Chem. Phys. Lett.* **167**, 16 (1990)
162. T. Kandu, S. N. Thakur, and L. Goodman. *J. Chem. Phys.* **97**, 5410 (1992)
163. X. Xing, R. McDiarmid, J.G. Philis, and L. Goodman. *J. Chem. Phys.* **99**, 7565 (1993)
164. Y. F. Zhu, S.L. Allman, R.C. Phillips, W.R. Garret, C.H. Chen. *Chem. Phys.* **202**, 175 (1996)
165. V. Galasso. *J. Chem. Phys.* **92**, 2495 (1990)
166. S. R. Gwaltney and R.J. Bartlett. *Chem. Phys. Lett.* **241**, 26 (1995)
167. M. Merchan, B. O. Roos, R. McDiarmid, and X. Xing. *J. Chem. Phys.* **104**, 1791 (1996)
168. W. M. Jackson and D. Xu. *J. Chem. Phys.* **113**, 3651 (2000)
169. W. M. Trott, N.C. Blais, and E.A. Walters. *J. Chem. Phys.* **69**, 3150 (1978)
170. C. Majumder, O.D. Jayakumar, R.K. Vatsa, S.K. Kulshreshtha, J.P. Mittal. *Chem. Phys. Lett.* **304**, 51 (1999)
171. M. A. Trikoupis and J. K. Terlouw. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12131 (1998)
172. P. Mourgues, et al. *Int. J. Mass Spectrom.* **210/211**, 429 (2001)
173. J. Berkowitz. *J. Chem. Phys.* **69**, 3044 (1978)
174. Y. Wen, et al. *J. Chem. Phys.* **101**, 5665 (1994)
175. E. Sominska y A. Gedanken. *J. Mol. Spectros.* **175**, 234 (1996)
176. K. Xu, G. Amaral, and J. Zhang, *J. Chem. Phys.* **111**, 6271 (1999).
177. Y. J. Shi, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **116**, 6990 (2002)
178. D. S. Bomse, S. Dougal y R. L. Woodin. *J. Phys. Chem.* **90**, 2460 (1986)
179. M. Ivanco, D. K. Evans, and R. D. McAlpine, *J. Phys. Chem.* **93**, 2383 (1989).
180. O. V. Boyarkin, et al. *J. Chem. Phys.* **117**, 9793 (2002)
181. R. Rejoub, et al. *J. Chem. Phys.* **118**, 1756 (2003)

182. F. Mafuné, J. Kohno y T. Kondow. *J. Phys. Chem.* **100**, 10041 (1996)
183. S. Morgan, R. G. Keesee, y A. W. Castleman Jr. *J. Phys. Chem.* **82**, 4076 (1985)
184. S. S. Hunnicutt, L. D. Waits, y J. A. Guest. *J. Phys. Chem.* **93**, 5188 (1989)
185. S. S. Hunnicutt, L. D. Waits, y J. A. Guest. *J. Phys. Chem.* **95**, 562 (1991)
186. C. A. Longfellow, Y. T. Lee. *J. Phys. Chem.* **99**, 15537 (1995)
187. J. J. Nash and J. S. Francisco. *J. Phys. Chem. A.* **102**, 236 (1998).
188. B. S. Jursic. *Chem. Phys. Lett.* **295**, 447 (1998).
189. J. J. DelBruno. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* **139**, 1 (1994).
190. K. Kameta, et al. . *J. Chem. Phys.* **96**, 4911 (1992).
191. M. Suto, C. Ye and L. C. Lee. *J. Chem. Phys.* **89**, 6555 (1988).
192. G. Inoue, H. Akimoto and M. Okuda. *J. Chem. Phys.* **72**, 1769 (1980).
193. H. Koizumi. *J. Chem. Phys.* **85**, 4276 (1986).
194. R. McDiarmid. *J. Chem. Phys.* **60**, 4091 (1974).
195. J. F. Meagher and R. B. Timmons. *J. Chem. Phys.* **57**, 3175 (1972).
196. G. J. Hernandez. *J. Chem. Phys.* **38**, 1644 (1963).
197. A. J. Harrison and D. R. W. Price. *J. Chem. Phys.* **30**, 357 (1959).
198. R. Feng, G. Cooper, C. E. Brion. *Chem. Phys.* **260**, 391 (2000).
199. R. Feng, G. Cooper, C. E. Brion. *Chem. Phys.* **270**, 319 (2001).
200. W. R. Wadt, W. A. Goddard III. *Chem. Phys.* **18**, 1 (1976).
201. W. -C. Tam, C. E. Brion. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **4**, 263 (1974).
202. R. B. Bernstein. *J. Phys. Chem.* **86**, 1178 (1982)
203. J. J. Butler et al. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* **58**, 1 (1984).
204. M. B. Robin, y N. A Kuebler. *J. Chem. Phys.* **69**, 806 (1978)
205. M. Dupuis, y J. Pacansky. *J. Chem. Phys.* **76**, 2511 (1982)
206. H. Koizumi, et al. *J. Chem. Phys.* **82**, 4856 (1985)
207. J. W. Zwanziger, A. Ghelichkhani, y E. R. Grant. *J. Chem. Phys.* **89**, 4012 (1988)
208. M. Castillejo, et al. *Chem. Phys. Lett.* **289**, 303 (1998)
209. S. M. Wu, J. J. Lin, Y. T. Lee, y X. Yang. *J. Chem. Phys.* **104**, 7189 (2000)
210. X. Wang, et al. *Chem. Phys.* **279**, 7 (2002)
211. C. C. Wang, et al. *J. Chem. Phys.* **117**, 153 (2002)