



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

APLICACIONES DEL LÁSER:
IONIZACIÓN Y DISOCIACIÓN
MULTIFOTÓNICA DE
FLUORENO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A

TOCHTLI CUAUHTLI YÉPEZ MARTÍNEZ



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. MARÍA DEL CARMEN CISNEROS GUDIÑO

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedicatoria

Le quiero dedicar este trabajo a mi madre por su fuerza de voluntad para seguir adelante.

TE QUIERO MUCHO MAMÁ.

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis padres María Felipa y Enrique por el apoyo que me han dado durante toda mi formación y por darme los mejores amigos de la vida Miztli y Huitzilin, mis queridos hermanos, gracias por su apoyo y amistad.

Quiero agradecer a la Dra. María del Carmen Cisneros Gudiño por su apoyo, sus consejos y amistad. A los sinodales por su tiempo y atención brindada. Al Fís. Andrés Valentín Porta Contreras por su tiempo, ayuda y amistad desde que lo conocí. A mis amigos más cercanos de la carrera Roman, Yanet, Cesar, Cristhian y a todos los amigos que hice en la carrera gracias por su amistad en cada momento.

Un especial agradecimiento a mi novia Claudia, con quien he pasado algunos de los mejores momentos de mi vida, gracias por tu gran apoyo, comprensión, alegría, tu enorme cariño y amor. Te amo.

Índice general

Introducción	6
1. Ionización y Disociación Multifotónica	9
1.1. Ionización Multifotónica	9
1.1.1. Ionización Multifotónica Resonante	10
1.1.2. Ionización Multifotónica no Resonante	10
1.2. Disociación Multifotónica	11
1.3. Espectroscopía	12
2. Descripción del Sistema Experimental	15
2.1. Sistema Láser Nd: YAG	16
2.2. Tubo de Tiempo de Vuelo	17
2.3. Sistema de Detección	19
2.4. Sistema de Vacío	20
2.5. Sistema de Introducción de la Muestra	21
2.6. Sincronía	23
2.7. Registro y Procesamiento de los Datos	24
2.8. Calibración del Sistema	24
2.8.1. Poder de Resolución	24
2.8.2. Calibración $\frac{m}{e}$ en Función del Tiempo de Vuelo	25
3. Discusión y Resultados	29
3.1. Resultados	33
3.1.1. Espectros Multifotónicos de Tiempo de Vuelo	33

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	2
3.1.2. Procesos de Fragmentación	36
3.1.3. Análisis de Corrientes Iónicas y Corrientes Iónicas Totales . .	37
3.1.4. Iones Doblemente Cargados	42
3.1.5. Determinación del Número de Fotones Absorbidos	43
4. Conclusiones	47
Apéndices	48
A. Poder de Resolución	48
B. Corrientes Iónicas sin Gas Portador	49
C. Corrientes Iónicas con Gas Portador	52
Bibliografía	55

Índice de figuras

1.1. Procesos de Ionización Multifotónica a) Resonante y b) No Resonante.	11
1.2. Curvas de Ionización y Disociación Multifotónica.	13
2.1. Sistema Experimental.	17
2.2. Espectrómetro de Masas de Tiempo de Vuelo.	18
2.3. Elementos Electrostáticos del Tubo de Tiempo de Vuelo.	19
2.4. Detector Multiplicador de Electrones de Dínodo Continúo.	20
2.5. Sistema de Vacío.	21
2.6. Espectro Multifotónico del Fluoreno sin GP, a $40.3 \frac{mJ}{Pulso}$	25
2.7. Aproximación Gaussiana para el Pico con Tiempo $t = 5.125 (\mu s)$ en el Espectro Multifotónico a $40.3 \frac{mJ}{Pulso}$	26
2.8. Relación $\frac{m}{e}$ en Función del Tiempo de Vuelo a) sin y b) con Gas Portador.	28
3.1. Estructura Molecular del Fluoreno	29
3.2. Caminos de Fragmentación del Fluoreno Mediante la Técnica ICR.	32
3.3. Espectros Multifotónicos de Tiempo de Vuelo para el Fluoreno sin GP.	34
3.4. Espectros Multifotónicos de Tiempo de Vuelo para el Fluoreno con GP.	35
3.5. Enlaces del Cation Fluoreno Deshidrogenado.	36
3.6. Corrientes Iónicas de H^+ , CH_2^+ y C_3^{2+} , sin Gas Portador.	38

3.7. Corrientes Iónicas de H^+ , CH_2^+ y C_3^{2+} , con Gas Portador.	41
3.8. Relación Log(Energía/Pulso) vs Log(Corriente Iónica) para los Iones Formados a) con y b) sin GP.	44
B.1. Corrientes Iónicas de H^+ , CH_2^+ y C_3^{2+} , sin Gas Portador.	49
B.2. Corrientes Iónicas de H_2^+ , C^+ y CH_3^+ , sin Gas Portador.	50
B.3. Corrientes Iónicas de CH_4^+ y CH_5^+ , sin Gas Portador.	50
B.4. Corrientes Iónicas de $C_2H_4^+$ y $C_5H_4^{2+}$, sin Gas Portador.	51
C.1. Corrientes Iónicas de H^+ , CH_2^+ y C_3^{2+} , con Gas Portador.	52
C.2. Corrientes Iónicas de CH_3^+ , H_2^+ , C^+ y CH^+ , con Gas Portador. . .	53
C.3. Corrientes Iónicas de CH_4^+ y CH_5^+ , con Gas Portador.	53
C.4. Corrientes Iónicas de C_2^+ , $C_2H_4^+$ y $C_2H_5^+$, con Gas Portador.	54
C.5. Corrientes Iónicas de $C_5H_4^{2+}$, $C_5H_{10}^{2+}$, $C_3H_4^+$ y C_4^+ , con Gas Portador.	54

Índice de Tablas

3.1. Aparición de los Iones a Diferentes Energías, sin Gas Portador	38
3.2. Contribución de Cada Ión a la Corriente Iónica Total, sin Gas Portador, (– no apareció).	39
3.3. Aparición de los Iones a Diferentes Energías, con Gas Portador.	40
3.4. Contribución de Cada Ión a la Corriente Iónica Total, con Gas Portador, (– no apareció).	42
3.5. Resultados Generales con y sin Gas Portador, (– no apareció, // no se determinó).	45
A.1. Poder de Resolución para el Espectro de Tiempo Vuelo a $40,3 \frac{mJ}{Pulso}$, (// no se determinó).	48

Introducción

El propósito de este trabajo es el estudio de los fenómenos de ionización y disociación multifotónica de la molécula fluoreno cuando se somete a radiación láser, con y sin gas portador (GP), argón. Se uso el gas portador argón, únicamente como método de introducción de la muestra, ya que es un gas inerte, no tiene gran interacción con el sistema molecular y sirve como refrigerante. Las características del gas portador se describen en la sección 2.5

Para el desarrollo de esta investigación se utilizaron una fuente láser (Nd:YAG), un espectrómetro de masas tipo tiempo de vuelo (MS-TOF de sus siglas en inglés) y un sistema de admisión de gas tipo supersónico. Este tipo de investigaciones son muy importantes dadas las posibilidades que ofrecen para producir e identificar iones atómicos y moleculares, mediante la determinación de su relación masa-carga ($\frac{m}{e}$), en algunos casos medir potenciales de ionización y estudiar ciertos aspectos de la dinámica molecular.

Los procesos de fotoionización y fotodisociación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs de sus siglas en inglés), los cuales se han propuesto como los responsables de las llamadas bandas de emisión infrarroja interestelar no identificada (UIR), una serie de bandas, observadas desde una amplia variedad de objetos en el espacio, que después de la proposición original de que las moléculas PAHs neutras y ionizadas podrían ser responsables de la UIRs, se sugirió que los PAHs deshidrogenados podrían también contribuir a las presentes bandas UIR. El alto flujo de fotones emitidos por varias fuentes estelares, produce los PAHs deshidrogenados así como una gran fragmentación de ellos. Se cree que los PAHs son originados en gigantescas estrellas y junto con otros productos expulsados, son expuestos a fuentes fotónicas

relativamente frías, pero en el curso de sus viajes los PAHs podrían también entrar en la vecindad de nebulosas planetarias donde serían severamente irradiados por núcleos estelares extremadamente calientes. Sólo los PAHs capaces de soportar los diferentes campos de radiación se puede esperar que sobrevivan, de ahí la importancia en estudiar estas especies sometidas a radiación intensa. Los experimentos realizados en laboratorios, muestran ciertas diferencias en las frecuencias de emisión de los PAHs neutros, ionizados, deshidrogenados y algunos fragmentos, con las bandas de emisión infrarroja interestelar no identificada (UIR), por lo cual el problema sigue abierto.

Los estudios realizados sobre ionización y disociación multifotónica del grupo de PAHs, al que pertenece el fluoreno son escasos, en particular acerca de esta molécula, y son necesarias más investigaciones a fin de caracterizarla adecuadamente. El fluoreno presenta un fenómeno de fluorescencia muy marcado, pues de ahí proviene su nombre. Esta característica ha sido una excelente motivación a que los estudios sobre esta molécula estén más enfocados a la investigación de la fluorescencia inducida y no se tenga mucha información sobre los procesos de ionización y disociación multifotónica.

Los procesos de fotoionización y fotodisociación en la molécula estudiada muestran características que a la fecha no han sido reportadas. Una de éstas es la fragmentación extensiva que presenta la molécula bajo las condiciones con las que se realizó el experimento, así como la formación de iones múltiplemente cargados. Este hecho hace que el análisis de la ionización y disociación multifotónica del fluoreno no sea sencillo, pero los resultados contribuyen a entender una diversidad de fenómenos, por ejemplo, la combustión de algunos hidrocarburos y la formación de iones cuando los PAHs son sometidos a radiación estelar.

Este tipo de estudios se iniciaron en los años 80's debido al avance tecnológico de los láseres. La aparición del láser fue un hecho que trajo consigo muchas innovaciones técnicas, los primeros trabajos sobre láseres fueron los de Tormes, A. Prokhorov y N. Basov [1], quienes recibieron el premio Nóbel por el desarrollo del principio maser-láser. El estudio de la interacción de la materia (especialmente átomos y moléculas), con la radiación electromagnética proveniente de una fuente láser de potencias medias y altas ha dado paso a un gran número de investigaciones en diferentes campos tanto

de la física, la química y la biología. Debido a los diferentes procesos que ocurren en dicha interacción se ha propiciado la creación de diferentes técnicas y teorías no lineales para analizar, entender y explicar los datos que arrojan los experimentos.

Algunos de los fenómenos que se han observado en la interacción de la radiación electromagnética con la materia son la fluorescencia inducida, la ionización por tunelaje, la generación de armónicos de muy alto orden, los procesos de absorción, ionización y disociación multifotónica. En particular la absorción, ionización y disociación multifotónica son procesos no lineales donde el número de pares electrón-ión producidos es proporcional a I^n , donde I es la potencia del pico láser por unidad de área y n el número de fotones absorbidos en el proceso.

El presente trabajo consta de tres capítulos: En el primero se describen los procesos de ionización y disociación multifotónica y algunas de sus características que están más enfocadas al proceso que se observó en el laboratorio. En el segundo capítulo se describen primero, de manera general, el trabajo experimental realizado para la obtención de los espectros y su correspondiente análisis, enseguida se describen someramente cada uno de los elementos del sistema experimental. En el tercer capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos, así como una comparación con los resultados previos de otros autores. Finalmente, en el cuarto capítulo se presentan las conclusiones.

Este trabajo aporta información importante sobre los diferentes procesos por los cuales se producen fragmentos iónicos que se están formando en las vecindades de las estrellas y que estén emitiendo radiación detectada desde la Tierra, puede contribuir a identificar cuales sistemas son potencialmente los precursores de los sistemas que emiten las llamadas bandas de emisión infrarroja interestelar no identificada (UIR).

Cabe destacar que es la primera vez que se reporta la formación de iones doblemente cargados a partir de la disociación multifotónica del fluoreno.

Capítulo 1

Ionización y Disociación Multifotónica

1.1. Ionización Multifotónica

El término ionización multifotónica se aplica a cualquier proceso en el que la absorción de un número dado de fotones (> 1) lleva al sistema atómico o molecular a un estado por encima de su primer potencial de ionización con la consecuente formación del ión. Este proceso tiene diferentes características dependiendo del sistema que se este estudiando. Los potenciales de ionización de moléculas poliatómicas usualmente caen en el intervalo de $8 - 12eV$, por lo que para lograr su fotoionización eficiente, mediante la absorción de un solo fotón, es necesario utilizar láseres que emiten en el Vacío Ultravioleta (VUV). Para lograr la ionización multifotónica se pueden utilizar también fotones de energía menor que la necesaria. De manera que para que ocurra este proceso, existe una relación del número de pares electrón-ión proporcional a la intensidad del láser I

$$C_i \sim I^n \tag{1.1}$$

Donde C_i es la corriente iónica y n es el número de fotones absorbidos en el proceso. La ecuación 1.1 es un resultado de la teoría de los procesos multifotónicos

y para este trabajo se tomará como resultado para hacer una estimación del número de fotones absorbidos en el proceso de ionización multifotónica.

La sensibilidad del sistema experimental para la ionización multifotónica es lo suficientemente eficiente para permitir la detección de átomos o moléculas simple o múltiplemente cargados, así como electrones.

1.1.1. Ionización Multifotónica Resonante

Cuando el sistema se excita mediante la absorción de un número de fotones (n) accediendo a un estado (atómico o molecular) intermedio y con la subsiguiente absorción de un número de fotones (m), el sistema alcanza un estado superior al primer potencial de ionización, a este proceso se le denomina ionización multifotónica resonante, figura 1.1a).

Para alcanzar los estados finales f deben satisfacerse ciertas condiciones tales como, la duración del pulso láser τ_p debe ser más corta que el tiempo de relajación de la población T_1 de cualquiera de los niveles cuánticos intermedios k .

$$\tau_p \leq T_1^k \quad (k = i, \dots, f) \quad (1.2)$$

Otro importante requerimiento impuesto sobre las fuentes de radiación láser en experimentos sobre fotoionización por la absorción múltiple de fotones depende del valor del potencial de ionización (PI) y las estructuras internas de las moléculas. Las bandas de absorción electrónicas de la mayoría de las moléculas están situadas en la región ultravioleta del espectro, por tanto, se requieren energías fotónicas del orden de $h\nu \simeq 3,5 - 5eV$ para excitar estados electrónicos simples.

1.1.2. Ionización Multifotónica no Resonante

Cuando la excitación no lleva al sistema a algún estado intermedio y ocurre la ionización, el proceso se denomina, ionización multifotónica no resonante, figura 1.1b). Este proceso puede deberse a que la energía del láser utilizado sea mayor o menor que la diferencia de energías entre estados intermedios. Cuando esto sucede se dice

que el sistema pasó por estados virtuales.

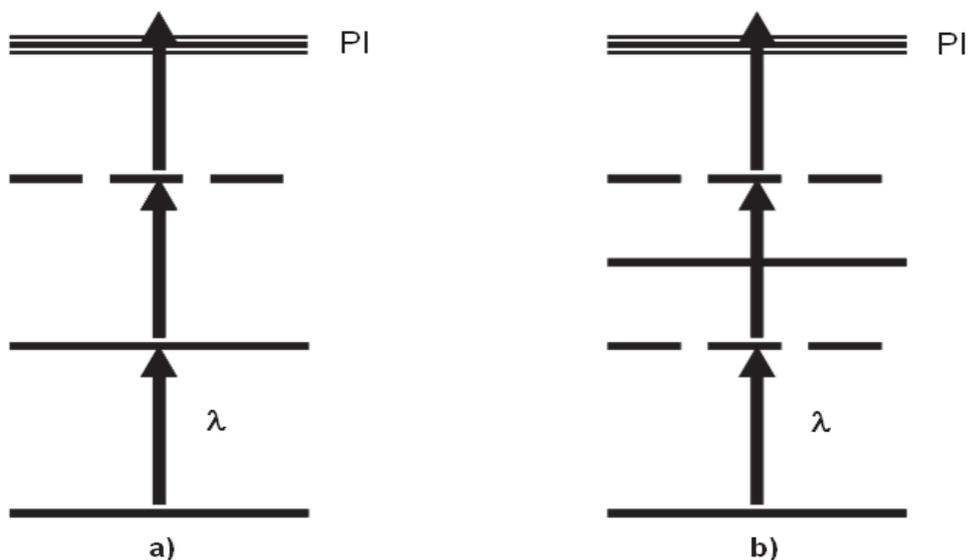


Figura 1.1: Procesos de Ionización Multifotónica a) Resonante y b) No Resonante.

La probabilidad de ionizar el sistema molecular original es menor que en el caso resonante, ya que al no haber un estado intermedio estable entre la absorción de un fotón y el siguiente, es más posible la disociación.

1.2. Disociación Multifotónica

Las moléculas pueden no sólo ionizarse sino también disociarse mediante la absorción de un número dado de fotones. Es posible que el sistema se ionice y luego se disocie (ID), o bien que primero el sistema se disocie y luego se ionice (DI), estos dos procesos se verán reflejados en la detección de los fragmentos ionizados mediante la aparición de iones con un número mayor de átomos en el primer caso (ID) y iones con un número menor de átomos en el segundo (DI). Los diferentes iones producidos mediante este proceso se denominan fotoines y se analizan según diferentes características como pueden ser su masa, carga, energía o propiedades químicas. La

técnica para estudiar estos iones se denomina en general espectroscopia de fotoiones. La investigación de la fotoionización por la absorción de un número dado de fotones (> 1) y su detección con un espectrómetro de masas, es de especial interés cuando se observan diferentes fragmentos iónicos. En este caso estamos tratando con un proceso, en el cual no es simplemente la ocupación del estado excitado de la molécula el que está siendo probado, sino la capacidad de la molécula para dar lugar a diferentes fragmentos en un proceso multifotónico. Los iones moleculares formados por la absorción de un número dado de fotones, así como los distintos fragmentos neutros o ionizados pueden continuar absorbiendo fotones adicionales y esto en general conduce a la aparición de fragmentos iónicos más pequeños.

1.3. Espectroscopía

La espectroscopia de masas tipo tiempo de vuelo (TOF-MS) es una técnica para detectar fotoiones. Una característica importante de esta técnica que la distingue de otras técnicas es su capacidad para determinar la relación masa-carga del ión detectado, así como los posibles canales de ionización y disociación.

Una molécula puede ionizarse por varios caminos, la pérdida de un electrón, la disociación en fragmentos cargados de varias masas, la disociación en fragmentos neutros seguidos de la absorción de un número de fotones que ionicen a dichos fragmentos. Por tanto, es posible mediante esta técnica medir todos los participantes en la interacción de un haz molecular con un haz de fotones. Ambartzumian y Letpkhov [2], en 1972 fueron los primeros en conjuntar los métodos para la detección e identificación de moléculas complejas con técnicas de fotoionización molecular selectiva.

La fotoionización de moléculas es mucho más complicada de analizar que la de átomos, ya que en el proceso multifotónico se tiene la posibilidad de ionizar a la molécula original, disociarla y producir nuevos iones. El método de espectroscopia de átomos por ionización multifotónica no puede transferirse directamente a moléculas por un número de razones.

- (1) los estados excitados de las moléculas poliatómicas son mucho más comple-

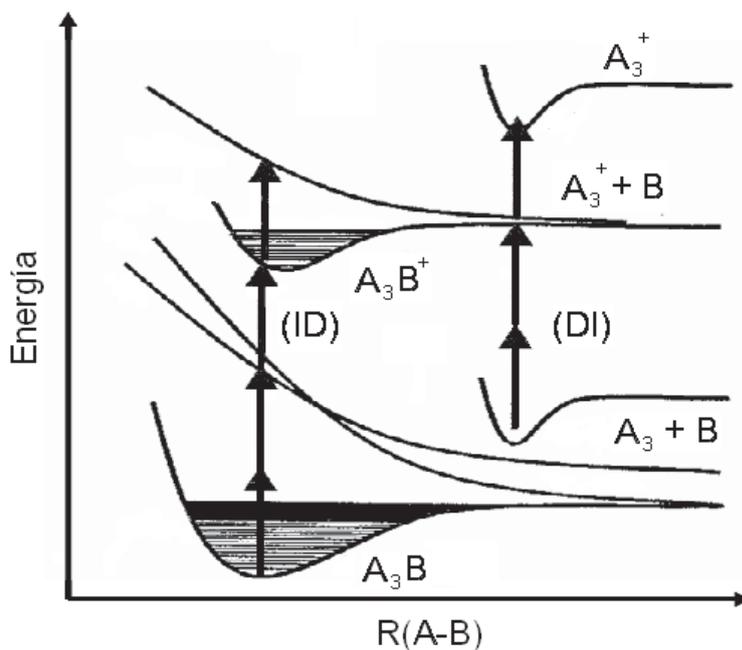


Figura 1.2: Curvas de Ionización y Disociación Multifotónica.

jos en su naturaleza y el espectro molecular de absorción a veces tiene pequeñas estructuras. Esto hace mucho más difícil de analizar la fotoionización de moléculas poliatómicas con una alta selectividad.

(2) en contraste con átomos, las moléculas tienen más grados de libertad, esto es, pueden rotar y vibrar. La excitación multifotónica podría darle a la molécula una energía tal que, si el estado intermedio al que se excita no tiene una configuración muy estable la molécula podría romperse, por otro lado, si el estado es inestable, la molécula inevitablemente se romperá, dando lugar a los diferentes canales de disociación, figura 1.2.

(3) en la interacción de la radiación láser con los sistemas moleculares poliatómicos, se puede producir una fragmentación muy intensa, para lo cual es necesario el uso de técnicas de espectroscopía de masas.

(4) la sección transversal de fotoionización molecular, como una regla general,

es varios ordenes de magnitud más pequeña que la sección transversal atómica, lo cual hace necesario el uso de fuentes de radiación y sistemas para la producción de moléculas originales más poderosas. En el caso de la ionización multifotónica, la sección transversal característica de las transiciones correspondientes a la absorción de dos fotones es de $10^{-30} - 10^{-34} \frac{cm^4}{W}$ y para tres fotones es de $10^{-43} - 10^{-49} \frac{cm^6}{W^2}$, por tanto, para alcanzar una eficiencia de ionización aceptable es necesario usar intensidades de radiación $I > 10^{10} - 10^{11} \frac{W}{cm^2}$.

Para detectar fotoiones sin separación de masa, se pueden utilizar una cámara simple de ionización y una placa detectora. Para analizar fotoiones de acuerdo a su relación masa-carga, puede usarse un espectrómetro de masas de cualquier tipo que separe los iones, acoplado a un multiplicador electrónico que los detecte. Un espectrómetro de masas tipo tiempo de vuelo es el más recomendable debido a que junto con el sistema adecuado para el registro de tiempos de arribo, del orden de microsegundos, genera un espectro de masas para cada pulso láser.

Capítulo 2

Descripción del Sistema Experimental

En el laboratorio de Colisiones Atómicas Moleculares y Óptica Experimental del Centro de Ciencias Físicas-UNAM, Cuernavaca Morelos. Se construyó un sistema experimental capaz de determinar la relación carga-masa para los diferentes fragmentos iónicos producidos durante la interacción de un haz molecular con un haz láser.

El sistema molecular estudiado fue el fluoreno ($C_{13}H_{10}$) en una expansión supersónica con y sin gas portador (GP). Para lograr una sincronía entre el haz molecular y el haz láser se construyó un sistema de retardo. Los diferentes iones producidos se aceleraron mediante un campo eléctrico generado por un par de placas polarizadas a 5000 y 3500 voltios en la región de interacción. Los diferentes iones después de acelerarse se les permite viajar en una región libre de campo denominada región de vuelo libre, en esta región los iones se enfocaron hacia un detector tipo channeltron de dínodo continuo. En el detector se producen electrones que a su vez generan pulsos de corriente, los cuales pasan por diferentes etapas de amplificación. Las variaciones en la corriente se registraron por un escalador multicanal conectado a una computadora, obteniendo así los espectros de tiempo de vuelo para cada pulso láser. Los espectros de tiempo de vuelo se analizaron para determinar la relación masa-carga ($\frac{m}{e}$) para cada uno de los máximos, donde cada máximo representa un ión. Posteriormente se analizó la dependencia de la corriente iónica para cada uno de

los iones como función de la $\frac{\text{Energía}}{\text{pulso}}$ para determinar, después, mediante la relación $\log(\text{Corriente Iónica})$ vs $\log(\frac{\text{Energía}}{\text{pulso}})$ el número de fotones absorbidos en la producción de estos iones en un intervalo en que esta relación es lineal y que corresponde a valores entre 0 y $15 \frac{mJ}{\text{pulso}}$. Esto da la relación de pares electrón-ión, ecuación 1.1, aplicando logaritmo a ambos lados de la ecuación 1.1, se tiene

$$\log(Ci) \sim n \log(I) \quad (2.1)$$

donde I es la intensidad del láser y n el número de fotones absorbidos.

A continuación se describe brevemente el sistema experimental utilizado. El diagrama del sistema experimental completo se muestra en la figura 2.1. El sistema utilizado consiste básicamente de un láser Nd: YAG, un sistema de introducción de la muestra, un tubo de tiempo de vuelo, un sistema de vacío y un sistema de detección. A continuación se describirán brevemente las características más importantes de cada uno de los elementos que constituyen el sistema experimental.

2.1. Sistema 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. El ancho temporal del láser es bastante largo, por lo que normalmente se usa un Q-Switch para acortar el pulso y aumentar su potencia. El pulso resultante es menor de $10ns$ y su potencia es de varias decenas de megawatts [3]. La línea fundamental del láser es de $1064nm$, pero la intensidad con que se obtiene permite realizar conversiones de frecuencia al hacerle incidir sobre cristales no lineales, tales como: Fosfato de di-deuterio y potasio (KDP). De esta forma es posible obtener una línea secundaria de $532nm$ y al hacer pasar ésta por un segundo cristal se obtiene una la línea de $266nm$. Para producir la longitud de onda de $355nm$, se mezcla en un cristal no-lineal la línea de $532nm$ y el residuo de la $1064nm$. En este trabajo se utilizo la longitud de onda de $355nm$, variando las $\frac{\text{Energía}}{\text{pulso}}$ de $0 - 50mJ$ con duración por pulso de $8ns$. Aunque

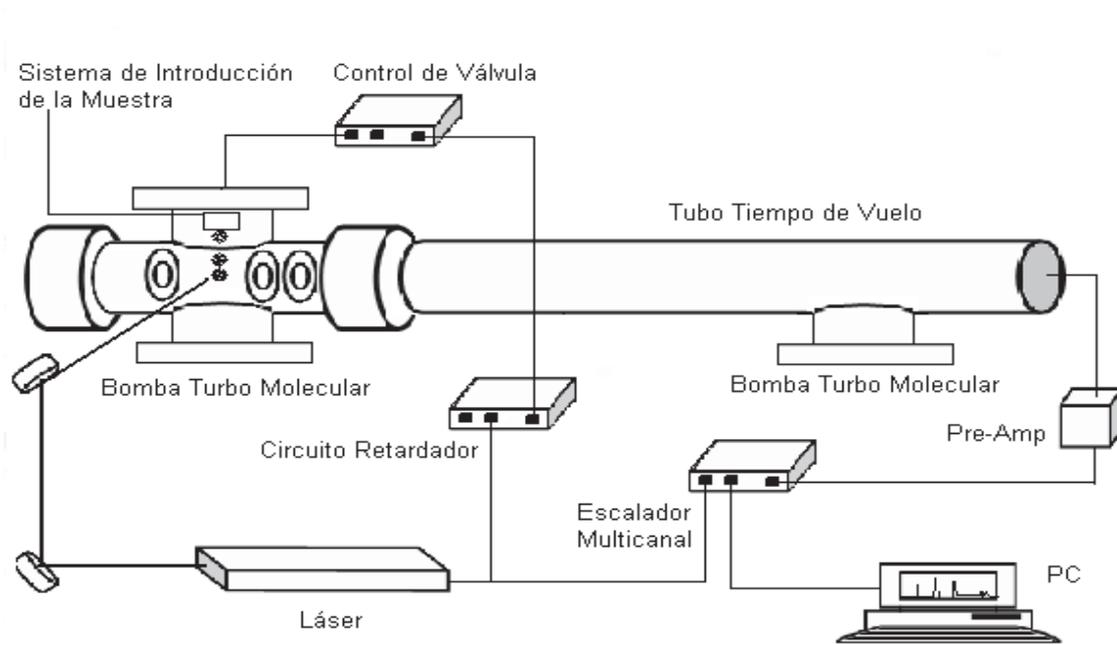


Figura 2.1: Sistema Experimental.

se puede variar la energía por pulso entre $0 - 200mJ$, con una duración por pulso de $8ns$, lo cual genera potencias de $0 - 2,5 \times 10^7 \frac{J}{s}$ e intensidades de $0 - 2 \times 10^{10} \frac{W}{cm^2}$.

2.2. Tubo de Tiempo de Vuelo

El espectrómetro de masas de tiempo de vuelo empleado en este trabajo puede esquematizarse como la figura 2.2. El sistema consiste básicamente de tres regiones, la región de interacción, la región de aceleración y la región de vuelo libre. La región de interacción está limitada por un par de placas de acero inoxidable separadas por una distancia d . Ambas placas tienen una perforación en el centro de aproximadamente $1cm$ de diámetro. A cada una de estas placas se le aplica una diferencia de potencial, generándose un campo eléctrico constante entre ellas que se encarga de separar los iones de los electrones, esto es, acelerados en sentidos opuestos. Los iones pasan a la segunda región denominada de aceleración. Ésta se encuentra entre la segunda placa que delimita la región de interacción y una tercera placa que se encuentra a

tierra. La segunda y tercera placas están separadas una distancia de 1cm . La región de vuelo libre tiene una longitud de 1m y empieza en donde termina la tercera placa que delimita la región de aceleración y termina en el detector de partículas tipo multiplicador de electrones. En esta región ocurre la mayor separación de los iones. Se llama región de vuelo libre en virtud de que dentro de ella no hay campos eléctricos que modifiquen la energía cinética de los iones.

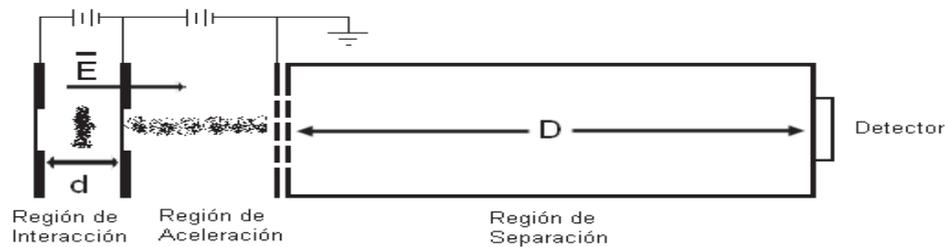


Figura 2.2: **Espectrómetro de Masas de Tiempo de Vuelo.**

Este espectrómetro de masas de tiempo de vuelo posee además elementos electrostáticos que permiten controlar y enfocar el haz de iones generados por la interacción de las moléculas con el láser, figura 2.3. El primero de estos elementos es un conjunto de placas deflectoras colocadas en la región libre de campo que permiten mover el haz de iones en las direcciones perpendiculares a la trayectoria original 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 definida, su funcionamiento se asemeja al mostrado por los lentes ópticos.

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

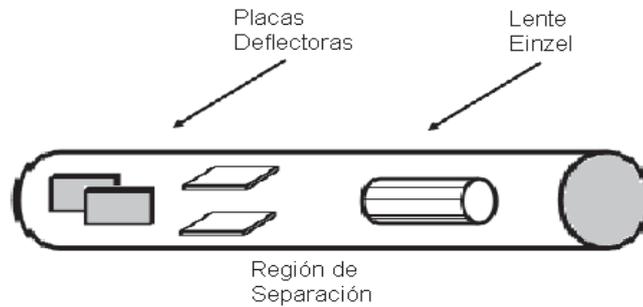


Figura 2.3: Elementos Electrostáticos del Tubo de Tiempo de Vuelo.

2.3. Sistema de Detección

El detector es del tipo multiplicador de electrones de dínodo continuo (Channeltron). En la figura 2.4 se muestra el esquema de uno de ellos, así como la electrónica asociada a su funcionamiento óptimo.

Cuando la partícula de cierta energía toca la superficie del detector, el recubrimiento semiconductor de éste, libera electrones secundarios, éstos se aceleran 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 3000voltios . 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 se registra 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 registrarse [4, 5].

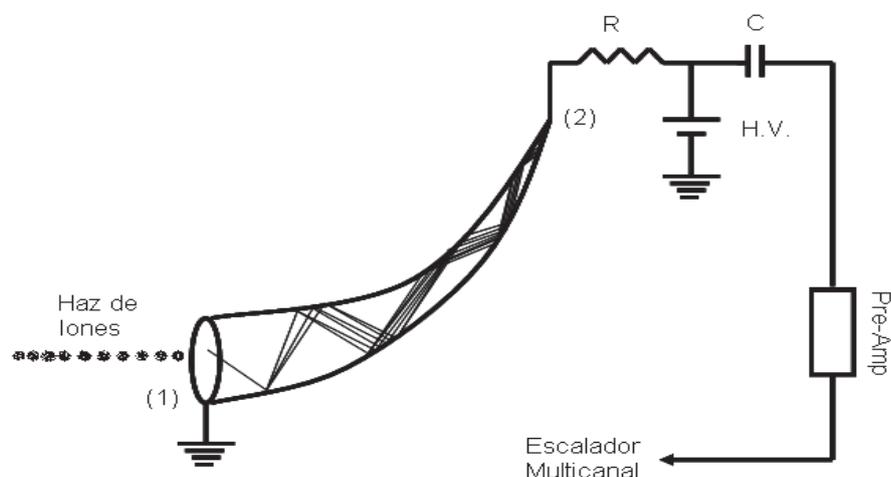


Figura 2.4: Detector Multiplicador de Electrones de Dínodo Continúo.

2.4. Sistema de Vacío

El sistema de vacío consta de dos bombas turbo moleculares. Estas bombas turbo moleculares se utilizaron para alcanzar regímenes de presión de $10^{-7} - 10^{-10} Torr$, con velocidades de bombeo del orden de $450 \frac{1}{s}$ y una bomba seca de respaldo. El sistema de vacío está acoplado al tubo de tiempo de vuelo, figura 2.5.

La primera bomba turbo molecular se encuentra inmediatamente debajo de la región de interacción, mientras que la otra se encuentra debajo del detector channel-tron. La bomba seca sirve de respaldo a ambas bombas turbo moleculares 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. Esta presión se mide cuando el sistema de inyección de la muestra está cerrado; cuando se pone en funcionamiento el sistema de inyección de la muestra, la presión alcanza $10^{-5} Torr$.

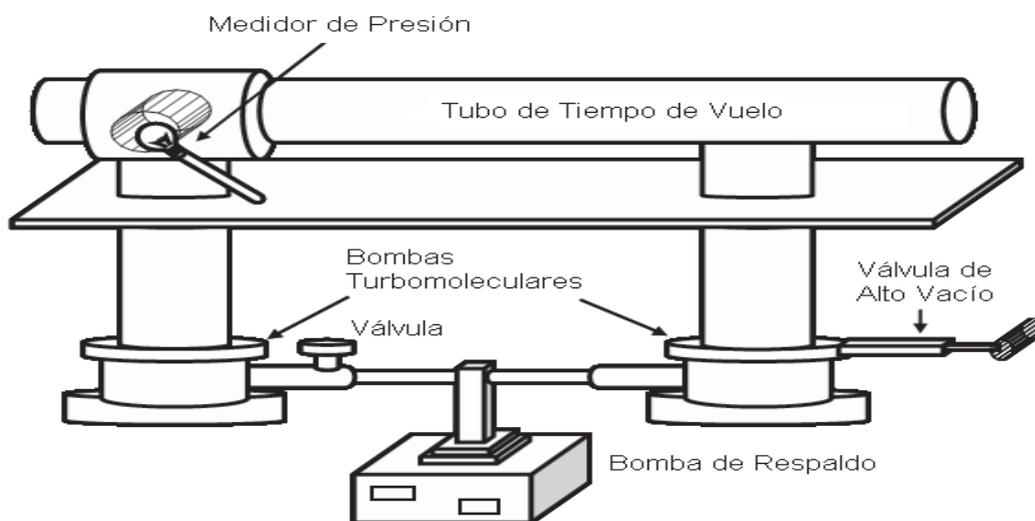


Figura 2.5: Sistema de Vacío.

2.5. Sistema de Introducción de la Muestra

Los grados de libertad rotacional y vibracional que las moléculas tienen, a diferencia de los átomos, deben minimizarse para poder obtener una mejor resolución en los espectros, para lo cual debe obtenerse una muestra molecular a una temperatura suficientemente baja tanto para prevenir una disociación térmica, así como para producir moléculas en estados rotacionales y vibracionales lo más bajos posibles. Una muestra espectroscópica adecuada podría ser un ensamble de moléculas, todas en un estado cuántico particular bien definido, viajando en el espacio libre con una distribución de velocidades estrecha y una densidad suficientemente baja de tal forma que las interacciones intermoleculares sean despreciables.

Una expansión supersónica de moléculas en un gas portador monoatómico puede satisfacer los requerimientos de una muestra espectroscópica ideal. En el curso de tal expansión, la temperatura translacional del gas portador cae a un valor extremadamente bajo (menos de $0,03K$ en algunos casos).

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 $0,03K$ a través de una expansión de $100atm$ al vacío, un jet de argón puro puede enfriarse a $3K$. Ambos gases han sido muy usados en diferentes trabajos [6].

La 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.

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 $0,8mm$ de diámetro. La válvula a su vez está formada por un pistón de cerámica acoplado a un resorte, el cual 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. Tan pronto como el gas se encuentra en la cámara de trabajo sufre una expansión. La segunda parte es un colimador cónico (skimmer) que tienen como función seleccionar y direccionar la zona de mayor densidad del haz hacia la región de interacción que se encuentra $10cm$ por debajo del nozzle.

Este sistema de introducción de la muestra (válvula pulsada) se opera mediante un control, el cual para este trabajo se operó mediante un modo externo, en el que la apertura de la válvula se realiza a través de un pulso proveniente de otro sistema cualquiera, en este caso se utilizó la señal de disparo del láser, 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 $5\mu s$ y para el tiempo de cerrado es de $0,1ms$. Los valores máximos tienen límites de varias horas.

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 en la región de interacción del tubo de tiempo de vuelo, que el sistema de detección y el sistema de procesamiento de los datos estén listos para contar los iones a su llegada al detector. Para esto es necesaria 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, los controles del láser y el sistema de introducción de la muestra. La función del circuito de retardo es controlar el tiempo en que el haz molecular se dispara 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 (una señal digital, esto es, ceros o unos, con amplitudes entre 0 y 5volts) que se introduce al circuito de retardo, a su vez, éste genera un segundo pulso TTL con un tiempo de retardo respecto al primero, que puede variarse apropiadamente. El segundo pulso 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 $400\mu s$ (puede variar con el tipo de muestra). De esta forma el segundo pulso láser puede interaccionar con el primer pulso del haz molecular y además iniciar el siguiente ciclo. La radiación láser interacciona con el gas a una frecuencia de $10Hz$ (un pulso cada $100ms$). El primer pulso láser no interacciona con la muestra, pero permite la apertura de la válvula $99,2ms$ después, para que el primer pulso de gas interaccione con el segundo pulso láser. El primer pulso del haz molecular está retardado $99,2ms$ con respecto al primer pulso láser, y el segundo pulso láser está retrasado el tiempo justo para que interaccione con el primer pulso del gas.

2.7. Registro y Procesamiento de los Datos

El registro y procesamiento de los datos se lleva a cabo utilizando un escalador multicanal 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 su 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 en función del 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 puede seleccionarse desde $5ns$ hasta $65535seg$, y la longitud de registro se puede variar desde 4 hasta 16384 canales, en este experimento se trabajó con tiempos de residencia de $20ns$ y se utilizaron 1000 canales. También presenta otras características como: un discriminador de entrada versátil que acepta señales entre $-5V$ y $+5V$, con umbral discriminador 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 se maneja en ambiente Windows [7].

2.8. Calibración del Sistema

Es importante contar con una buena calibración del sistema para tener certeza de las mediciones que se realicen. Dos aspectos muy importantes a determinar son el poder de resolución del tubo tiempo de vuelo y la relación $\frac{m}{e}$ en función del tiempo de vuelo. Por tanto, a continuación se describe la forma de obtenerlos.

2.8.1. Poder de Resolución

En espectroscopia de masas se utiliza como convención, representar el poder de resolución por la relación $\frac{m}{\Delta m}$ donde Δm es la mínima diferencia de masas discernible.

En espectroscopia de masas tipo tiempo de vuelo es conveniente trabajar en el dominio del tiempo, donde el poder de resolución puede medirse en términos de $\frac{t}{\Delta t}$. El intervalo de tiempo finito Δt corresponde a la anchura del pico en la mitad de su máximo (FWHM, de sus siglas en inglés). El poder de resolución está limitado por las pequeñas diferencias en la medida del tiempo de vuelo para los iones de la misma masa.

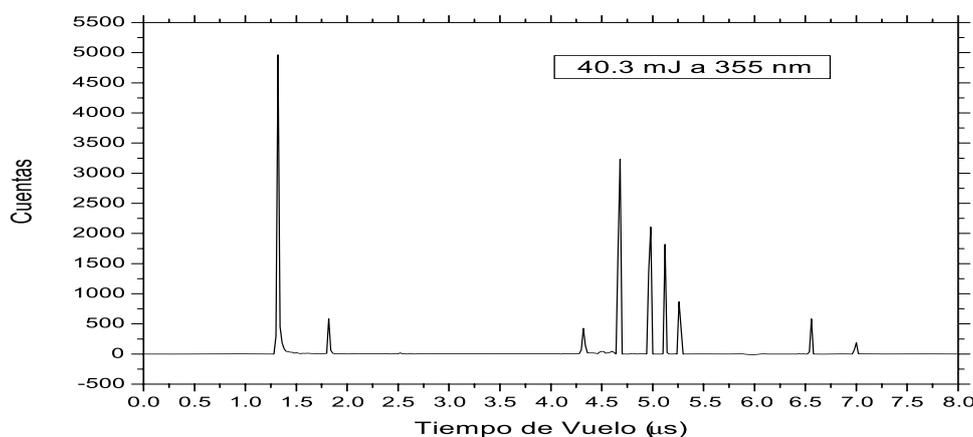


Figura 2.6: **Espectro Multifotónico del Fluoreno sin GP, a $40.3 \frac{mJ}{Pulso}$.**

Es evidente que el poder de resolución aumenta conforme al tiempo de vuelo de los iones. Para el cálculo del poder de resolución se utilizó el pico correspondiente al tiempo de vuelo $5,12\mu s$ en el espectro de tiempo de vuelo de la figura 2.6. Se realizó una aproximación Gaussiana, figura 2.7, a la cual se le determinó la anchura del pico en la mitad de su máximo y el tiempo al cual está ubicado el centro del pico. El resultado obtenido fue de $t = 5,12\mu s$ y $\Delta t = 0,0162\mu s$ (los valores para los demás picos se muestran en el Apéndice A), por lo que el poder de resolución resultó de 316.

2.8.2. Calibración $\frac{m}{e}$ en Función del Tiempo de Vuelo

Ya que todos los iones se aceleraron con la misma diferencia de potencial en la región de interacción, todos tendrán la misma energía cinética. Tomando dos iones con misma carga pero diferente masa, tenemos

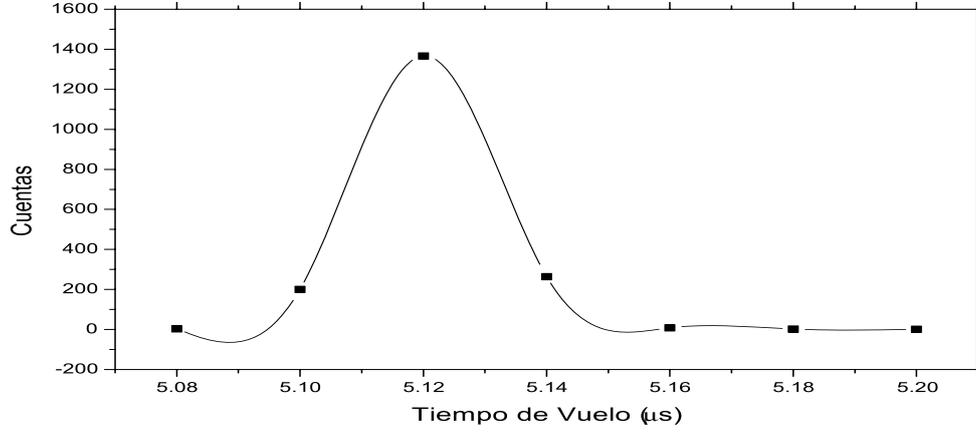


Figura 2.7: Aproximación Gaussiana para el Pico con Tiempo $t = 5.125$ (μs) en el Espectro Multifotónico a $40.3 \frac{mJ}{Pulso}$.

$$qV = \frac{1}{2}m_1v_1^2 \quad (2.2)$$

$$qV = \frac{1}{2}m_2v_2^2$$

por tanto, tenemos la siguiente igualdad

$$m_1v_1^2 = m_2v_2^2 \quad (2.3)$$

Por la ausencia de fuerzas en la región de vuelo libre tenemos que las velocidades están dadas por

$$v_1 = \frac{l}{t_1} \quad (2.4)$$

$$v_2 = \frac{l}{t_2}$$

Por lo que, la relación entre las masas y los tiempos de vuelo queda

$$\frac{t_1}{\sqrt{m_1}} = \frac{t_2}{\sqrt{m_2}} \quad (2.5)$$

Utilizando dos iones con misma carga y diferente masa, en este caso el ión H^+ en el espectro multifotónico de tiempos de vuelo del fluoreno a 355 nm, figura 2.6. El ión H^+ llega al detector en el tiempo $t_1 = 1,32\mu s$ y tiene una masa de $1,00783uma$, por tanto usando la ecuación 2.5, el pico centrado en el tiempo $t_2 = 1,82\mu s$ corresponde a un ión de masa $2,01566uma$, que coincide con el ión H_2^+ . De la misma manera puede hacerse el cálculo para identificar cualquier otra masa obtenida a las mismas condiciones experimentales. Sin embargo, teniendo en cuenta la complejidad del proceso de ionización y disociación que se investigó en este trabajo, se procedió a la elaboración de una curva de calibración de la relación $\frac{m}{e}$ en función del tiempo de vuelo, 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 la radiación de un campo electromagnético intenso. Las gráficas de la figura 2.8, muestran las curvas de calibración $\frac{m}{e}$ vs t , construidas utilizando varios de los espectros de tiempo de vuelo. Sobre los puntos experimentales, se hizo un ajuste que resulto en la siguiente relación cuadrática para los fragmentos iónicos,

$$\frac{m}{e} = 0,685t^2 - 0,1412t - 2x10^{-5} \quad (2.6)$$

donde cabe destacar que la relación obtenida fue la misma a pesar que se trata de dos muestras diferentes, en una con y en otra sin gas portador.

Se utilizó la ecuación 2.6 para calcular la relación carga-masa de los fragmentos iónicos originados en el proceso multifotónico. Como en el presente trabajo se analizó el proceso de ionización y disociación multifotónica del fluoreno con y sin gas portador, argón, se tienen las dos curvas de calibración.

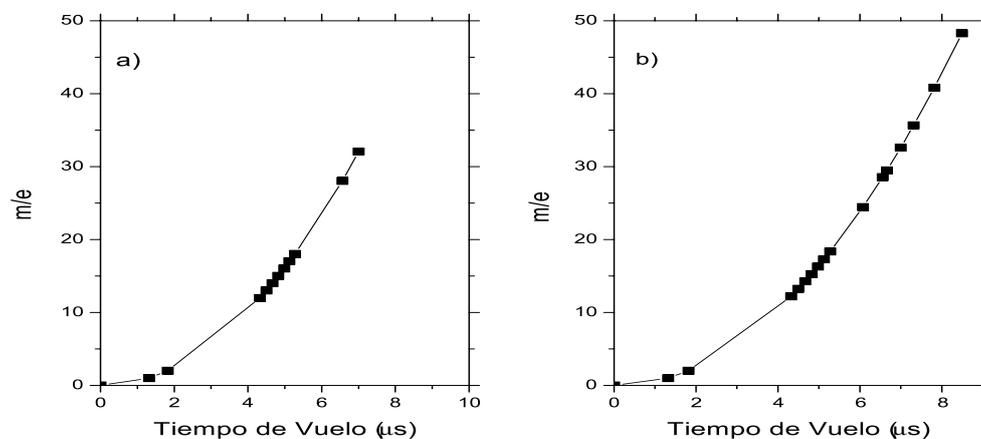


Figura 2.8: Relación $\frac{m}{e}$ en Función del Tiempo de Vuelo a) sin y b) con Gas Portador.

Una vez explicado el funcionamiento de los componentes del sistema experimental, el registro, procesamiento de los datos y la calibración del sistema, puede procederse a analizar el sistema molecular elegido.

Capítulo 3

Discusión y Resultados

Como se indicó en la introducción el sistema molecular que se estudio como objeto de este trabajo es el fluoreno, $C_{13}H_{10}$. Se investigaron la dinámica de ionización y disociación multifotónica de la molécula con y sin gas portador, argón, en una expansión supersónica, usando la espectroscopía de masas tipo tiempo de vuelo.



Figura 3.1: Estructura Molecular del Fluoreno .

La molécula de fluoreno es un hidrocarburo cristalino sin color, insoluble en agua, presenta una asombrosa fluorescencia violeta y su obtención es artificialmente al calentar alquitrán. Es una molécula de simetría C_{2v} , su potencial de ionización reportado

es $7,91 \pm 0,02eV$ [8]. Se ha determinado que es un irritante de los ojos y vías respiratorias, muestra propiedades mutagénicas observadas en animales de laboratorio. El ser humano está expuesto al fluoreno al inhalar humo de tabaco, la ingestión de comida y agua contaminada por combustión. El fluoreno aparece en los combustibles fósiles, se libera en la atmósfera durante la combustión y permanece principalmente como vapor.

En la literatura se encuentran trabajos enfocados al estudio de ciertas características del fluoreno mediante diferentes mecanismos de análisis. El fluoreno ha sido estudiado en un intervalo de energías fotónicas amplio, pero no se encontró un reporte con las características con las que se realizó este experimento. A continuación se presentan algunos de ellos.

Los estudios sobre ionización y disociación multifotónica del fluoreno en una expansión supersónica son casi nulos. Trabajos realizados por A. Amirav et al [9], estudiaron la excitación del fluoreno enfriado en una expansión supersónicas con argón y muestran la estructura vibracional de la transición más baja $S_0 \rightarrow S_1$ permitida del fluoreno. Este grupo utilizó un haz molecular pulsado con una duración de $150\mu s$ a una frecuencia de $12Hz$ y una fuente láser colorante en el intervalo espectral de $290 - 300nm$, con energías de $\approx 1\mu J$ y pulsos de $4ns$. La fluorescencia que presentó el sistema fue detectada con un fotomultiplicador. En este estudio no se pretendió estudiar la fotoionización y la fotodisociación.

Samuel Leutwyler et al [10], realizaron un estudio sobre la ionización y disociación del fluoreno mediante un proceso resonante de dos fotones (R2PI de sus siglas en inglés), usando diferentes gases portadores (R= Ar, Kr y Xe). Utilizaron un láser de N_2 en el intervalo espectral de $288 - 300nm$, con energías de $\approx 2\mu J$ y pulsos de $4ns$. El proceso resonante de dos fotones fue realizado con fotones idénticos $\approx 296nm$. Entre sus resultados se muestra la aparición del ión fluoreno, FL^+ , lo que prueba que el canal de predisociación vibracional (PV) se abre y que el proceso ocurre en el ancho temporal del pulso láser ($4ns$) y en el tiempo de vida del estado S_1 ($\approx 20ns$). Por otro lado, si el canal de PV no se abre, se espera la producción extensiva de $FL \cdot R^+$. La desaparición del ión $FL \cdot R^+$ a ciertos niveles de excitación vibracional

de $FL \cdot R$ en su estado S_1 permite la colocación de un límite superior para la energía de disociación del complejo. Este grupo reporta que cuando ocurre la PV

$$FL \cdot R(S_1; v) \xrightarrow{PV} FL(S_1) + R + E_{Kin} \quad (3.1)$$

En la ionización subsiguiente se formará el ión FL^+ . La probabilidad de fotofragmentación de este ión fue muy baja, con las condiciones experimentales usadas. En este trabajo se reportan también algunos estados vibracionales del FL^+ .

Guo, Sievers y Grutzmacher [11, 12], estudiaron el fluoreno, así como varios PAHs, mediante la disociación por colisiones inducidas (CID de sus siglas en inglés), con argón, uno de los fenómenos que observaron fue la pérdida secuencial de hidrógenos y en algunos casos la pérdida de CH_x y/o C_2H_x como fragmentos neutros. Este grupo reporta por primera vez, la formación de clusters de carbón hidrogenado $C_nH_x^+$ y clusters de carbón ionizado C_n^+ en estado gaseoso, mediante la eliminación de hidrógenos en los PAHs. El ión más pequeño que observaron mediante esta técnica es el $C_7H_3^+$. Como se mencionará en la sección 3.1, algunos de sus resultados concuerdan con los obtenidos en el presente trabajo ya que en este trabajo se observó la formación de los iones CH_n^+ (n=1, 2, 3, 4, 5), $C_2H_n^+$ (n=4, 5), C_n^+ (n=1, 2, 4) y C_3^{2+} .

Ekern, S. P. et al [13], utilizaron radiación visible y ultravioleta ($\lambda > 185nm$) proveniente de una lámpara de Xenón, para estudiar 24 cationes de PAHs, entre ellos el fluoreno. Reportan la pérdida de hidrógenos y acetilenos, para lo cual proponen que el sistema adquiere energía mediante la absorción múltiple de fotones, hasta alcanzar un límite de disociación y el catión se fragmente. Como parte de sus resultados, dividen a los cationes en cuatro grupos según su proceso de disociación observado: a) fotoestable, b) únicamente pérdida de hidrógeno, c) pérdida de hidrógeno y carbono y d) fotodestruídos. Bajo las condiciones experimentales que usaron, el fluoreno presenta las características del grupo b) y reportan la pérdida de cinco hidrógenos.

Mark J. Dibben et al. [14], estudiaron la fotodisociación del catión fluoreno por medio de la técnica de espectroscopia de masas con resonancia ciclotrónica de iones (ICR), usaron una lámpara de Xenón con salida continua entre 250 y 1100nm. Entre

sus resultados muestran que poco tiempo después de haber comenzado a irradiar al catión de fluoreno ($\frac{m}{z} = 166$), el catión $\frac{m}{z} = 166$ empezó a desaparecer drásticamente mientras que el catión $\frac{m}{z} = 165$ crecía rápidamente hasta llegar a ser la especie dominante después de $200ms$. Después de $1,5seg$, el producto $\frac{m}{z} = 163$ se incremento sustancialmente hasta convertirse en el producto dominante. Fragmentos tales como $\frac{m}{z} = 161, 162, 164$ y 165 también fueron observados a tiempos largos. Por tanto, al estudiar los productos formados concluyeron que el primer canal de disociación es la pérdida secuencial de átomos de hidrógeno.

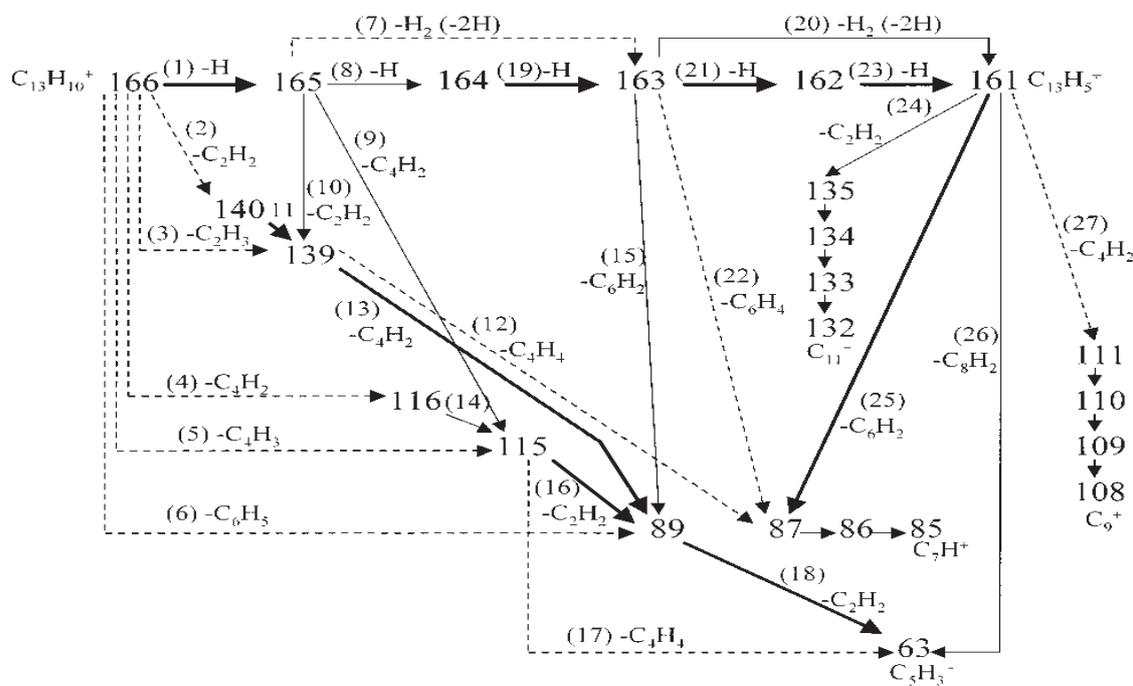


Figura 3.2: Caminos de Fragmentación del Fluoreno Mediante la Técnica ICR.

La pérdida de H_2 (o 2 átomos de H simultáneamente) fue observada por este grupo para dos de los precursores deshidrogenados $\frac{m}{z} = 165$ y 163 . El ión sucesor $\frac{m}{z} = 165$ es capaz de perder dos hidrógenos simultáneamente para producir $\frac{m}{z} = 163$, el cual también es capaz de perder dos hidrógenos simultáneamente para generar $\frac{m}{z} = 161$. Finalmente reportan que para tiempos de radiación más largos ($t > 1,5s$)

ocurrió una fragmentación mayor teniendo como consecuencia la formación de iones de menor masa, hasta llegar a $C_5H_3^+$ y C_9^+ .

La figura 3.2, muestra los caminos de fragmentación del catión fluoreno y de cada fragmento iónico que propone este grupo.

A continuación se presentan los resultados de este trabajo, se comparan con diferentes trabajos realizados sobre este sistema molecular y se discuten las diferentes características e implicaciones de ellos. Los resultados se presentan de la siguiente manera: se muestran los diferentes iones observados en los espectros multifotónicos de tiempo de vuelo, se describen las posibles causas de la fragmentación extensiva, se presentan el análisis realizado a las corrientes iónicas ($Ci's$) para cada ión y las corrientes iónicas totales ($CIT's$) para cada $\frac{\text{energía}}{\text{pulso}}$ utilizada, se analiza la formación de iones doblemente cargados y por ultimo la absorción fotónica.

3.1. Resultados

3.1.1. Espectros Multifotónicos de Tiempo de Vuelo

En este trabajo se ha investigado el proceso de ionización y disociación multifotónica del fluoreno por la absorción múltiple de fotones de $355nm$, que dan por resultado diferentes fragmentos iónicos. Como se mencionó, se obtuvieron los espectros de tiempo de vuelo con y sin gas portador, argón, a diferentes energías por pulso y se procedió a identificar los diferentes máximos que aparecen. Las figuras 3.3 y 3.4, muestran la fragmentación extensiva de la molécula en los dos casos. Se observó la formación de diferentes fragmentos iónicos usando el gas portador, aunque sus intensidades relativas son muy pequeñas. Las relaciones masa-carga ($\frac{m}{e}$) para los distintos máximos que se observan en los espectros de tiempo de vuelo, se determinaron usando la ecuación 2.6. Obteniendo que, la utilización del gas portador favorece la formación de iones múltiplemente cargados y de mayor masa.

La figura 3.3, muestra espectros multifotónicos de tiempo de vuelo para el fluoreno sin gas portador, para tres valores de la energía se observa la aparición de diferentes máximos y como dependen de la energía. Las masas más grande y más

pequeña observadas corresponden a los iones $C_5H_4^{2+}$ y H^+ respectivamente. En los espectros aparecen los iones H^+ , H_2^+ , C^+ , CH_n^+ ($n = 2, 4, 5$), C_3^{2+} , $C_2H_4^+$ y $C_5H_4^{2+}$, lo cual indica una fragmentación extensiva del fluoreno y la formación de iones múltiplemente cargados al ser expuesto el sistema a las características de la radiación láser mencionadas en la sección 2.1. La figura 3.3, muestra la dinámica de disociación del fluoreno. Se observa que conforme se incrementa la energía por pulso, las características de los espectros van cambiando, aparecen otros iones y las intensidades relativas se modifican.

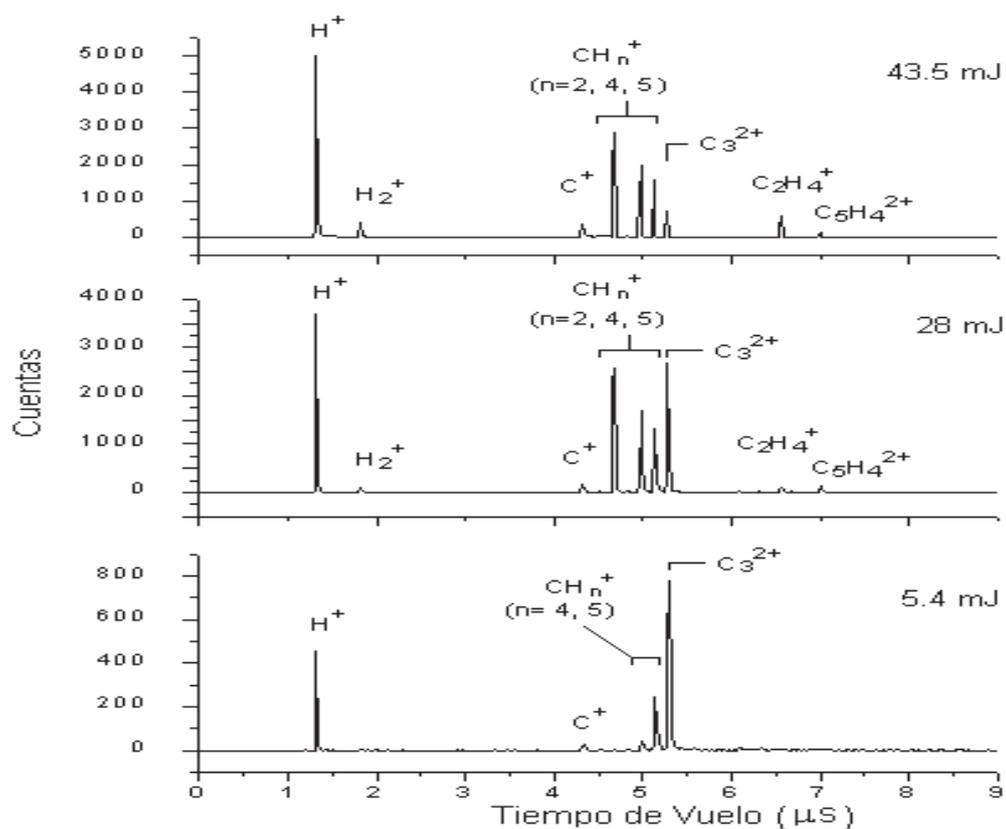


Figura 3.3: Espectros Multifotónicos de Tiempo de Vuelo para el Fluoreno sin GP.

La figura 3.4, muestra espectros multifotónicos de tiempo de vuelo para el fluoreno con gas portador, para tres energías se observa la aparición de diferentes máximos y como dependen de la energía. Las masas más grande y más pequeña observadas

corresponden a los iones C_4^+ y H^+ respectivamente. En los espectros aparecen los iones H^+ , H_2^+ , C^+ , CH_n^+ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$), C_3^{2+} , C_2^+ , $C_2H_n^+$ ($n = 4, 5$), $C_5H_n^{2+}$ ($n = 4, 10$), $C_3H_4^+$ y C_4^+ , dando como resultado una mayor formación de iones doblemente cargados y de mayor masa que cuando no se usa el gas portador. La aparición de los iones H^+ , CH_n^+ y $C_2H_n^+$ concuerdan con algunos de los resultados obtenidos por Guo et al [11, 12], en varios PAHs.

Como se mencionó, la ausencia en los espectros de tiempo de vuelo con y sin gas portador del ión padre, indica que el proceso por el cual se obtienen estos iones es el de disociación-ionización, descrito en la sección 1.3.

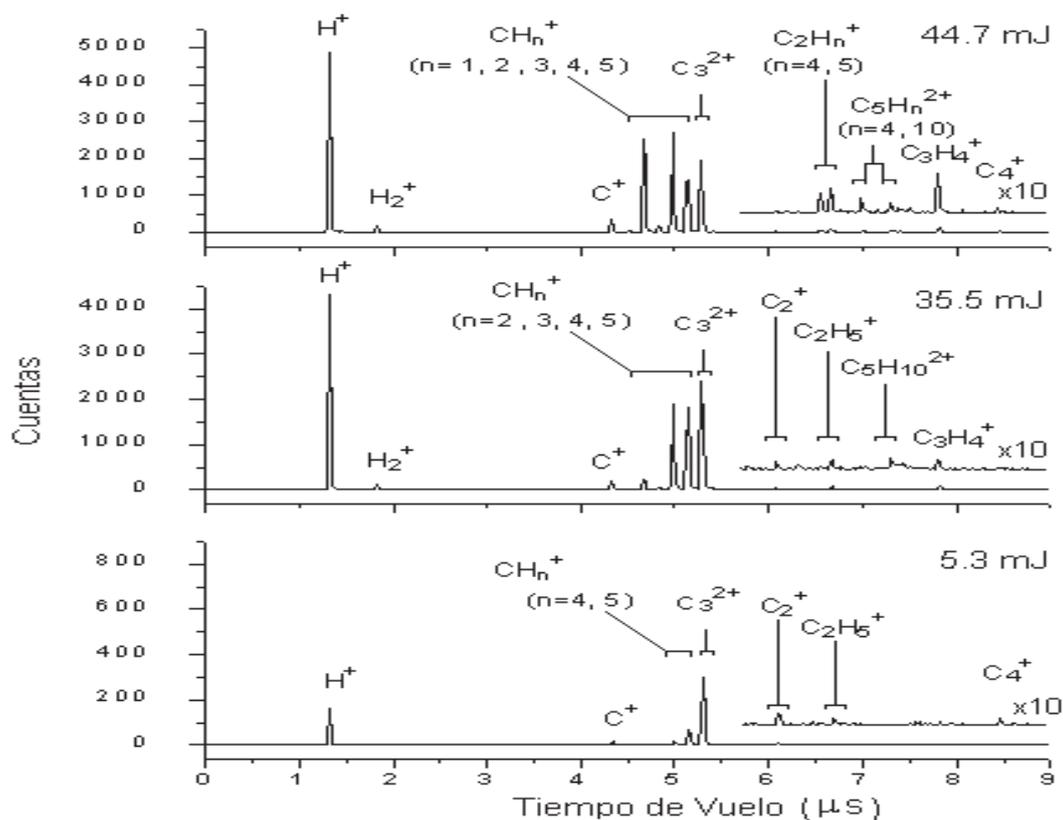


Figura 3.4: Espectros Multifotónicos de Tiempo de Vuelo para el Fluoreno con GP.

3.1.2. Procesos de Fragmentación

La fragmentación extensiva del fluoreno observada puede llevarse a cabo mediante la absorción de varios fotones, liberando H , H_2 y CH_n neutros o ionizados dando como resultado grandes fragmentos neutros o ionizados. Los fragmentos de mayor masa producidos pueden absorber más fotones para ser disociados nuevamente o bien ionizados, que es una explicación probable de que se observen los iones $C_2H_n^+$ ($n = 4, 5$), $C_3H_4^+$, $C_5H_n^{2+}$ ($n = 4, 10$) y los iones H^+ , H_2^+ y CH_n^+ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$) en los espectros de tiempo de vuelo. La aparición de los iones C^+ , C_2^+ , C_3^{2+} y C_4^+ , aunque no muy abundante, excepto C_3^{2+} , es importante pues estos iones aparecen sin estar enlazados a hidrógenos, lo que indica ruptura de enlaces $C - H$ y $C - C$ en el proceso multifotónico. La causa principal de la formación de los iones mencionados es la gran pérdida de hidrógenos durante el proceso multifotónico, aunque también hay gran pérdida de CH_n , este proceso se ha discutido anteriormente por Guo, Sievers y Grutzmacher [11, 12].

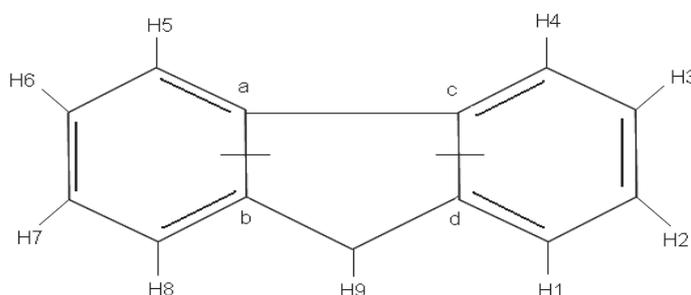


Figura 3.5: Enlaces del Cation Fluoreno Deshidrogenado.

Jan Szczepanski et al [15], estudiaron teóricamente el catión de fluoreno explicando la pérdida secuencial de cinco hidrógenos y la subsiguiente formación de iones de menor masa. Para esto, indican que es más fácil para el sistema liberar C_2H_2 , C_4H_2 , C_6H_2 y C_8H_2 en lugar de perder el sexto hidrógeno. La apertura de uno

o más anillos en el fluoreno, generará iones de menor masa, para lo cual este grupo de investigadores propone la ruptura del enlace $C_a - C_b$ o del enlace $C_c - C_d$, figura 3.5, cuando el sistema se expone a radiación superior a $5,5eV$, favoreciendo así, la formación de estructuras más estables.

3.1.3. Análisis de Corrientes Iónicas y Corrientes Iónicas Totales

Sin Gas Portador:

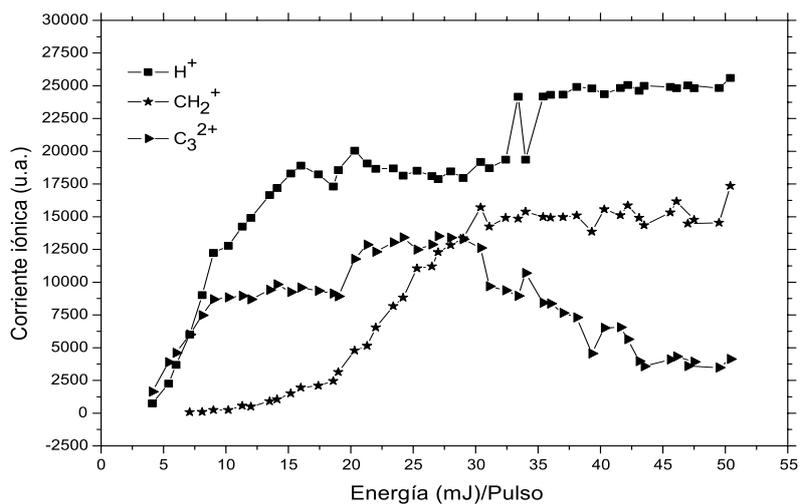
Las corrientes iónicas muestran el comportamiento de cada ión conforme se incrementa la $\frac{energía}{pulso}$. El análisis realizado a las corrientes iónicas obtenidas sin gas portador, muestra la aparición de los iones a diferentes energías, tabla 3.1.

Una característica interesante que se observa de la corriente iónica del H^+ es que, en el intervalo de $20,3 - 30,4 \frac{mJ}{pulso}$ se satura la corriente iónica y que en el mismo intervalo se incrementa drásticamente la corriente iónica del CH_2^+ , la corriente iónica de C_3^{2+} tiene un máximo, figura 3.6 y aparecen las corrientes iónicas de CH_3^+ , $C_2H_4^+$, Apéndice B. Este fenómeno concuerda con algunos de los resultados de Guo, Sievers y Grutzmacher [11, 12], quienes reportan la pérdida secuencial de hidrógeno seguida de la pérdida de CH_x y/o C_2H_x y los resultados de Jan Szcsepanski [15], quien reporta que, le es más fácil liberar al catión de fluoreno C_nH_x , antes de perder el sexto hidrogeno. Las corrientes iónicas para cada ión, sin gas portador, se muestran en el apéndice B.

Como se ha mencionado, los espectros de tiempo de vuelo se registraron para cada $\frac{energía}{pulso}$ utilizada. A cada uno de los máximos observados en los espectros se le determinó la corriente iónica (C_i). La suma de todas las corrientes iónicas generadas para cada espectro, dan la corriente iónica total (CIT). Se analizaron las contribuciones de cada ión a la corriente iónica total para cada $\frac{energía}{pulso}$ utilizada, los resultados que se muestran en la tabla 3.2.

Ión	Energías ($\frac{mJ}{pulsos}$)
H^+	4,1 – 50,4
H_2^+	16,0 – 50,4
C^+	4,1 – 50,4
CH_2^+	7,1 – 50,4
CH_3^+	27,0 – 41,6
CH_4^+	4,1 – 50,4
CH_5^+	4,1 – 50,4
C_3^{2+}	4,1 – 50,4
$C_2H_4^+$	23,4 – 50,4
$C_5H_4^{2+}$	11,3 – 50,4

Tabla 3.1: Aparición de los Iones a Diferentes Energías, sin Gas Portador

Figura 3.6: Corrientes Iónicas de H^+ , CH_2^+ y C_3^{2+} , sin Gas Portador.

Ión	0,0 – 10,2 $\frac{mJ}{pulso}$	11,3 – 24,2 $\frac{mJ}{pulso}$	25,3 – 35,4 $\frac{mJ}{pulso}$	36,0 – 50,4 $\frac{mJ}{pulso}$
H^+	29 – 44 %	31 – 45 %	29 – 34 %	32 – 36 %
H_2^+	–	< 1 %	1 %	1 – 4 %
C^+	1 %	1 %	1 %	1 – 4 %
CH_2^+	< 1 %	1 – 19 %	19 – 25 %	20 – 22 %
CH_3^+	–	–	< 1 %	< 1 %
CH_4^+	1 – 8 %	8 – 14 %	11 – 15 %	14 – 15 %
CH_5^+	12 – 16 %	11 – 18 %	8 – 12 %	9 – 12 %
C_3^{2+}	30 – 50 %	10 – 18 %	12 – 22 %	5 – 12 %
$C_2H_4^+$	–	< 1 %	1 – 2 %	1 – 4 %
$C_5H_4^{2+}$	–	< 1 %	1 %	< 1 %

Tabla 3.2: Contribución de Cada Ión a la Corriente Iónica Total, sin Gas Portador, (– no apareció).

Con Gas Portador:

La tabla 3.3, muestra las diferentes energías de aparición de los iones cuando se usa el gas portador.

La saturación observada en la corriente iónica del H^+ no se observó con gas portador, pero se observa que en el intervalo de 40,1 – 49,0 $\frac{mJ}{pulso}$, la corriente iónica del H^+ comienza a saturarse, figura 3.7. En el mismo intervalo las corrientes iónicas de H_2^+ , C^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , CH_4^+ , $C_2H_5^+$ y $C_3H_4^+$, tienen crecimientos abruptos, mientras que las corrientes iónicas de $C_2H_4^+$, $C_5H_4^{2+}$ y $C_5H_{10}^{2+}$ aparecen, las corrientes iónicas con gas portador se muestran en el Apéndice C. Nuevamente las corrientes iónicas de CH_2^+ y C_3^{2+} tienen un comportamiento semejante que sin gas portador, pero recorrido a energías mayores, figura 3.7. Se vuelve a comprobar que, después de cierta energía el fluoreno ya no libera tanto hidrógeno y empieza a liberar más C_nH_x . En resumen, se tienen un comportamiento diferente de las corrientes iónicas con gas portador, cambian los intervalos de energías y el tipo de iones que aparecen, como se observa al comparar las tablas 3.1 y 3.3.

Ión	Energías $\frac{mJ}{pulso}$
H^+	4,3 – 49,0
H_2^+	4,3 – 49,0
C^+	4,3 – 49,0
CH^+	4,3 – 49,0
CH_2^+	13,0 – 49,0
CH_3^+	4,3 – 49,0
CH_4^+	4,3 – 49,0
CH_5^+	4,3 – 49,0
C_3^{2+}	4,3 – 49,0
C_2^+	4,3 – 49,0
$C_2H_4^+$	42,0 – 49,0
$C_2H_5^+$	4,3 – 49,0
$C_5H_4^{2+}$	42,0 – 49,0
$C_5H_{10}^{2+}$	26,0 – 49,0
$C_3H_4^+$	34,7 – 49,0
C_4^+	5,3, 7,0, 44,7, 47,1

Tabla 3.3: Aparición de los Iones a Diferentes Energías, con Gas Portador.

La contribución de cada ión a la corriente iónica total, obtenida del análisis realizado a las corrientes iónicas totales con gas portador, se muestra en la tabla 3.4.

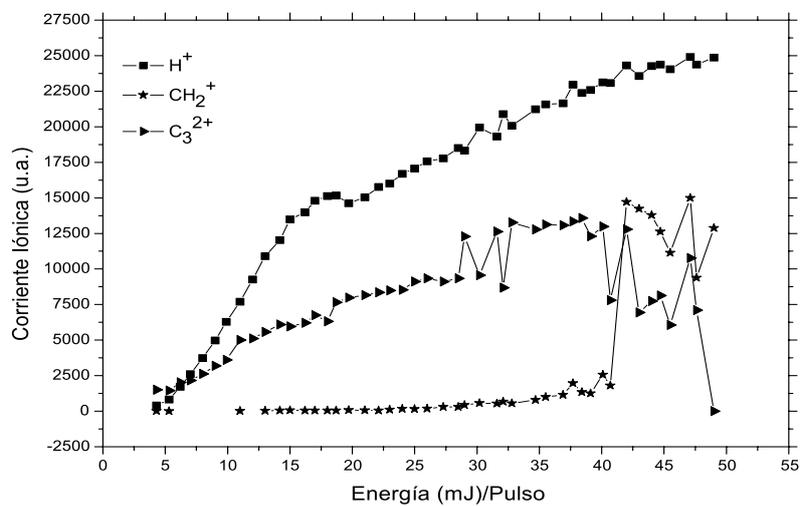


Figura 3.7: Corrientes Iónicas de H^+ , CH_2^+ y C_3^{2+} , con Gas Portador.

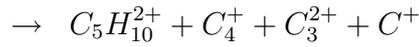
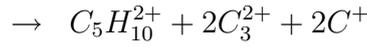
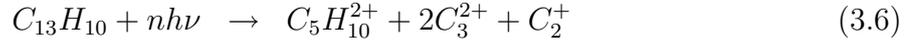
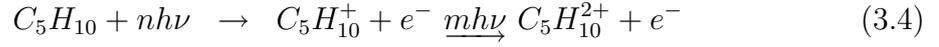
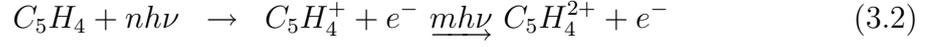
Para cada $\frac{\text{energía}}{\text{pulso}}$ de aparición, los iones marcados con < 1 , contribuyeron entre todos aproximadamente con el 2% de la CIT.

Ión	$0,0 - 28,5 \frac{mJ}{pulso}$	$29,0 - 38,4 \frac{mJ}{pulso}$	$39,1 - 49,0 \frac{mJ}{pulso}$
H^+	24 – 53 %	37 – 45 %	34 – 38 %
H_2^+	< 1 %	< 1 %	1 – 2 %
C^+	1 – 3 %	1 – 2 %	1 – 4 %
CH^+	< 1 %	< 1 %	< 1 %
CH_2^+	< 1 %	1 – 3 %	2 – 20 %
CH_3^+	< 1 %	< 1 %	1 – 2 %
CH_4^+	2 – 12 %	11 – 18 %	14 – 19 %
CH_5^+	9 – 17 %	13 – 19 %	9 – 16 %
C_3^{2+}	21 – 51 %	19 – 24 %	8 – 22 %
C_2^+	< 1 %	< 1 %	–
$C_2H_4^+$	–	–	< 1 %
$C_2H_5^+$	< 1 %	< 1 %	< 1 %
$C_5H_4^{2+}$	–	–	< 1 %
$C_5H_{10}^{2+}$	–	< 1 %	< 1 %
$C_3H_4^+$	–	< 1 %	< 1 %
C_4^+	–	–	–

Tabla 3.4: Contribución de Cada Ión a la Corriente Iónica Total, con Gas Portador, (– no apareció).

3.1.4. Iones Doblemente Cargados

La aparición de iones doblemente cargados puede deberse a la liberación de un electrón y luego el otro, ecuaciones 3.2 y 3.4, sin embargo también pueden liberarse los dos electrones juntos, ecuaciones 3.3 y 3.5, e incluso la formación del ión doblemente cargado puede producirse desde el proceso de disociación, ecuación 3.6.



K. W. D. Ledingham et al [16], reportan la formación de iones múltiplemente cargados en las moléculas poliatómicas de C_4H_6 , CS_2 , C_6H_5D , C_7H_8 y $C_{10}H_8$, cuando se someten a radiación láser muy intensa ($10^{14} - 10^{15} \frac{W}{cm^2}$) en el intervalo espectral de $750 - 790nm$ con pulsos $< 90fs$. No observan fragmentación extensiva, pero mencionan que, es posible que usando pulsos de ns e intensidades del orden de $10^9 \frac{W}{cm^2}$, fragmentos de masas menores dominen el espectro, lo cual se verificó en este trabajo. Además se observó la formación de iones múltiplemente cargados de masas pequeñas, C_3^{2+} ($\frac{m}{e} = 18$), $C_5H_4^{2+}$ ($\frac{m}{e} = 32$), que no habían sido reportados.

El análisis de fotoelectrones puede determinar la energía de los electrones liberados en el proceso multifotónico, así como caracterizar totalmente el proceso, esto es, si fue liberado un electrón y luego otro o dos electrones simultáneamente en la formación de los iones doblemente cargados, esto es un proyecto a futuro para continuar con este tipo de investigaciones.

3.1.5. Determinación del Número de Fotones Absorbidos

Como ultima parte del análisis realizado a los espectros multifotónicos, se determinó el número de fotones absorbidos en la formación de los iones. Como se men-

cionó en la sección 1.1, la corriente iónica está dada por la ecuación 1.1, y al aplicarle el logaritmo, se tiene la ecuación 2.1, que da el número de fotones absorbidos para la formación del ión que genera dicha corriente iónica.

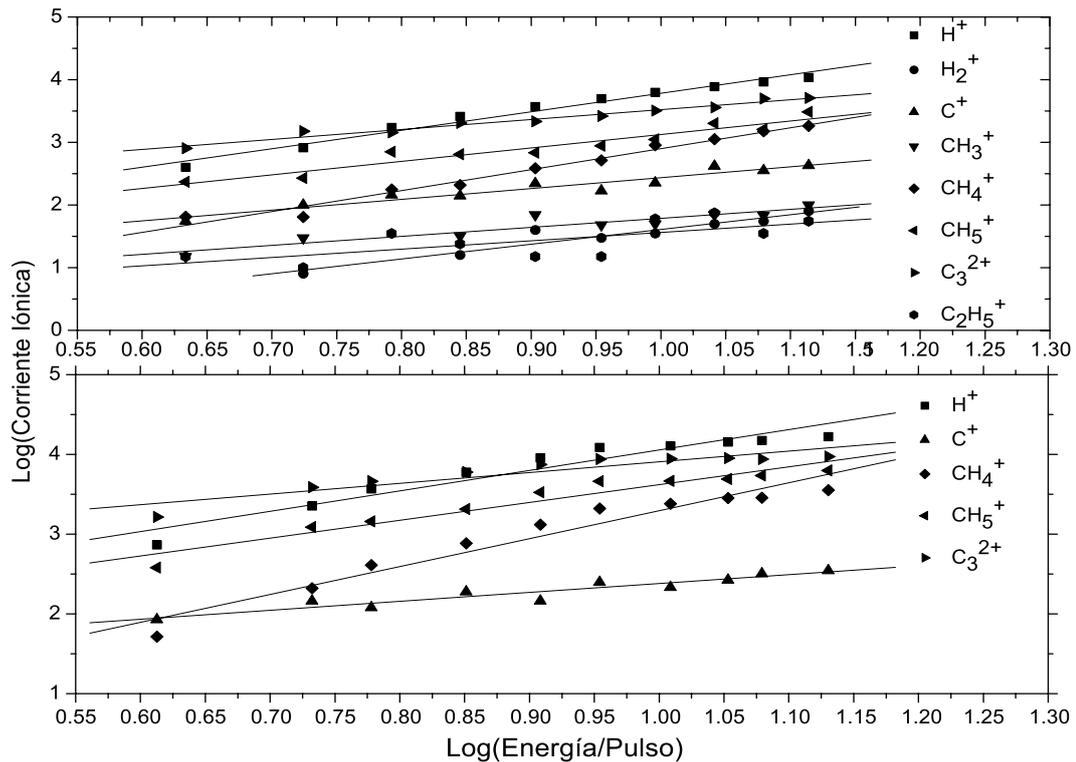


Figura 3.8: Relación $\text{Log}(\text{Energía/Pulso})$ vs $\text{Log}(\text{Corriente Iónica})$ para los Iones Formados a) con y b) sin GP.

Se obtuvo el número de fotones absorbidos para los iones que aparecen en el intervalo $0 - 15 \frac{\text{mJ}}{\text{pulso}}$. En este intervalo, la relación dada por la ecuación 2.1, presenta un comportamiento lineal, cuya pendiente da el número de fotones absorbidos. Se determinó el número de fotones absorbidos para 8 y 5 iones observados con y sin gas portador respectivamente, figura 3.8. Los resultados se muestran en la tabla 3.5.

Timpo de Vuelo (μs)	Ión	Relación $\frac{m}{e}$	Con GP	Sin GP	Fotones con GP	Fotones sin GP	Con GP (eV)	Sin GP (eV)
1,320	H^+	1	•	•	2,95	2,55	10,30	8,90
1,821	H_2^+	2	•	•	2,36	//	8,24	//
4,323	C^+	12	•	•	1,73	1,12	6,04	3,91
4,501	CH^+	13	•	•	//	//	//	//
4,668	CH_2^+	14	•	•	//	//	//	//
4,822	CH_3^+	15	•	•	1,43	//	5,00	//
4,980	CH_4^+	16	•	•	3,33	3,50	11,62	12,22
5,125	CH_5^+	17	•	•	2,15	2,24	7,50	7,82
5,279	C_3^{2+}	18	•	•	1,58	1,34	5,51	4,88
6,079	C_2^+	24	•	–	//	//	//	//
6,560	$C_2H_4^+$	28	•	•	//	//	//	//
6,663	$C_2H_5^+$	29	•	–	1,34	//	4,68	//
7,001	$C_5H_4^{2+}$	32	•	•	//	//	//	//
7,317	$C_5H_{10}^{2+}$	35	•	–	//	//	//	//
7,821	$C_3H_4^+$	40	•	–	//	//	//	//
8,497	C_4^+	48	•	–	//	//	//	//

Tabla 3.5: **Resultados Generales con y sin Gas Portador, (– no apareció, // no se determinó).**

Merrick J. DeWitt et al [17], usando radiación láser a $780nm$, pulsos de $170fs$ e intensidades de $3,8 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$, determinaron el número de fotones absorbidos para la formación de los iones de naftaleno, antraceno y benceno, obteniendo valores entre 8,0 – 8,5 fotones ($12,67 - 13,46eV$). Como se muestra en la tabla 3.5, el ión CH_4^+ , requiere la absorción de 3,5 fotones de $355nm$ ($12,22eV$) para su formación. Aunque las energías son comparables, los procesos son distintos, el grupo de DeWitt reporta ionización-disociación no extensiva en las moléculas que estudiaron, y en el presente

trabajo tenemos el proceso de disociación-ionización extensiva, del cual no hay reportes de otros autores para la absorción fotónica.

Otro aspecto a discutir es que el número de fotones absorbidos no es entero, lo cual puede explicarse de la siguiente manera: la parte no entera puede verse como energía que el ión retiene, quedando así en un estado excitado.

Los resultados generales obtenidos de este trabajo se muestran en la tabla 3.5, en ella aparecen, los tiempos de vuelo, los iones formados con y sin GP, la relación $\frac{m}{e}$ calculada mediante la ecuación 2.6 para cada ión, el número de fotones absorbidos para ciertos iones con y sin gas portador y su equivalente en eV.

Capítulo 4

Conclusiones

En este trabajo se evidenció la posibilidad de disociar al fluoreno mediante la absorción múltiple de fotones de 355 nm, usando un laser Nd:YAG. La ausencia del ión padre, $C_{13}H_{10}^+$, en los espectros de tiempo de vuelo, con y sin gas portador, argón, indica que el proceso por el cual se obtuvieron los diferentes fragmentos iónicos fue el de disociación-ionización (DI). Se observó que el uso del gas portador favorece la creación de iones múltiplemente cargados y de mayor masa. Se corroboró que, cuando se usan pulsos de ns , fragmentos iónicos de menor masa dominan el espectro multifotónico.

Se obtuvo del análisis realizado a las $Ci's$, el comportamiento de cada ión conforme se varió la energía y de las $CIT's$ se obtuvo la contribución porcentual de cada ión a la CIT . Se observó la formación de los clusters de carbono C_2^+ , C_3^{2+} y C_4^+ , siendo este último el ión de mayor masa observado, así como, la formación de iones doblemente cargados, con y sin gas portador, argón.

Se determinó el número de fotones absorbidos para la producción de ciertos iones en el intervalo de energías por pulso de $0-15 \frac{mJ}{pulso}$. El ión que más fotones necesitó para su formación fue el ión CH_4^+ .

Se compararon los resultados obtenidos con reportes de otros autores, confirmando algunos resultados y aportando nuevos en el proceso de disociación multifotónica del fluoreno, como, la formación de iones doblemente cargados, iones de menor masa y las energías para la formación de estos iones.

Apéndice A

Poder de Resolución

Para mostrar el calculo realizado, para obtener el poder de resolución, se utilizó el espectro de tiempo de vuelo a $40,3 \frac{mJ}{Pulso}$. Los resultados se muestran en la tabla A.1.

t (μs)	Δt	Poder de Resolución
1,320	0,0123	107.32
1,821	0,0158	115.25
4,323	0,0209	206.84
4,668	0,0169	276.21
4,822	//	//
4,980	0,0194	256.70
5,125	0,0162	316.36
5,279	0,0168	314.23
6,560	0,0216	303.70
7,001	0,0198	353.60

Tabla A.1: Poder de Resolución para el Espectro de Tiempo Vuelo a $40,3 \frac{mJ}{Pulso}$, (// no se determinó).

Apéndice B

Corrientes Iónicas sin Gas Portador

Se muestran las corrientes iónicas de cada ión observado en la fotoionización y fotodisociación del fluoreno sin gas portador, en el intervalo de energías utilizado.

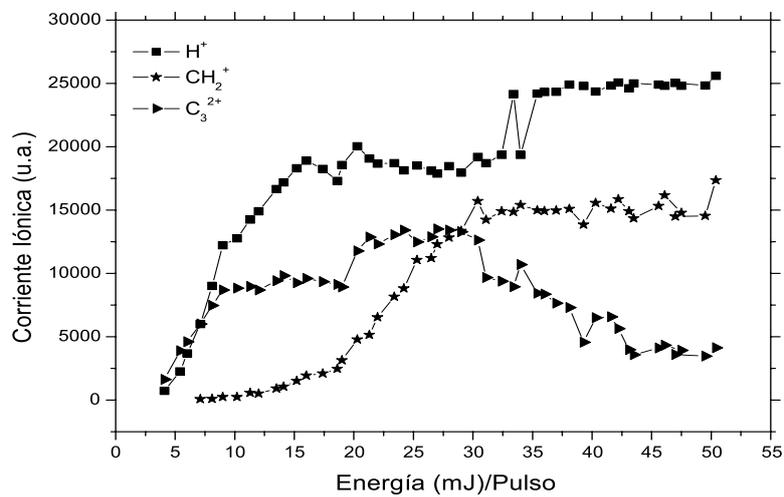


Figura B.1: Corrientes Iónicas de H^+ , CH_2^+ y C_3^{2+} , sin Gas Portador.

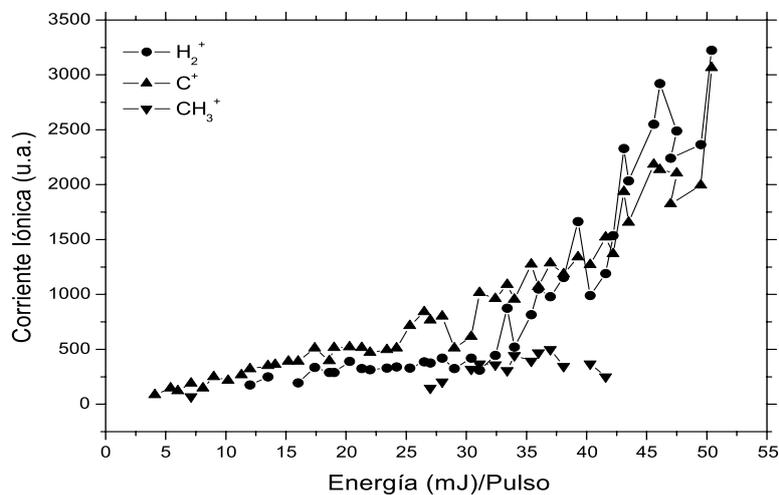


Figura B.2: Corrientes Iónicas de H_2^+ , C^+ y CH_3^+ , sin Gas Portador.

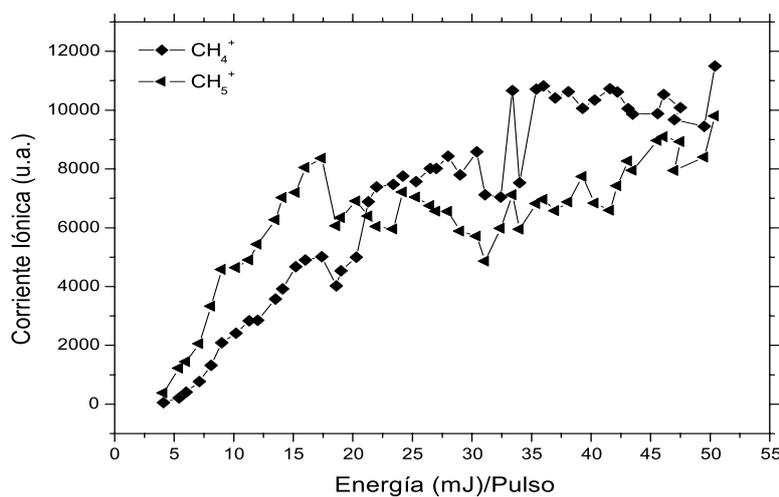


Figura B.3: Corrientes Iónicas de CH_4^+ y CH_5^+ , sin Gas Portador.

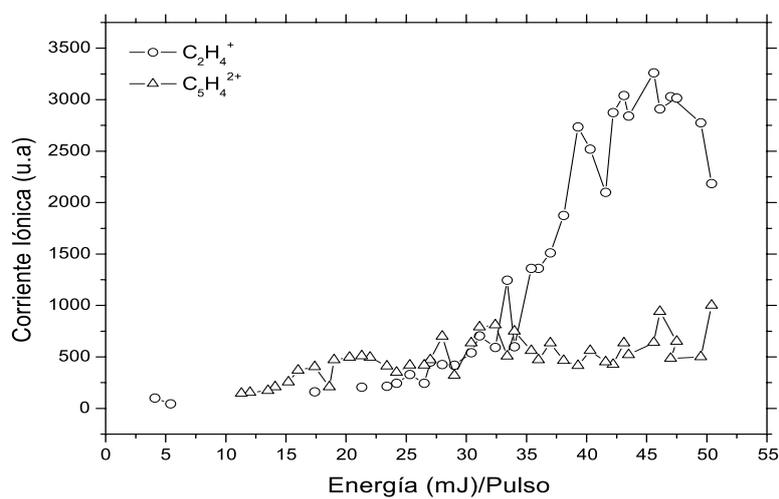


Figura B.4: Corrientes Iónicas de $C_2H_4^+$ y $C_5H_4^{2+}$, sin Gas Portador.

Apéndice C

Corrientes Iónicas con Gas Portador

Se muestran las corrientes iónicas de cada ión observado en la fotoionización y fotodisociación del fluoreno con gas portador, en el intervalo de energías utilizado.

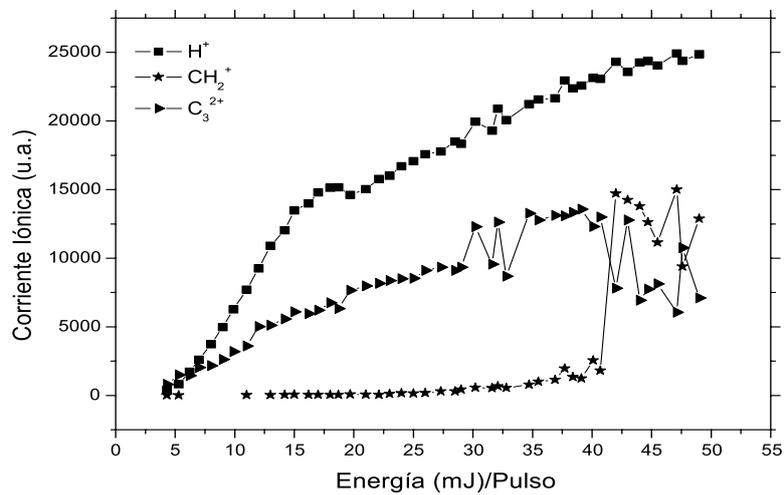


Figura C.1: Corrientes Iónicas de H^+ , CH_2^+ y C_3^{2+} , con Gas Portador.

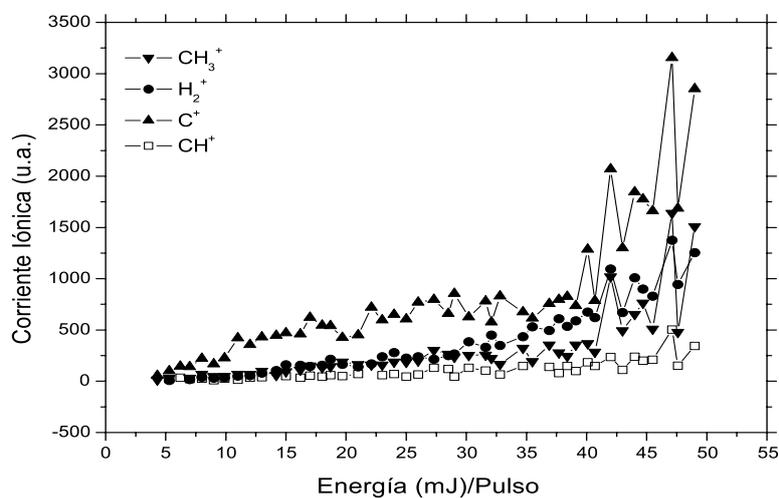


Figura C.2: Corrientes Iónicas de CH_3^+ , H_2^+ , C^+ y CH^+ , con Gas Portador.

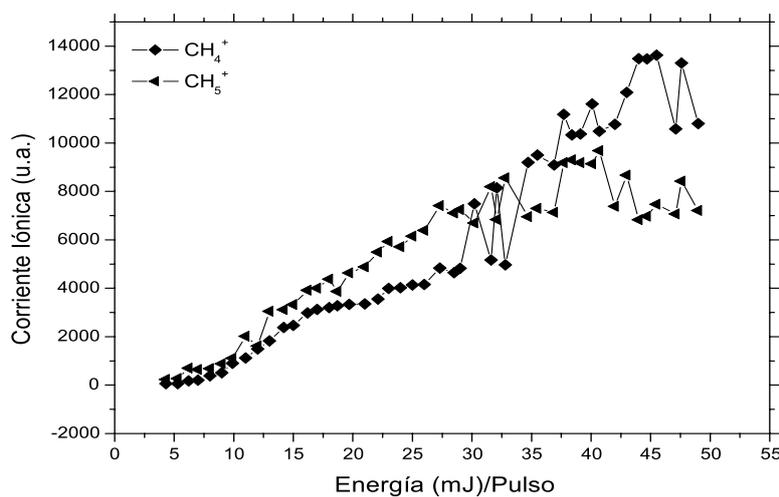


Figura C.3: Corrientes Iónicas de CH_4^+ y CH_5^+ , con Gas Portador.

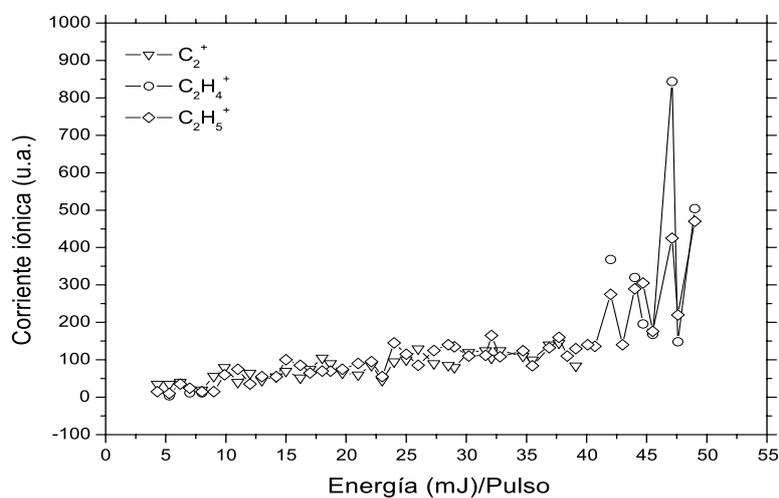


Figura C.4: Corrientes Iónicas de C_2^+ , $C_2H_4^+$ y $C_2H_5^+$, con Gas Portador.

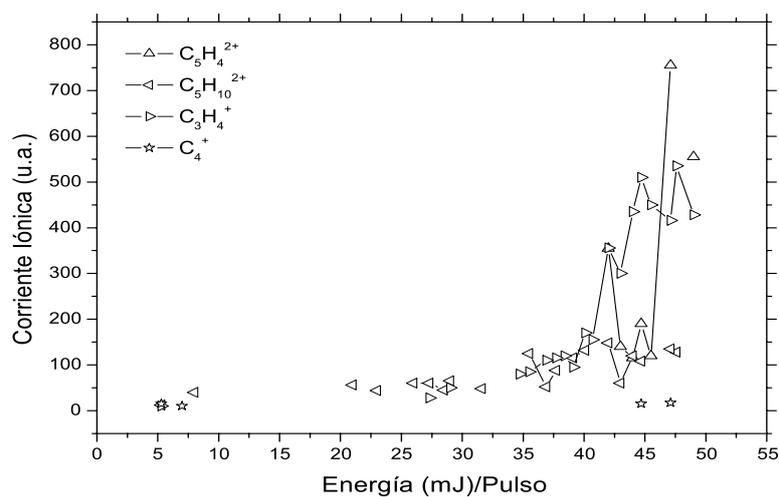


Figura C.5: Corrientes Iónicas de $C_5H_4^{2+}$, $C_5H_{10}^{2+}$, $C_3H_4^+$ y C_4^+ , con Gas Portador.

Bibliografía

- [1] Robert A. Meyers, *Encyclopedia of Modern Physics*, Academic Press, 1990.
- [2] Letokhov, V. S., *Laser Photoionization Spectroscopy*, Academic Press, 1987.
- [3] *Pulsed Nd:YAG Laser, Quanta Ray, Series PRO-210, User's Manual*. Spectra-Physics, Inc. Mountain View 1995.
- [4] E. De Hoffmann, J. Charette y V. Stroobant. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. John Wiley and Sons, Inc. New York, 2000.
- [5] S. Pszona. Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. A. 421, 227, 1999.
- [6] Caroline E. H. Dessent and Klaus Muller-Dethlefs, Chem. Rev. 100, 3999, 2000.
- [7] G. B. Kistiakowsky y W. P. Slichter. Rev. of Sci. Instrum. 22, 333, 1953.
- [8] Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide, 79Th edition, 1999
- [9] A. Amirav, U. Even and Joshua Jortner, Chem. Phys. 67, 1, (1982)
- [10] Samuel Leutwyler, Uzi Even, and Joshua Jortner, J. Chem. Phys. 79, 5769, 1983.
- [11] Gauthier, J. W., Trautman, D. B., Jacobson, D. B. Anal. Chim. Acta, 246, 211, 1991.
- [12] Guo, X., Sievers, H. L., Grützmacher, H. F. Int. J. Mass Spectrom. 185, 1, 1999.
- [13] Ekern, S. P., Marshall, A. G., Szczepanski, J., Vala, M. J. Phys. Chem. 102, 3498, 1998.

- [14] Mark J. Dibben, Davi Kage, Jan Szczepanski, John R. Eyler, and Martin Vala. *J. Phys. Chem. A*, 105, 6024, 2001.
- [15] Jan Szczepanski, Mark J. Dibben, Wright Pearson, John R. Eyler, and Martin Vala. *J. Phys. Chem. A*, 105, 9388, 2001.
- [16] K. W. D. Ledingham, R. P. Singhal, D. J. Smith, T. McCanny, P. Graham, H. S. Kilic, W. X. Peng, S. L. Wang, A. J. Langley, P. F. Taday, and C. Kosmidis, *J. Phys. Chem. A*, 102, 3002, 1998.
- [17] Merrick J. DeWitt and Robert J. Levis. *J. Chem. Phys.*, 110, 11368, 1999.