



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

**FOTOIONIZACIÓN Y FOTODISOCIACIÓN DE
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

M. en C. JUAN CARLOS POVEDA JARAMILLO



TUTOR: Dra. María del Carmen Cisneros

AÑO: 2009



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.

AGRADECIMIENTOS

Durante la realización del presente trabajo de investigación y mi estancia en México, numerosas personas han colaborado desinteresadamente para que fueran realizadas las metas propuestas. A todas ellas agradezco su apoyo y colaboración.

A la Dra. Carmen Cisneros y el Dr. Ignacio Álvarez, por sus invaluable opiniones y constante apoyo durante todo mi doctorado. Por su confianza y dedicación para introducirme en el mundo de la física experimental y expandir mi visión de la espectroscopia.

A la Dra. Alicia Negrón, miembro del comité tutorial por sus opiniones y acertadas correcciones.

Al Dr. Jorge Peón, por sus observaciones, confianza e invaluable comentarios.

A todos los miembros de los comités evaluadores por el tiempo dedicado a la revisión, corrección y evaluación de mi trabajo de investigación.

A los Drs. Humberto Bravo Álvarez, Ramiro García García, José Ignacio Jiménez Mier y Terán, Bernardo Antonio Frontana Uribe y Jorge Peón Peralta por la revisión y evaluación del presente trabajo de investigación.

Al M. en C. Alfonso Guerrero por su constante dedicación durante todo mi trabajo experimental; al señor Anselmo González, quien trabajó pacientemente en la fabricación y adecuación de nuevas piezas de instrumentación.

A las entidades financiadoras sin cuyo apoyo económico este trabajo no podría haberse llevado a cabo, CONACYT proyectos 82521, 24929; DGAPA-UNAM proyectos IN105406, IN109407; DGAPA-PAPIIT proyectos IN10809, IN109407, IN115406 a la DGEP-UNAM por mi beca doctoral y a la Fundación Cisneros-Álvarez.

TABLA DE CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN	1
MOTIVACIÓN	10
OBJETIVOS	12
RESUMEN	14
1. INTERACCIÓN RADIACIÓN MATERIA.	15
1.1. Fenomenología de los procesos de absorción de fotones.	16
1.2. Probabilidad de coherencia de n fotones.	19
1.3. Procesos disociativos.	22
1.4. Efecto de la intensidad de radiación.	24
1.5. Cálculo del número de fotones absorbidos. Orden de los procesos.	28
1.6. Sección eficaz absoluta de absorción.	29
2. ASPECTOS EXPERIMENTALES.	31
2.1. Espectrometría de masas de tiempo de vuelo.	32
2.1.1. Diferencia de tiempo de vuelo entre dos iones.	36
2.1.2. Resolución.	37
2.1.3. Efecto de la diferencia de potencial de extracción.	38
2.1.4. Efecto del número de partículas en el <i>haz</i> .	40
2.1.5. Velocidad de muestreo digital.	41
2.1.6. Sincronía Pulso Láser- <i>Haz molecular</i> .	43
2.2. Radiación.	46
2.3. Haces Moleculares.	48
3. FOTOIONIZACIÓN A UNA LONGITUD DE ONDA DE 266 nm.	61
3.1. Procesos disociativos moleculares. Interpretación de resultados.	62
3.2. Naftaleno.	66

3.2.1. Energía de los procesos disociativos.	70
3.2.2. Rutas disociativas.	74
3.2.3. Procesos de deshidrogenación del ión molecular.	78
3.2.4. Secciones eficaces de ionización.	80
3.3. Antraceno.	81
3.3.1. Energía de los procesos disociativos.	84
3.3.2. Rutas disociativas.	87
3.4. Criseno.	88
3.4.1. Energía de los procesos disociativos.	90
3.4.2. Rutas disociativas.	92
3.5. Pireno.	94
3.5.1. Energía de los procesos disociativos.	96
3.5.2. Rutas disociativas.	100
3.6. Fluoranteno.	101
3.6.1. Energía de los procesos disociativos.	104
3.6.2. Rutas disociativas.	108
3.7. Coroneno.	109
3.7.1. Energía de los procesos disociativos.	112
3.7.2. Rutas disociativas.	114
3.8. Mecanismos Disociativos.	117
4. FOTODISOCIACIÓN A LONGITUDES DE ONDA DE 355 y 532 nm.	119
4.1. Fotodisociación a una longitud de onda de 355 nm.	119
4.1.1. Fotodisociación de Naftaleno.	120
4.1.2. Fotodisociación de Antraceno.	123
4.1.3. Fotodisociación de Fenantreno.	125
4.1.4. Fotodisociación de Criseno.	127
4.1.5. Fotodisociación de Pireno.	129
4.1.6. Fotodisociación de Fluoranteno.	132
4.1.7. Fotodisociación de Perileno.	134

4.1.8. Fotodisociación de Coroneno.	136
4.2. Formación de los iones superhidrogenados de carbono. CH_5^+ y CH_6^+ . Argumentos experimentales y teóricos.	139
4.3. Fotodisociación a una longitud de onda 532 nm.	153
5. DETECCIÓN DE CLUSTERS A 266 nm	162
5.1. Clústeres de Naftaleno.	168
5.2. Clústeres de Antraceno.	176
5.3. Clústeres de Pireno.	179
6. APLICACIÓN A LA CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE ASFALTENOS.	185
6.1. Experimento.	187
6.2. Efecto de la intensidad de radiación y fotofísica del proceso.	188
6.3. Efecto de la temperatura de desorción y cálculo de los pesos moleculares promedio.	194
6.3.1. Análisis Térmico Diferencial	194
6.3.2. Cálculo del peso molecular de los componentes volátiles	195
6.4. Caracterización molecular.	197
6.4.1. Seis átomos de carbono	197
6.4.2. Siete átomos de carbono	198
6.4.3. Ocho átomos de carbono	198
6.4.4. Nueve átomos de carbono	199
6.4.5. Diez y más átomos de carbono	199
Conclusiones	203
Recomendaciones	208
Anexo I	210
Anexo II	222
Anexo III	248
Referencias	253

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

<i>A</i>	Constante paramétrica dependiente de γ .
<i>AM1</i>	Austin Model 1. Método semiempírico AM1.
<i>ATD</i>	Análisis Térmico Diferencial.
<i>AV</i>	Alto voltaje.
Cap.	Capítulo.
<i>CI</i>	Corriente Iónica.
cm	Centímetro.
<i>BIDs</i>	Bandas Interestelares Difusas.
<i>DI</i>	Disociación-Ionización.
<i>DME</i>	Dimetil éter.
<i>DMF</i>	Disociación Multifotónica
Ec.	Ecuación.
<i>EM</i>	Electromagnético.
<i>EM</i>	Espectrometría de Masas.
<i>etc.</i>	Etcétera.
eV	Electronvoltios.
<i>FD</i>	Fotodisociación.
<i>FI</i>	Fotoionización.
Fig.	Figura.
<i>GA</i>	Gas de Arrastre.
GHz	Gigahertz.
gr	Gramo.
<i>HAPs</i>	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.
<i>ID</i>	Ionización-Disociación.
<i>PI</i>	Potencial de ionización.
<i>IMF</i>	Ionización Multifotónica.
<i>IR</i>	Infrarrojo.
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry

J	Joules, unidades de energía.
K	Kelvin.
<i>K</i>	Constante de Boltzman.
keV	Kiloelectronvoltio.
<i>l</i>	Distancia de deriva.
<i>L-ToF-MS</i>	Espectrometría de Masas de Tiempo de Vuelo Lineal.
M	Número Mach.
<i>m</i>	Masa molecular, dada en gr·mol ⁻¹ .
m	Metro.
<i>MALDI</i>	Ionización de matrices asistida por desorción láser.
meV	Milielelectronvoltios.
MHz	Megahertz.
mJ	Milijoul.
mm	Milímetro.
MP _n	Teoría Perturbacional de Möller-Pleset de orden n.
ms	Milisegundo.
MO	Microondas.
Nd:YAG	Neodimio:Itrio-Aluminio-Granate.
IRC	Infrarrojo Cercano.
nm	Nanómetro.
ns	Nanosegundo.
P	Presión.
Pag.	Página.
<i>p.e.</i>	Por ejemplo.
psi	Libras por pulgada cuadrada.
R	Constante universal de los gases.
<i>R</i>	Resolución.
RF	Radiofrecuencia.
RG	Rayos Gamma.
<i>RIC</i>	Resonancia de Ión-Ciclotrón.
<i>R-ToF-MS</i>	Espectrometría de Masas de Tiempo de Vuelo tipo Reflectron.
RX	Rayos X.

s	Segundo.
Sec.	Sección.
SEC	Cromatografía por exclusión de tamaño.
SEP	Superficie de energía potencial.
SGA	Sin Gas de Arrastre.
T	Temperatura.
TFD	Teoría de los Funcionales de la Densidad.
TTL	Pulso de voltaje lógico, Transistor-Transistor Logic.
ToF	Tiempo de Vuelo.
torr	Torr.
umas	Unidades de masa atómica.
UV	Ultravioleta.
UVV	Ultravioleta de Vacío.
μ s	Microsegundo.
vdW	van der Waals.
VIS	Visible.
W	Watts.

SIMBOLOS

a	Velocidad del sonido.
Å	Anstrongs.
a_0	Radio de Böhr.
A_T	Área total
c_m	Velocidad de la luz en un medio.
C_p	Capacidad calorífica a presión constante.
C_v	Capacidad calorífica a volumen constante.
D	Diámetro de apertura del orificio de efusión de un gas.
D_n	Estado electrónico doblete.
Δt	Diferencia de tiempo de vuelo.
e	Carga del electrón.
E_k	Energía cinética de una partícula.
E_0	Campo eléctrico.
ϵ_0	Permitividad en el vacío.
ϕ	Densidad de fotones.
γ	Relación de capacidades caloríficas, definido como C_p/C_v .
γ	Parámetro de Keldysh.
F_{BSZ}	Fuerza de campo eléctrico para ocasionar supresión total de barrera.
h	Constante de Planck.
I	Intensidad de Radiación.
λ	Longitud de la onda.
λ_0	Recorrido libre medio.
l_0	Distancia de tunelaje.
l_{zr}	Longitud de la barrera de tunelaje.
m	masa de las partículas.
M	Masa molar de las partículas.
M	Número Mach.

m_e	Masa del electrón.
n	Número de fotones absorbidos.
n_f	Número de fotones en un volumen V .
\bar{n}_f	Número promedio de fotones.
PI_{ef}	Potencial de ionización efectivo.
S_n	Estado electrónico singulete.
σ	Sección eficaz.
ρ	Densidad de radiación.
R	Constante universal de los gases.
R	Resolución.
S/R	Relación señal a ruido.
T_d	Temperatura de desorción.
T_n	Estado electrónico triplete.
t_0	Periodo del láser.
t_R	Tiempo de retardo.
t_{ZR}	Tiempo de tunelaje.
U_p	Fuerza ponderomotiva.
\bar{v}	Velocidad promedio.
$\langle v \rangle$	Velocidad promedio del electrón.
v	Velocidad.
v^*	Velocidad más probable.
v^{rms}	Velocidad cuadrática media.
v_x	Velocidad de propagación en dirección a la coordenada x .
ν	Frecuencia de la radiación.
ν_{zr}	Frecuencia de tunelaje.
ω	Frecuencia angular.
X_m	Distancia al frente de choque.
Y	Corriente iónica absoluta.
Z	Carga del ión.

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Fig. 1	Diagrama de Javlozky. 17
Fig. 2	Absorción multifotónica resonante y no resonante. 19
Fig. 3	Probabilidad de coherencia de n fotones a 266, 355 y 532 nm en el Naftaleno. 21
Fig. 4	Probabilidad de absorción de dos fotones en función de I , para los HAPs reportados en la Tabla 1. 22
Fig. 5	Procesos de disociación molecular. <i>Post-ionización</i> . 23
Fig. 6	Procesos de disociación <i>Pre-ionización</i> . 24
Fig. 7	Intensidad de radiación y perturbación del campo eléctrico molecular. 26
Fig. 8	Ionización-disociación secuencial. 29
Fig. 9	Arreglo instrumental para experimentos de <i>FD-FI-ToF</i> . 33
Fig. 10	<i>ToF</i> como función del potencial de aceleración y masa del ión. 35
Fig. 11	Espectros <i>ToF</i> de Xenón a 355 nm, $5 < E < 50$ mJ/p. 36
Fig. 12	Espectro <i>ToF</i> de Xenón a 355 nm, $E = 45.0$ mJ/p. 37
Fig. 13	<i>ToF</i> en función de AV_1 de extracción. <i>FD-FI</i> de Naftaleno 355 nm, $E=29.0$ mJ/p. 38
Fig. 14	<i>ToF</i> como función del potencial de extracción. <i>FD-FI</i> de DME a 355 nm, $E=29.0$ mJ/p. 39
Fig. 15	Corriente iónica en función de la diferencia de potencial entre las placas de extracción y aceleración. 40
Fig. 16	Efecto de la presión y número de partículas en la región de interacción. 41
Fig. 17	Señales <i>ToF</i> de Naftaleno a 266 nm. $E= 1.0$ mJ/p. 43
Fig. 18	Configuración operacional de la electrónica de los experimentos <i>FI-ToF</i> . 44
Fig. 19	Tiempos de retardo optimizados para algunos sistemas moleculares utilizados. Fotodisociación a 355 nm. 45

Fig. 20	Spot del punto focal a 266 nm.	47
Fig. 21	Haces efusivos continuos tipo Campargue y Fenn.	49
Fig. 22	Cambio de temperatura y presión para dos gases efusivos utilizando geometría tipo Campargue y Fenn.	50
Fig. 23	Distribución de velocidades para un gas tipo Maxwell-Boltzman.	52
Fig. 24	X_M en función del diámetro y presión de la muestra.	55
Fig. 25	Efecto Mach sobre la distribución de velocidades en un haz molecular de helio (γ : 5/3, m : 4 gmol ⁻¹ , T_0 :298.15 K).	56
Fig. 26	Posibles mecanismos o rutas disociativas moleculares.	63
Fig. 27	Espectros <i>ToF</i> de Naftaleno a 266 nm. Helio como gas de arrastre.	67
Fig. 28	Diagrama de niveles de energía del Naftaleno.	68
Fig. 29	Curvas de <i>CI</i> (a, b, c.) y <i>CI</i> relativa (d., e., f.).Fotoionización de Naftaleno a 266 nm. Neón como gas de arrastre.	72
Fig. 30	Curvas de eficiencia iónica. Fotoionización de Naftaleno a 266 nm. Neón como gas de arrastre.	73
Fig. 31	Rutas disociativas del Naftaleno a 266 nm. Sin gas de arrastre.	76
Fig. 32	Rutas disociativas del ión C ₁₀ H ₈ ⁺ .	77
Fig. 33	Principales mecanismos disociativos del ión C ₁₀ H ₈ ⁺ en estructura de anillo.	77
Fig. 34	Mecanismos disociativos de formación del C ₈ H ₆ ⁺ y su estructura.	78
Fig. 35	Superficies de contorno de los espectros <i>ToFs</i> de los productos de deprotonación del Naftaleno a 266 nm. Sin gas de arrastre.	78
Fig. 36	Diagrama de niveles de energía del Antraceno.	82
Fig. 37	Ruta disociativa del ión molecular de Antraceno.	83
Fig. 38	Espectros <i>ToF</i> de Antraceno a 266 nm. Sin gas de arrastre.	83
Fig. 39	Rutas disociativas del Antraceno a 266 nm. Sin gas de arrastre.	87
Fig. 40	Diagrama de niveles de energía del Criseno.	88
Fig. 41	Espectros <i>ToF</i> de Criseno a 266 nm. Sin gas de arrastre.	89
Fig. 42	Ruta disociativa del ión molecular de Criseno.	90
Fig. 43	Rutas disociativas del Criseno a 266 nm. Sin gas de arrastre.	93
Fig. 44	Diagrama de niveles de energía del Pireno.	94

Fig. 45	Espectros <i>ToF</i> de Pireno o a 266 nm Neón como gas de arrastre.	95
Fig. 46	Pérdida disociativa de acetileno desde el ión molecular de Pireno.	98
Fig. 47	Rutas disociativas del Pireno a 266 nm utilizando Neón como gas de arrastre.	100
Fig. 48	Estructuras moleculares del Perileno y Fluoranteno.	101
Fig. 49	Diagrama de niveles de energía del Fluoranteno.	102
Fig. 50	Ruta disociativa del ión molecular de Fluoranteno.	103
Fig. 51	Espectros <i>ToF</i> del Fluoranteno a 266 nm. Sin gas de arrastre.	103
Fig. 52	Ruta disociativa del ión $C_{13}H_{10}^+$. Perdida de acetileno.	105
Fig. 53	Rutas disociativas del Fluoranteno a 266 nm. Helio como gas de arrastre.	108
Fig. 54	Diagrama de niveles de energía del Coroneno.	109
Fig. 55	Espectros <i>ToF</i> del Coroneno a 266 nm. Neón como gas de arrastre.	110
Fig. 56	Relajación electrónica en el Coroneno y procesos disociativos.	111
Fig. 57	Rutas disociativas del Coroneno a 266 nm. Neón como gas de arrastre.	115
Fig. 58	Espectros <i>ToF</i> de <i>HAPs</i> a 266 nm. 5.0 mJ/p. Sin Gas de Arrastre.	116
Fig. 59	Espectros <i>ToF</i> de Naftaleno a 355 nm. Sin gas de arrastre.	121
Fig. 60	Espectros <i>ToF</i> de Antraceno a 355 nm. Sin gas de arrastre.	123
Fig. 61	Espectros <i>ToF</i> de Fenantreno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.	126
Fig. 62	Espectros <i>ToF</i> de Criseno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.	128
Fig. 63	Espectros <i>ToF</i> de Pireno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.	130
Fig. 64	Espectros <i>ToF</i> de Fluoranteno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.	132
Fig. 65	Espectros <i>ToF</i> de Perileno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.	135
Fig. 66	Espectros <i>ToF</i> de Coroneno a 355 nm. Sin gas de arrastre.	137
Fig. 67	Estructura del CH_5^+ . Optimizada UB3LYP/6-311++G(3d,2p).	142
Fig. 68	Espectro <i>IR</i> del CH_5^+ calculado usando <i>DFT</i> .	143
Fig. 69	Interacción $CH_4^+-H_2$ y formación del ión CH_5^+ .	144
Fig. 70	Relaciones de corriente iónicas en la formación de iones hidrogenados del carbono. <i>FD</i> de Naftaleno de 355 nm. Sin gas de arrastre.	145
Fig. 71	Formación de CH_5^+ . Adición sucesiva de H_2 .	147
Fig. 72	Formación de $[C:6H]^+$. Adición sucesiva de H_2 .	147

Fig. 73	Formación de CH_5^+ y $[\text{C}:6\text{H}]^+$. Adición sucesiva de H.	148
Fig. 74	Posibles estructuras del $[\text{C}:6\text{H}]^+$.	149
Fig. 75	Formación del ión $[\text{C}:6\text{H}]^+$.	150
Fig. 76	Orbitales moleculares de las posibles estructuras del $[\text{C}:6\text{H}]^+$.	152
Fig. 77	Fotodisociación de Naftaleno a 532 nm. Sin gas de arrastre.	155
Fig. 78	Fotodisociación de Antraceno a 532 nm. Sin gas de arrastre.	156
Fig. 79	Fotodisociación de Fenantreno a 532 nm. Sin gas de arrastre.	157
Fig. 80	Fotodisociación de Criseno a 532 nm. Sin gas de arrastre.	158
Fig. 81	Fotodisociación de Pireno a 532 nm. Sin gas de arrastre.	158
Fig. 82.	Fotodisociación de Fluoranteno a 532 nm. Sin gas de arrastre.	159
Fig. 83	Fotodisociación de Perileno a 532 nm. Sin gas de arrastre.	159
Fig. 84	Fotodisociación de Coroneno a 532 nm. Sin gas de arrastre.	160
Fig. 85	Posibles estructuras resultado de la interacción bimolecular de <i>HAPs</i> . Naftaleno.	163
Fig. 86	Perturbación de la estructura electrónica del Naftaleno consecuencia de la formación de clústeres.	166
Fig. 87	Formación y detección de clústeres de Naftaleno a 266 nm. a. Sin gas de arrastre, b. Helio, c. Neón, d. Argón, e. Criptón, y f. Xenón.	170
Fig. 88	Espectros <i>ToF</i> de clústeres de Naftaleno a 266 nm. Sin gas de arrastre a 300 K.	171
Fig. 89	Eficiencia de formación de clústeres de Naftaleno a 266 nm. Sin gas de arrastre. 373 K.	172
Fig. 90	Eficiencia de formación de dímeros y trímeros de Naftaleno a 266 nm. Efecto del gas de arrastre. a. Dímeros, b. Trímeros.	173
Fig. 91	Formación y detección de clústeres de Antraceno a 266 nm. Sin gas de arrastre.	177
Fig. 92	Eficiencia de formación de clústeres de Antraceno a 266 nm. Sin gas de arrastre.	178
Fig. 93	Eficiencia de formación de dímeros de Antraceno a 266 nm. Efecto del gas de arrastre.	179

Fig. 94	Formación y detección de clústeres de Pireno a 266 nm. Sin gas de arrastre.	180
Fig. 95	Eficiencia de formación de clústeres de Pireno a 266 nm. Sin gas de arrastre.	181
Fig. 96	Eficiencia de formación de dímeros de Pireno a 266 nm. Efecto del gas de arrastre.	183
Fig. 97	Espectros de fotoionización- <i>ToF</i> de asfaltenos a 266 nm. T _d 478 K. Argón a 40 psi.	189
Fig. 98	Espectros de fotoionización- <i>ToF</i> de asfaltenos a 266 nm. T _d 478 K. Argón a 40 psi.	191
Fig. 99	Potenciales de ionización de <i>HAPs</i> .	192
Fig. 100	Potenciales de ionización de <i>HAPs</i> .	192
Fig. 101	Análisis térmico diferencial de los asfaltenos.	195
Fig. 102	Efecto de la temperatura de desorción sobre el peso molecular promedio de los componentes volátiles de los asfaltenos.	196
Fig. 103	Posibles estructuras de los iones C ₆ H _n ⁺ detectados.	197
Fig. 104	Posibles estructura de los iones C ₇ H _n ⁺ observados.	198
Fig. 105	Posibles estructuras de los iones C ₈ H _n ⁺ detectados.	198
Fig. 106	Protonación de los iones C ₉ H _n ⁺ , estructura bicíclica.	199
Fig. 107	Posibles estructuras del ión C ₉ H ₁₂ ⁺ .	199
Fig. 108	Estructuras protonadas del Naftaleno, masas: 128, 130, 132 y 134 umas.	199
Fig. 109	Estructuras probables fragmentos de masa: 142,146 y 148 umas.	200
Fig. 110	Estructuras probables fragmentos de masa: 156, 158, 160 y 162 umas.	200
Fig. 111	Estructuras probables fragmentos de masa 178 umas.	201

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1	Volúmenes moleculares de <i>HAPs</i> . 22
Tabla 2	Propiedades fotofísicas de la radiación. 48
Tabla 3	Propiedades cinéticas de los <i>HAPs</i> y gases de arrastre. 53
Tabla 4	Capacidades caloríficas de los <i>HAPs</i> a condiciones normales. 56
Tabla 5	Tiempos de retardo teóricos para <i>HAPs</i> y gases de arrastre. 58
Tabla 6	Distribución poblacional de los primeros niveles vibracionales de los <i>HAPs</i> . 59
Tabla 7	Energías de los primeros estados electrónicos de los <i>HAPs</i> . 61
Tabla 8	Eficiencia iónica en la fotoionización de Naftaleno a 266 nm. 70
Tabla 9	Número de fotones absorbidos en la fotoionización de Naftaleno a 266 nm. 71
Tabla 10	Energía a máxima eficiencia iónica a 266 nm. Fotoionización de Naftaleno. 74
Tabla 11	Número de fotones absorbidos en los procesos de deprotonación y formación del ión $C_{10}H_8^+$. 79
Tabla 12	Secciones eficaces de la fotoionización del Naftaleno a 266 nm. 81
Tabla 13	Número de fotones absorbidos en la fotoionización de Antraceno a 266 nm. 84
Tabla 14	Energía a máxima eficiencia iónica a 266 nm. Fotoionización de Antraceno. 85
Tabla 15	Corrientes iónicas relativas, porcentuales. Fotoionización de Antraceno a 266 nm. Sin gas de arrastre. 86
Tabla 16	Número de fotones absorbidos en la fotoionización de Criseno a 266 nm. 90
Tabla 17	Energía a máxima eficiencia iónica a 266 nm. Fotoionización de Criseno. 91
Tabla 18	Corrientes iónicas relativas, porcentuales. Fotoionización de Criseno a 266 nm. Sin gas de arrastre. 92

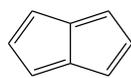
Tabla 19	Número de fotones absorbidos en la fotoionización de Pireno a 266 nm.	96
Tabla 20	Energía a máxima eficiencia iónica a 266 nm. Fotoionización de Pireno.	97
Tabla 21	Corrientes iónicas relativas, porcentuales. Fotoionización de Pireno a 266 nm. Sin gas de arrastre.	98
Tabla 22	Número de fotones absorbidos en la fotoionización de Fluoranteno a 266 nm.	104
Tabla 23	Energía a máxima eficiencia iónica a 266 nm. Fotoionización de Fluoranteno.	105
Tabla 24	Corrientes iónicas relativas, porcentuales. Fotoionización de Fluoranteno a 266 nm. Sin gas de arrastre.	106
Tabla 25	Número de fotones absorbidos en la fotoionización de Coroneno a 266 nm.	112
Tabla 26	Energía a máxima eficiencia iónica a 266 nm. Fotoionización de Coroneno.	113
Tabla 27	Corrientes iónicas relativas, porcentuales. Fotoionización de Coroneno a 266 nm. Sin gas de arrastre.	114
Tabla 28	Eficiencia Iónica, en porcentaje, fotodisociación de Naftaleno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.	122
Tabla 29	Número de fotones absorbidos en la fotodisociación de Naftaleno a 355 nm.	122
Tabla 30	Número de fotones absorbidos en la fotodisociación de Antraceno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.	124
Tabla 31	Eficiencia Iónica en la fotodisociación de Antraceno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.	125
Tabla 32	Número de fotones absorbidos en la fotodisociación de Fenantreno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.	127
Tabla 33	Eficiencia Iónica en la fotodisociación de Fenantreno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.	127
Tabla 34	Número de fotones absorbidos en la fotodisociación de Criseno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.	129
Tabla 35	Eficiencia Iónica en la fotodisociación de Criseno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.	129

Tabla 36	Número de fotones absorbidos en la fotodisociación de Pireno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.	131
Tabla 37	Eficiencia iónica en la fotodisociación de Pireno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.	131
Tabla 38	Número de fotones absorbidos en la fotodisociación de Fluoranteno a 355 nm.	133
Tabla 39	Eficiencia iónica en la fotodisociación de Fluoranteno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.	134
Tabla 40	Número de fotones absorbidos en la fotodisociación de Perileno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.	136
Tabla 41	Eficiencia iónica en la fotodisociación de Perileno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.	136
Tabla 42	Número de fotones absorbidos en la fotodisociación de Coroneno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.	138
Tabla 43	Eficiencia iónica en la fotodisociación de Coroneno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.	139
Tabla 44	Características estructurales y energéticas de los iones CH_5^+ . Usando DFT.	142
Tabla 45	Número de fotones absorbidos en la formación de los iones H_n^+ , $[\text{C:nH}]^+$. fotodisociación de Naftaleno a 355 nm	144
Tabla 46	Características estructurales y energéticas de los iones CH_6^+ .	151
Tabla 47	Número de fotones absorbidos en la fotodisociación de <i>HAPs</i> a 532 nm.	154
Tabla 48	Efecto del gas de arrastre en los procesos de ionización de clústeres de Naftaleno a 266 nm.	169
Tabla 49	Iones detectados en la fotoionización de Naftaleno y clústeres a 266 nm.	175
Tabla 50	Corrientes iónicas relativas de volátiles de asfaltenos desorbidos a 473 K.	190
Tabla 51	Energía de los procesos de ionización y disociación molecular de asfaltenos.	193
Tabla 52	Valor de n para la corriente iónica total, en función de T_d .	194

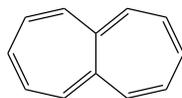
INTRODUCCIÓN

La absorción de radiación y sus efectos perturbativos sobre la materia pueden ser estudiados desde diferentes puntos de vista. La energía de la radiación incidente puede inducir perturbaciones de los electrones de las capas de valencia así como electrones del *core* atómico o molecular, o se puede perturbar la estructura nuclear. El efecto perturbativo se puede medir y analizar mediante la instrumentación adecuada. Si la radiación induce transiciones electrónicas, parte de la energía absorbida puede ser emitida en forma de radiación de fluorescencia, la cual posee energías en el *UV-VIS*. Si el proceso de absorción de radiación induce la ionización atómica o molecular, el fenómeno puede ser analizado mediante el registro de los iones obtenidos como consecuencia de la fragmentación molecular posterior a la ionización [Schlang, 1994]. Los electrones emitidos durante la ionización pueden ser registrados y la información obtenida analizada en términos de las energías de amarre electrónicas.

Los *HAPs* son un grupo de compuestos químicos, con características estructurales interesantes. Desde el punto de vista de su estructura molecular, aquellas moléculas constituidas únicamente por la fusión de anillos de seis átomos, *bencenoides*, son llamadas, *HAPs alternantes*, *p.e.* Naftaleno, Antraceno, Coroneno, *etc.*; si en la estructura existen anillos con un número de átomos diferentes de seis, por ejemplo cinco, siete, entre otros, la molécula se clasifica como un *HAP no alternante*, *p.e.* Fluoranteno. Las estructuras no alternantes tienden a romper las características de alta simetría observadas en los *HAPs* alternantes. Si los anillos que forman el *HAP* tienden a unirse formando sistemas abiertos, el *HAP* se clasifica como *catacondensado*, como en el caso del Antraceno, Benzantraceno, entre otros; si por el contrario los anillos se unen alrededor de un anillo común, el *HAP* se clasifica como *pericondensado*; en *HAPs catacondensados*, los carbonos puente unen dos anillos, mientras que en los *HAPs pericondensados*, los carbonos puente pueden unir dos o tres anillos. De acuerdo



pentaleno

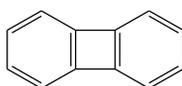


heptaleno

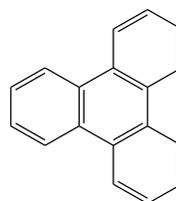


octaleno

Los fenilenos consisten de hidrocarburos monocíclicos con un número par de átomos de carbono y anillos bencénicos, fusionados en forma alternante, como se puede observar:

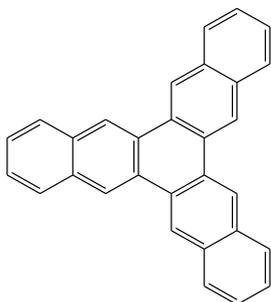


bifenileno

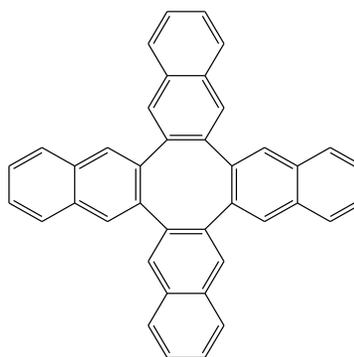


trifenileno

Los naftilenos son compuestos que consisten de hidrocarburos monocíclicos con un número par de átomos de carbono, fusionados a moléculas de Naftaleno en forma alternante, ejemplos son:

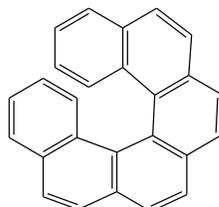


trinaftileno



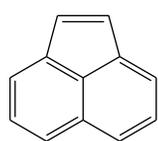
tetranaftileno

Los helicenos son hidrocarburos constituidos por seis o más anillos de Benceno, fusionados en la posición 3,4 del Fenantreno, anillos adicionales se fusionan en forma similar, como en el caso del hexaheliceno:

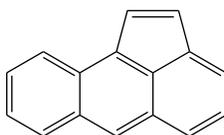


hexaheliceno

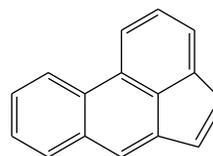
Los ace...ilenos son hidrocarburos con una estructura primaria constituida por un anillo de Naftaleno, Antraceno o Fenantreno, fusionados a un anillo de cinco átomos de carbono, y sus estructuras son:



acenaftileno

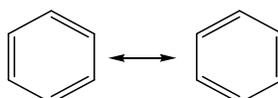


aceantrileno



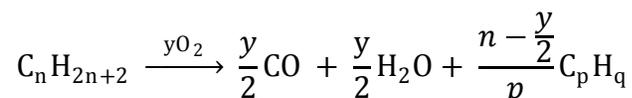
acefenantrileno

Desde el punto de vista de la estructura electrónica, los *HAPs* se caracterizan por poseer una estructura de enlaces tipo π , los cuales se pueden conjugar entre sí, para formar una estructura resonante, como establece la regla de Kekulé [Kekulé, 1857; Benfey, 1958]. Un ejemplo sencillo son las dos estructuras resonantes del benceno:

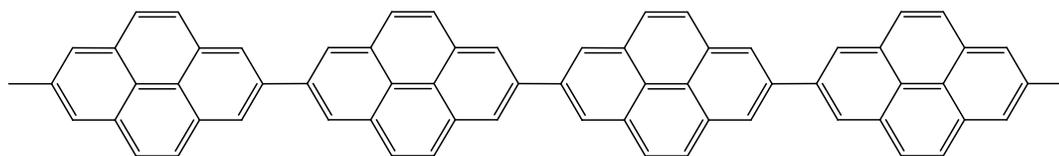


Otro aspecto importante de los *HAPs* es su carácter aromático o antiaromático. De acuerdo con la regla Hückel [March, 1985], sistemas monocíclicos constituidos únicamente por átomos de carbono con hibridación trigonal, sp^2 , que contienen $(4n+2)$ electrones π , donde n es un entero positivo, exhibirán un carácter aromático. La regla generalmente se limita a valores de n entre 0 y 5. En el estado base, S_0 , sistemas con $4n$ electrones están estabilizados (*aromáticos*), mientras que aquellos con $(4n+2)$ electrones están desestabilizados (*antiaromáticos*). De acuerdo con la geometría y topología de los *HAPs*, estos compuestos pueden tener una estructura electrónica de corrientes anulares y campos magnéticos locales inducidos por el flujo constante de los electrones.

Los *HAPs* se encuentran frecuentemente en la naturaleza y son un constituyente primario de las fracciones medias y pesadas del petróleo, también se pueden formar en los procesos de combustión incompleta en motores de combustión interna, o durante la incineración de carbón en centrales termoeléctricas, como se muestra a continuación:

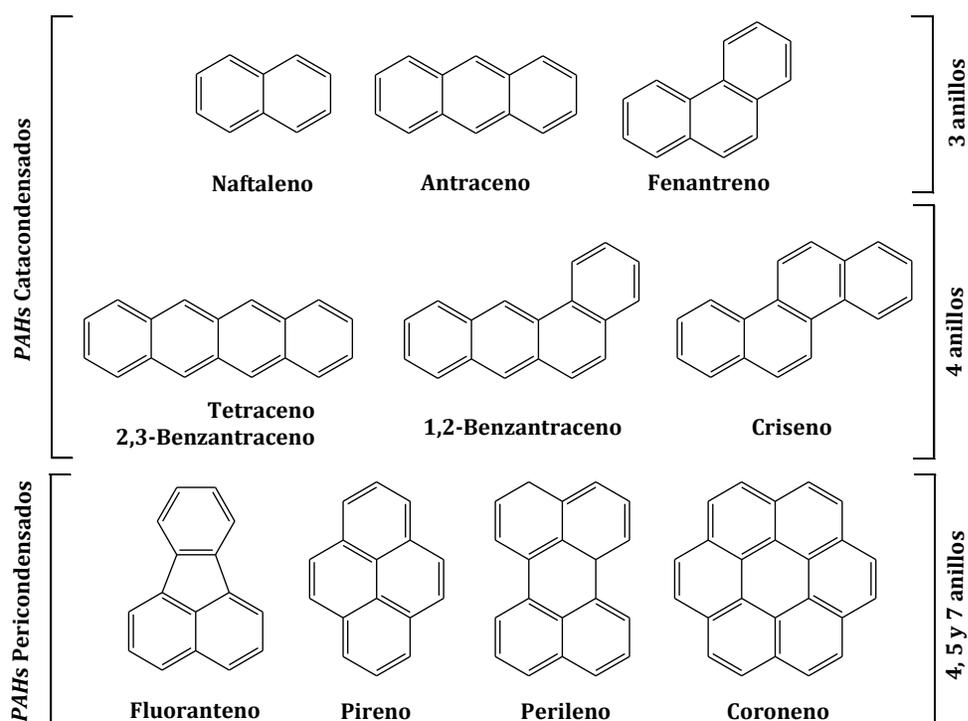


Las características electrónicas de los *HAPs* como pequeño *band gap* y niveles electrónicos de valencia degenerados, por ejemplo les permite ser utilizados como conductores eléctricos cuando están ligados mediante enlaces químicos, sistemas conocidos como *molecular wires* [Emberly, **1999**; Nitzan, **2003**], como se observa en el caso del Pireno:



Los *HAPs* han sido considerados desde hace más de dos décadas como responsables de las líneas de emisión interestelares observadas en la región *IR* del espectro, conocidas como *BIDs* [Herbig, **1995**; Lovas, **2005**]. Estas líneas de emisión han sido obtenidas por observación directa del espacio interestelar, específicamente regiones de alta densidad de materia conocidas como *nubes moleculares*. Experimentos de laboratorio, usando trampas iónicas y confinamiento molecular en matrices inertes, han demostrado que las especies ionizadas de los *HAPs*, poseen líneas de emisión vibracional que permiten interpretar y asignar con mayor confianza las *BIDs*. En la actualidad se desarrollan trabajos para estudiar la espectroscopia de los clústeres de *HAPs*, los cuales con la ayuda de estudios teóricos han demostrado poseer una estructura vibracional en mayor concordancia con las observaciones.

En el presente trabajo de investigación estuvimos interesados en estudiar procesos ionización y disociación de *HAPs*, como: Naftaleno, $C_{10}H_8$, Antraceno y Fenantreno, $C_{14}H_{10}$, Criseno y Tetraceno, $C_{18}H_{12}$, Pireno y Fluoranteno, $C_{16}H_{10}$, Perileno, $C_{20}H_{12}$, y Coroneno, $C_{24}H_{12}$, inducidos por la absorción múltiple de fotones, con energías de unos pocos eV, radiación en el intervalo *UV-VIS*. Sus estructuras moleculares se muestran a continuación:



El proceso de absorción simultánea de dos o más fotones puede inducir dos tipos de procesos sobre los *HAPs*. En el primero, uno o dos fotones excitan el sistema molecular permitiendo que se alcance un estado intermedio disociativo. Los fragmentos obtenidos generalmente poseen un exceso de energía que facilita el fotodespojo electrónico, obteniéndose iones de carga positiva que es posible detectar con un analizador de masas convencional del tipo *L-ToF-MS* o *R-ToF-MS* [Schalng, 1994]. En el segundo caso, la absorción de dos o más fotones permite al sistema alcanzar un estado ionizado, el ión molecular formado, que posee un exceso de energía, podrá o no disociarse para formar iones de carga positiva y especies neutras, en este caso se hablará entonces de un proceso del tipo *Ionización-Disociación, I-D*,

mientras que el primero hace referencia a un procesos del tipo *Disociación-Ionización*, *DI* [Boesl, 1994].

La radiación procedente del segundo, tercer y cuarto armónico de un láser Nd:YAG, se utilizó para estudiar procesos disociativos e ionizantes de interés, a longitudes de onda de 266, 355 y 532 nm y energías de 4.66, 3.49 y 2.33 eV, respectivamente, y anchos por pulso en el intervalo de nanosegundos. Los iones producto de la disociación e ionización molecular fueron analizados utilizando un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo lineal. Los espectros *ToFs* (corrientes iónicas), se midieron en función de la energía por pulso, la longitud de onda utilizada y en presencia o no de diferentes gases acarreadores como Helio, Neón, Argón, Criptón y Xenón. A fin de obtener las mejores condiciones instrumentales y calidad de los datos experimentales de interés, se ajustaron diferentes variables instrumentales como: temperaturas de desorción de muestras, presiones de inyección, tiempos de apertura de válvula de inyección, tiempos de retardo sincrónicos, presión del gas de arrastre, presión de vacío, potenciales de extracción y aceleración de iones, uso de lentes de enfoque iónica, potenciales de polarización de detectores, calibración de masas iónicas vs. *ToF*, ventanas digitales de adquisición de datos, entre otras.

En el presente trabajo de investigación, se analizaron diferentes aspectos teóricos y experimentales que se discuten en los diferentes capítulos del presente documento. En el Cap. I, se presentan la teoría y los aspectos relevantes relacionados con los procesos de absorción de radiación en la materia, analizando los aspectos moleculares relacionados con las eficiencias de absorción, el efecto de la intensidad de radiación, las condiciones *en y fuera de resonancia* durante la absorción de fotones. Se menciona la teoría de Keldysh [Amosov, 1986, Keldysh, 1965] para explicar cómo el campo eléctrico perturbativo puede inducir procesos ionizantes por absorción múltiple de fotones o por tunelaje. Se estudia el efecto del ancho de los pulsos láser sobre el proceso y la intensidad de radiación sobre la ionización.

El Cap. II, presenta los aspectos experimentales relacionados con el presente trabajo, se discute especialmente el efecto de algunas variables como presión, temperatura, potenciales electrostáticos, por ejemplo. Se presentan también las características teóricas de la espectrometría de masas de tiempo de vuelo y se analiza la sincronía temporal del experimento. Se presentan los aspectos experimentales relevantes involucrados en la producción *haces* moleculares y su aplicación en espectroscopia, se analiza su importancia en estudios de excitación electrónica. Así mismo, se discute el sentido real del incremento del Número Mach sobre la dispersión de velocidades en torno a la velocidad más probable.

En el Cap. III, se presentan y discuten los resultados de los procesos ionizantes inducidos por la absorción múltiple de fotones de 266 nm, se analiza la absorción resonante o no resonante con base en la estructura electrónica molecular de los *HAPs*; el efecto del incremento de la energía por pulso o intensidad de radiación, el tipo de procesos involucrados cuando el número de fotones absorbidos se incrementa y se proponen un grupo de posibles rutas disociativas con base en el número de fotones absorbidos y la eficiencia de los procesos disociativos.

El Cap. IV, al igual que el capítulo anterior, presenta los resultados obtenidos para los procesos inducidos por absorción múltiple de fotones de 355 nm. Se analizan las posibles rutas disociativas consecuencia de la absorción múltiple de fotones, así como los estados electrónicos involucrados en estos procesos. Se presentan interesantes resultados sobre la detección de iones doblemente cargados y la formación especies iónicas como el CH_5^+ y el CH_6^+ ; se presentan algunos resultados teóricos obtenidos mediante Teoría de los Funcionales de la Densidad, y Métodos Perturbacionales tipo Möller-Pleset de orden n , MP_n , los cuales aportan información sobre la estabilidad de las posibles estructuras del sistema CH_6^+ . Finalmente, se presentan algunos resultados experimentales de los procesos disociativos inducidos por la absorción múltiple de fotones de 532 nm.

En el Cap. V, se presentan los resultados experimentales obtenidos que dan evidencia de la formación clústeres de *HAPs*, cuando dos o más unidades moleculares de Naftaleno, Pireno y Antraceno interactúan y posteriormente son sometidas a procesos de absorción múltiple de fotones de 266 nm. Se identifican los iones fragmento resultado de los procesos disociativos del ión del clúster molecular.

En el Cap. VI, se discuten los resultados obtenidos cuando una muestra de asfaltenos fue desorbida térmicamente y sus componentes volátiles fueron adiabáticamente enfriados produciendo un *haz molecular*, y posteriormente se hicieron interactuar con fotones de 266 nm. Se analizó el efecto de la temperatura de desorción y la intensidad de radiación, con base en la masa de los iones resultantes. Posteriormente se discuten las implicaciones de los resultados sobre la caracterización de asfaltenos y se plantea una nueva perspectiva sobre el análisis la estructura molecular de esta significativa fracción del petróleo.

Finalmente, el Anexo I presenta algunos aspectos relevantes de la caracterización fisicoquímica de la fracción más pesada de un crudo, y el uso de técnicas espectroscópicas como Difracción de Rayos X y Resonancia Magnética Nuclear para dicho propósito. El Anexo II, presenta dos trabajos: el primero, publicado en el *International Journal of Molecular Sciences*, y presenta una discusión sobre la *Disociación Multifotónica de Tetraceno a 355 nm y el efecto del Gas de Arrastre*. El Segundo, aceptado para publicación en la *Revista Mexicana de Física*, este artículo presenta los resultados experimentales de la *Ionización Multifotónica a 266 nm del Naftaleno* y la forma como pueden ser interpretados los resultados experimentales.

MOTIVACIÓN

El estudio de los procesos que se llevan a cabo por la interacción de radiación-materia es de gran importancia para las ciencias básicas y tecnologías aplicadas. La espectroscopia ofrece la posibilidad de estudiar y entender el comportamiento de la materia cuando ésta es perturbada de diferentes formas: cambios de temperatura, campos eléctricos y magnéticos, radiación o colisiones atómicas y moleculares, entre otras.

Los *HAPs*, son estructuras moleculares muy atractivas desde varios puntos de vista; por ejemplo, su composición a base de carbono e hidrógeno, con un sistema electrónico deslocalizado o resonante, permite su uso como posibles transportadores de carga; están presentes en grandes concentraciones en fracciones del petróleo, desde crudos hasta fracciones refinadas. A sus formas ionizadas se les considera como responsables de las *bandas interestelares difusas*, *BIDs*, observadas en la región del *infrarrojo*. Sus agregados formados por interacciones de van der Waals, son de gran interés en astrofísica y espectroscopia fundamental.

El presente trabajo de investigación surge del interés de estudiar el efecto de la absorción múltiple de fotones en los *HAPs*, con la finalidad entender los mecanismos ionizantes o disociativos que ocurren. La ionización por absorción múltiple de fotones es muy ventajosa con respecto a las técnicas de ionización convencionales; pues este proceso se puede realizar en condiciones resonantes o no resonantes, se puede observar poca fragmentación del ión molecular, y es posible su aplicación analítica, gracias a la ionización molecular específica que se puede lograr, permitiendo el análisis de compuestos de interés.

A este respecto es posible plantear algunos interrogantes como:

1. ¿Es posible obtener las condiciones experimentales que se requieren para el estudio de las interacciones radiación-*HAPs*, en medios que simulen el medio interestelar?
2. ¿Se pueden inducir procesos de absorción múltiple de fotones de baja energía, que permitan la ionización molecular directa?
3. ¿Que procesos disociativos ocurren cuando uno o más fotones de 266, 355 y 532 nm son absorbidos por los *HAPs*?
4. ¿Cómo afecta el flujo de fotones la velocidad de disociación o fragmentación molecular?
5. ¿Cuál es el efecto de los gases nobles en la formación de *haces* moleculares de *HAPs*, y bajo qué condiciones es posible facilitar la formación de clústeres de varias unidades moleculares?
6. ¿Es posible aislar y estudiar clústeres moleculares de *HAPs*?
7. ¿Se puede utilizar la fotoionización inducida por láser en el régimen de nanosegundos para el estudio analítico de mezclas complejas de hidrocarburos?

En las próximas paginas se intenta dar una respuesta a las preguntas formuladas, siendo algunas de ellas motivo para seguir explorando y desarrollando experimentos que permitan profundizar en el estudio de la estructura electrónica molecular, así como su potencial aplicación como técnica analítica.

OBJETIVOS

Objetivos General

Estudiar los procesos moleculares de ionización y disociación que ocurren como consecuencia de la interacción de haces moleculares supersónicos de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos con radiación láser de 266, 355 y 532 nm, en un régimen de intensidades del orden de 10^8 - 10^{11} W·cm⁻², ocasionados por la absorción múltiple de fotones.

Objetivos Específicos

1. Estudiar las características físicas de la formación de *haces moleculares* supersónicos y sus implicaciones en la estructura electrónica, vibracional y rotacional, molecular.
2. Establecer las mejores condiciones experimentales para el estudio de procesos de ionización-disociación molecular utilizando un arreglo experimental del tipo *Haz molecular-Láser-Espectrometría de Masas de Tiempo de Vuelo*.
3. Producir *haces moleculares* de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en combinación con gases inertes, para el estudio de procesos ionizantes y disociativos que ocurren como consecuencia de la absorción múltiple de fotones.
4. Establecer las posibles rutas disociativas que ocurren cuando la absorción múltiple de fotones ocasiona la completa fotodestrucción molecular de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, en el régimen de altas densidades de fotones
5. Estudiar la estructura y estabilidad de posibles especies iónicas de interés en física y química fundamental, *p.e.* iones múltiplemente cargados o sistemas iónicos altamente hidrogenados con características superácidas.

7. Explorar la posible formación de agregados moleculares durante procesos de desorción térmica de sólidos y durante procesos de expansión adiabáticas que forman *haces moleculares* supersónicos.
8. Explorar las posibles aplicaciones en química analítica de las técnicas de ionización multifotónica, en la caracterización fisicoquímicas de sistemas moleculares complejos, asfaltenos.

RESUMEN

Palabras clave: Ionización y Disociación Multifotónica, Espectrometría de Masas de Tiempo de Vuelo, Haces Moleculares, Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.

En el presente trabajo de investigación, se presentan los resultados del estudio de la interacción entre radiación láser de 266, 355 y 532 nm con haces moleculares supersónicos de hidrocarburos aromáticos policíclicos, *HAPs*. Los haces moleculares supersónicos fueron producidos por la expansión adiabática de los gases en una cámara de ionización a alto vacío. Se utilizaron Naftaleno, Antraceno, Fenantreno, Criseno, Pireno, Fluoranteno, Perileno y Coroneno como sistemas modelo para producir los *haces moleculares* de *HAPs*. Se utilizaron Helio, Neón, Argón, Criptón y Xenón, como gases de arrastre.

En el régimen de intensidades utilizado, 10^8 - 10^{10} W·cm⁻², los procesos ionizantes y disociativos ocurrieron como consecuencia de la absorción múltiple de fotones; de uno a cinco fotones. Los iones producto de la ionización y/o disociación molecular fueron identificados utilizando la Espectrometría de Masas de Tiempo de Vuelo Lineal. Dos tipos de procesos fueron identificados: los primeros, identificados como del tipo Ionización-Disociación, ocasionados por la absorción múltiple de fotones de 266 nm, caracterizados fundamentalmente por la formación de iones moleculares que posteriormente dieron origen a iones de menor tamaño, mediante una serie de procesos disociativos secuenciales. Los segundos, identificados como procesos del tipo Disociación-Ionización, producidos por la absorción múltiple de fotones de 355 y 532 nm y caracterizados por la ausencia de iones moleculares en los espectros de masas. A 355 nm los procesos disociativos dieron origen a iones de baja masa y particularmente la formación de especies de carbono con un alto número de átomos de hidrógeno. Con base en nuestros resultados experimentales se propuso un esquema de rutas disociativas para los *HAPs* estudiados.

De acuerdo con el arreglo experimental, se observó la formación de clústeres de *HAPs* con hasta cuatro unidades moleculares. Este fenómeno se observó en los procesos de ionización multifotónica a 266 nm, pero no a 355 y 532 nm.

Los resultados mostraron que las técnicas de la ionización multifotónica se pueden utilizar con herramienta de análisis en química analítica. El trabajo exploró la posibilidad para utilizar la técnica en la caracterización estructural de asfaltenos; en combinación con otras técnicas analíticas.

Capítulo I

1. INTERACCIÓN RADIACIÓN MATERIA.

El interés del presente trabajo de investigación es estudiar el comportamiento de sistemas moleculares perturbados por la absorción múltiple de fotones, con longitudes de onda en la región *UV* y *VIS* del espectro: 266, 355 y 532 nm, energías de 4.66, 3.49 y 2.33 eV, respectivamente, a intensidades del orden de 10^9 - 10^{12} W·cm⁻².

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

$$E = h \cdot \nu \quad \text{Ec. 1}$$

donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación, definida como c/λ , donde λ es la longitud de la onda y c es la velocidad de propagación de la radiación en el vacío. La ecuación 1 puede ser escrita como:

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad \text{Ec. 2}$$

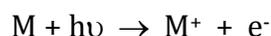
La longitud de la onda puede variar desde unos pocos angstroms a cientos de metros, eso significa que el espectro electromagnético cubre un amplio intervalo de energías y frecuencias, y se ha sido dividido en regiones, cuyo intervalo de energías comúnmente tiene la particularidad de producir un efecto particular en la materia. Algunas regiones espectrales son: *RG*, *RX*, *UVV*, *UV*, *VIS*, *IRC*, *IR*, *MO* y *RF*.

La interacción de la radiación electromagnética con la materia puede inducir transiciones electrónicas, vibracionales o rotacionales; el efecto dependerá de la

energía e intensidad de la radiación incidente. El sistema perturbado tiende a regresar a su estado de mínima energía o a dar origen a nuevas estructuras estables de menor energía, la radiación emitida durante el proceso de relajación, convenientemente colectada y registrada permite estudiar la estructura y dinámica de la materia y es la base de todas las técnicas de espectroscopia que conocemos actualmente [Thorne, 1999; Svanberg, 2004].

1.1. Fenomenología de los procesos de absorción de fotones.

A bajas intensidades de radiación, $<10^6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, los procesos perturbativos están dominados por la absorción de un fotón, es posible tener dos condiciones límite. En el primer caso, fotones con energías iguales o mayores a las energías de amarre de los electrones de las capas de valencia son absorbidos, bajo esas circunstancias el electrón es emitido desde el material, en consecuencia la molécula o átomo son ionizados:



la energía cinética del electrón eyectado, E_k , está dada por:

$$E_k = h\nu - PI \quad \text{Ec. 3}$$

donde PI es el potencial de ionización del átomo o molécula.

En el segundo caso, la energía del fotón absorbido es inferior al *potencial de ionización*. En estas circunstancias, la energía transferida a la molécula induce transiciones electrónicas, vibracionales y/o rotacionales; las primeras generalmente producidas por fotones con longitudes de ondas en el intervalo *UV* y *VIS*, las segundas por fotones en la región del *IR*, las últimas por fotones en la región de las microondas. La expansión adiabática supersónica garantiza que las moléculas se encuentren en el estado electrónico base, S_0 , así como su nivel vibracional fundamental al interaccionar con los fotones [Wharton, 1979; Smalley, 1977]. Esa condición establece que cualquier transición inducida por la absorción de fotones se llevará a cabo desde el estado

electrónico S_0 a un estado electrónico superior, S_n ; conservando el spin del sistema. Las transiciones electrónicas a estados con spin diferente, T_n , son poco probables. El sistema en un estado electrónico excitado, S_n , tiende a regresar al estado fundamental a través de diversos mecanismos de tipo radiativo o no radiativo. La serie de procesos que pueden llevarse a cabo se describen en forma sencilla utilizando el *diagrama de Jabloński* [Jabłoński, 1935] que se muestra en la Fig. 1.

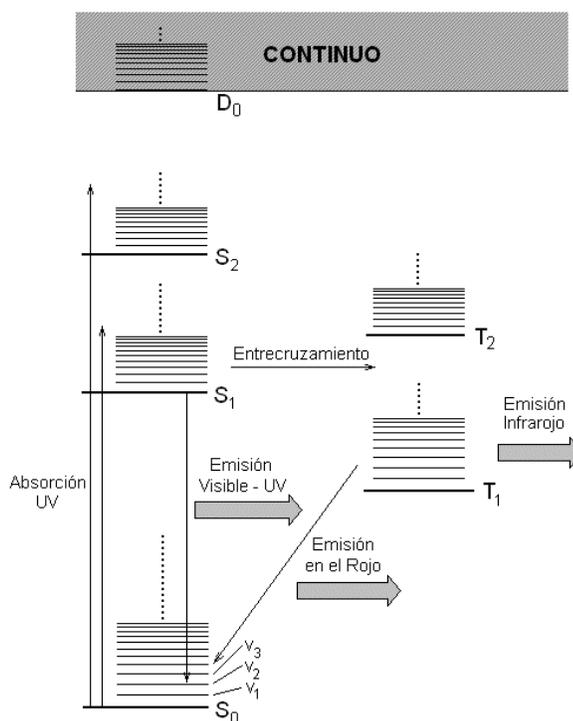


Figura 1. Diagrama de Javlozky.

Si la superficie de energía potencial del estado S_n posee algún punto de intersección, *intersección cónica*, con la superficie de un estado electrónico de paridad diferente, normalmente T_n , la molécula podrá cambiar su estado de spin y ocupar la superficie de energía potencial del estado T_n , un proceso conocido como entrecruzamiento de sistemas y que ocurre a través de una geometría donde las coordenadas nucleares de los estado S_n y T_n son iguales. La transición radiativa desde el estado T_n al estado S_0 , conocida como *fosforescencia*, se caracteriza por largos tiempo de vida media. De acuerdo con las *reglas Kasha* [Kasha, 1950], la molécula en el

estado S_n , $n > 1$, se relajara vibracionalmente hasta alcanzar el estado S_1 , y desde el estado S_1 regresara al estado S_0 por relajación electrónica o vibracional, si la relajación es radiativa el proceso es conocido como *fluorescencia*, la radiación emitida tendrá energías entre el *UV-VIS*, este proceso está caracterizado por cortos tiempo de vida media, del orden de ns.

Si la intensidad de radiación perturbadora se incrementa a valores entre 10^7 y 10^{12} $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, la probabilidad de absorción de más de un fotón se incrementa. El proceso de absorción puede ser resonante o no resonante [Dixit, 1985]. En el primer caso, la absorción de uno o más fotones i , lleva la molécula a un estado propio, normalmente S_n , como se observa en la Figs. 2a y 2b. En el estado S_n , la molécula podrá permanecer un período de tiempo, t , caracterizado por un tiempo de vida media τ , desde este estado la molécula puede absorber un número adicional de fotones j , los cuales suministran la energía necesaria para que un electrón alcance el continuo y la molécula sea ionizada. Se dice entonces que el proceso de ionización es resonante y de orden $[i + j]$, las Figs. 2a y 2b representan dos procesos resonantes $[1 + 1]$ y $[2 + 1]$, respectivamente.

Si el proceso de absorción de $i+j$ fotones no ocurre a través de estados propios, el proceso es no resonante, Fig. 2c. Para que el proceso ocurra la densidad de fotones en la región de interacción debe ser lo suficientemente grande para que dos o más fotones arriben simultáneamente a una región del espacio conmensurable con el volumen molecular y puedan ser absorbidos. Comparativamente, la probabilidad de que ocurran procesos fuera de resonancia es mucho más baja que aquellos procesos que ocurren en resonancia. Los procesos de absorción de n fotones en resonancia tienen secciones eficaces mayores que los procesos en no resonancia; a mayor número de fotones requeridos para inducir un proceso, la sección eficaz¹ es menor, $\sigma_{n+1} < \sigma_n$.

¹ La medida de la probabilidad de que ocurra un proceso de absorción de fotones se define formalmente como la sección eficaz. La sección eficaz de absorción fotónica mide la habilidad de una molécula para absorber fotones de una longitud de onda y polarización determinadas. El número de fotones absorbidos, dN , entre dos puntos x y $x+dx$, a lo largo de la trayectoria del haz, esta dado por el producto del número de fotones en la región dx por el número de molecular que absorben la radiación por unidad de volumen por la sección eficaz de absorción, $\frac{dN}{dx} = -N \cdot n \cdot \sigma$

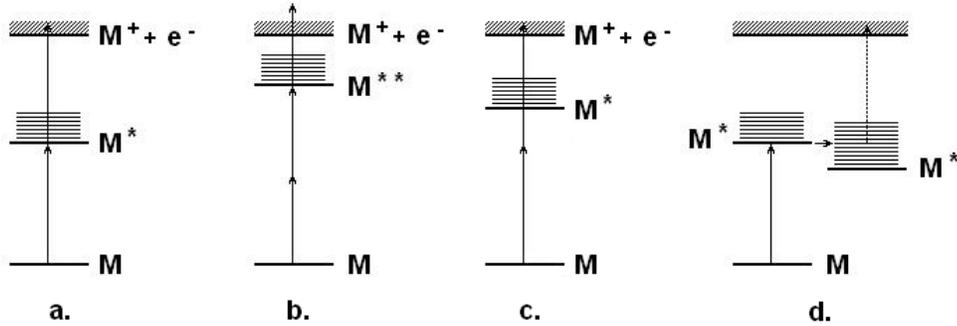


Figura 2. Absorción multifotónica resonante y no resonante.

1.2. Probabilidad de Coherencia de n fotones

Los procesos concertados de absorción múltiple de fotones, requieren de altas intensidades de radiación, que garanticen la presencia simultánea de n fotones en una región del espacio equivalente al volumen molecular. Eso implica que la radiación debe ser lo suficientemente intensa para aportar la densidad de fotones requerida. La densidad de fotones ϕ , está dada por:

$$\phi = \frac{n_f}{V} \quad \text{Ec. 4}$$

donde n_f es el número de fotones en un volumen V . La densidad de fotones está relacionada con la densidad de radiación, ρ , definida como:

$$\rho = \frac{I}{c_{medio}} \quad \text{Ec. 5}$$

donde c_{medio} es la velocidad de la luz en el medio de propagación, e I es la intensidad de la radiación.

Si cada fotón tiene una energía $h\nu$, entonces la densidad de fotones se puede expresar en términos de la intensidad de radiación:

$$\phi = \frac{n_f}{V} = \frac{I}{h \cdot \nu \cdot c_{medio}} \quad \text{Ec. 6}$$

Para determinar la probabilidad de que n_f fotones interactúen con una molécula, debemos calcular cual es la probabilidad que de los n fotones se encuentren

en un volumen conmensurable con el volumen molecular [Requena, 2004]. Si la radiación del haz láser es coherente y la distribución estadística de los fotones está dada por una distribución de tipo Poisson [Joachin, 1974], que se puede evaluar por una expresión de la forma:

$$P_{n_f}^{coherente} = \frac{\bar{n}_f^{n_f} \cdot e^{-\bar{n}_f}}{n_f!} \quad \text{Ec. 7}$$

donde \bar{n}_f es el número promedio de fotones en una región de las dimensiones moleculares y n_f será el número de fotones que se absorben. En el caso de radiación térmica, la distribución estadística de los fotones es aleatoria y su comportamiento satisface la distribución de Bose-Einstein [Eisberg, 1985], la probabilidad se puede expresar de la forma:

$$P_{n_f}^{térmica} = \frac{\bar{n}_f}{(\bar{n}_f + 1)^{n_f + 1}} \quad \text{Ec. 8}$$

En forma general, los procesos de absorción de fotones no distinguen entre radiación caótica o coherente, si éstas tienen la misma irradiancia media o la misma densidad de fotones en la región de interacción. La diferencia fundamental radica en la dificultad para alcanzar las altas intensidades que requieren los procesos de absorción multifotónica, los cuales sólo son viables técnicamente, si se usa radiación coherente. De la Ec. 6 se obtiene el valor de \bar{n}_f .

$$\bar{n}_f = \frac{I \cdot V}{h\nu c_{medio}} \quad \text{Ec. 9}$$

donde I es la intensidad de radiación expresada en $W \cdot cm^{-2}$, V es el volumen molecular en m^3 , h la constante de Plack, ν es la frecuencia de la radiación y c_{medio} es expresada como c/n . donde n es el índice de refracción del medio de propagación. Utilizando la Ec. 9 en la Ec. 7, obtenemos la expresión general:

$$P_{n_f}^{coherente} = \frac{\left[\frac{I \cdot V}{h\nu c}\right]^{n_f} \cdot e^{-\frac{I \cdot V}{h\nu c}}}{n_f!} \quad \text{Ec. 10}$$

La Ec. 10 nos da una herramienta para calcular la probabilidad de que n_f fotones se encuentren en coherencia una región conmensurable con el volumen molecular y sean susceptibles de ser absorbidos por la molécula.

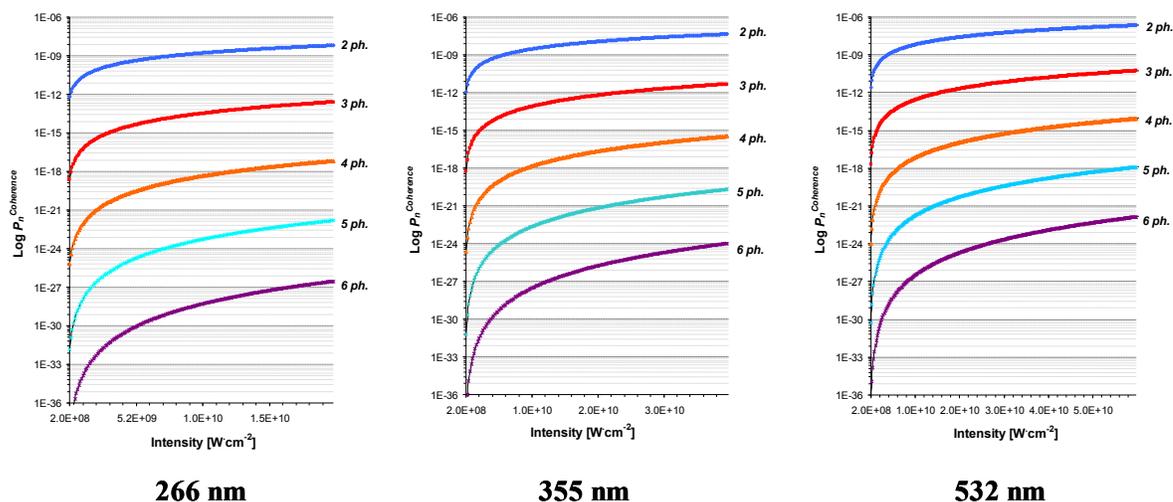


Figura 3. Probabilidad de coherencia de n fotones a 266, 355 y 532 nm en el Naftaleno.

La Fig. 3, muestra como varia la probabilidad de absorción de 2 a 6 fotones a las tres longitudes de onda empleadas en el presenta trabajo de investigación, en el intervalo de intensidades entre 10^8 y 10^{11} $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, para la molécula de Naftaleno.

Como se discutirá en el Cap. 3, a 266 nm se observaron procesos de absorción resonante y no resonante de dos a cinco fotones, a los intervalos de intensidad de radiación mencionados; se observaron procesos disociativos que requieren energías entre 4.66 y 23.3 eV, aún a probabilidades de coherencia del orden de 10^{-22} . Si la absorción multifotónica esta mediada por la absorción resonante, la probabilidad del proceso se incrementa significativamente. El aumento del volumen molecular, incrementa la probabilidad de interacción molécula-fotón; en teoría e independientemente de la sección eficaz del proceso. La Tabla 1 muestra lo volúmenes moleculares de algunos HAPs. En la Fig. 4 se observa cómo cambia la $P_2^{\text{coherente}}$ de dos fotones en función de la intensidad de radiación y el volumen molecular.

Tabla 1. Volúmenes moleculares de HAPs.

Molécula	Volumen	
	Molar, cm ³ ·mol ⁻¹	Molecular, Å ³
C ₁₀ H ₈ Naftaleno	148	126.9
C ₁₄ H ₁₀	Fenantreno	199
	Antraceno	197
C ₁₈ H ₁₂ Criseno	251	212.1
C ₁₆ H ₁₀	Pireno	214
	Fluoranteno	217
C ₂₀ H ₁₂ Perileno	263	227.8
C ₂₄ H ₁₂ Coroneno	292	260.8

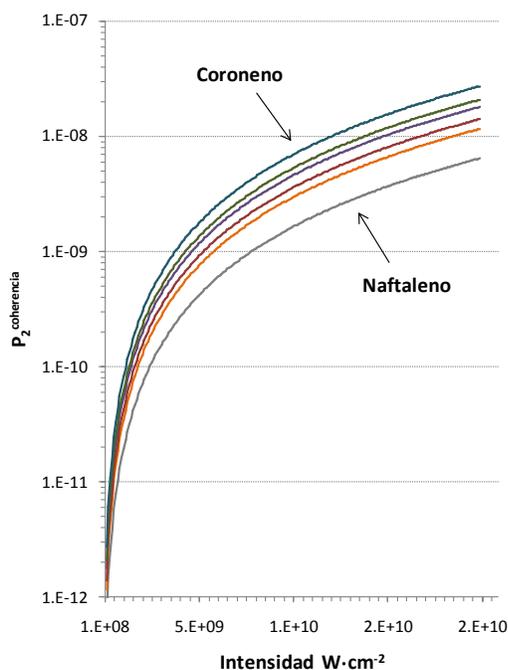


Figura 4. Probabilidad de absorción de dos fotones en función de I , para los HAPs reportados en la Tabla 1.

1.3. Procesos disociativos.

La absorción múltiple de fotones en la mayoría de los casos suministra un exceso de energía a la molécula, más allá de la energía de ionización. El exceso de energía puede ser ganado en forma de energía cinética por el electrón que resulta del fotodespojo, o permite a la molécula alcanzar altos estados vibracionales de un estado electrónico D_n . El exceso de energía vibracional le facilita alcanzar un estado

disociativo que conduce a la fragmentación molecular a baja energía. Si, además de los n fotones requeridos para ionizar la molécula, la densidad fotónica facilita procesos de mayor orden, entonces m fotones adicionales pueden ser absorbidos y llevar al ión molecular o iones fragmento a estados de alta energía que facilitan la apertura de múltiples canales disociativos. En ese estado de alta energía la molécula puede experimentar dos tipos de procesos [Boesl, 1994].

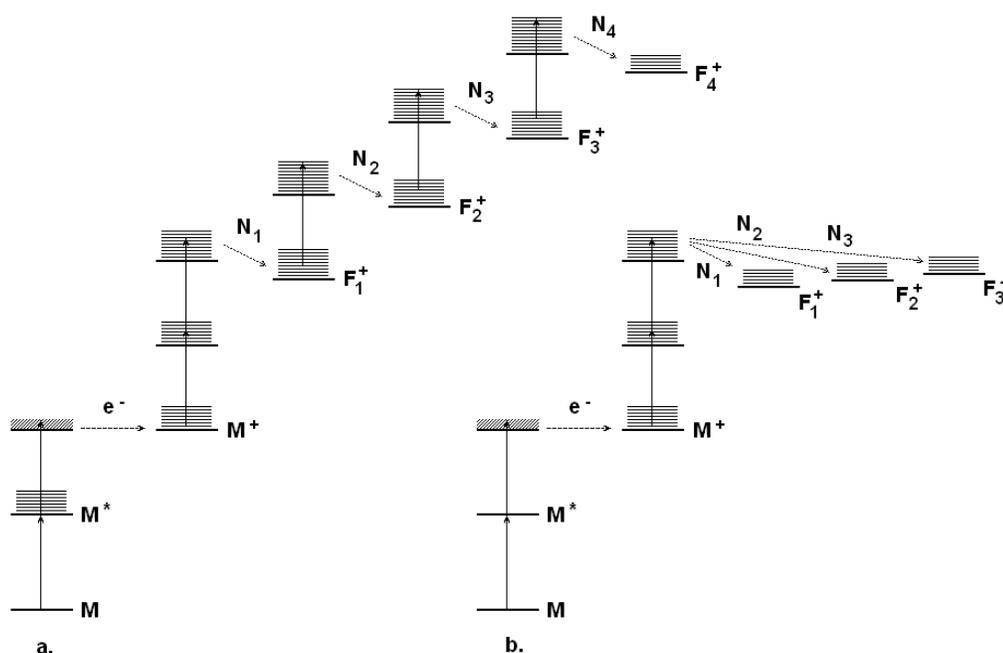


Figura 5. Procesos de disociación molecular. *Post-ionización*.

En el primero, Fig. 5a, conocido como *Ionización-Disociación ascendente en etapas (Ladder climbing ionization-dissociation)*, la molécula ionizada, puede disociarse o absorber m fotones adicionales y alcanzar un estado de alta energía que abre algunos canales disociativos, produciendo una primera serie de iones fragmento, directamente desde el ión molecular. Los iones fragmento pueden absorber fotones adicionales y alcanzar estados que abren nuevos canales disociativos y a su vez dar origen a nuevas líneas de iones fragmento. Es fácil observar que en cada nueva serie de iones fragmentos el número de fotones se incrementa, facilitando procesos de mayor energía.

En el segundo caso, Fig. 5b, conocido como *Ionización-Disociación Interrumpida en Etapas (Ladder-Switching Ionization-dissociation)*, la apertura de múltiples canales facilita la formación de un gran número de iones fragmento, todos originados a partir de un ión precursor común; el cálculo del número de fotones requeridos para formar un determinado ión, será similar para todos los iones fragmento; la energía para alcanzar el máximo en las curvas de eficiencia iónica será idéntica.

Si el número de fotones es menor que el requerido para transferir a la molécula la energía necesaria para producir el fotodespojo, la molécula alcanzará un estado electrónico excitado intermedio, normalmente en un alto estado vibracional. En esas circunstancias la molécula se disocia y da origen a una serie de iones fragmento, proceso conocido como fotodisociación-ionización. Este tipo de procesos se caracterizan por dar origen a iones fragmento de baja masa, con un pequeño número de átomos en su estructura. Los iones normalmente están relacionados con los fragmentos moleculares involucrados en los modos vibracionales de la molécula a partir de la cual son producidos. Esquemáticamente el proceso se representa en la Fig. 6.

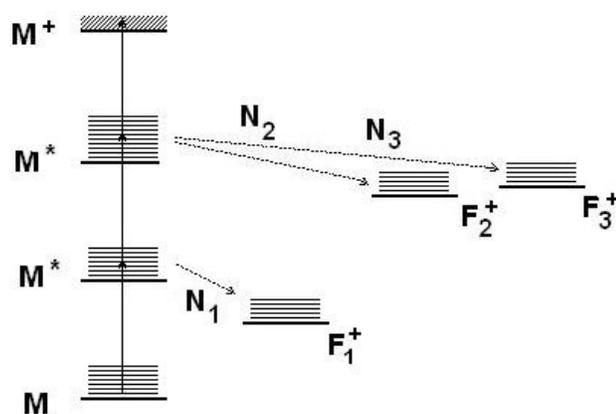


Figura 6. Procesos disociativos *Pre-ionización*.

1.4. Efecto de la intensidad de radiación.

Cuando radiación electromagnética intensa, en el intervalo de energías *UVV*, *UV*, *VIS* o *IR*, interacciona con la materia pueden ocurrir diferentes procesos, cada uno de

ellos inducido a diferentes intensidades de la radiación perturbadora [Kjeldesen, 2005].

A bajas intensidades de radiación, $<10^6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, la absorción múltiple de fotones es poco probable debido a la baja probabilidad de coherencia² de n fotones. A intervalos de 10^8 - $10^{11} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, el incremento de la densidad fotónica incrementa la probabilidad de coherencia y los procesos multifotónicos son posibles, Fig. 7a [Johnson, 1980; Robin, 1980; Robson, 2002]. A intensidades mayores, el campo eléctrico de la radiación permite que dos nuevos tipos de procesos sean posibles, ionización por tunelaje, Fig. 7b, o por supresión de la barrera de potencial, Fig. 7c [Smith, 1998]. El parámetro de adiabaticidad de Keldish, definido como:

$$\gamma = v_0 \frac{\sqrt{2PI m_e}}{eE_0} \quad \text{Ec. 11}$$

es una indicación del tipo de interacción entre la radiación láser y el átomo o molécula. Si $\gamma > 0.5$, el sistema experimentara un procesos multifotónico, para $\gamma < 0.5$, el sistema se encontrara en el régimen de ionización por tunelaje [Gibson, 1990; Pukhov, 2002].

A intensidades entre 10^{11} y $10^{13} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ [Rudati, 2003; Lendingham, 1998] la fuerza del campo eléctrico de la radiación es comparable con el campo eléctrico molecular, E_0 .

$$E_0 = \left[\frac{2I}{\epsilon_0 c} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 12}$$

La cual puede deformar la superficie de energía potencial de la molécula, haciendo posible que la longitud de barrera sea suficientemente pequeña para que procesos de ionización por tunelaje sean posibles. En la Ec. 12, I es la intensidad de la radiación

² A intensidades de $10^6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, las $P^{\text{Coherencia}}$ de 2, 3 y 4 fotones de 532 nm, en un volumen conmensurable con la molécula de naftaleno, son del orden de 2.6×10^{-16} , 1.9×10^{-24} y 1.1×10^{-32} . Para fotones de 355, los valores de $P^{\text{Coherencia}}$ son: 1.1×10^{-16} , 5.7×10^{-25} y 2.2×10^{-33} ; para fotones de 266 nm, los valores de $P^{\text{Coherencia}}$ son: 6.4×10^{-17} , 2.4×10^{-25} y 6.8×10^{-34} .

($W \cdot m^{-2}$), ϵ_0 es la permitividad en el vacío y c la velocidad de la luz. A intensidades del orden de $10^{13} W \cdot cm^{-2}$ el campo es $\sim 1 V \text{ \AA}^{-1}$. La longitud de la barrera de tunelaje es:

$$l_{ZR} = \frac{PI}{eE_0} \quad \text{Ec. 13}$$

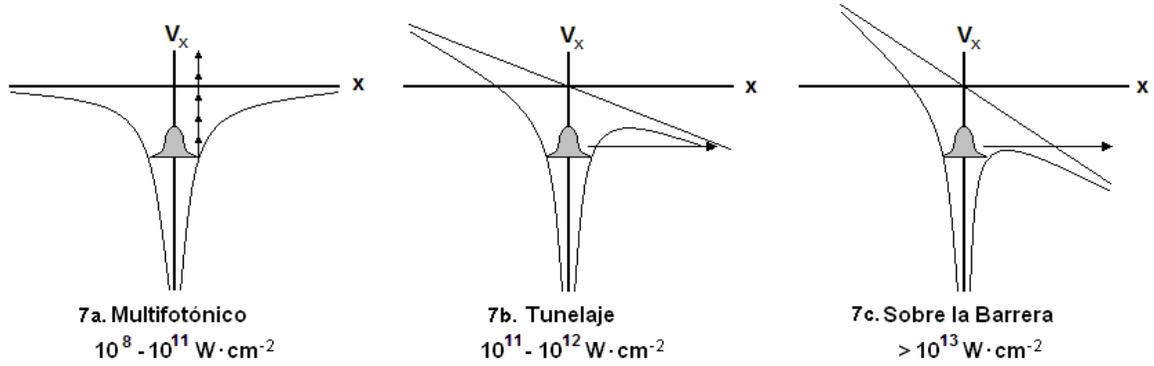


Figura 7. Intensidad de radiación y perturbación del campo eléctrico molecular.

A partir del *potencial de ionización* se puede calcular la velocidad promedio de los electrones:

$$\langle v \rangle = \left[\frac{2PI}{m_e} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 14}$$

donde m_e es la masa de los electrones. Combinando las Ecs. 13 y 14, se puede obtener el tiempo y la frecuencia de tunelaje de los electrones:

$$t_{ZR} = \frac{[PI \cdot m_e]^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2} \cdot eE_0} \quad \text{Ec. 15}$$

$$v_{ZR} = \frac{1}{t_{ZR}} = \frac{\sqrt{2}eE_0}{[PI \cdot m_e]^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Ec. 16}$$

El proceso de tunelaje ocurrirá si el tiempo medio del proceso, expresado por la Ec. 15, es menor que la mitad del periodo del láser [Mishima, 2005]. El parámetro de adiabaticidad de Keldysh, γ , puede expresarse también como:

$$\gamma = \frac{2v_0}{v_{ZR}} = \frac{l_{ZR}}{l_0} \quad \text{Ec. 17}$$

donde ν_0 es la frecuencia del láser y l_0 es la distancia media que el electrón debe atravesar durante un medio periodo de tiempo, $t_0/2$, donde t_0 es el periodo del láser. Otra expresión que permite calcular el valor del parámetro de Keldysh es:

$$\gamma = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi e^{5/2} m_e^{1/2} a_0} \frac{\omega}{E_0} [2PI]^{1/2} = \left[\frac{E_i}{1.87 \times 10^{-13} \cdot I \cdot \lambda^2} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 18}$$

donde ω es la frecuencia angular, h la constante de Planck (J·s), e y m_e son la carga y la masa del electrón, en Coulomb y kg, respetivamente, a_0 es el radio de Bohr en metros, λ la longitud de la onda en nm. El acoplamiento del campo eléctrico molecular y el campo eléctrico de la radiación no solamente deforman la barrera de potencial, sino que ocasiona un incremento del potencial de ionización, a través de la *fuerza ponderomotiva*, U_p , dada por:

$$U_p = \frac{e^2 E_0^2}{4m_e \omega^2} \quad \text{Ec. 19}$$

El *potencial de ionización efectivo* será el *potencial de ionización vertical* más la contribución debida al *potencial ponderomotivo*:

$$PI_{ef} = PI_v + U_p \quad \text{Ec. 20}$$

El incremento en el *potencial de ionización*, puede aumenta el número de fotones requeridos para inducir el proceso de ionización, haciéndolo menos favorable si se consideran los rápidos decrementos en la probabilidad de coherencia.

La perturbación de la barrera de potencial molecular por la radiación y el proceso de tunelaje de electrones, favorece la formación de iones atómicos o moleculares con una baja relación de iones fragmentos respecto del ión molecular. La formación de iones múltiplemente cargados es un proceso poco favorable, la pérdida del primer electrón tiende a incrementar la barrera de potencial, haciendo más grande la barrera de tunelaje y suprimiendo el proceso para el tunelaje del segundo electrón. Un incremento de la intensidad de radiación a valores superiores a $10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, ocasiona

una supresión total de la barrera de potencial, como se observa esquemáticamente en la Fig. 7c. Lo cual facilita la formación de iones múltiplemente cargados.

El campo eléctrico requerido para producir la ionización por supresión de barrera, F_{BSI} , se puede calcular mediante una aproximación semicuantitativa desarrollada para átomos:

$$F_{BSI} = \frac{\epsilon_0^2 h^2}{e^3 m_e a_0} \frac{[PI]^2}{Z} \quad \text{Ec. 21}$$

donde z es la carga de los iones formados. A partir de esta expresión es posible calcular la intensidad de radiación mínima requerida para encontrarse en ese régimen ionizante.

$$I = \frac{\epsilon_0 \cdot C \cdot F_{BSI}}{2} \quad \text{Ec. 22}$$

Los procesos ionizantes inducidos por el proceso anteriormente mencionado, se caracterizan por producir iones múltiplemente cargados, en algunos casos ha sido posible observar iones doble y triplemente cargados de *HAPs* [DeWitt, 1995, 1998, 1999]. En sistemas atómicos como el xenón, se han detectado iones de hasta ocho cargas, se ha observado que el fotodespojo múltiple puede ocurrir a través de dos procesos: fotodespojo simultáneo y fotodespojo secuencial [Gubbini, 2005].

1.5. Cálculo del número de fotones absorbidos. Orden de los procesos.

La relación entre la corriente iónica y la intensidad de la radiación, da información muy importante acerca del mecanismo involucrado en los procesos de disociación y/o ionización molecular:

$$CI = f(\sigma_n, N) \cdot I^n \quad \text{Ec. 23}$$

donde $f(\sigma_n, N)$ es un parámetro que depende de la sección eficaz del proceso, σ_n , y el número de partículas en la región de interacción, e I es la intensidad de radiación, en

$W \cdot \text{cm}^{-2}$. El parámetro n , es el orden del proceso o en forma equivalente, el número de fotones mínimos requeridos para que ocurra el proceso de disociación o ionización molecular [DeWitt, 1999]. Usualmente el valor de n , puede no ser un valor entero, su valor dependerá de otros procesos secundarios involucrados.

1.6. Sección eficaz absoluta de absorción.

En primera aproximación, los iones observados en un espectro de masas son originados por el proceso de ionización seguido de una serie de procesos disociativos unimoleculares. Si los iones fragmento producidos a partir del ión molecular experimentan un segundo proceso disociativo, entonces se puede observar una secuencia disociativa en cascada, como se muestra en la Fig. 8.

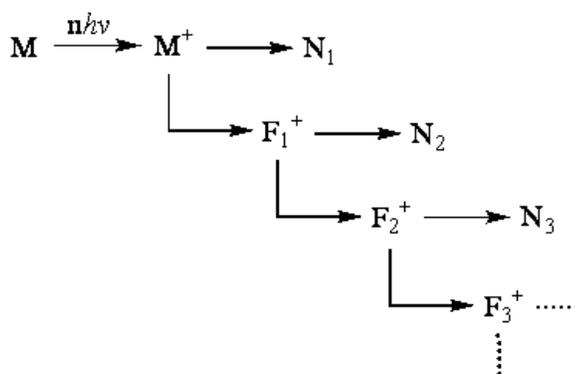


Figura 8. Ionización-disociación secuencial.

donde F_1^+, F_2^+, \dots , son iones de carga positiva y N_1, N_2, \dots , son fragmentos neutros.

A partir del espectro de masas se puede obtener la corriente iónica relativa, f , de iones padre, a una longitud de onda dada e intensidad fija. Se puede demostrar además que el número de iones padre después de la interacción del haz molecular con el pulso de luz, depende exponencialmente de la energía radiante del pulso, E_{laser} (mJ), mediante la relación [Pino, 1999]:

$$\frac{CI_p(E_{laser})}{CI_p(E_{laser}) + \sum CI_f \cdot (E_{laser})} = \exp \left[- \frac{\lambda}{hc \cdot \pi R^2} \sigma_n(\lambda) E_{laser} \right] = \frac{1}{1+f} \quad \text{Ec. 24}$$

donde λ es la longitud de onda del láser, CI_p y CI_f son las corrientes iónicas medidas de ión padre e iones fragmento, πR^2 el área de la sección transversal en la región de interacción. El último parámetro, la sección eficaz del proceso, $\sigma_n(\lambda)$, es el único parámetro no medible. Una forma de evaluar $\sigma_n(\lambda)$ es realizar una serie de experimentos, y medir las corrientes iónicas en función de diferentes energías por pulso, graficando $\frac{1}{1+f}$ vs. E_{laser} , y ajustando los datos de acuerdo con una expresión de la Ec. 24, se calcula el valor de la sección eficaz para el proceso. Se presentarán algunos resultados en el Cap. 3.

Capítulo II

2. ASPECTOS EXPERIMENTALES.

La *Espectrometría de Masas* cubre una amplia variedad de aplicaciones, desde la física y química [Haeffliger, 1998; Hayes, 1987; Maxwell, 2005], hasta aplicaciones tecnológicas de gran interés [Imasaka, 2003; White, 1986]. Incluso ha sido utilizada con éxito en misiones espaciales para conocer la composición de nubes de gas en el espacio y atmósferas de otros planetas. En el estudio de los fenómenos de absorción múltiple de fotones, la energía absorbida induce por el átomo o molécula una serie de procesos: fluorescencia, disociación o ionización, entre otros, los cuales permiten obtener información sobre la estructura electrónica del material que se estudia.

En el presente trabajo de investigación se ha estudiado la disociación e ionización de *HAPs* inducida por la absorción múltiple de fotones de 266, 355 y 532 nm. Los iones de carga positiva producto de estos procesos, han sido separados en un analizador de masas de tiempo de vuelo y registrados convenientemente mediante detectores tipo channeltron. Con la idea de mejorar la calidad de los datos experimentales, nuestro arreglo experimental fue rediseñado y optimizado, se trabajó en el sistema de vacío, la óptica iónica, el sistema de detección, el sistema de inyección de muestras y generación del *haz molecular*, la sincronía del *haz* con los pulsos láser, finalmente se mejoró la resolución digital del sistema de adquisición de señales.

A continuación se exponen los aspectos fundamentales de la espectrometría de masas de tiempo de vuelo, las condiciones operacionales para lograr la sincronía pulso láser-*Haz molecular*, y se analizan los aspectos experimentales que influyen en la calidad de los resultados.

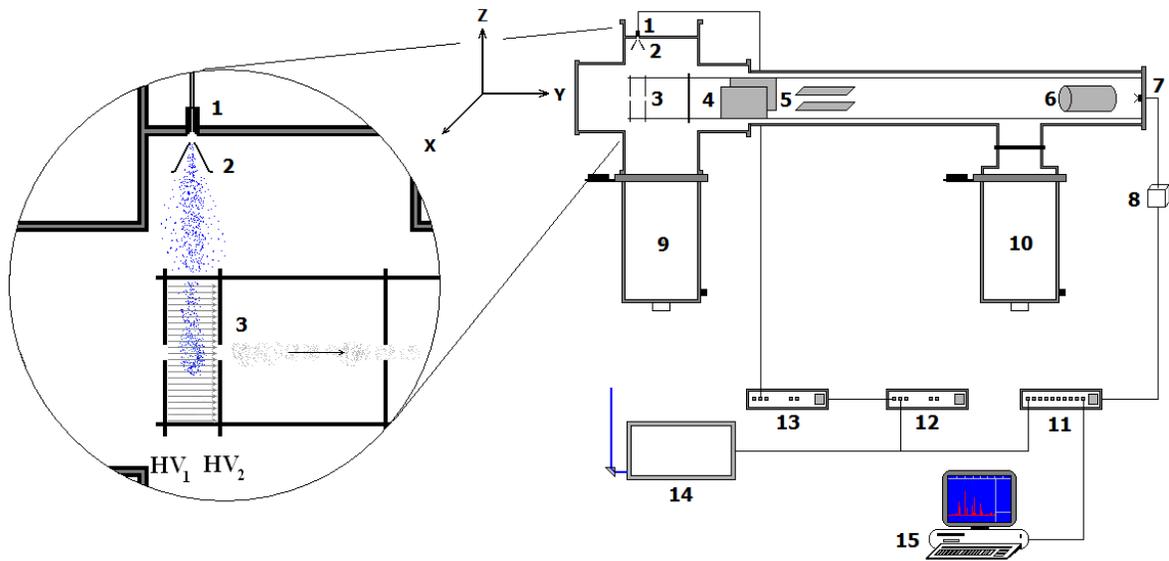
2.1. Espectrometría de Masas de Tiempo de Vuelo.

Los principios básicos de la separación de iones con base en su masa, fue propuesta por Stephens en 1946 y el primer prototipo de espectrómetro tipo *ToF* desarrollado por Wiley y MacLaren [Wiley, 1955]. Un analizador de masas de tiempo de vuelo posee cuatro componentes básicos: Uno, la fuente de iones, en nuestro caso un *haz molecular* producido por una expansión adiabática de *HAPs* y un láser pulsado, ajustados sincrónicamente, los iones son el resultado de los procesos de disociación e ionización molecular producidos por la interacción. Dos, un dispositivo de aceleración de iones, el cual aplica un potencial fijo a los iones, que se traduce en energía cinética. Tres, una región de deriva, de longitud variable, en la cual los iones de diferentes masas son separados a medida que recorren una distancia fija, l . Cuatro, un detector, el cual genera una señal analógica que es amplificada y digitalizada convenientemente [Guilhaus, 1995; Guilhaus, 2000; Mamyryn, 1994; Mamyryn, 2001].

El *haz molecular* enfriado, se produce por expansión adiabática de vapores de *HAPs*, una muestra de *HAP* se coloca en un reservorio de cuarzo conectado directamente a un válvula pulsada, acoplada sincrónicamente en el pulso de luz láser, 1 en Fig. 9. La temperatura de las muestras se eleva hasta 20° por debajo de su temperatura de fusión, a fin de incrementar la presión de vapor del sólido [Sonnefeld, 1983; Wakayama, 1967].

En nuestro arreglo experimental, la presión diferencial entre el reservorio de muestra, 2.06×10^3 torr (2.76×10^6 Pa) y la cámara de ionización, 2.0×10^{-8} torr (3.00×10^{-6} Pa), facilita el acceso de la muestra a través de un orificio de 0.8 mm, durante intervalos de tiempo variable, que se ajustan dependiendo de la densidad de partículas deseadas en el *haz molecular*. El gas en expansión libre pasa a través de un skimmer (apertura de 0.5 mm) colocado a 5 mm de orificio de acceso, 2 en Fig. 9. Posteriormente, el *haz molecular* interacciona con los pulsos de luz a una distancia de 12.5 cms desde el orificio de acceso. La región de interacción, 3 en Fig. 9, se encuentra entre dos placas paralelas con una diferencia de potencial de 1.5 keV, AV_1 igual a 5.0 y

AV_2 igual a 3.5 keV, con una separación de 6 mm. La diferencia de potencial extrae los iones de la región de interacción en la dirección colineal al analizador de *tiempo de vuelo*. Los iones acelerados atraviesan dos series de placas paralelas, 4 y 5 en Fig. 9, polarizadas a 10 volts, las cuales eliminan la dispersión del haz en la dirección de desplazamiento. Posteriormente, los iones recorren una región libre de campo de un metro de longitud, una lente Einzel al final de la región de deriva, 6 en Fig. 9, concentra el *haz* de iones y finalmente alcanzan el detector, 7 en Fig. 9 [Coles, 1994].



1. Válvula pulsada, 2. Skimmer, 3. Región de Interacción, placas de extracción y aceleración, 4. y 5. Lentes de deflexión, 6. Lente Einzel. 7. Detector, 8. Preamplificador, 9. Y 10. Sistemas de vacío, 11., 12. Y 13. Control electrónico, 14. Láser, 15. Sistema de adquisición de datos.

Fig. 9. Arreglo instrumental para experimentos de FD-FI-ToF.

Cuando los iones atraviesan la placa AV_2 adquieren una energía cinética que estará definida por la carga del ión, Z , y el potencial final de aceleración, V . La energía cinética se calcula mediante la Ec. 25; y su equivalente clásico para una partícula de masa m , está dada por las ecuaciones de Newton, mediante la Ec. 26.

$$E_k = Z \cdot e \cdot V_s \quad \text{Ec. 25}$$

$$E_k = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \quad \text{Ec. 26}$$

Desde el punto de vista teórico, combinando las ecuaciones 25 y 26, la velocidad de cada ión de masa, m , puede ser calculada, Ec. 27, al igual que el tiempo de vuelo requerido para recorrer la distancia, l , del tubo de vuelo, Ec. 28.

$$v = \left[\frac{2ZeV_s}{n} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 27}$$

$$t_v = l \cdot \left[\frac{m}{2ZeV_s} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 28}$$

Si utilizamos nuestras condiciones experimentales, l es un metro, para iones de una sola carga, Z es uno, y e la carga elemental en Coulomb, la Ec. 28 se puede escribir de la forma:

$$t_v = 7.1987 \times 10^5 \cdot \left[\frac{m}{V_s} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot l \quad \text{Ec. 29}$$

donde la masa estará dada en gramos, el potencial en volts.

La Fig. 10, muestra el efecto del cambio de la diferencia de potencial entre las placas de extracción y aceleración, $AV_1 - AV_2$, cuando el potencial AV_2 se cambia progresivamente entre 3.5 y 4.5 keV, sobre los tiempos de vuelo de iones de diferente masa. Dos aspectos se pueden analizar: uno, el incremento en el potencial de aceleración no produce cambios significativos en los tiempos de vuelo a medida que llegamos a las condiciones experimentales límite, $AV_2 \rightarrow 0$, en este caso la energía cinética de los iones es determinada por AV_1 ; y dos, a medida que se incrementa la masa de los iones, será difícil diferenciar entre iones de masas cercanas, m y $m+1$.

Caso I. Tiempo de vuelo de iones de la misma carga y diferente masa.

Para dos iones de masas m_1 y m_2 , y carga Z igual a uno, sus tiempos de vuelo se calculan a partir de la Ec. 28, en forma generalizada la relación entre sus *ToFs* está dada por:

$$\frac{t_1}{t_2} = \left[\frac{m_1}{m_2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 30}$$

Caso II. Iones de igual masa pero diferente carga.

Para iones múltiplemente cargados, como los producidos a partir del Xenón o Criptón, la relación entre sus tiempos de vuelo es dada por la expresión:

$$\frac{t_1}{t_2} = \left[\frac{Z_2}{Z_1} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{Ec. 31}$$

La expresión generalizada que permite calcular la relación entre tiempos de vuelo, para iones de diferente carga y masa es dada por:

$$\frac{t_1}{t_2} = \left[\frac{m_1 \cdot Z_2}{m_2 \cdot Z_1} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{Ec. 32}$$

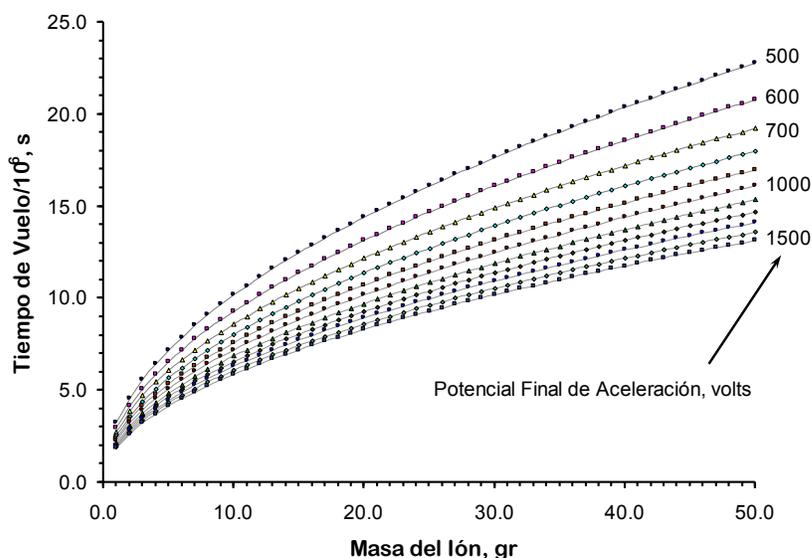


Figura 10. *ToF* en función del potencial de aceleración y masa del ión.

La Fig. 11, muestra los espectros *ToF*, medidos para el xenón, en un intervalo de energías por pulso láser entre 5 y 50 *mJ*. El patrón de isótopos del xenón, desde ^{124}Xe a ^{136}Xe , puede ser usado para calibrar adecuadamente el sistema *ToF* y obtener la relación tiempo de vuelo – masa del ión. Adicionalmente, se han usado los patrones de isótopos de los iones producto de la fotoionización de He, Ne, Ar, Kr, Xe y los iones moleculares de los *HAPs* utilizados en el presente trabajo.

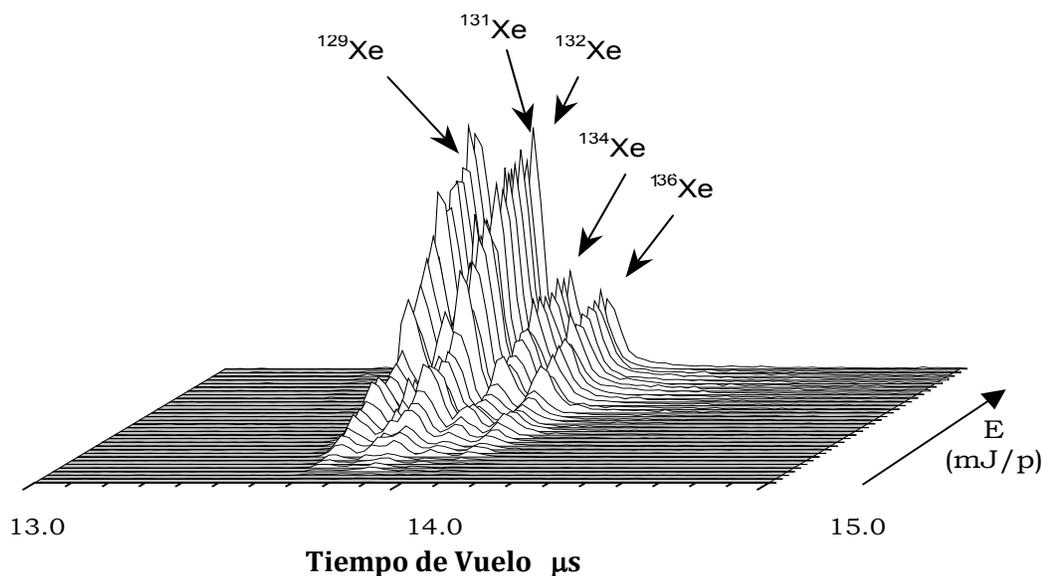


Figura 11. Espectros *ToF* de Xenón a 355 nm, $5 < E < 50$ mJ/p.

2.1.1. Diferencia de tiempo de vuelo entre dos iones.

Un parámetro importante en la espectrometría de masas de tiempo de vuelo, son las condiciones límite impuestas por la geometría y la óptica iónica del analizador [Ioanoviciu, 2001], para masas grandes, es adecuado saber cuál es la diferencia entre tiempo de vuelo de iones de masas sucesivas, m y $m+1$. A partir de la Ec. 28, podemos calcular Δt como la diferencia de *ToFs* entre dos iones.

$$\Delta t = t_2 - t_1 = \frac{l}{(2 \cdot e \cdot V_s)^{\frac{1}{2}}} \left[\left(\frac{m_2}{Z_2} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{m_1}{Z_1} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad \text{Ec. 33}$$

En condiciones críticas, el límite superior de separación entre iones de masas sucesivas, esta dado por la capacidad de diferenciar digitalmente los *ToFs* de estas masas. Si Δt , es del orden de los microsegundos, como ocurre con iones de unos pocos $\text{gr} \cdot \text{mol}^{-1}$, entonces la señal del detector debe ser muestreada con una separación entre canales de unas décimas o centésimas de microsegundo. En esa situación, un muestreo de 100 MHz es suficiente para tener la información requerida para reconstruir digitalmente las señales producidas por los iones. Para iones de masas grandes el sistema de digitalización debe hacer un muestreo a una velocidad mayor,

con un ancho por canal del orden de décimas de ns, en ese caso la velocidad de muestreo debe ser de uno o más GHz.

En la Fig. 12 se observa cómo se reconstruye la señal del patrón de isótopos del Xenón, la señal total se reconstruyen como una suma de señales individuales, cada una de las cuales se representa mediante una función de Gauss.

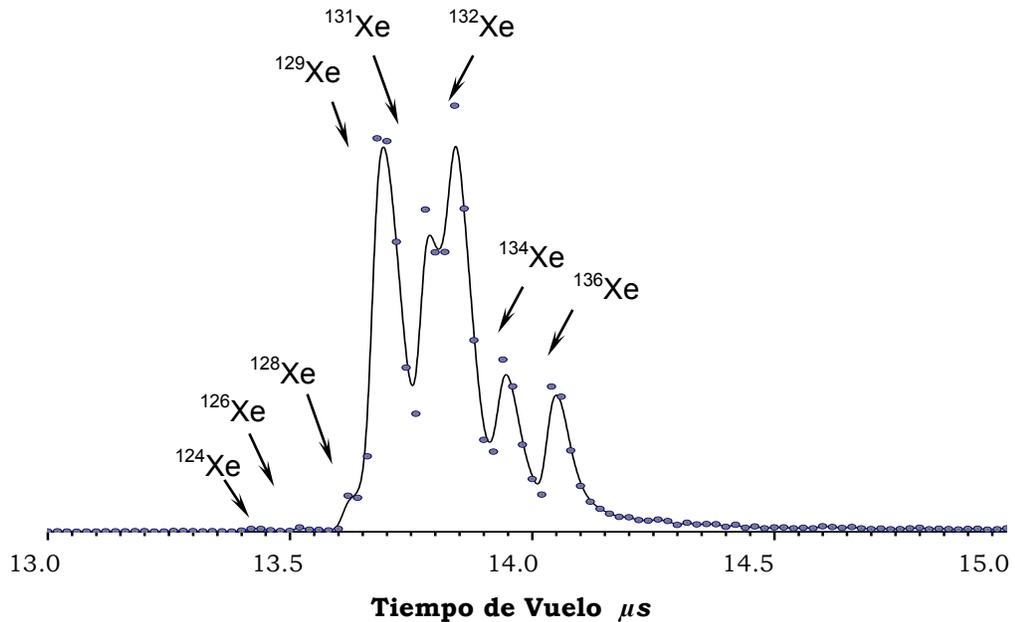


Figura 12. Espectro *ToF* de Xenón a 355 nm, E = 45.0 mJ/p.

2.1.2. Resolución.

La capacidad de un analizador para diferenciar entre dos señales cercanas, resultado de cualquier fenómeno observable, está dada por la resolución, R [Grundwürmer, 1994; Cotter, 2004; Stunault, 1992]. Su valor se calcula como la relación entre la masa del ión y la diferencia de masa entre los iones que queremos diferenciar, Ec. 34.

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad \text{Ec. 34}$$

Utilizando adecuadamente la Ec. 28, la relación $m/\Delta m$ se puede expresar de la forma:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{2 \cdot Z \cdot e \cdot V_s \cdot \left(\frac{t_1^2}{l^2}\right)}{2 \cdot Z \cdot e \cdot V_s \cdot \left(\frac{t_1^2}{l^2} - \frac{t_2^2}{l^2}\right)} \quad \text{Ec. 35}$$

y expresando t_2 por la relación de la Ec. 36, y considerando Δt mucho menor que uno se obtiene la Ec. 37.

$$t_2^2 = (t_1 + \Delta t)^2 \quad \text{Ec. 36}$$

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t^2}{t^2 - (t + \Delta t)^2} = \frac{t^2}{2 \cdot \Delta t} \quad \begin{matrix} \Delta t \ll 1 \\ \Delta t^2 \rightarrow 0 \end{matrix} \quad \text{Ec. 37}$$

A continuación se analiza el efecto de los diferentes parámetros operacionales considerados en los experimentos *ToF* llevados a cabo.

2.1.3. Efecto de la diferencia de potencial de extracción.

Los potenciales de extracción AV_1 y aceleración AV_2 , son ajustados experimentalmente para obtener las mejores características de resolución.

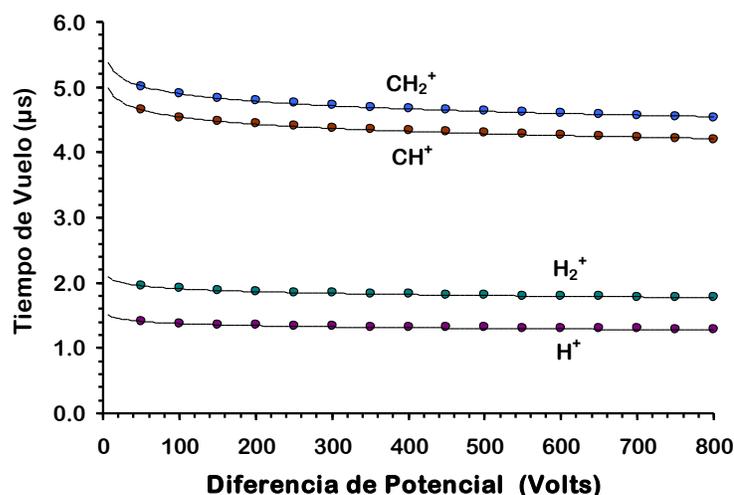


Figura 13. *ToF* en función de AV_1 de extracción *FD-FI* de Naftaleno 355 nm, $E=29.0$ mJ/p.

En la Fig. 13 se muestra el efecto de la diferencia de potencial, ΔAV , sobre los *ToFs* de algunos iones resultado de la disociación de Naftaleno a 355 nm, cuando el potencial de aceleración, AV_2 , fue de 4.0 keV, y el potencial de extracción, AV_1 , se

incremento progresivamente de 4.05 y 4.80 keV. En estas condiciones, la E_k final de los iones se incrementa, aumentando la velocidad de deriva y reduciendo el ToF . El efecto es más significativo a medida que la masa de los iones aumenta.

En la Fig. 14 se muestra cómo cambian los $ToFs$, cuando el potencial de extracción, AV_1 , se mantuvo constante a 5.0 keV, y el potencial de aceleración, AV_2 , se varió entre 2.0 a 4.5 keV. En consecuencia la E_k final de los iones decrece y los $ToFs$ se incrementan, el efecto más significativo se observa en iones de mayor masa.

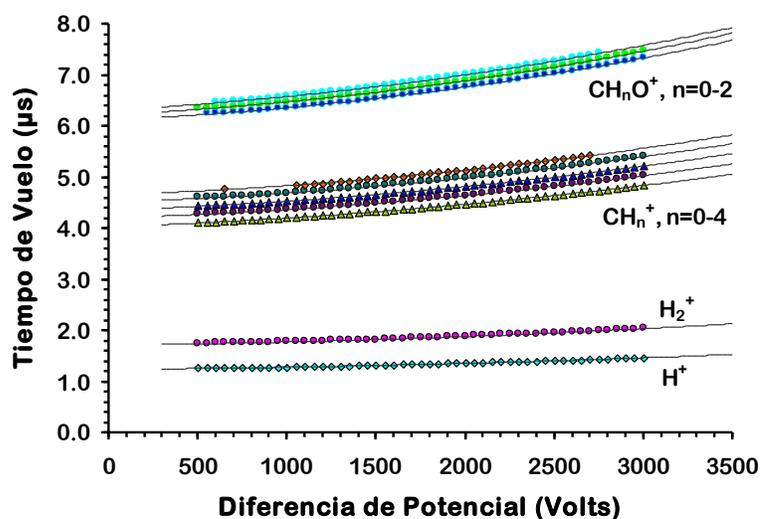


Figura 14. ToF como función del potencial de extracción $FD-FI$ de DME a 355 nm, $E=29.0$ mJ/p.

Un efecto más importante se observa en el cambio de la corriente iónica en función de la diferencia de potencial entre las placas, AV_1 y AV_2 . A una diferencia de potencial, ΔAV , de 0.50 keV, la corriente iónica alcanza su máximo. Ver Fig. 15. La optimización de este parámetro permitió incrementar la relación señal a ruido, S/R . Un efecto más importante es el efecto de la diferencia de potencial, sobre la resolución, experimentalmente se encontró que un potencial de extracción, AV_1 , de 5.0 keV, y un potencial de aceleración, AV_2 , de 3.5 keV, permitieron obtener las mejores condiciones experimentales, se alcanzó una resolución de 270, calculada para los iones 127 ($C_{10}H_7^+$) y 128 ($C_{10}H_8^+$), en la ionización multifotónica de Naftaleno a 266 nm.

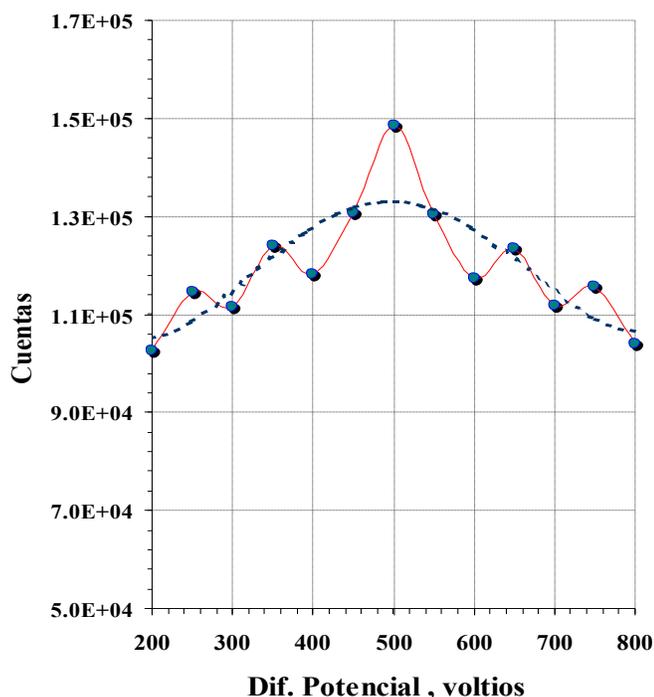


Figura 15. Corriente iónica en función de la diferencia de potencial entre las placas de extracción y aceleración.

2.1.4. Efecto del número de partículas en el haz.

El acceso de partículas a la cámara de alto vacío ocurre gracias a la presión diferencial existente entre la cámara y la sonda de desorción, el tiempo de apertura de la válvula pulsada determina cuantas partículas ingresan al sistema y cuál es la presión final. Normalmente, tiempos de apertura de 250 μ s, permiten que la presión de fondo equivalente a unos 2.0×10^{-8} torr (3.00×10^{-6} Pa), se eleve a 2.0×10^{-6} torr (2.64×10^{-4} Pa). La densidad de partículas se puede modificar cambiando el tiempo de apertura de la válvula y en consecuencia la presión final de trabajo.

En la Fig. 16 se muestra el efecto de dos presiones de trabajo sobre la corriente iónica total, cuando un *haz molecular* de DME se hizo interaccionar con fotones de 355 nm. De acuerdo con las consideraciones del Capítulo 1, la corriente iónica de una especie dada, depende exponencialmente de la intensidad de la radiación y su sección eficaz. Se puede observar, que el incremento de partículas en la región de interacción, incrementa la corriente iónica total a una intensidad dada, pero el orden de los

procesos disociativos o ionizantes, número de fotones absorbidos, producidos como consecuencia de la interacción con los fotones, no es alterado.

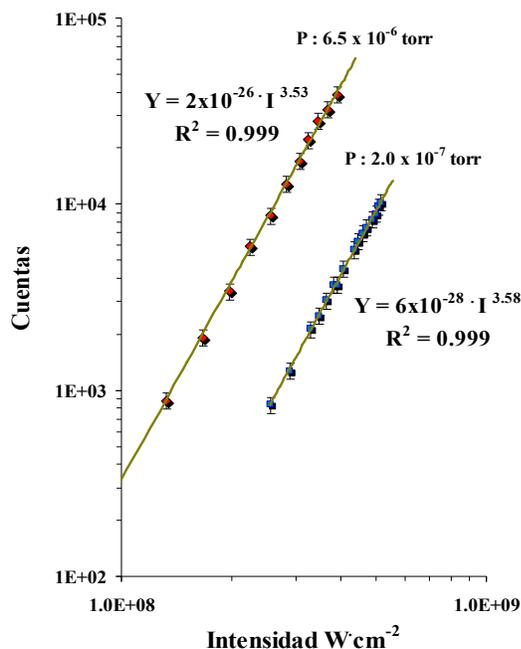


Figura 16. Efecto de la presión y número de partículas en la región de interacción.

Se puede observar que a 6.5×10^{-6} torr (8.67×10^{-4} Pa), n es 3.53, a 2.0×10^{-7} torr (2.67×10^{-5} Pa) el valor calculado es de 3.58, los cuales se encuentran dentro de una incertidumbre experimental inferior al 3%. Los valores de los términos preexponenciales, 2×10^{-26} y 6×10^{-28} , muestran una clara dependencia con el número de partículas, lo cual está de acuerdo con el modelo teórico establecido para este tipo de procesos, la dependencia con la sección eficaz del proceso y el número de partículas. Con base en lo anterior se calculó la sección relativa total del proceso disociativo de DME por absorción de cuatro fotones, $\sigma_4 = 3.1 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$

2.1.5. Velocidad de muestreo digital.

Cuando los iones de carga positiva colisionan con la superficie del detector, semiconductor, el resultado es una corriente de electrones que se autoamplifica por colisiones sucesivas con la superficie hasta alcanzar la parte final del mismo. La señal,

corriente de unos pocos nanoamperes, es posteriormente amplificada, durante ese proceso la señal de corriente es convertida en una señal de voltaje de unos pocos mVs, la cual puede ser adecuadamente digitalizada. La señal de voltaje se digitaliza con un analizador multicanal, en una ventana de tiempo suficientemente amplia para que todos los iones resultantes de los procesos ionizantes o disociativos, sean adecuadamente registrados. El proceso de digitalización registra la amplitud de la señal de voltaje en función del tiempo, utilizando un ancho por canal de lectura que dependerá de las características electrónicas del sistema, en consecuencia se leerán tantos canales como sean necesarios para muestrear la ventana de tiempo requerida para registrar todos los iones que arriban al detector.

De acuerdo con el arreglo experimental utilizado en el presente trabajo, los *ToFs* son de unos pocos μs , 1.4 μs para H^+ , 4.2 μs para C^+ , 13.6 μs para $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$, etc.; pero el ancho temporal de las señales, producido por la dispersión en energías en la región de ionización, es de unos pocos ns, ≈ 50 ns para H^+ , ≈ 40 ns para C^+ y ≈ 40 ns para $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$. Para que las señales digitalizadas se puedan reconstruir adecuadamente, se requieren tiempos por canal suficientemente pequeños, inferiores a 12.5 ns, de acuerdo con el teorema de Nyquist [Nyquist, 1928; Shannon, 1949; Smith, 2007].

El efecto del ancho por canal sobre la forma de la señal reconstruida puede observarse en la Fig. 17. A 20 ns/canal la señal reconstruida muestra pérdida de resolución, cuando la misma señal es digitalizada a 5 ns/canal, se diferencian las señales de los tres iones que la generan. Es fácil observar que a menores tiempos por canal, la resolución de la técnica se incrementa, lo cual es una condición necesaria si se desea detectar y analizar adecuadamente iones de mayor masa. Esto se debe a la dependencia cuadrática del tiempo de vuelo con la masa, a medida que el tiempo de vuelo se incrementa se pierde resolución, problema técnico que se puede mejorar, muestreando a tiempos por canal más pequeños, entre 1 ns y algunas decenas de ps.

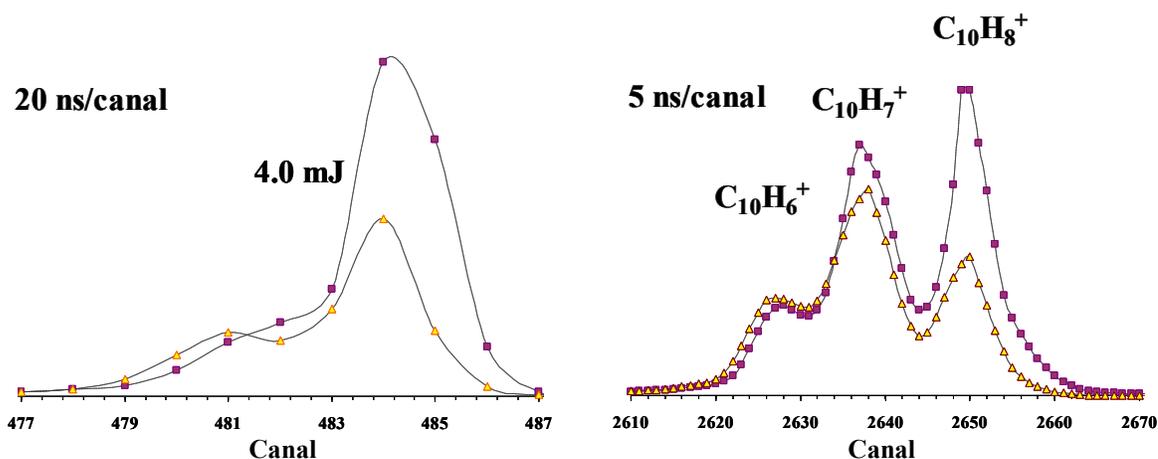


Figura 17. Señales *ToF* de Naftaleno a 266 nm. $E = 1.0 \text{ mJ/p}$.

2.1.6. Sincronía pulso láser-*Haz molecular*.

La ganancia en la señal de los iones, producidos en los procesos de ionización-disociación o disociación-ionización, dependerá de cuantas partículas estén presentes en la región de ionización, disponibles para interactuar con los fotones. Cuando las partículas del gas ingresan a la cámara de ionización, se requiere un intervalo de tiempo para que las partículas lleguen a la región de interacción. La sincronía entre la apertura de la válvula pulsada y el pulso de luz láser se logra retrasando temporalmente la apertura de la primera, ese intervalo de tiempo, permite a las partículas del gas llegar a la región de interacción, con una velocidad límite y una distribución de velocidades dada por M . El tiempo de retardo, t_R , que se puede calcular teóricamente, se debe optimizar para cada muestra y dependerá de la masa de las partículas.

La sincronía se logra generando una señal de retardo, respecto del pulso de luz, que permite activar el sistema de control de la válvula pulsada. La Fig. 18 muestra la secuencia temporal para lograr la sincronía. Cuando el láser genera un pulso de luz, la electrónica de control del sistema genera un pulso de voltaje *TTL*, simultáneamente. El pulso *TTL* entra a un sistema de retardo temporal y se genera un pulso de salida, retardado con respecto al primero, dado por un tiempo t_1 . El pulso retardado ingresa a un sistema de control que permite generar un pulso de voltaje de ancho variable,

normalmente de 200 a 500 μs , que activa la válvula pulsada. La apertura de la válvula está retrasada un tiempo t_R , con respecto al segundo pulso de luz, ese tiempo se conoce como tiempo de retardo y es el tiempo óptimo requerido para que las partículas del gas, lleguen a la región de interacción, su valor está dado por:

$$t_R = \frac{1}{\nu} - t_1 \quad \text{Ec. 38}$$

donde ν , es la frecuencia de operación del láser. Para un láser que opera a 10 Hz, t_R es dado por la diferencia: $0.1 - t_1$ en segundos o su equivalente $100 - t_1$ en milisegundos. En la escala de tiempo operacional, el tiempo de apertura de la válvula es tres órdenes de magnitud inferior al tiempo entre los pulsos de luz, el intervalo de tiempo durante el que no ingresa muestra al sistema y no se produce interacción de la muestra con los fotones, se conoce como tiempo muerto y permite al sistema de vacío restablecer la presión de fondo, $\sim 10^{-8}$ torr, logrando mantener la condiciones óptimas para la generación del haz molecular.

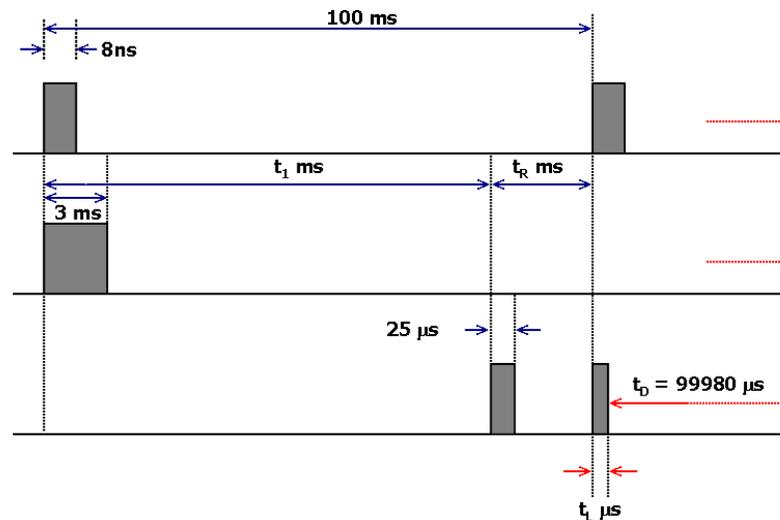


Figura 18. Configuración operacional de la electrónica de los experimentos fotoionización-ToF.

La Fig. 19, muestra los perfiles de eficiencia iónica para algunas muestras analizadas en el presente trabajo de investigación. El máximo en la curva representa el t_R óptimo medido experimentalmente y su valor cambia dependiendo de la masa de las partículas, como se discutirá en el Cap. 3.

La señal digitaliza, muestreada en el tiempo, se convirtió en un archivo que se analizó mediante un software de tratamiento de datos: Origin o MatLab. A cada espectro *ToF*, se le hizo un suavizado promediando la señal de tres puntos adyacentes para generar una nueva señal. Al espectro suavizado se le hizo una selección de picos y posteriormente a los picos seleccionados se les calculó el área bajo la curva, integrando la señal mediante una envolvente gaussiana. Las posiciones de los picos en el espectro *ToF* se utilizaron para calibrar y convertir los espectros *ToF* en espectros de masas. Con base en la masa de cada ión, se propuso su composición atómica. Los datos obtenidos para cada ión, *CIs vs. Energía por pulso láser*, se utilizaron para calcular el número de fotones absorbidos (Cap. I, Sec. 1.5, Ec. 23). Así como las curvas de eficiencia iónica, para calcular la energía a la cuál un canal disociativo tiene su mayor eficiencia y favorece la formación un ión específico. La correlación entre número de fotones absorbidos, la energía de los fotones, los máximos de eficiencia iónica y abundancia relativa, se utilizaron para proponer las posibles rutas ionizantes y disociativas que dieron origen a los iones observados bajo las condiciones experimentales utilizadas.

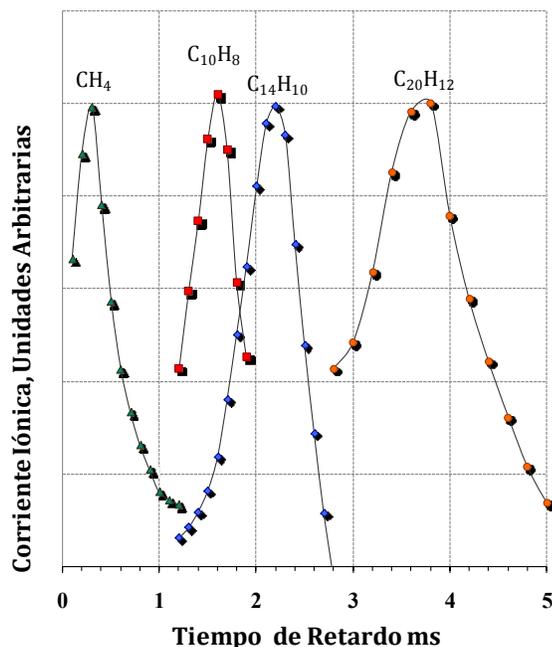


Figura 19. Tiempos de retardo optimizados para algunos sistemas moleculares utilizados. Fotodisociación a 355 nm.

2.2. Radiación.

Como se menciona en el Cap. 1, la radiación láser posee características que la hacen una fuente de energía óptima para realizar experimentos que requieren una alta densidad de fotones, gracias a las altas intensidades que se pueden obtener. En el presente trabajo de investigación se han utilizado láseres de Nd:YAG como fuentes de radiación, con velocidades de repetición de 10 y 30 Hz y anchos de pulso del orden de ns.

La emisión fundamental de un láser de Nd:YAG es de 1064 nm; el segundo armónico se obtiene mediante un doblado de frecuencia, utilizando un cristal de KDP (*potassium dideuterium phosphate*) que convierte la radiación del fundamental en radiación con una longitud de onda de 532 nm. El tercer y cuarto armónicos se obtienen mediante un mezclado de frecuencias, el cual se puede expresar como:

$$\frac{1}{\lambda_f} = \frac{1}{\lambda_i} + \frac{1}{\lambda_j} \quad \text{Ec. 39}$$

donde λ_f , λ_i , λ_j , son las longitudes de onda de la radiación resultante y las de mezclado, respectivamente. El tercer armónico, 355 nm, resulta de mezclar en un cristal de KDP, en la geometría correcta, radiación de 1064 y 532 nm. El cuarto armónico, 266 nm, resulta de doblar nuevamente la frecuencia de radiación de 532 nm.

Los procesos de mezclado de radiación para producir armónicos de mayor orden, son procesos ineficientes y ocasionan grandes pérdidas de energía, que se emite como calor y radiación que no es mezclada durante el proceso. Trabajando a una velocidad de repetición de 30 Hz, las energías por pulso a 1064 nm, alcanzan valores de 275 mJ. A 532 nm, el proceso de doblado solo permite obtener 100 mJ/p. El proceso de mezclado que permite obtener el tercer armónico ocasiona pérdidas que limitan las energías por pulso a 40 mJ, mientras que el máximo alcanzado con el cuarto armónico sólo llega a 25 mJ. En consecuencia las intensidades máximas utilizadas a 266, 355 y 532 nm, son diferentes. A 266 nm, las energías por pulso utilizadas fueron entre 0.1 y

15 mJ, a estas energías, las densidades fotónicas obtenidas en el punto focal, hacen posible la absorción de uno a cinco fotones. A 355 nm, las energías por pulso se variaron entre 10 y 40 mJ; mientras que a 532 nm, las energías fueron entre 20 y 70 mJ por pulso.

Para alcanzar altas densidades fotónicas, el haz láser se enfoca utilizando una lente con una distancia focal de 20 cm, el punto focal se hizo coincidir con el *haz molecular* en una región al interior de las placas paralelas, región 3 en la Fig. 9. El área del punto focal se midió experimentalmente con la ayuda de una placa pulida, sobre la que se hicieron incidir 10 pulsos de luz y luego se midió el diámetro con ayuda de un microscopio. La Fig. 20 muestra una micrografía del punto focal a la distancia focal optimizada.

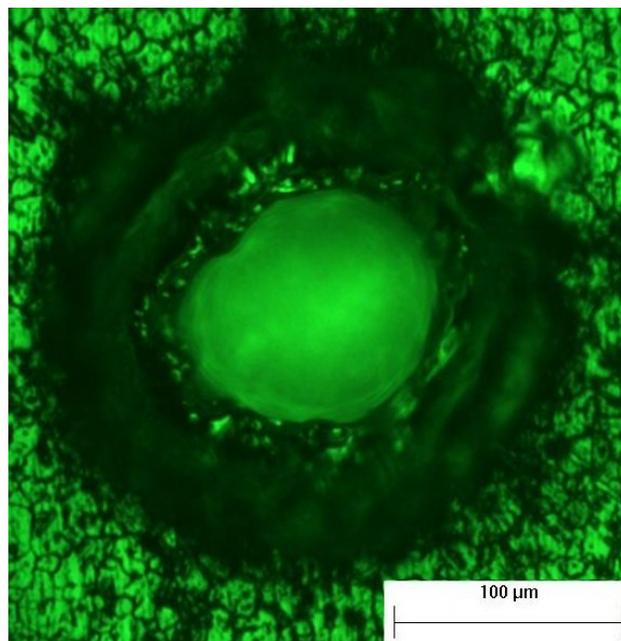


Figura 20. Spot del punto focal a 266 nm.

En la Tabla 2, muestra las características fotofísicas de la radiación láser a las tres longitudes de onda que fueron utilizadas en el presente trabajo de investigación, 266, 355 y 532 nm.

Tabla 2. Propiedades fotofísicas de la radiación.

Propiedad	Longitud de Onda, nm		
	266	355	532
Energía fotón, eV	4.66	3.49	2.33
Ancho del Pulso, ns	4.5	6.5	8.5
<i>P.F.</i> diámetro, μm	102.9	175.2	175.2
Energía/pulso, mJ	0-20	10-50	30-100
Intensidad, $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$	9.24×10^9	3.78×10^{10}	6.40×10^{10}
E_0 , $\text{V}\cdot\text{\AA}^{-1}$	0.834	5.336	6.942
Frecuencia / 10^{13} , s^{-1}	17.93	13.44	8.97
γ	258	96	49
$\phi \times 10^{-24}$, $\text{n}\cdot\text{s}^{-1}$	2.38	2.25	5.72
$\phi \times 10^{-16}$, n/pulso	1.07	1.46	4.86

P.F., punto focal.

E_0 , campo eléctrico asociado a la onda.

γ , Parámetro de Keldysh.

2.3. HACES MOLECULARES.

Los *haces moleculares* son muy importantes en estudios de espectroscopia experimental. Un sistema molecular sometido a una rápida expansión adiabática, alcanza sus estados electrónico y vibracional fundamentales [Pauly, 2000; Skinner, 1980]. Esa característica de las moléculas en el *haz*, garantiza que cualquier proceso de excitación mediante colisiones inducidas o absorción de fotones, ocurre desde el estado vibracional v_0 , en el estado electrónico S_0 . Lo anterior simplifica la estructura espectral observada y facilita la interpretación de resultados experimentales [Smaley, 1977; Lubman, 1982].

En 1951, Kantrowitz y Grey [Kantrowitz, 1951; Kantrowitz, 1951] propusieron mejoras técnicas para la producción de haces atómicos y moleculares, observaron que la intensidad de un haz molecular podía ser incrementada cuando un flujo efusivo continuo era generado en condiciones de alto vacío. El principal problema experimental es la capacidad requerida para bombear grandes flujos de gas en tiempos muy cortos, a fin de mantener las condiciones de presión.

Cuando un gas se encuentra confinado en un reservorio a una presión P_0 , las características termodinámicas del gas están dadas por la temperatura del sistema y las masas atómicas o moleculares de sus componentes. La distribución de velocidades de las partículas se expresa en términos de una distribución de Maxwell-Boltzmann. Si el gas escapa efusivamente a través de un orificio a una región de presión P_1 , siendo $P_1 < P_0$, y si el diámetro del orificio es menor que el recorrido libre medio de las partículas, las partículas atravesarán el orificio sin colisionar con las paredes y por tanto no experimentarán cambios en su E_k , en consecuencia el gas tendrá la misma temperatura dentro y fuera del reservorio. Si la condición anterior se cumple, se habla de un flujo efusivo, el gas sólo habrá cambiado su densidad, al pasar de la condición P_0 a P_1 , y las propiedades térmicas serán determinadas por T_0 , como puede verse en la Fig. 21, donde se muestran dos diseños de sistemas de flujo continuo.

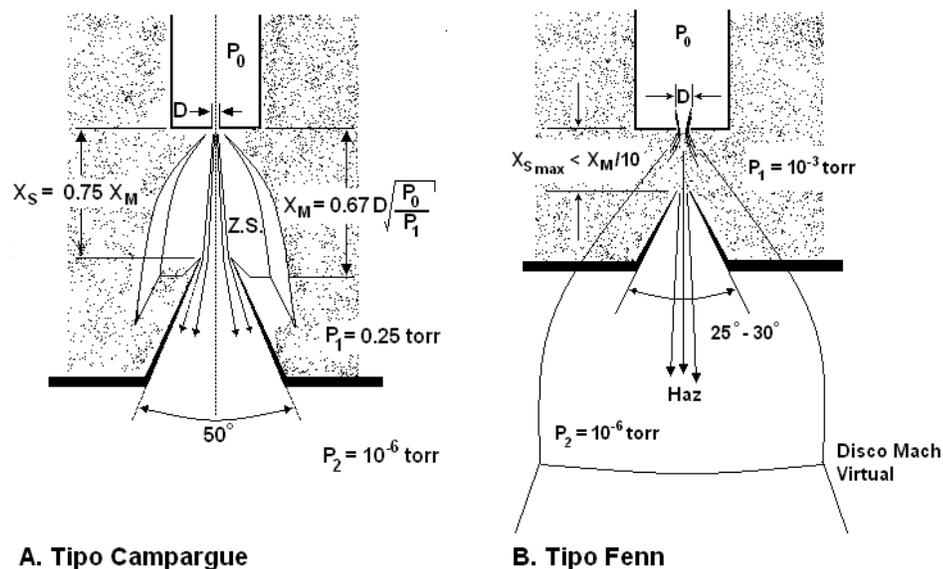


Fig. 21. Haces efusivos continuos tipo Campargue y Fenn.

Normalmente, la expansión del gas es un proceso de dos etapas, la primera etapa transfiere el gas del reservorio uno, a P_0 y T_0 , a una segunda cámara a presión P_1 , en la cual se produce la primera expansión; la segunda etapa transfiere el gas a una región de alto vacío, normalmente a una presión inferior a 10^{-6} torr (1.33×10^{-4} Pa). Se pueden presentar dos situaciones, en la primera, las partículas atraviesan un capilar en flujo

molecular, sin transferencia de energía entre las partículas, si la primera cámara de expansión se encuentra a una presión de unas pocas décimas de torr, permitiendo interacciones entre las partículas y facilitando la formación de clústeres, en ese caso hablamos de un arreglo tipo Campargue, Fig. 21a, si por el contrario el gas se expande libremente en una cámara a una presión del orden de 10^{-3} torr (0.133 Pa) y sin atravesar una región de flujo laminar o hidrodinámico, entonces las partículas del gas experimentarán pocas o ninguna colisión entre ellas, este hecho no favorece la formación de clústeres, en tal caso podemos hablar de un arreglo tipo Fenn, Fig. 21b.

En la Fig. 22 se muestran los cambios de temperatura y presión del gas en la primera etapa del proceso de expansión tanto en los arreglos tipo Campargue y Fenn.

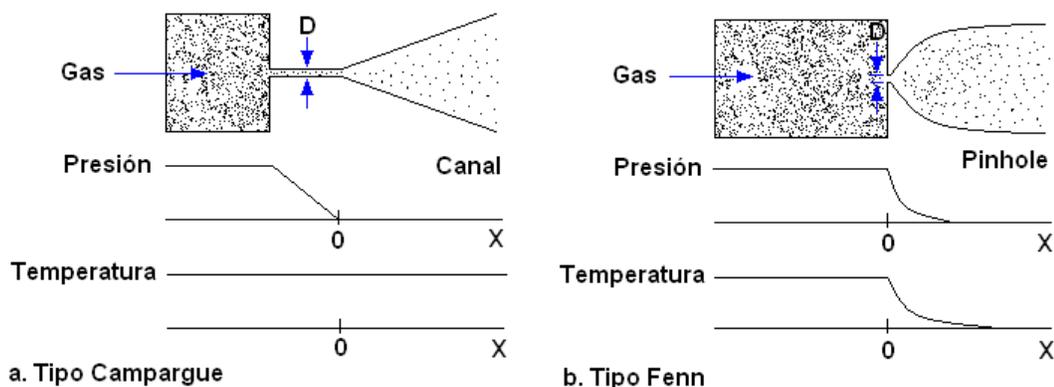


Fig. 22. Cambio de temperatura y presión para dos gases efusivos utilizando geometría tipo Campargue y Fenn.

Las características del *haz* son determinadas por las geometrías de las interfaces entre las cámaras uno y dos; la distancia entre el orificio de efusión y el skimmer, X_s ; el ángulo de apertura del skimmer y el diámetro de entrada [Leiby, 1979]. En el arreglo tipo Campargue, se usan diámetros de entrada mayores, obteniéndose gran dispersión del *haz*, como consecuencia una baja densidad de partículas por unidad de volumen, en la geometría tipo Fenn los diámetros de entrada son pequeños, el *haz* es colimado eficientemente y se tendrá una gran densidad de partículas por unidad de volumen. En el primer caso, la zona de silencio se encontrará entre las interfaces uno y dos, delimitada por el frente de choque o disco Mach a una distancia X_m ; en la segunda

geometría, el frente Mach se encontrará en la región de presión P_2 y la zona de silencio ocupa una región entre el skimmer y el frente Mach. La eficiencia de la geometría tipo Fenn es determinada por una gran dispersión de partículas lentas en la primera región y una baja dispersión del haz al atravesar el skimmer, consiguiéndose un haz intenso con baja probabilidad de interacciones entre las partículas. En ambos casos se requieren sistemas de bombeo muy eficientes para mantener las condiciones de alto vacío.

Una situación interesante se consigue cuando el diámetro del orificio de efusión es mayor que el recorrido libre medio, λ_0 , de las partículas en el reservorio, en esta situación un gran número de partículas poseen componentes ortogonales a la dirección de propagación del haz, en tales circunstancias ocurrirán un gran número de colisiones con las paredes del orificio. Si se coloca un skimmer a una distancia X_s , óptima, las partículas con componentes ortogonales serán eficientemente dispersadas, solamente las partículas con una pequeña o nula componente ortogonal estarán presentes en el haz, el enfriamiento traslacional dependerá entonces de la distancia X_s , no de la geometría del skimmer como ocurre en las geometrías anteriores. Otro aspecto importante, es el enfriamiento vibracional y rotacional, que se logra como consecuencia de las colisiones entre partículas de gases poliatómicos y un gas buffer como Helio o Argón. Bajo las condiciones experimentales adecuadas se pueden obtener haces moleculares con una energía traslacional de milésimas de Kelvin, energías vibracional y rotacional de unos pocos Kelvin.

Una forma de visualizar los resultados del enfriamiento de un gas por efecto de la expansión adiabática en condiciones de alto vacío, se hace con base en la distribución de velocidades de las partículas que componen el gas. En un gas a condiciones normales, presión y temperaturas cercanas a las condiciones de laboratorio, la distribución de velocidades se representa eficientemente mediante una función de distribución Maxwell-Boltzmann del tipo

$$f(v) = 4\pi \left[\frac{m}{2\pi RT} \right]^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\left\{ \frac{m}{2RT} \right\} \cdot v^2} \quad \text{Ec. 40}$$

donde m , representa la masa de las partículas, T la temperatura del gas, R la constantes de los gases ideales, y v , la velocidad de las partículas. La Fig. 23 representa la función de distribución a una temperatura de 300 K, en un intervalo de masas molares entre 2 y 350 gr·mol⁻¹. Comparativamente, es fácil observar que partículas de masas pequeñas poseen una distribución de velocidades más amplia que partículas de masas grandes. Y sus velocidades promedio, que se calculan usando la expresión:

$$\bar{v} = \left[\frac{8RT}{\pi M} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 41}$$

donde M es la masa molar de las partículas.

A 300 K, el Helio con una masa molar de 4.0 gr·mol⁻¹ posee una velocidad promedio superior a 700 m·s⁻¹; en el caso de sistemas moleculares como los que se estudian en el presente trabajo, las masas molares varían entre 128 y 300 gr·mol⁻¹, las velocidades promedio alcanzan valores entre los 222 y 146 m·s⁻¹.

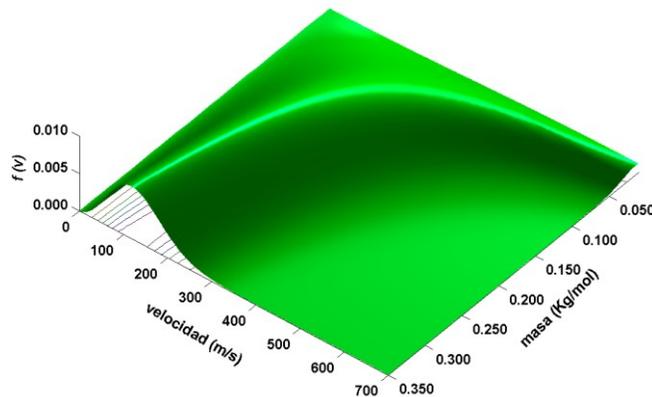


Figura 23. Distribución de velocidades para un gas tipo Maxwell-Boltzman.

La asimetría en la función de distribución de velocidades permite definir dos nuevos parámetros para caracterizar el gas, la velocidad más probable, v^* , y la velocidad cuadrática media, v^{rms} , definidas como:

$$v^* = \left[\frac{2RT}{\pi M} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 42}$$

$$v^{rms} = \left[\frac{3\pi T}{M} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 43}$$

La Tabla 3 muestra los valores calculados para \bar{v} , v^* y v^{rms} , para los sistemas moleculares y los gases de arrastre utilizados en el presente trabajo de investigación.

Tabla 3. Propiedades cinéticas de los HAPs y Gases de Arrastre.

		M^{Ω} gr·mol ⁻¹	v^* m·s ⁻¹	\bar{v} m·s ⁻¹	v^{rms} m·s ⁻¹
Gases Acarreadores	He	4.00	1116.40	1259.73	1367.31
	Ne	19.99	499.53	563.66	611.80
	Ar	39.96	353.32	398.68	432.73
	Kr	83.91	243.83	275.13	298.63
	Xe	131.90	194.47	219.44	238.18
Moléculas estudiadas	C ₁₀ H ₈	128.06	197.37	222.71	241.73
	C ₁₄ H ₁₀	178.08	167.37	188.86	204.99
	C ₁₆ H ₁₀	202.08	157.12	177.29	192.43
	C ₁₈ H ₁₂	228.09	147.89	166.88	181.13
	C ₂₀ H ₁₂	252.09	140.67	158.73	172.29
	C ₂₄ H ₁₂	300.09	128.93	145.49	157.91

^ΩMasa del isótopo más abundante.

Una mejora en la calidad de los *haces moleculares* producidos por expansión adiabática se logra convirtiendo el *haz* continuo en pulsado, bajo esas circunstancias los sistemas de bombeo se simplifican y se logra un mejor enfriamiento del gas. Una forma sencilla de pulsar el *haz* es utilizar una válvula pulsada que se activa sincrónicamente con la fuente de radiación, un láser de Nd:YAG, como en nuestro caso. La válvula se abre durante un tiempo determinado, del orden de los μ s, durante el cual ingresa una cantidad deseada de muestra a la región de alto vacío, alcanzando una presión P_1 de trabajo, del orden de 2.0×10^{-6} torr, durante el tiempo que permanece cerrada el sistema de vacío evacua el gas y restablece su presión base, P_0 .

La expansión del gas molecular en la cámara de alto vacío, ver Fig. 21, cambia las características físicas del gas, bajo estas condiciones se alcanza la velocidad límite de las partículas, cuya distribución de velocidades está dada ahora por la expresión:

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{kT_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\frac{3}{2}} \cdot v_x^3 \cdot \exp \left[- \left\{ \left(\frac{m}{kT_0}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\frac{1}{2}} \cdot v_x - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \right\}^2 \right] \quad \text{Ec. 44}$$

donde γ se calcula como C_p/C_v y T_0 la temperatura del gas antes de la expansión.

Se observa que a diferencia del gas con una distribución tipo Maxwell-Boltzman, las partículas del gas en un *haz* posee un flujo unidireccional y su distribución de velocidades depende de nuevos parámetros: las capacidades caloríficas del gas y el número de Mach. El flujo unidireccional suprime las colisiones intermoleculares o interatómicas que se presenta antes de la expansión, ocasionando un enfriamiento traslacional, el cual alcanza valores cercanos al cero absoluto, 0° K [Kantrowitz, 1951]. Otra consecuencia de la expansión adiabática del gas es la formación de una región de muy baja densidad de partículas llamada *zona de silencio*, donde se tienen condiciones experimentales similares a las encontradas por las partículas en el espacio interestelar. Esta región ocupa un volumen limitado por el frente de choque, que depende de las características del arreglo experimental: diámetro del orificio a través de la cual efusionan las partículas, D , y de las presiones P_0 y P_1 . El frente de choque está localizado a una distancia X_M del orificio y se calcula por la expresión:

$$X_M = 0.67 \cdot D \cdot \sqrt{\frac{P_0}{P_1}} \quad \text{Ec. 45}$$

La Fig. 24 muestra la variación de la distancia del frente de choque en función del diámetro de orificio y la presión de la muestra, P_0 , a una presión de vacío de 2×10^{-8} torr. A las presiones de trabajo utilizadas, $P_0=2068.6$ y 258.6 torr (2.76×10^6 y 3.45×10^5 Pa, respectivamente), $P_1=2 \times 10^{-8}$ torr (3.0×10^{-6} Pa), con un orificio de 0.5 mm, los frentes de choque estarían ubicados a 104.5 y 36.9 metros, respectivamente. Estos

resultados demuestran que el arreglo experimental utilizado permitió alcanzar condiciones óptimas de trabajo en cualquier parte de la cámara de vacío.

El número Mach que alcanzan las partículas del gas mide la relación entre la velocidad de desplazamiento de las partículas y la velocidad del sonido en la zona de silencio. La velocidad del sonido, a , depende de la capacidad calorífica del gas que atraviesa la onda de choque sónica, $a = [\gamma kT/m]^{1/2}$, la cual disminuye progresivamente a medida que el movimiento aleatorio de las partículas en el reservorio se transforma en un movimiento unidireccional. A medida que las partículas del haz alcanzan una velocidad límite dada por la función de distribución de velocidades, Ec. 44, el número Mach se incrementa conforme disminuye a , $M \equiv v/a$.

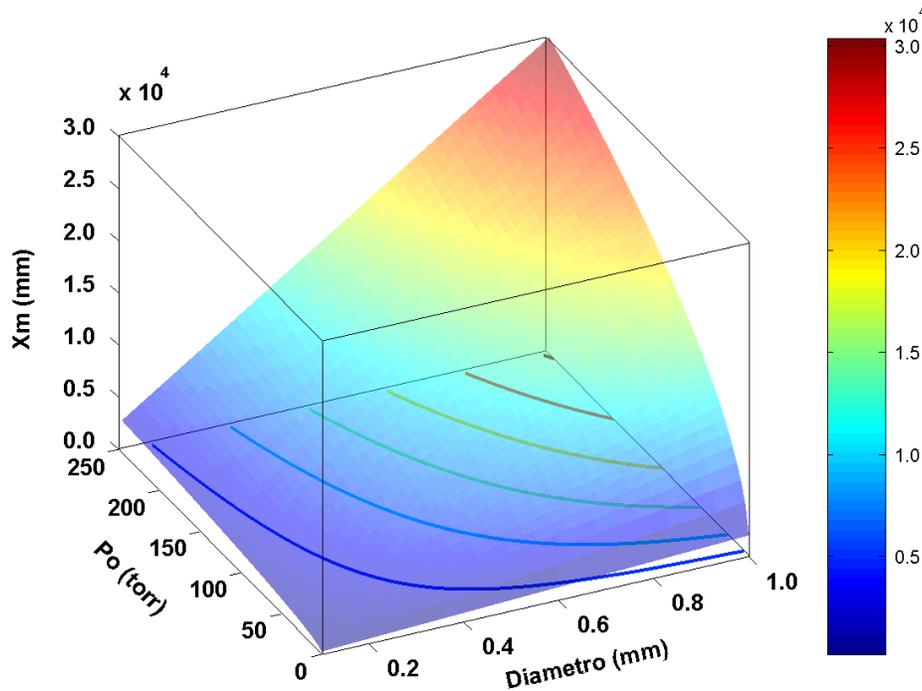


Figura 24. X_M en función del diámetro y presión de la muestra.

Para un gas molecular, M se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$M = A \cdot \left(\frac{X_M}{D}\right)^{\gamma-1} - \frac{\frac{1}{2}(\gamma+1)}{A \cdot \left(\frac{X_M}{D}\right)^{\gamma-1}} \cong A \cdot \left(\frac{X_M}{D}\right)^{\gamma-1} \quad \text{Ec. 46}$$

donde A es un parámetro que depende de γ y para el caso de gases monoatómicos es igual 3.26. La Tabla 4 reporta las capacidades caloríficas a presión y volumen constantes [Allen, 1997; Sallamie, 2005; Yu, 2004], de los HAPs estudiados, los cuales se utilizan para calcular los valores de M teóricos a las condiciones experimentales utilizadas, con base en los valores de X_M calculados a P_0 de 34.47×10^3 y 275.79×10^3 Pa.

Tabla 4. Capacidades caloríficas de los HAPs a condiciones normales.

HAP	$C_{p,g}$	$C_{p,g}^* = a + bT + cT^2 + dT^3$				$C_{v,g}$	γ ($C_{p,g}/C_{v,g}$)
	298 K	a	b	$c^* \cdot 10^3$	$d^* \cdot 10^7$	298 K	
Naftaleno	132.63	-71.55	0.8712	-0.688	2.14	132.56	1.000528
Fenantreno	183.50	-92.33	1.1880	-0.975	3.18	183.45	1.000254
Antraceno	183.50	-92.33	1.1880	-0.975	3.18	183.45	1.000254
Fluoranteno	205.56	-108.83	1.3900	-1.26	4.54	205.52	1.000200
Pireno	205.56	-108.33	1.3900	-1.26	4.54	205.52	1.000200
1,2-Benzantraceno	234.36	-113.11	1.5048	-1.26	4.22	234.32	1.000155
Criseno	234.36	-113.11	1.5048	-1.26	4.22	234.32	1.000155
Perileno	256.42	-129.61	1.7068	-1.55	5.58	256.39	1.000128
Coroneno	300.55	-162.61	2.1108	-2.11	8.29	300.52	1.000092

* J/g·K·mol

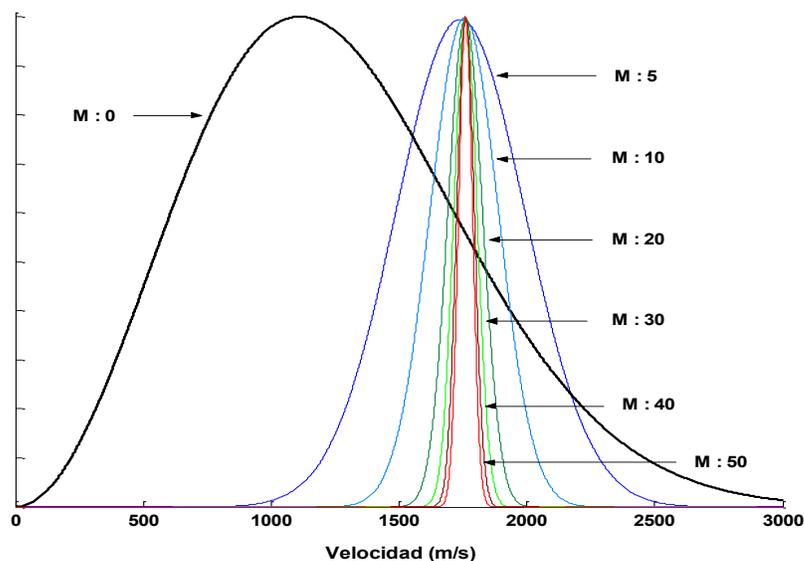


Figura 25. Efecto Mach sobre la distribución de velocidades en un haz molecular de helio ($\gamma: 5/3$, $m: 4 \text{ gmol}^{-1}$, $T_0: 298.15 \text{ K}$).

La primera, mientras un gas tipo Maxwell-Boltzman se caracteriza por sus velocidades más probable, promedio y cuadrática media, la cuales están definidas por las Ecs. 41, 42 y 43, en un *haz molecular* el perfil de distribución de velocidades adquiere un carácter gaussiano y la velocidad máxima que alcanzan las partículas coincide con la velocidad más probable y la velocidad cuadrática media, que en forma general puede ser evaluada por la siguiente ecuación:

$$v_x^* = \frac{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot M + \left(\frac{\gamma}{2} M^2 + 6\right)^{\frac{1}{2}}}{2 \left(\frac{m}{2kT_0}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Ec. 47}$$

Para el caso de gases monoatómicos, como los gases acarreadores utilizados, Helio, Neón, Argón, Criptón y Xenón, γ tiene un valor aproximado de 5/3, considerando este valor, la Ec. 47 se reduce a una expresión de la forma:

$$v_x^* = \left(\frac{kT_0}{4m}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left\{M + (M^2 + 12)^{\frac{1}{2}}\right\} \quad \text{Ec. 48}$$

para gases moleculares el valor de γ varia dependiendo de los grados de libertad moleculares, la Ec. 8 modificada, tiene la forma:

$$v_x^* = \left(\frac{kT_0}{2m}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\left\{\gamma^{\frac{1}{2}} \cdot M + (\gamma \cdot M^2 + 12)^{\frac{1}{2}}\right\}}{\left\{2 + (\gamma-1)M^2\right\}^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Ec. 49}$$

La segunda, también de la Fig. 25, se observa que el incremento en el valor de M no produce cambios significativos en la velocidad promedio de las partículas, pero el ancho medio de la función de distribución de velocidades decrece con el incremento de M. Cuando M adquiere valores cercanos a 1, el *haz* de partículas se identifica como un *haz molecular*, a valores mayores que 1, el *haz* adquiere características supersónicas, y se habla de un *haz supersónico*.

Para un sistema molecular poliatómico, considerando condiciones límite, si M tiende a infinito, la velocidad de las partículas en el *haz supersónico* sólo alcanza una velocidad máxima 1.29 veces la velocidad más probable en un haz efusivo. En la Tabla

5 se reportan los tiempos de retardo teóricos óptimos para los sistemas moleculares estudiados, calculados a temperatura de laboratorio.

El enfriamiento térmico traslacional, producido por la supresión de las colisiones intermoleculares en el *haz* unidireccional, es acompañado por el enfriamiento de los otros grados de libertad moleculares. Las interacciones de las moléculas con los gases buffer, *gases de arrastre*, contribuyen significativamente a reducir la energía rotacional y vibracional. La eficiencia del proceso de enfriamiento se da en el orden $E_{\text{traslacional}} > E_{\text{rotacional}} > E_{\text{vibracional}}$. Las contribuciones a la energía total son debidas principalmente al modo vibracional fundamental en el que se encuentran las moléculas, cuando se alcanza la velocidad límite y recorren la zona de silencio.

Tabla 5. Tiempos de retardo teóricos para HAPs y gases de arrastre.

		m g·mol ⁻¹	v^* m·s ⁻¹	v_x^* m·s ⁻¹	t_R ms
Gases de Arrastre	He	4.00	1363.1	1759.8	0.068
	Ne	20.18	607.1	783.7	0.153
	Ar	39.95	431.5	557.0	0.215
	Kr	83.80	297.9	384.6	0.312
	Xe	131.29	238.0	307.3	0.390
Hidrocarburos Aromáticos	Naftaleno	128.16	240.0	310.9	0.386
	Antraceno	178.22	204.3	263.7	0.455
	Fenantreno	202.24	191.8	247.6	0.485
	Pireno	228.27	180.5	233.0	0.515
	Fluoranteno	252.29	171.7	221.7	0.541
	Criseno	300.33	157.4	203.2	0.591
	1,2-Benzantraceno				
	Perileno				
Coroneno					

v^* , velocidad más probable del gas tipo Maxwell-Boltzman.

v_x^* , velocidad más probable de las partículas del *haz* supersónico.

$v_x^*/v^* \approx 1.291$

La Tabla 6 muestra la población relativa de los primeros niveles vibraciones moleculares del estado electrónico basal de los HAPs a algunos valores de temperaturas experimentales. A las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo de investigación la energía traslacional alcance valores cercanos al cero absoluto, el enfriamiento rotacional a temperaturas de 4 K y el vibracional a

energías alrededor de 100 K. En la Tabla 6 se reportan las poblaciones relativas de los primeros 5 niveles vibracional del estado electrónico fundamental, de algunos *HAPs*, a tres valores de temperatura. La primera, a la temperatura de desorción, T_d , 20 grados por debajo de la temperatura de fusión para cada *HAP*, respectivamente; la segunda, a la temperatura normal de laboratorio, 298 K; y la tercera, a una temperatura de 150 K. La población relativa se calculó a partir de los modos vibracionales medidos experimentalmente y sustituyéndolos en la función de partición vibracional [Atkins, 2002], considerando los primeros cinco niveles de energía vibracional, $n = 0 - 4$.

Tabla 6. Distribución poblacional de los primeros niveles vibracionales de los *HAPs*.

Compuesto	T (K)	Nivel vibracional					
		0	1	2	3	4	5
Naftaleno	T_d	0.971062	0.021065	0.004543	0.001731	0.000792	0.000200
	298	0.981628	0.013617	0.002962	0.001050	0.000427	0.000181
	150	0.995177	0.000620	0.000116	0.000022	0.000004	0.000001
Antraceno	T_d	0.943848	0.034856	0.008902	0.004437	0.002737	0.001836
	298	0.969399	0.017774	0.005717	0.002922	0.001686	0.001026
	150	0.986774	0.008687	0.002734	0.001063	0.000435	0.000181
Fenantreno	T_d	0.972415	0.023079	0.003212	0.000842	0.000283	0.000105
	298	0.981425	0.015787	0.002058	0.000152	0.000049	0.000016
	150	0.997159	0.002608	0.000207	0.000023	0.000003	---
1,2-Benzantraceno	T_d	0.948227	0.039983	0.007680	0.002406	0.000941	0.000411
	298	0.972617	0.022135	0.003692	0.001017	0.000339	0.000123
	150	0.994662	0.004784	0.000474	0.000068	0.000011	0.000002
2,3-Benzantraceno	T_d	0.939275	0.046151	0.008392	0.002862	0.001379	0.000792
	298	0.982653	0.013174	0.002476	0.000938	0.000415	0.000190
	150	0.995766	0.003452	0.000615	0.000131	0.000028	0.000006
Criseno	T_d	0.924952	0.058366	0.011096	0.003295	0.001254	0.000550
	298	0.975036	0.021046	0.002911	0.000704	0.000208	0.000065
	150	0.996007	0.003680	0.000280	0.000029	0.000003	---
Pireno	T_d	0.962232	0.028973	0.005700	0.001808	0.000713	0.000312
	298	0.981070	0.015307	0.002568	0.000704	0.000229	0.000079
	150	0.996315	0.003324	0.000315	0.000040	0.000005	0.000001
Fluoranteno	T_d	0.985610	0.013759	0.000594	0.000034	0.000002	---
	298	0.992641	0.007162	0.000190	0.000007	---	---
	150	0.999795	0.000205	---	---	---	---
Perileno	T_d	0.947220	0.041447	0.006577	0.002231	0.001091	0.000617
	298	0.985091	0.011463	0.002112	0.000776	0.000322	0.000137
	150	0.996504	0.000426	0.000894	0.000086	0.000016	0.000003
Coroneno	T_d	0.922331	0.053874	0.011352	0.004682	0.002656	0.001750
	298	0.979213	0.013051	0.003821	0.001831	0.000971	0.000529
	150	0.992133	0.005691	0.001518	0.000458	0.000139	0.000042

T_d Temperatura de desorción.

Como se puede observar de la Tabla 6, si la expansión adiabática produce una disminución sustancial de la temperatura traslacional molecular, a unos pocos Kelvin, se garantiza que más del 99% de las moléculas del sistema, ocuparan el nivel vibracional más bajo, $n=0$. En estas condiciones cualquier proceso de excitación mediante la absorción de fotones o cualquier otro tipo de fenómeno, ocurrirá desde ese estado, en forma general la o las transiciones se representan como: $S_n^i \leftarrow S_0^0$, donde S_0^0 corresponde a la descripción de la molécula en sus estado electrónico base y vibracional más bajo; mientras que S_n^i , representa el estado electrónico, n , y vibracional, i , al que se acceden mediante la absorción de energía.

En resumen, se revisaron los fundamentos teóricos de la espectrometría de masas de tiempo de vuelo y los aspectos experimentales de la técnica. Se trabajo en el rediseño y optimización de las variables experimentales del sistema *FI-L-ToF-MS* y del sistema de adquisición y digitalización de señales. Se hizo especial énfasis en la teoría de *haces moleculares*, se analizaron las ventajas de su utilización en espectroscopia y se evaluaron algunas propiedades físicas de los mismos.

Capítulo III

3. FOTOIONIZACIÓN A UNA LONGITUD DE ONDA DE 266 nm.

A longitudes de onda de 266 nm, los fotones tienen una energía de 4.66 eV. La absorción de un fotón, da a una molécula, *HAPs*, la energía suficiente para alcanzar un estado electrónico superior al S_1 [Chi, 2001; Goodpaster, 1998; Huneycutt, 2004; Kadantsev, 2006; Staicu, 2006; Sotoyama, 2006], como puede observarse en la Tabla 7.

Tabla 7. Energías de los primeros estados electrónicos de los *HAPs*.

Molécula	Energía, eV							
	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	IP^*	
C ₁₀ H ₈ Naftaleno	3.96	4.34	5.62	5.98	---	---	8.14	
C ₁₄ H ₁₀ Antraceno	3.42	---	4.72	5.24	---	5.75	7.44	
C ₁₈ H ₁₂ Criseno	2.48	3.42	3.89	---	---	---	7.89	
C ₁₆ H ₁₀	Pireno	3.41	3.85	4.12	4.29	4.68	---	7.43
	Fluoranteno	3.12	3.44	3.84	4.42	4.69	4.72	7.90
C ₂₀ H ₁₂ Perileno	2.83	3.67	4.94	---	---	---	6.96	
C ₂₄ H ₁₂ Coroneno	2.89	3.63	4.06	4.45	---	---	7.29	

* IP , Potencial de ionización

En algunos casos la absorción del primer fotón permite alcanzar en forma resonante un estado propio con una energía de 4.66 eV, este proceso facilita la absorción de un segundo fotón, dando a las moléculas la energía necesaria, 9.32 eV, para ser ionizadas. En esas condiciones, la formación del ión molecular es altamente favorecida y los procesos disociativos subsecuentes pueden ocurrir de diferentes formas. Si el proceso de absorción de fotones, no está mediado por la absorción resonante de uno o más fotones, la absorción multifotónica no está favorecida.

En forma general, se observa que la absorción de fotones con energías en *UUV*, *UV* y *VIS*, en los *HAPs*, inicia a bajas energías, 4 eV, con una serie de transiciones del tipo

$\pi - \sigma^*$, $\sigma - \pi^*$, $\sigma - \sigma^*$ y transiciones de Rydberg. Alrededor de los 6 eV ocurren transiciones del tipo $\pi - \pi^*$. Las energías mínimas para los procesos de ionización directa y autoionización están entre 6.5 a 9.0 eV, la energía tiende a ser menor a medida que el tamaño del HAP se incrementa [Jochims, 1997]. En la región de altas energías, en el intervalo de 12 a 13 eV, existe una gran controversia debido a la complejidad para la asignación de las transiciones, que en general son del tipo $\sigma - \sigma^*$, y se atribuyen a los enlaces C-H y C-C. En HAPs como el Benceno y el Coroneno, donde por consideraciones de simetría existe una alta equivalencia energética entre orbitales de la misma molécula, las bandas de absorción suelen ser definidas y estar bien resueltas. Comparativamente, en HAPs como el Naftaleno, Pireno, Fluoranteno, donde la simetría permite la existencia de un gran número de orbitales no equivalentes, las bandas de absorción suelen ser anchas, en la mayoría de los casos, resultado del acoplamiento entre orbitales de energías muy cercanas.

La serie de procesos disociativos que pueden ocurrir como consecuencia de la absorción de uno o más fotones se presentan a continuación y establecen las bases para la interpretación de nuestros resultados experimentales.

3.1. Procesos disociativos moleculares. Interpretación de resultados.

Cuando una molécula absorbe fotones, adquiere la energía necesaria para que ocurran transiciones electrónicas y vibracionales. Como consecuencia de la absorción, diferentes procesos pueden llevarse a cabo: si el proceso ocurre desde un estado electrónico cuya energía es inferior al *potencial de ionización*, un estado S_n ; los llamaremos *Procesos Disociativos Pre-ionización*, pero si el proceso ocurre desde un estado electrónico con una energía superior al *potencial de ionización*, un estado D_n o *superexcitado*, los procesos serán llamados *Procesos Disociativos Post-ionización*, como se observa en la Fig. 26.

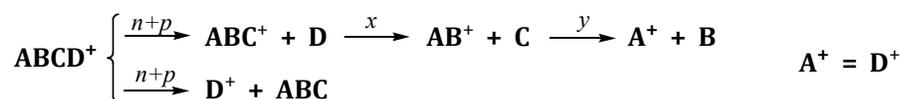
De los datos experimentales, espectros de tiempo de vuelo, se calculó mediante calibración, *ToFs* vs. masas, la masa de los iones formados, el estado de carga y la composición atómica, expresada en forma general como: C_nH_m . Graficando el logaritmo de la *Corriente iónica* en función de la *Intensidad de radiación* para un determinado ión o grupo de iones, en el intervalo de energías por pulso utilizados, se calculó el número de fotones absorbidos requeridos para formar el ión, o el número promedio de fotones para formar un grupo de iones, CH_m^+ , $C_2H_m^+$, por ejemplo, como se explicó en la Sec. 1.5. Si dos iones diferentes se forman por la absorción del mismo número de fotones, significa que los n fotones dan la energía necesaria para abrir los dos o más canales disociativos a partir de los cuales se forman, pero no necesariamente los canales disociativos se originan en el mismo estado electrónico y vibracional. Esto se debe a que procesos de relajación electrónica o vibracional compiten con los procesos disociativos, en una escala de tiempo del orden de 10^{-12} s, y otros canales se pueden activar desde un estado de menor energía. En el caso anterior los iones no solamente se forman por la absorción de los n fotones, sino que además los máximos en las curvas de eficiencia iónica, CI/E vs. E , se encuentran a idénticos valores de energía por pulso, dentro de la incertidumbre experimental. Ese tipo de procesos son denominados *Disociaciones Directas* y pueden ser *pre-* o *post-ionización*, absorción de n ó $n+p$ y $n+p+q$ fotones, respectivamente, como puede observarse en la Fig. 26, canales *i.*, *ii.*, y *iii.*

Si la absorción de energía es mayor que la energía de ionización y la disociación molecular es muy rápida, el sistema en un estado superexcitado no experimenta una autoionización, en consecuencia no se observara el ión molecular. Por el contrario, si la estructura vibracional facilita los procesos de relajación, el sistema en un estado superexcitado puede disminuir su energía, en consecuencia los procesos disociativos se originan en estados vibracionales de niveles electrónicos inferiores a los que se accede inicialmente.

Un segundo caso de procesos disociativos, son los secuenciales, que pueden ser de *pre-* o *post-ionización*, ver Fig. 26. Este tipo de procesos se pueden identificar

combinando los datos de número de fotones y la energía por pulso a máxima eficiencia iónica. Si el número de fotones requeridos para formar dos o más iones es igual, y sus máximos de eficiencia iónica, también lo son, dentro del error experimental, 5%, como ocurre con los canales *vi.*, *vii.* y *viii.*, en la Fig. 26, entonces la formación de iones de menor tamaño se debe a un exceso de energía vibracional de la molécula o ión precursor, originado en un estado electrónico superexcitado por la absorción de $n+p$ ó $n+p+q$ fotones. En este caso los canales disociativos son lo suficientemente rápidos y más eficientes que los procesos de relajación vibracional, el exceso de energía se transfiere a los iones fragmento durante la disociación, facilitando etapas disociativas subsecuentes.

Adicionalmente, puede ocurrir que el número de fotones absorbidos para formar una serie de iones sean iguales o diferentes, pero sus energías a máxima eficiencia iónica sean diferentes; mayor energía por pulso a menor tamaño del ión. Normalmente, la formación de iones de menor tamaño, ocurre por la absorción de un mayor número de fotones a los que absorben para la formación del ión precursor, como ocurre en las secuencias *iv.* y *v.* de la Fig. 26, x fotones $\geq n+p$ fotones. Este tipo de procesos secuenciales, comprenden dos o más etapas del tipo absorción–disociación, las cuales deben ocurrir en una escala de tiempo conmensurable con el tiempo del pulso láser, 4.5 ns a 266 nm. Puede ocurrir que se requiera para la formación de iones de menor tamaño, un número de fotones menor al requerido según el proceso secuencial, en este la formación del ión o iones, ocurre mediante un proceso disociativo competitivo en las primeras etapas de la secuencia, donde la carga se puede localizar en cualquiera de los fragmentos, como se observa a continuación:



donde $n+p$, x y y indican el número de fotones absorbidos, siendo $x, y \geq n+p$.

Con base en los resultados experimentales, el número de fotones, los iones formados y las energías por pulso a máxima eficiencia iónica, para los *HAPs*

estudiados, se proponen los tipos de rutas disociativas que ocurren como consecuencia de la absorción de fotones de 266 nm. A 355 y 532 nm, las rutas disociativas son de preionización y no secuenciales, como se presenta en el Cap. 4.

El Naftaleno es el *HAP* más pequeño y sus resultados son los más sencillos de analizar. Se presenta el efecto del incremento de la energía por pulso láser sobre el tipo de procesos que ocurren como consecuencia de la interacción. Con base en el número de fotones absorbidos y las energías para máxima eficiencia iónica se proponen una serie de rutas disociativas que conducen a la completa fotodestrucción de la molécula, se analizan los procesos de deprotonación del ión molecular, se calculan las secciones eficaces de ionización por absorción de dos fotones y se presentan comparativamente los resultados obtenidos utilizando diferentes gases de arrastre.

Para los otros *HAPs*: Antraceno, Criseno, Pireno, Fluoranteno y Coroneno, se presentan los diagramas de niveles de energías contruidos con base en datos reportados en la literatura, los espectros de masas a diferentes energías por pulso, el número de fotones requeridos para inducir los diferentes procesos disociativos observados y las energías a máxima eficiencia iónica. Con base en estos resultados y se propone para cada *HAP* las posibles rutas disociativas y se comparan los resultados utilizando diferentes gases de arrastre. A continuación se presentan detalladamente los resultados de cada una de las moléculas.

3.2. Naftaleno.

El Naftaleno es el *HAPs* de menor peso molecular, 128 umas, con composición $C_{10}H_8$ y simetría C_{2v} . A temperaturas de laboratorio, 25°C, su presión de vapor es de 10.4 ± 0.2 Pa [Sonnefeld, 1983], la más alta de todos los *HAPs* estudiados. Esa característica facilita la inserción de muestra al sistema *fotoionización-ToF* y permite obtener *haces moleculares* con una alta densidad de partículas.

La Fig. 27, muestra los espectros de tiempo de vuelo del Naftaleno obtenidos a 266 nm y diferentes energías por pulso láser. El aumento de la energía por pulso,

incrementa la probabilidad de absorción de un mayor número de fotones, en consecuencia se favorece la formación de iones fragmento debido a la apertura de nuevos canales disociativos.

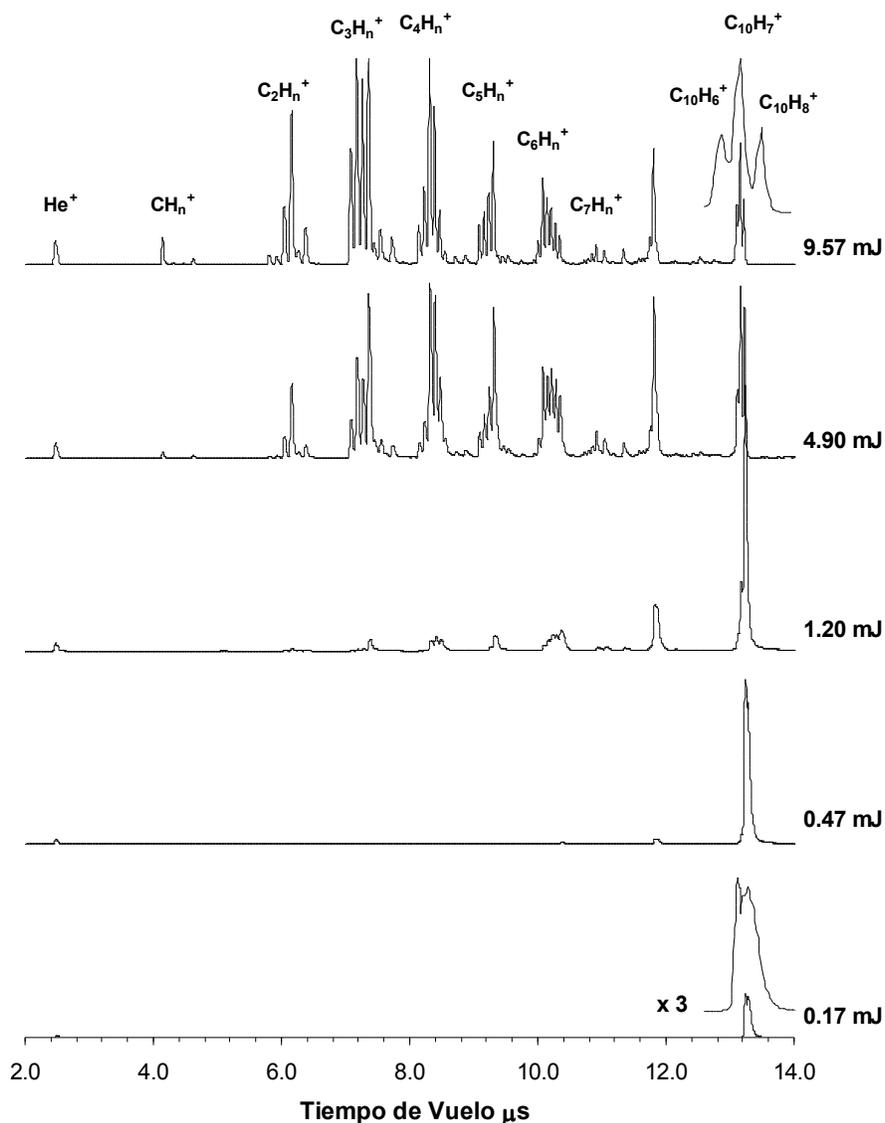


Figura 27. Espectros *ToF* de Naftaleno a 266 nm. Helio como gas de arrastre.

La absorción de un fotón de 266 nm lleva a la molécula a un estado electrónico excitado intermedio, S_2 , en resonancia con un nivel vibracional resultado del acoplamiento de los modos vibracionales ν_5 y ν_6 de la molécula [Angus, 1968; Cooper, 1982; Hiraya, 1985; Reylé, 2000; Salama, 1991], Fig. 28. En el diagrama de niveles de

energía se pueden observar cuales estados electrónicos son poblados como consecuencia de la absorción de uno a tres fotones de 266, 355 y 532 nm. La absorción de un fotón de 266 nm es la única que lleva a la molécula a un estado electrónico excitado, comparativamente con la absorción de uno fotón de 355 o 532 nm. La eficiencia de la absorción de un segundo fotón esta determinada por las características fotofísicas de la molécula y de la radiación. A las intensidad utilizadas, $10^8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, la densidad de fotones, es lo suficientemente alta para facilitar la absorción del segundo fotón.

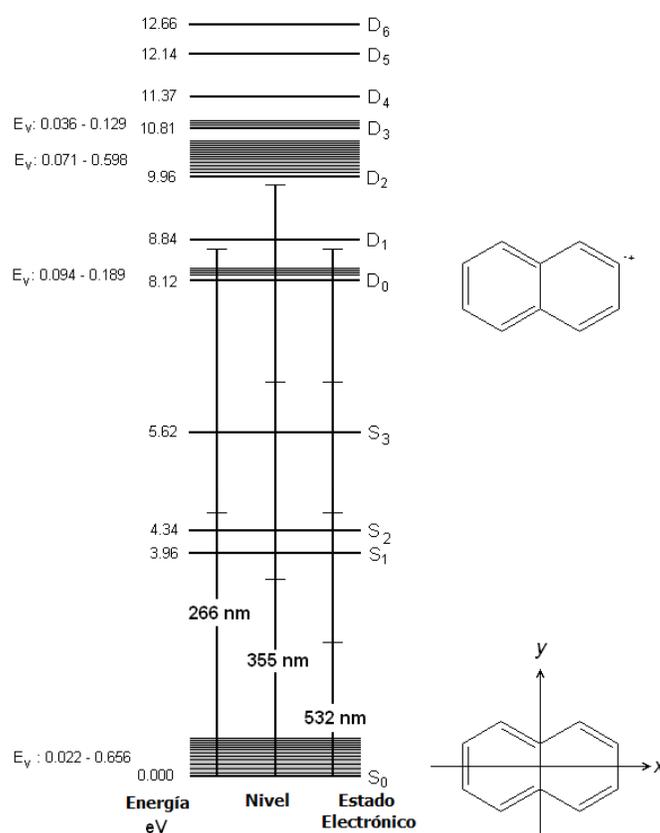
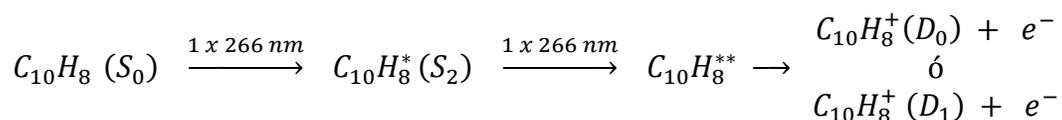


Figura 28. Diagrama de niveles de energía del Naftaleno.

En el estado electrónico excitado, los mecanismos que intervienen en el proceso de relajación determinan como cambia la población de moléculas en el estado excitado, caracterizado por su tiempo de vida media, τ . En general, tiempos de vida media suficientemente largos, $\sim\text{ns}$, facilitan la absorción de un fotón adicional, debido a que la población de moléculas en el estado excitado es alta. La absorción del segundo fotón

en la molécula de Naftaleno, resulta en una transferencia de energía de 9.32 eV, a la molécula, 1.18 eV más que la requerida para producir la fotoionización. El proceso de ionización multifotónica, ocurre en condiciones *quasi*-resonantes [1+1]. El exceso de energía, puede ser adquirido por el electrón en forma de energía cinética, dejando la molécula en su estado D_0 , ó, permanecer en la molécula como un exceso de energía, estado D_1 , para el Naftaleno, ver Fig. 28. El proceso global de absorción-ionización del Naftaleno a 266 se representa como:



En la Fig. 27 se observó como el incremento de la energía por pulso láser, favorece la apertura de diferentes canales disociativos, y se detectan iones de menor tamaño. Progresivamente la corriente iónica relativa del ión molecular y sus productos de deprotonación, $C_{10}H_6^+$ y $C_{10}H_7^+$, decrece. Resultados similares se pueden observar de las curvas de corrientes iónicas relativas mostradas en la Fig. 29 y en la Tabla 8.

Si se normaliza la corriente iónica de los diferentes iones observados en los espectros *ToFs*, agrupados por número de átomos de carbono en su estructura, $C_nH_m^+$ ($1 < n < 10$), en función de la energía por pulso, se observa como el incremento de la energía por pulso permite la apertura de nuevos canales disociativos que favorecen la formación iones de menor tamaño, como se observa en la Tabla 8. Resultados similares han sido reportados en la literatura a diferentes longitudes de onda en el intervalo *UV* [Lubman, 1980]. De la Tabla 8 se observa que la formación de los iones CH_m^+ , $C_7H_m^+$ y $C_9H_m^+$ es poco favorable, en el intervalo de energías por pulso utilizado, alcanzando una corriente iónica relativa maxima de 0.91, 4.93 y 2.27 %, respectivamente. Estos iones se pueden formar por disociación directa del ión molecular, mediante eliminación de los fragmentos neutros C_9H_{8-m} , C_3H_{8-m} y CH_{8-m} , respectivamente, como se muestra a continuación:

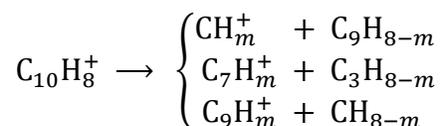


Tabla 8. Eficiencia iónica[§] en la fotoionización de Naftaleno* a 266 nm.

Energía (mJ/p)	Iones fragmento/por grupo									
	CH _m ⁺	C ₂ H _m ⁺	C ₃ H _m ⁺	C ₄ H _m ⁺	C ₅ H _m ⁺	C ₆ H _m ⁺	C ₇ H _m ⁺	C ₈ H _m ⁺	C ₉ H _m ⁺	C ₁₀ H _m ⁺
1.1	0.09	1.00	3.01	6.45	4.99	11.75	4.02	12.91	2.27	53.35
4.7	0.15	4.03	14.85	20.07	13.44	16.89	4.93	10.13	1.97	13.54
11.3	0.39	8.21	24.59	19.92	12.03	11.42	4.11	7.10	2.13	10.08
14.7	0.63	11.00	28.91	18.98	10.61	9.09	3.58	6.43	2.02	8.75
19.0	0.91	14.76	34.01	17.87	8.50	6.69	2.77	5.52	1.79	7.17

* Sin gas de arrastre

§ Error 5%

La Fig. 27 muestra como cambian las corrientes iónicas relativas y absolutas de los diferentes grupos de iones en la multi-fotoionización de Naftaleno, en función de la energía por pulso, en presencia de Helio como gas de arrastre. Comportamientos similares se observaron en ausencia de gas de arrastre y con los otros gases de arrastre: Neón, Argón, Criptón y Xenón. A bajas energías por pulso, <1.0 mJ, se puede observar que en los espectros *ToFs* se caracterizan por la presencia del ión molecular, el incremento progresivo de la energía, ~2.0-3.0 mJ, permite que nuevos canales disociativos den origen a iones de menor masa, principalmente C₆H_m⁺ y C₈H_m⁺, alcanzando una abundancia relativa 15 y 20 %, respectivamente; a energías superiores, >3.0 mJ. También se observa la formación de iones con 2 a 5 átomos de carbono en su estructura; con el incremento de la energía por pulso se observa un incremento de la corriente iónica de los iones con 2 y 3 átomos de carbono, mientras que en el caso de iones con 4 y 5 átomos de carbonos, sus máximas corrientes iónicas se observan alrededor de 5 mJ/p y luego decrece progresivamente, Fig. 29.

3.2.1. Energía de los procesos disociativos.

Utilizando la Ec. 22, Sec 1.5, se calculó el número de fotones requeridos para formar cada grupo de iones, C_nH_m⁺, 1<n<10. En primera aproximación, se considera

que para un valor dado de átomos de carbono en el ión, los posibles iones con diferente número de protones, resultan de procesos de pérdida ó transferencia de hidrógeno durante la disociación. Los resultados del número de fotones calculados para la formación de los diferentes grupos de iones, en ausencia y presencia de diferentes gases de arrastre, se reportan en la Tabla 9. Se observaron procesos disociativos inducidos por la absorción de dos (9.32 eV) a cuatro fotones (18.64 eV), en el intervalo de energías por pulso utilizado, 0.5-20.0 mJ.

Tabla 9. Número de fotones[§] absorbidos en la fotoionización de Naftaleno a 266 nm.

Iones	SGA	Gases de Arrastre				
		He	Ne	Ar	Kr	Xe
CH_n⁺	1.42	2.92	2.99	3.62	2.58	2.49
C₂H_n⁺	1.85	4.39	2.29	3.10	2.24	3.00
C₃H_n⁺	2.89	2.90	3.28	1.99	2.04	2.51
C₄H_n⁺	3.26	3.76	3.26	2.92	3.23	3.68
C₅H_n⁺	3.22	3.62	2.76	2.82	3.64	2.66
C₆H_n⁺	2.89	4.09	2.95	2.83	2.74	2.85
C₇H_n⁺	2.84	3.02	2.94	2.33	1.47	3.00
C₈H_n⁺	3.09	4.10	3.00	2.99	2.53	2.92
C₉H_n⁺	2.04	1.98	2.63	2.09	2.72	2.69
C₁₀H_n⁺	1.95	1.73	1.93	1.85	1.57	1.61

[§] Error 5 %.

Las corrientes iónicas para cada grupo de iones se normalizaron con respecto a la energía por pulso, un ejemplo se puede observar en la Fig. 30. Comparando las corrientes iónicas absolutas en la Fig. 29 y las corrientes iónicas normalizadas de la Fig. 30, se puede observar que para cada grupo de iones existe una energía por pulso a la cual el proceso de absorción de n fotones que facilita la apertura del canal disociativo es favorable. Los máximos de las curvas de CIs normalizadas se reportan en la Tabla 10. Por simplicidad se omite presentar las curvas de CIs , CIs relativas y CIs normalizadas para todos los experimentos realizados en el presente trabajo de investigación, los resultados de la fotoionización de los $HAPs$ se reportan en las respectivas Tablas de número de fotones, porcentaje relativo de iones por grupo y energías por pulso de los máximos de las curvas de CIs normalizadas.

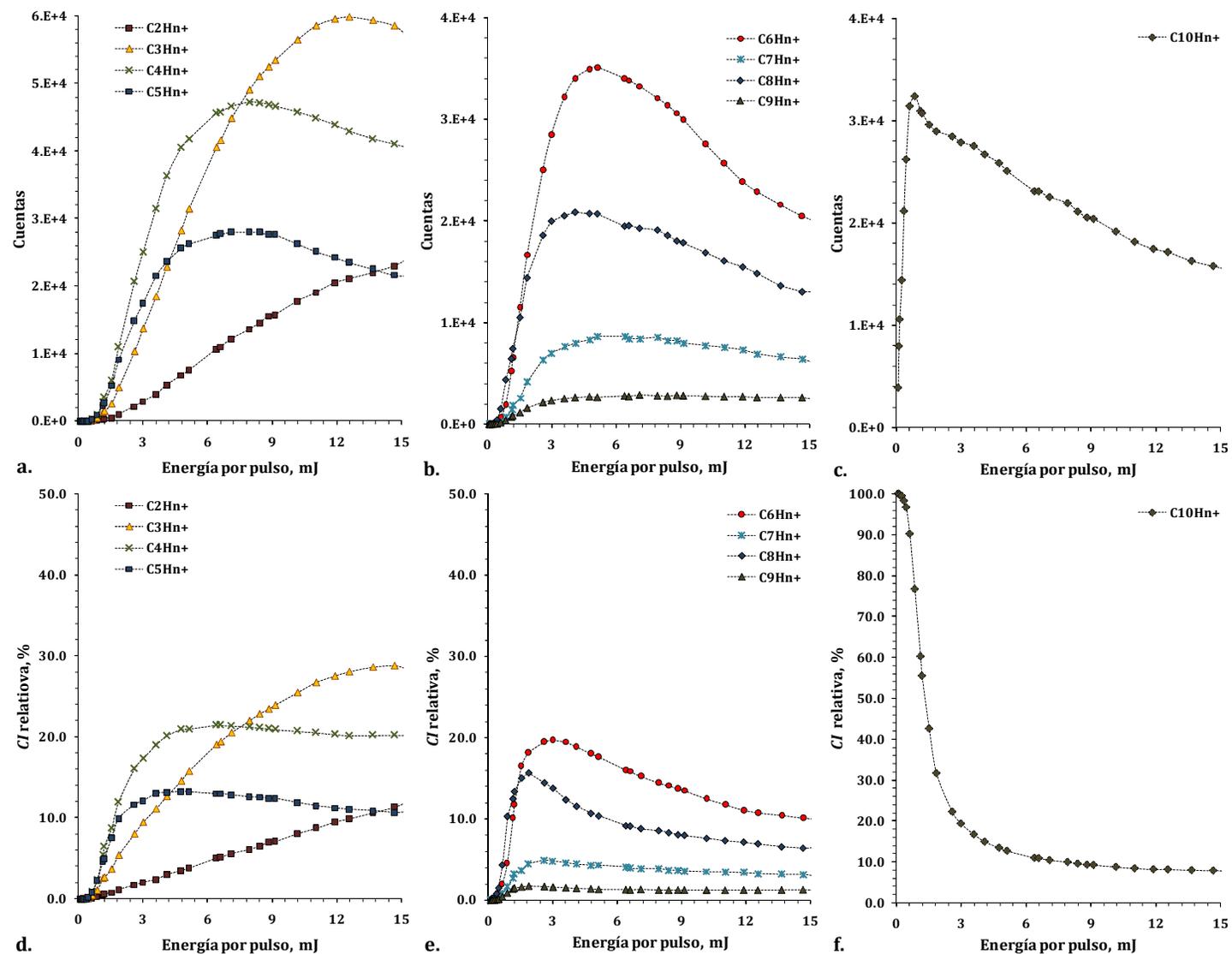


Figura 29. Curvas de *CI* (a, b, c.) y *CI* relativa (d, e, f.). Fotoionización de Naftaleno a 266 nm. Neón como gas de arrastre.

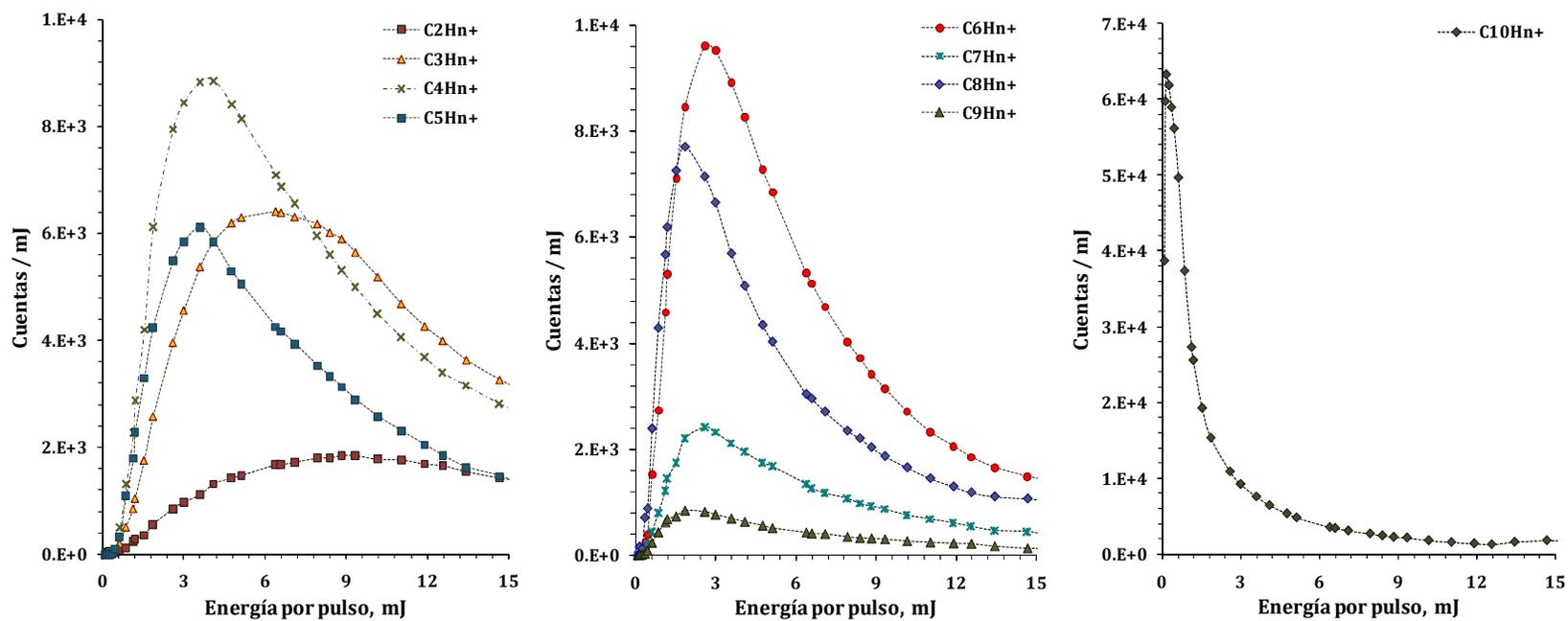


Figura 30. Curvas de eficiencia iónica. Fotoionización de Naftaleno a 266 nm. Neón como gas de arrastre.

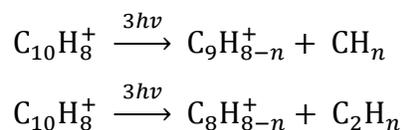
**Tabla 10. Energía* a máxima eficiencia iónica a 266 nm.
Fotoionización de Naftaleno.**

Iones	SGA	Gas de Arrastre				
		He	Ne	Ar	Kr	Xe
$\text{C}_{10}\text{H}_8^+$	10.61	9.57	12.03	10.55	14.03	15.17
C_9H_7^+	6.05	5.99	9.10	7.71	11.03	13.99
C_8H_6^+	5.94	5.21	6.35	5.65	8.71	12.03
C_7H_5^+	4.37	3.43	3.89	5.68	4.99	9.86
C_6H_4^+	3.58	2.95	3.57	4.33	5.09	7.88
C_5H_3^+	2.61	2.17	2.73	3.34	4.65	6.63
C_4H_2^+	2.32	2.12	2.64	4.44	3.64	6.31
C_3H^+	1.75	1.87	2.22	2.92	3.19	4.78
C_2H^+	2.18	1.90	2.34	3.86	3.63	4.85
C_1H^+	0.50	0.38	0.24	1.03	1.05	1.66

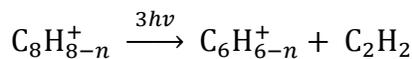
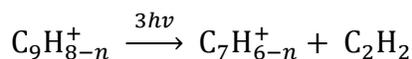
* mJ/pulso

3.2.2. Rutas Disociativas.

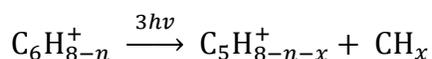
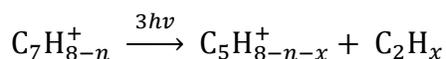
En ausencia de gas de arrastre, la absorción *quasi*-resonante [1+1] de dos fotones de 266 nm a bajas energías por pulso, 0.5–1.6 mJ, Tabla 9, da a la molécula de Naftaleno la energía necesaria para que ocurra la ionización. El ión molecular, $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$, se disocia rápidamente para dar origen a la primera serie de iones fragmento, C_9H_7^+ , con una máxima eficiencia a 2.18 mJ/p, un proceso poco favorable como puede observarse en la Tabla 8, ruta *i*. Fig. 31. La absorción simultánea de tres fotones, da a la molécula la energía necesaria para que ocurra un proceso disociativo desde un estado superexcitado, $\text{C}_{10}\text{H}_8^{**}$, que lleva a la formación del ión C_8H_6^+ , por eliminación de un fragmento acetilénico, C_2H_2 , con un máximo de eficiencia iónica hacia 2.0 mJ/p, ruta *ii*. en la Fig. 31. Estos canales se pueden clasificar como canales disociativos primarios, se forman a partir del ión molecular.



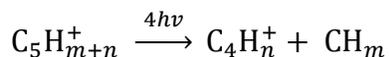
El incremento de la energía por pulso a 2.5 mJ/p, favorece que los iones C_9H_7^+ y C_8H_6^+ absorban tres fotones y disocien para formar C_7H_5^+ y C_6H_4^+ , etapa *ii* Fig. 31, como se muestran a continuación:



A energías entre 3.6 y 4.4 mJ/p, los iones $\text{C}_7\text{H}_{6-n}^+$ y $\text{C}_6\text{H}_{6-4}^+$ absorben cuatro fotones y dan origen a los iones fragmento, $\text{C}_5\text{H}_{4-n}^+$, etapa v. Fig. 31. La serie de etapas disociativas se resumen como:



El ión $\text{C}_5\text{H}_{4-n}^+$, absorbe cuatro fotones a energías cercanas a 6 mJ/p y en una etapa disociativa forman el ion C_4H_n^+ , etapa vi. Fig 31, como se observa a continuación:



Finalmente el ión C_4H_n^+ absorbe dos ó tres fotones a energías cercanas a 10.0 y 6.0 mJ/p para formar los iones C_2H_n^+ y C_3H_n^+ , respectiamente, etapas vii.y viii. Fig. 31. La formación de estos iones a partir de las primeras etapas disociativas de la molécula no está favorecida energéticamente.

A enegías superiores a 10.0 mJ/p, la absorción de un mayor número de fotones es un proceso favorable. La energía adquirida por la molécula o sus iones, resulta en procesos disociativos muy eficientes que permiten la formación iones con un pequeño número de átomos, en estas condiciones, los procesos disociativos llevan a la completa fotodestrucción molecular. Como se puede observar de los espectros *ToFs*, en presencia de Helio como gas de arrastre, se detectó Helio ionizado a las energías por pulso utilizadas, Fig. 27, si su potencial de ionización es de 24.48 eV, el proceso requiere 6 fotones, lo que indica que procesos de ese orden se llevan acabo. El proceso de ionización multi-fotónica del Naftaleno es del tipo *Disociación Secuencial Post-Ionización*.

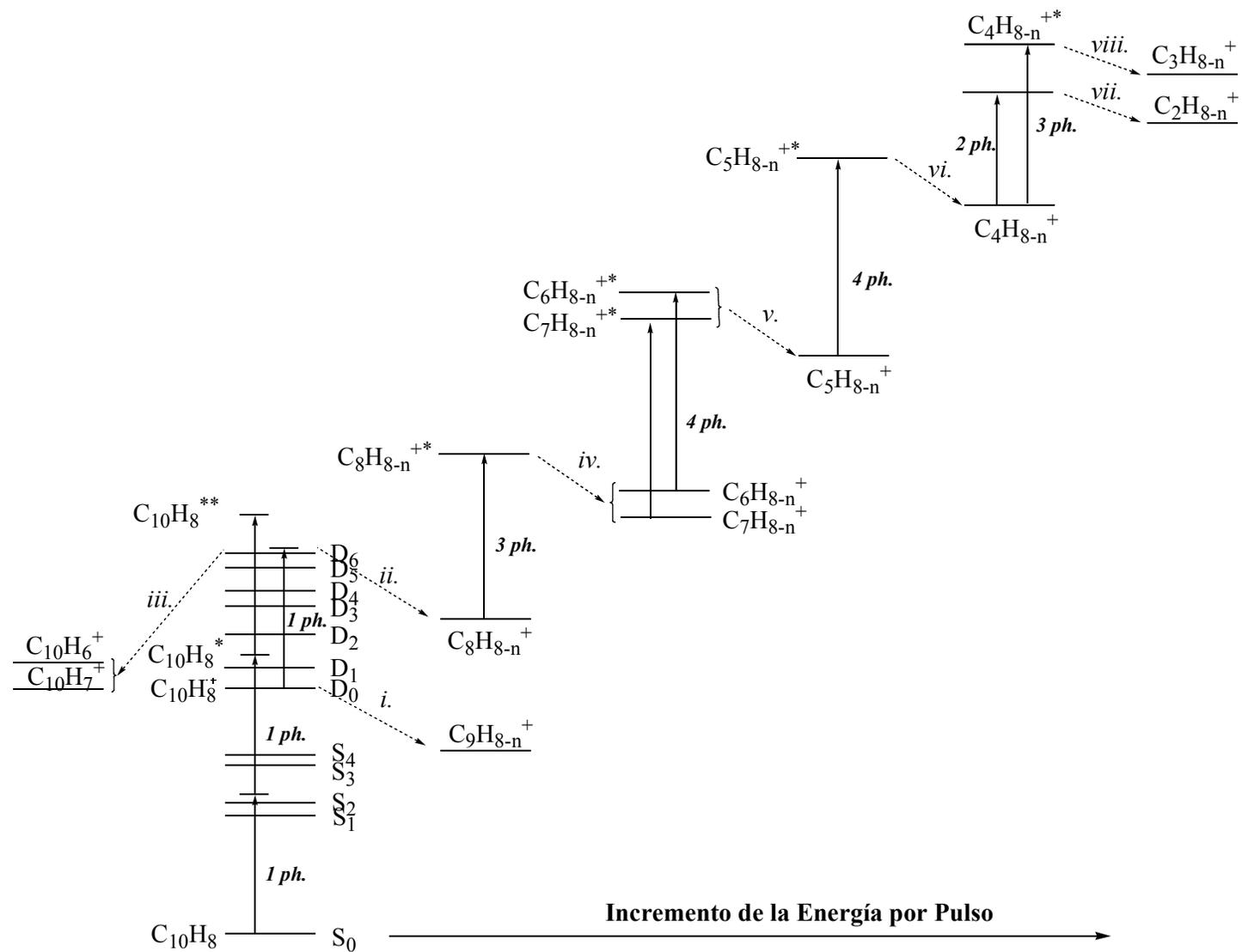


Figura 31. Rutas disociativas del Naftaleno a 266 nm. Sin gas de arrastre.

La completa fotodestrucción molecular del Naftaleno se puede explicar mediante diferentes mecanismos que implican cambios en la estructura molecular. Un mecanismo, es la pérdida secuencial de acetileno, Fig. 32, la cual puede ocurrir con y sin apertura del anillo [van der Hart, 2002].

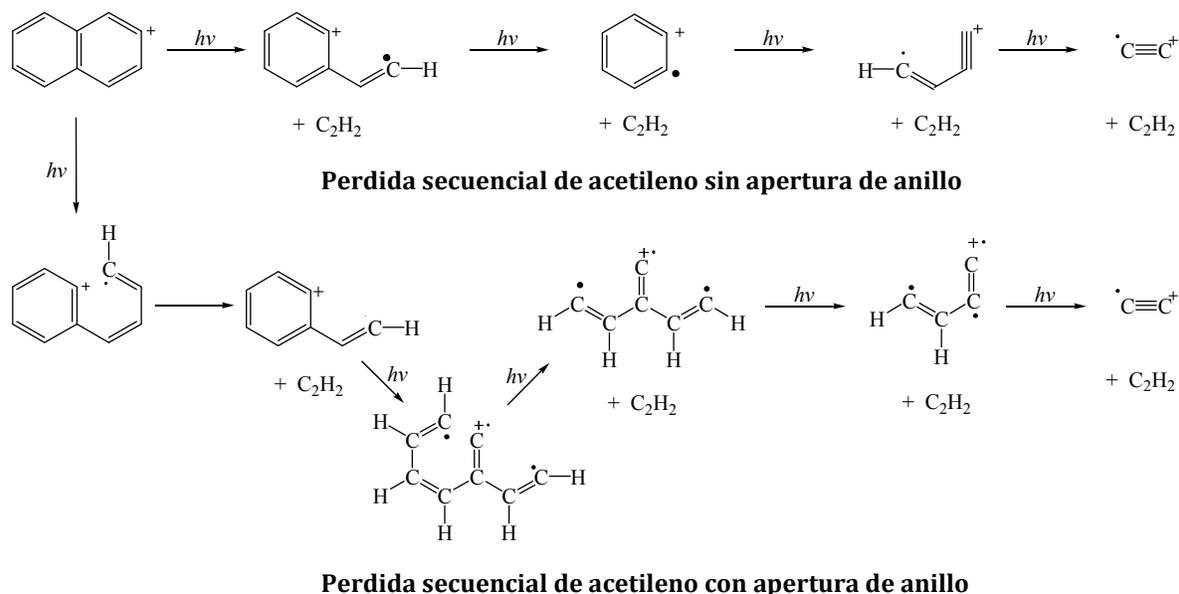


Figura 32. Rutas disociativas del ión $C_{10}H_8^+$.

Otra serie de procesos de disociativos pueden explicar la formación de los iones $C_{10}H_7^+$, $C_8H_6^+$ y $C_6H_6^+$, mediante la pérdida de los fragmentos neutros H, C_2H_2 y C_4H_2 , a partir del ión molecular, como se observa en la Fig. 33.

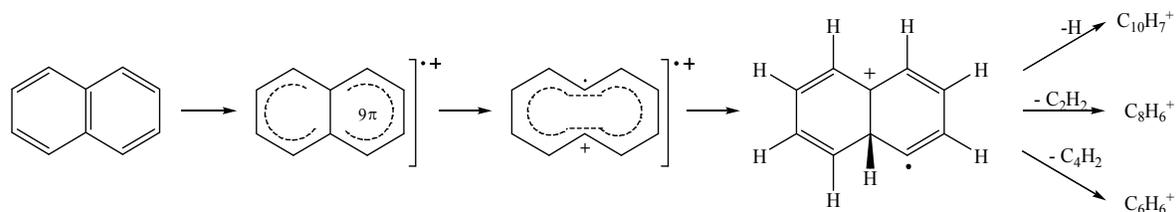


Figura 33. Principales mecanismos disociativos del ión $C_{10}H_8^+$ en estructura de anillo.

Con base en consideraciones energéticas [Gotkins, 1993], es probable que las estructuras de anillo estén estabilizadas por conjugación electrónica, a partir de las cuales pueden ocurrir las diferentes etapas disociativas. Un caso interesante es el

número de posibles arreglos estructurales en los que puede existir el ión $C_8H_6^+$ [Schroeter, 1999], como se observa en la Fig. 34.

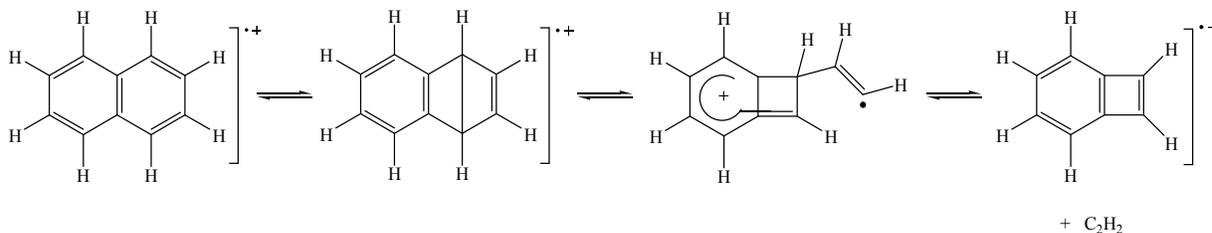


Figura 34. Mecanismos disociativos de formación del $C_8H_6^+$ y su estructura.

3.2.3. Procesos de deshidrogenación del ión molecular.

Los resultados experimentales han mostrado que el ión molecular, $C_{10}H_8^+$, puede perder de uno a tres átomos de hidrógeno para formar los iones: $C_{10}H_7^+$, $C_{10}H_6^+$ y $C_{10}H_5^+$. La Fig. 35, muestra cómo cambia la corriente iónica de los iones de interés en una superficie de contornos en función de la energía por pulso láser.

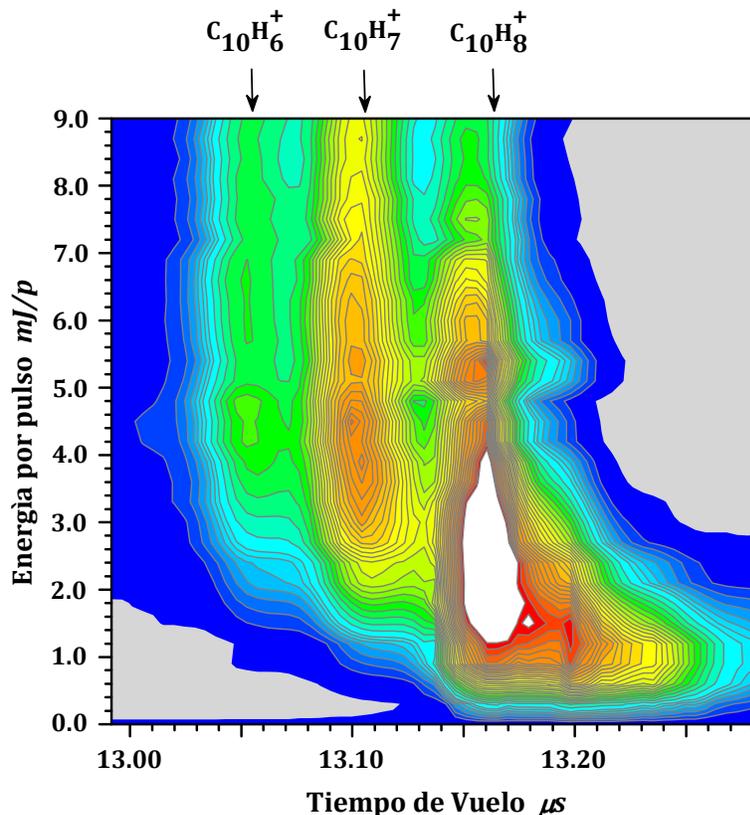


Figura 35. Superficies de contorno de los espectros *ToFs* de los productos de deprotonación del Naftaleno a 266 nm. Sin gas de arrastre.

Las bajas corrientes iónicas a las que se detectó el ión $C_{10}H_5^+$ no permitieron calcular el número de fotones requeridos para inducir el proceso. Energías por pulso inferiores a 10 mJ, la señal del ión $C_{10}H_5^+$ no fue observada, Fig. 35. Su formación y detección solo fue posible a energías por pulso mayores a 10 mJ. El proceso o los procesos de deprotonación, pueden ocurrir por dos mecanismos: el primero, un proceso *secuencial* que implica la pérdida paso a paso de dos o más átomos de hidrógeno, la eliminación secuencial de dos átomos de hidrógeno es un proceso que requiere una energía total de 10.34 eV [Jobilois, 2005]. En la Tabla 11 se observa que el número de fotones calculados a partir de las corrientes iónicas experimentales, están en buena medida de acuerdo con este mecanismo.

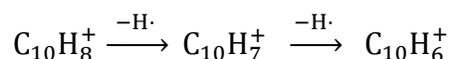


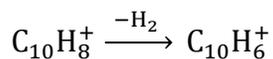
Tabla 11. Número de fotones absorbidos en los procesos de deprotonación y formación del ión $C_{10}H_8^+$.

Gas de Arrastre	Número de Fotones [§]		
	$C_{10}H_6^+$	$C_{10}H_7^+$	$C_{10}H_8^+$
SGA*	2.45	2.22	2.07
He	3.05	2.61	1.83
Ne	3.10	2.67	2.03
Ar	3.18	2.48	2.03
Kr	3.07	2.11	1.41
Xe	3.13	2.00	1.52

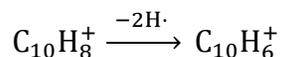
* Sin gas de arrastre, § Error 5%.

Considerando este mecanismo, la pérdida de un átomo de hidrógeno adicional, requiere energías superiores a 10.34 eV, equivalente a cuatro o más fotones de 266 nm.

En el segundo mecanismo de deshidrogenación, llamado *concertado*, dos átomos de hidrógeno son liberados en forma simultánea, en un primer caso, se favorece la formación de una molécula neutra de hidrógeno, este proceso que requiere una energía de 5.65 eV, e implica la transferencia intramolecular de hidrógeno [Lorenz, 2007]:



En el segundo caso, la eliminación de los dos átomos de hidrógeno no conduce a la formación de H_2 , es un proceso que implica la eliminación de dos átomos de hidrógeno:



El análisis del comportamiento de las corrientes iónicas de los iones, $\text{C}_{10}\text{H}_6^+$, $\text{C}_{10}\text{H}_7^+$ y $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$, mostró que los dos tipos de mecanismos de eliminación de hidrógeno pueden ocurrir. A energías menores que 3 mJ/p, el mecanismo secuencial es dominante. El incremento en la energía por pulso, favorece el mecanismo concertado. Desde el punto de vista energético [Jochims, 1993; Reed, 2000], no es posible establecer cuál de los hidrógenos se elimina inicialmente a partir del catión radical del Naftaleno mediante el mecanismo secuencial, las energías de disociación de los enlaces C-H_α y C-H_β , son: 4.865 y 4.852 eV, respectivamente [Gotkins, 1993; Guo, 1999; Ho, 1995].

3.2.4. Secciones eficaces de ionización.

Las secciones eficaces de ionización *quasi*-resonante [1+1] fueron calculadas como se explica en la sección 1.5, Ec. 26, a las condiciones experimentales utilizadas. Se ha encontrado que el valor calculado para la sección muestra una dependencia con el gas de arrastre utilizado. A medida que el radio atómico del gas se incrementa, la sección eficaz disminuye. Desafortunadamente no conocemos reportes para las secciones eficaces de interacción Naftaleno-fotón a 266 nm y no es posible llevar a cabo ningún análisis comparativo. El efecto de los gases de arrastre sobre las secciones eficaces se puede interpretar con base en el efecto de blindaje que dan los átomos del gas a la molécula del Naftaleno cuando esta experimenta la interacción con los fotones. Si se supone que el número de átomos inertes que interaccionan con la molécula es aproximadamente igual en todos los casos, la esfera de átomos que blindada la molécula es progresivamente más grande conforme aumentan los radios atómicos.

En consecuencia, la probabilidad de la interacción molécula-fotón disminuye. La Tabla 12 reporta las secciones calculadas.

Tabla 12. Secciones eficaces de fotoionización del Naftaleno a 266 nm.

Gases de Arrastre	Sección Eficaz * 10^{-20} cm^2
	$\text{C}_{10}\text{H}_8^+$
SGA*	15.88
He	15.58
Ne	14.33
Ar	8.75
Kr	6.50
Xe	5.06

* Sin gas de arrastre.

3.3. Antraceno.

El Antraceno es un *HAP* con composición atómica $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$. La energía de sus primeros estados electrónicos excitados, S_n , dadas en eV, son: $S_1(^1\text{B}_{1u})$: 3.43, $S_2(^1\text{B}_{2u})$: 3.47, $S_3(^1\text{A}_g)$: 4.72, $S_4(^1\text{B}_{3u})$: 5.24, $S_5(^1\text{A}_g)$: no medido, $S_6(^1\text{B}_{2u})$: 5.75, $S_7(^1\text{B}_{2u})$: 6.83, S_8 : 7.06 [Hirata, **1999**; Krasnokutsk, **2005**; Kadantsev, **2006**; Man, **1992**; Schwarz, **1976**; Sotoyama, **2006**; Staicu, **2004**]. Los primeros estados electrónicos excitados en su forma ionizada, D_n , se reportan en la Fig. 36 y los posibles estados electrónicos a los que puede acceder la molécula por la absorción de fotones de 266, 355 y 532 nm. La energía de ionización de la molécula es de 7.44 eV, de manera que la absorción de un fotón de 266 nm, 4.66 eV, no es suficiente para alcanzar el estado electrónico S_3 , posiblemente su absorción lleve a la molécula a altos estados vibracionales del nivel S_2 , los cuales pueden actuar a favor de la rápida disociación molecular, antes de que sea alcanzado el estado ionizado, por la absorción de un segundo fotón.

De los espectros *ToF*, Fig. 38, se observa que la formación del ión molecular ocurre a bajas energías y en proporciones relativas muy bajas. El canal predisociativo al que se accede por la absorción de un fotón compite con el proceso de absorción del segundo fotón que induce el proceso de ionización. A las condiciones experimentales utilizadas, el ancho del pulso láser \sim ns, la absorción del segundo fotón puede ocurrir

en este intervalo de tiempo, el cual es considerablemente mayor que el tiempo requerido para que ocurra el proceso disociativo, ~ps. Estos dos procesos se describen como:

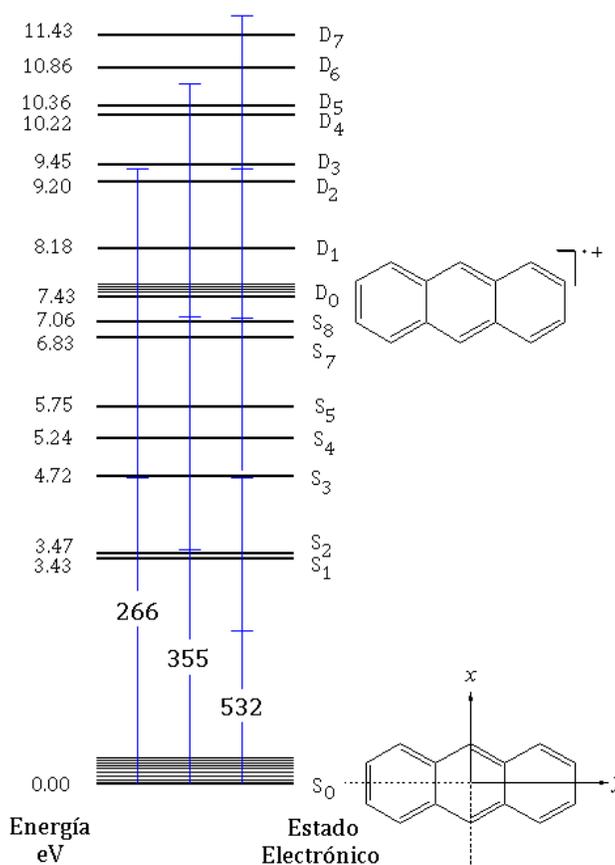
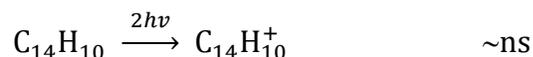
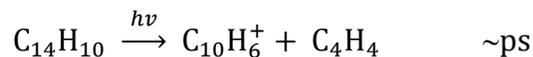


Figura 36. Diagrama de niveles de energía del Antraceno.

Los iones $\text{C}_{13}\text{H}_{10-n}^+$, $\text{C}_{12}\text{H}_{10-n}^+$ y $\text{C}_{11}\text{H}_{10-n}^+$, se pueden formar por disociación directa del ión molecular, pero no son detectados, una razón se debe a la baja proporción en que se forma el ión molecular. A energía de 5 mJ/p, los espectros *ToF* observados muestran gran similitud con los *ToFs* obtenidos para el Naftaleno. La formación de los iones $\text{C}_{10}\text{H}_n^+$, posiblemente ocurre por la siguiente ruta disociativa:

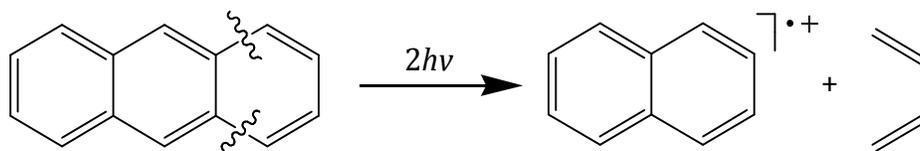


Figura 37. Ruta disociativa del ión molecular de Antraceno.

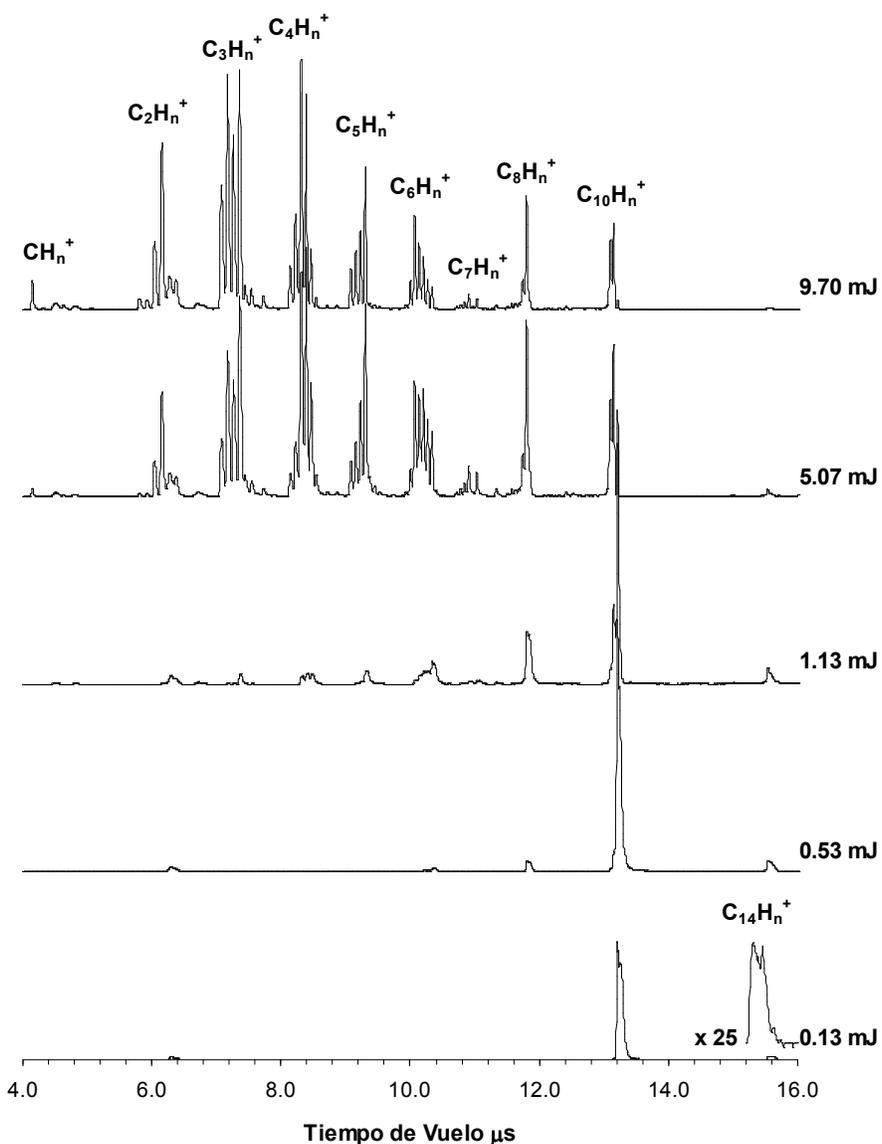
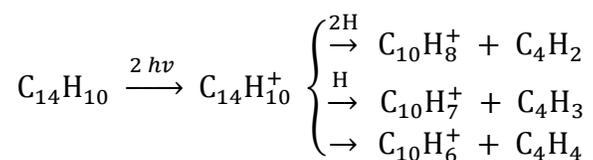


Figura 38. Espectros *ToF* de Antraceno a 266 nm Sin gas de arrastre.

Se observó la transposición intramolecular de átomos de hidrógeno, que permite la formación de los iones $C_{10}H_7^+$ y $C_{10}H_8^+$:



3.3.1. Energía de los procesos disociativos.

En la Tabla 13, se presentan los resultados obtenidos para el número de fotones absorbidos, en ausencia y con diferentes gases de arrastre. Se discuten los resultados de los procesos que ocurren en ausencia de gas de arrastre, un análisis similar se puede llevar a cabo cuando se emplearon los gases de arrastre.

Tabla 13. Número de fotones absorbidos en la fotoionización de Antraceno a 266 nm.

Iones	SGA	Gases de Arrastre				
		He	Ne	Ar	Kr	Xe
C_nH_n⁺	0.78	---	3.42	2.46	3.55	---
C₂H_n⁺	1.03	2.48	1.87	3.06	2.20	2.67
C₃H_n⁺	2.64	1.85	3.36	1.23	2.31	2.72
C₄H_n⁺	2.90	3.16	2.80	3.10	3.10	3.07
C₅H_n⁺	2.77	3.40	2.59	2.89	2.51	2.44
C₆H_n⁺	3.03	3.68	2.35	2.55	2.75	2.12
C₇H_n⁺	2.96	3.55	2.45	2.73	1.14	2.51
C₈H_n⁺	2.70	2.99	1.96	2.35	1.96	1.80
C₉H_n⁺	2.60	3.43	2.09	2.19	2.45	1.95
C₁₀H_n⁺	0.83	1.21	0.99	1.32	1.42	1.57
C₁₁H_n⁺	1.88	1.70	1.08	1.98	1.89	1.78
C₁₂H_n⁺	1.68	3.29	1.79	1.98	2.23	0.91
C₁₃H_n⁺	1.51	2.90	2.01	2.05	1.98	1.15
C₁₄H_n⁺	1.19	2.50	1.47	1.79	1.64	1.65

Error 5 %.

En ausencia de gas de arrastre se observan procesos inducidos por la absorción de uno a tres fotones. La formación de los iones **C₁₄H_{10-n}⁺**, **C₁₃H_{10-n}⁺**, **C₁₂H_{10-n}⁺** y **C₁₁H_{10-n}⁺**, ocurre por la absorción de dos fotones cuando la molécula es ionizada y posteriormente se disocia, procesos que ocurren a energías por pulso inferiores a 0.5 mJ/p, ver Tabla 14, y en proporciones relativas muy bajas, como se observa en la Tabla 15.

La formación de los iones $C_{10}H_{10-n}^+$, ocurre por la absorción de un fotón, mediante el mecanismo propuesto anteriormente, ver Tabla 13, con energías inferiores a los 0.1 mJ/p, ver Tabla 14; y su señal es dominante en los espectros *ToF* a bajas energías por pulso, ~ 1.0 mJ/p. El incremento en la energía del pulso, >1.5 mJ/p, favorece la absorción multifotónica, tres fotones, la energía absorbida favorece la apertura de nuevos canales disociativos, lo que origina una secuencia de procesos disociativos que llevan a fotodestrucción de la molécula, como se puede observar en la Fig. 39. La correlación entre los datos de las Tablas 13, 14 y 15, permite establecer que la interacción del Antraceno con fotones de 266 nm, está dominada por canales disociativos que ocasionan la pérdida secuencial de fragmentos neutros de acetileno, C_2H_2 [Ling, 1998], un mecanismo disociativo frecuente en los *HAPs*. Al igual como se observó en la fotodisociación de Naftaleno, la formación de iones con siete y nueve átomos de carbono en su estructura son procesos poco probables, sus corrientes iónicas relativas solo alcanzan un 4.4 % como máximo, en el intervalo de energías por pulso utilizadas.

**Tabla 14. Energía* a máxima eficiencia iónica a 266 nm.
Fotoionización de Antraceno.**

Iones	SGA	Gases de Arrastre				
		He	Ne	Ar	Kr	Xe
CH_n^+	13.75	14.62	14.99	---	---	19.63
$C_2H_n^+$	9.26	14.75	15.82	19.23	15.12	16.76
$C_3H_n^+$	5.30	14.08	15.60	16.80	15.02	12.33
$C_4H_n^+$	3.21	13.80	13.39	16.80	14.93	12.60
$C_5H_n^+$	3.10	13.60	10.39	14.83	14.55	10.30
$C_6H_n^+$	2.32	12.85	5.33	14.35	10.69	9.98
$C_7H_n^+$	2.16	12.24	7.83	12.14	8.00	9.96
$C_8H_n^+$	1.58	6.34	3.30	7.52	7.35	5.73
$C_9H_n^+$	1.46	5.59	5.27	9.11	7.43	7.37
$C_{10}H_n^+$	< 0.07	2.33	0.93	3.88	4.03	5.05
$C_{11}H_n^+$	< 0.07	2.13	4.25	10.70	7.16	4.90
$C_{12}H_n^+$	0.41	4.77	5.24	9.93	7.46	5.50
$C_{13}H_n^+$	0.44	4.10	3.30	9.30	7.73	5.09
$C_{14}H_n^+$	0.30	3.96	3.61	4.90	5.24	4.12

La Fig. 39 presenta las rutas disociativas del Antraceno, de acuerdo con el modelo propuesto, en la *FI-FD* molecular intervienen dos procesos diferentes: uno, poco probable, del tipo *Post-ionización-Disociación secuencial*, en el que la molécula se ioniza y luego disocia para formar iones de menor tamaño; y dos, un proceso del tipo *Pre-ionización-Disociación secuencial*, altamente probable, que da origen a toda la serie de eventos disociativos que forman los iones observados en los espectros *ToF*.

Tabla 15. Corrientes iónicas relativas, porcentuales. Fotoionización de Antraceno a 266 nm. Sin gas de arrastre.

Iones	Energía, mJ/p					
	1.13	1.93	5.07	9.70	15.63	20.0
CH_n⁺	0.7	0.5	0.7	2.1	3.9	4.6
C₂H_n⁺	3.5	3.2	8.0	17.0	23.4	25.5
C₃H_n⁺	2.7	6.0	24.7	37.1	34.3	30.7
C₄H_n⁺	6.0	13.2	29.0	22.6	13.4	9.5
C₅H_n⁺	4.9	9.5	16.6	10.7	3.6	1.7
C₆H_n⁺	12.8	20.1	22.1	9.9	2.4	1.2
C₇H_n⁺	2.6	4.0	4.4	1.6	0.2	0.0
C₈H_n⁺	16.0	16.6	12.9	6.0	1.6	0.7
C₁₀H_n⁺	41.2	21.4	12.6	5.6	1.5	0.6
C₁₄H_n⁺	4.5	2.5	1.1	0.1	0.0	0.0

C₉H_n⁺ < 1.2%, C₁₁H_n⁺ < 1.8%, C₁₂H_n⁺ < 1.1%, C₁₃H_n⁺ < 1.2%.

3.3.2. Rutas disociativas.

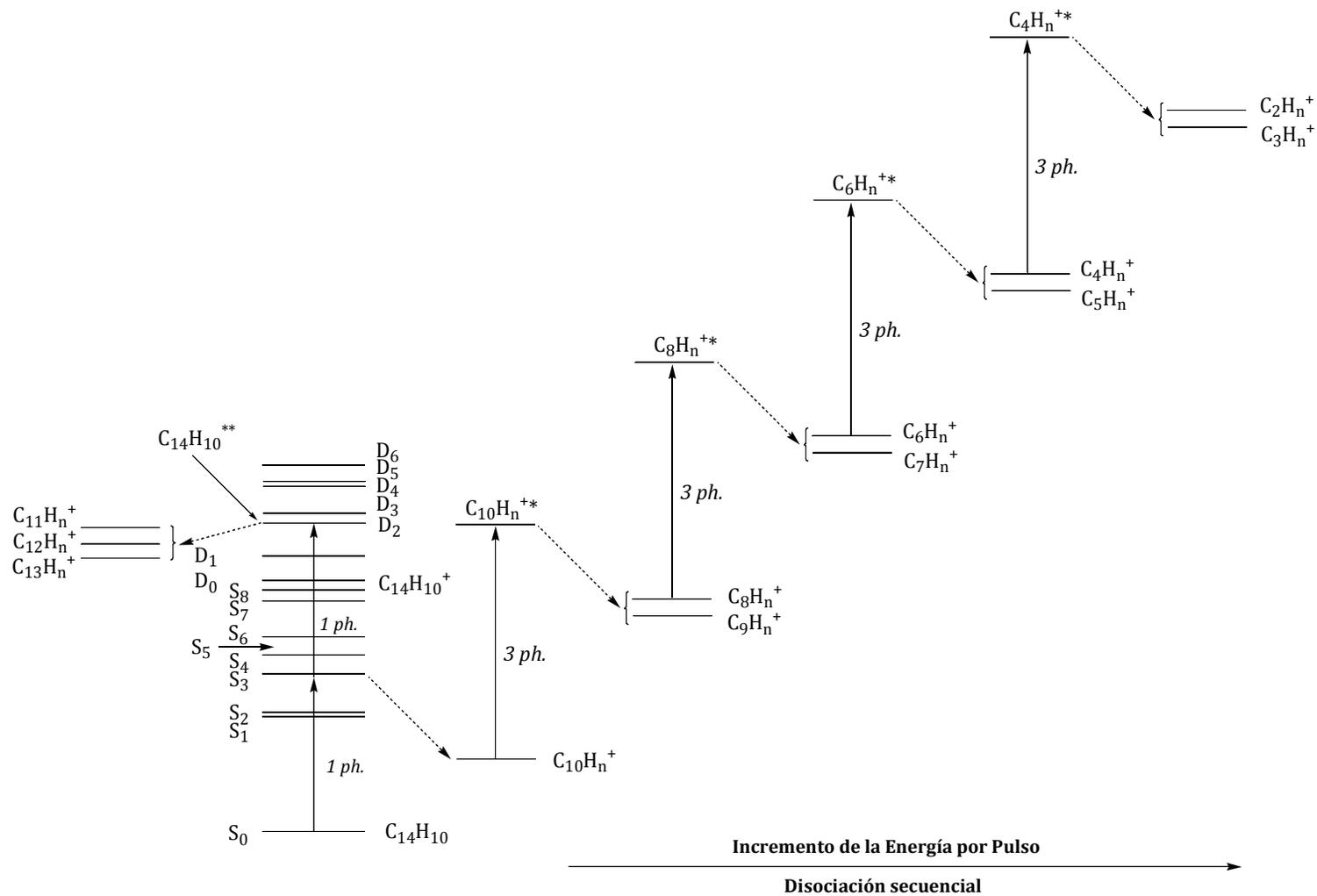


Figura 39. Rutas disociativas del Antraceno a 266 nm. Sin gas de arrastre.

3.4. Criseno.

El Criseno tiene una composición atómica $C_{18}H_{14}$, con un potencial de ionización de 7.89 eV. Los primeros estados excitados tienen energías, en eV, de: $S_1(2.48)$, $S_2(3.42)$ y $S_3(3.89)$, como se observa en la Fig. 40 [Tschurl, 2006]. La absorción de un fotón de 266 nm, permite a la molécula alcanzar un estado electrónico superior al S_3 . En las condiciones adecuadas, la absorción del segundo fotón suministra una energía total de 9.32 eV, alcanzando un estado superexcitado, con 1.43 eV por encima de su potencial de ionización. Los espectros *ToF* del Criseno a diferentes energías, en ausencia de gases de arrastre, se observan en la Fig. 41.

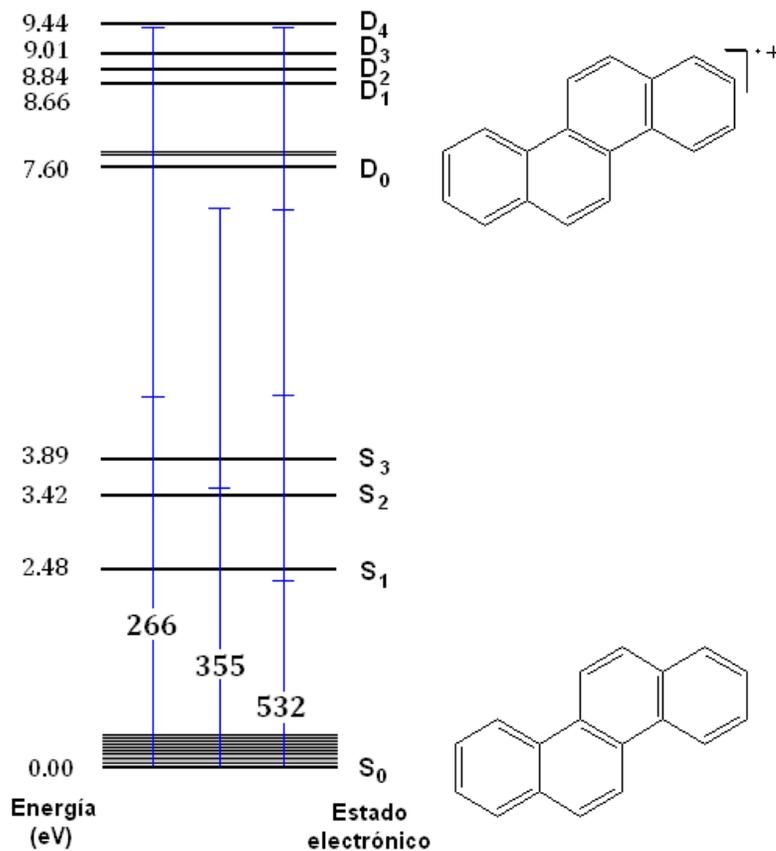


Figura 40. Diagrama de niveles de energía del Criseno.

El cálculo del número de fotones ha permitido establecer que procesos disociativos que requieren energías, equivalentes a las suministradas por la absorción de uno, dos y tres fotones, se llevan a cabo, ver Tabla 16. El incremento en la energía por pulso,

favorece la absorción múltiple de fotones, incrementando la eficiencia de los procesos, como puede observarse en la Tabla 17.

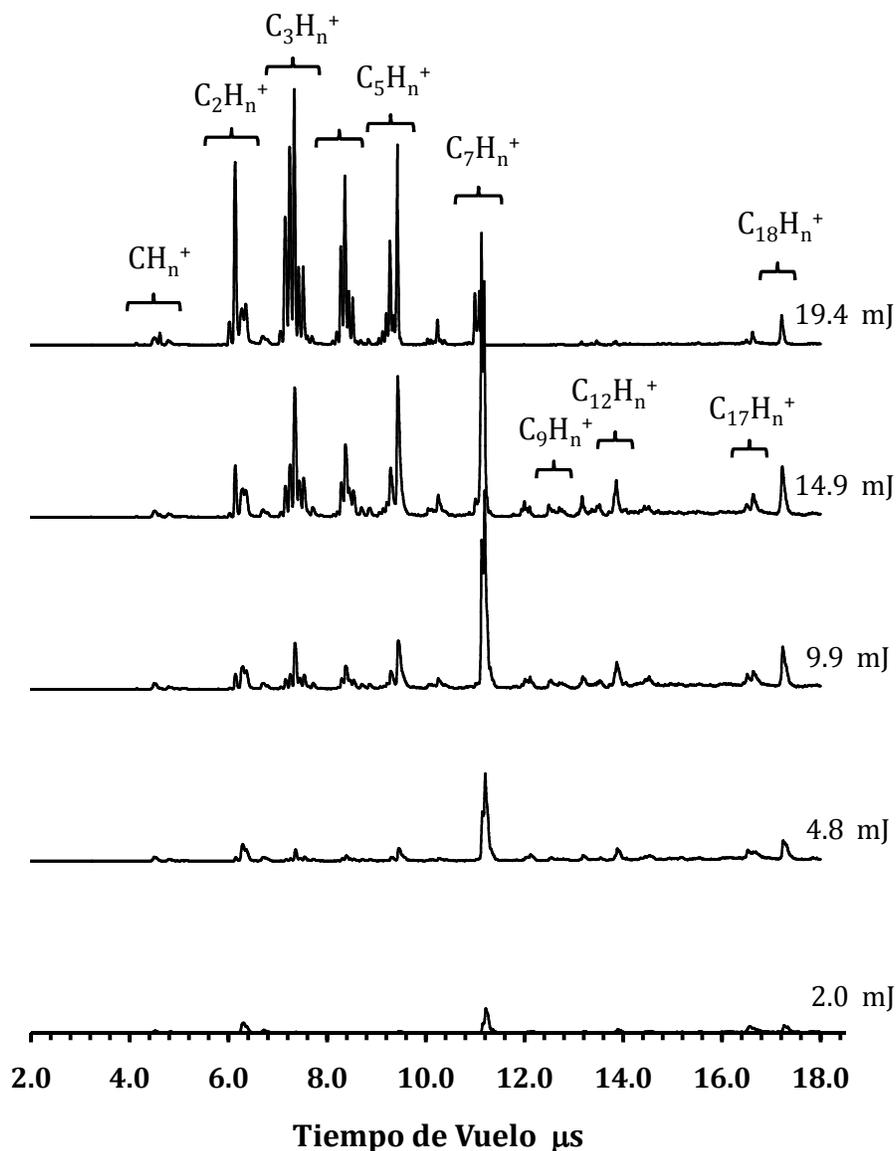


Figura 41. Espectros *ToF* de Criseno a 266 nm. Sin gas de arrastre.

A bajas energías los espectros *ToF* del Criseno están caracterizados por la formación del ión molecular y los iones C₁₇H_n⁺ y C₇H_n⁺, ver Tabla 18. El incremento de la energía, favorece procesos disociativos a partir del ión C₇H_n⁺, dando como resultado un incremento significativo de la población relativa de iones con menos de siete átomos de carbono en su estructura.

3.4.1. Energía de los procesos disociativos.

En ausencia de gas de arrastre se observó que los procesos inducidos por la interacción fotón-molécula son del tipo *Ionización-Disociación*, como se puede observar en la Tabla 16. La absorción de un fotón permite alcanzar estados predisociativos a partir de los cuales se puedan obtener iones de baja masa. El estado superexcitado que se alcanza por la absorción del segundo fotón facilita el proceso de autoionización y disociación molecular, desde donde se obtiene el ión $C_7H_n^+$. Un proceso que se puede describir como:

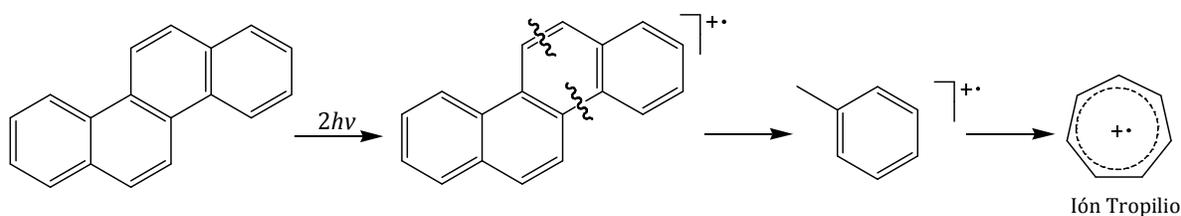


Figura 42. Ruta disociativa del ión molecular de Criseno.

Tabla 16. Número de fotones absorbidos en la fotoionización de Criseno a 266 nm.

Iones	SGA	Gases de Arrastre				
		He	Ne	Ar	Kr	Xe
$C_2H_n^+$	0.62	1.59	1.32	1.61	1.63	2.04
$C_3H_n^+$	1.77	0.90	1.99	0.76	1.50	1.50
$C_4H_n^+$	2.20	2.00	2.09	2.66	2.71	2.26
$C_5H_n^+$	2.18	1.98	1.70	2.53	2.56	1.16
$C_6H_n^+$	2.13	1.99	1.90	3.10	1.52	2.11
$C_7H_n^+$	1.76	1.77	1.79	1.58	0.52	1.69
$C_8H_n^+$	1.83	2.02	1.37	1.88	1.76	2.34
$C_9H_n^+$	1.95	1.14	1.33	1.14	1.48	1.61
$C_{10}H_n^+$	2.04	1.87	0.91	1.19	2.12	1.14
$C_{11}H_n^+$	1.93	1.97	0.92	1.65	1.86	0.84
$C_{12}H_n^+$	1.89	1.88	0.93	1.06	1.61	1.34
$C_{13}H_n^+$	1.81	1.46	0.83	1.28	1.66	1.63
$C_{14}H_n^+$	1.96	1.31	0.62	1.20	1.40	1.41
$C_{15}H_n^+$	1.75	1.21	0.73	1.53	1.20	1.41
$C_{16}H_n^+$	1.22	1.01	0.73	0.80	0.91	1.10
$C_{17}H_n^+$	1.27	0.75	0.72	0.60	0.73	0.89
$C_{18}H_n^+$	1.53	1.05	0.97	0.81	1.02	1.00

La formación del ión $C_7H_7^+$, mediante la ruptura de dos enlaces C-C y una transposición de hidrógeno, se estabiliza rápidamente mediante un rearrreglo, se obtiene una estructura cíclica estabilizada por resonancia, conocida como *ión tropilio* [McLafferty, 1993]. Si el ión tiene la suficiente energía interna, se puede disociar mediante la pérdida de los fragmentos C_2H_2 y C_4H_4 , dando origen a los iones $C_5H_5^+$ y $C_3H_3^+$. En nuestro caso, el proceso disociativo es inducido por la absorción de dos fotones. A bajas energías los canales disociativos más importantes dan origen iones de los grupos $C_3H_n^+$ y $C_2H_n^+$, pero el incremento progresivo de la energía por pulso favorece la apertura de los canales disociativos que dan origen a los iones de los grupos $C_5H_n^+$ y $C_4H_n^+$; como se observa en la Tabla 18.

Tabla 17. Energía* a máxima eficiencia iónica a 266 nm. Fotoionización de Criseno.

Iones	SGA	Gases de Arrastre				
		He	Ne	Ar	Kr	Xe
$C_2H_n^+$	20.31	<1.00	---	---	>20.00	>20.00
$C_3H_n^+$	18.74	9.92 ^{sat}	---	---	>20.00	>20.00
$C_4H_n^+$	17.70	9.06 ^{sat}	---	13.80	>20.00	>20.00
$C_5H_n^+$	15.72	8.62	---	12.53	18.89	15.85
$C_6H_n^+$	14.32	6.78 ^{sat}	7.83	11.19	17.98	9.64 ^{sat}
$C_7H_n^+$	6.45	6.36	6.60	7.15	sga	6.76 ^{sat}
$C_8H_n^+$	9.88	6.72	5.04	7.38	>20.00	6.89 ^{sat}
$C_9H_n^+$	9.77	5.30	5.82	7.14	15.00	6.16
$C_{10}H_n^+$	9.16	4.71 ^{sat}	5.73	6.92	---	6.58
$C_{11}H_n^+$	10.25	5.14 ^{sat}	4.84	6.65	---	sga
$C_{12}H_n^+$	7.69	5.85	4.91	4.74	---	6.50
$C_{13}H_n^+$	5.94	5.08	3.70	3.71	7.53	6.39
$C_{14}H_n^+$	5.83	2.35	3.50	3.86	6.80	5.09
$C_{15}H_n^+$	6.33	3.12	2.70	2.89	5.41	5.01
$C_{16}H_n^+$	5.67	3.13	2.40	2.08	1.84	2.71
$C_{17}H_n^+$	3.91	0.92	2.41	<1.00	0.88	1.33
$C_{18}H_n^+$	2.57	1.93	2.02	<1.00	1.99	2.98

sat. Saturación. Energía por pulso donde la *CI* del ión se estabiliza, no se observó una disminución a energías mayores. sga, sin gas de arrastre.

La correlación de los datos reportados en las Tablas 16, 17 y 18, en ausencia de gases de arrastre, permitió proponer la secuencia de etapas de absorción-disociación del Criseno, que se observa en la Fig. 41.

Tabla 18. Corrientes iónicas relativas, %. Fotoionización de Criseno a 266 nm. Sin gas de arrastre.

Iones	Energía, mJ					
	1.07	2.03	4.83	9.90	14.93	19.67
CH_n⁺	5.0	2.8	1.5	1.0	0.9	1.6
C₂H_n⁺	19.6	11.4	6.2	4.9	5.8	15.7
C₃H_n⁺	2.4	2.6	4.5	8.2	15.2	35.0
C₄H_n⁺	0.3	1.0	2.8	5.2	9.6	16.0
C₅H_n⁺	0.9	2.7	5.5	9.5	14.3	14.2
C₆H_n⁺	0.0	0.9	1.9	3.0	3.5	2.2
C₇H_n⁺	21.3	24.1	27.3	25.7	19.4	5.9
C₈H_n⁺	0.3	1.5	2.1	2.3	1.6	0.0
C₉H_n⁺	1.8	2.6	3.5	3.3	2.1	0.1
C₁₀H_n⁺	0.6	1.9	2.9	3.2	2.6	0.3
C₁₁H_n⁺	1.7	3.3	4.4	5.4	4.7	0.6
C₁₂H_n⁺	2.7	3.6	4.2	4.0	2.8	0.4
C₁₃H_n⁺	2.5	3.0	3.9	3.4	2.2	0.5
C₁₄H_n⁺	2.6	3.4	3.5	2.7	1.9	0.6
C₁₅H_n⁺	2.2	3.1	2.9	2.4	1.7	0.6
C₁₆H_n⁺	4.6	4.8	4.3	3.0	2.2	0.9
C₁₇H_n⁺	14.9	12.1	7.3	4.6	3.3	1.4
C₁₈H_n⁺	11.6	12.2	9.9	7.3	5.3	2.4

3.4.2. Rutas disociativas.

Las rutas disociativas propuestas para el Criseno se clasificaron de acuerdo a la abundancia relativa de los iones formados. Un primer grupo está constituido por rutas disociativas secuenciales, originadas luego que ocurre la ionización y da origen a iones de baja masa, de composición $C_7H_n^+$, *ruta i*, Fig. 43. Posteriormente, estos iones pueden disociar directamente, *ruta ii*, o absorber fotones para dar origen a iones de menor tamaño, *rutas iii y iv*, Fig. 43.

El segundo grupo de procesos, poco probables, corresponden a una serie de canales disociativos, que se originan en el ión molecular, resultado de la absorción molecular de dos fotones, y caracterizados por la eliminación de los fragmentos neutros CH_n , C_2H_n , C_3H_n y C_4H_n , *rutas v, vi y vii*, Fig. 43. Los iones obtenidos absorben fotones adicionales facilitando la apertura de nuevos canales disociativos y la formación de iones de menor tamaño.

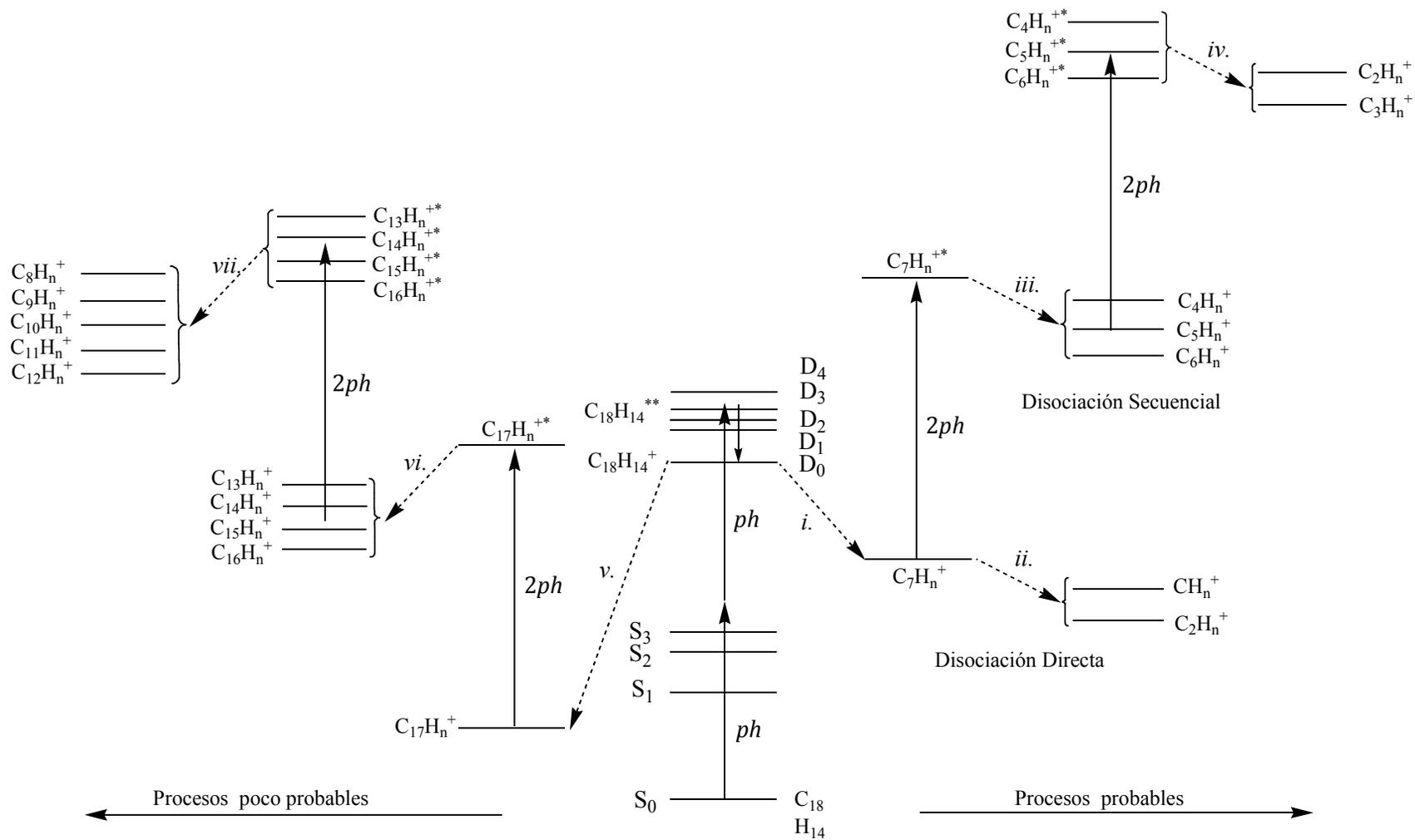


Figura 43. Rutas disociativas del Criseno a 266 nm. Sin gas de arrastre.

En general, los procesos fotofísicos inducidos por la absorción de fotones de 266 nm en el Criseno, son del tipo *Ionización-Disociación Secuencial*, se observó que existen dos series de rutas disociativas secuenciales, una dominada por procesos poco probables, que dan origen a iones con un número de átomos de carbono, entre 8 y 17, en su estructura, y la otra dominada por canales disociativos eficientes que forman iones con 2 a 7 átomos de carbono en su estructura.

3.5. Pireno.

La Fig. 44 muestra el diagrama de niveles de energía del Pireno. Los primeros cuatro estados electrónicos excitados, S_1 - S_4 , tienen energías inferiores a 4.66 eV, la energía de un fotón de 266 nm, el estado S_5 , tiene una energía de 4.68 eV [Hirata, 1999; Rouillé, 2004; Schwarz, 1976].

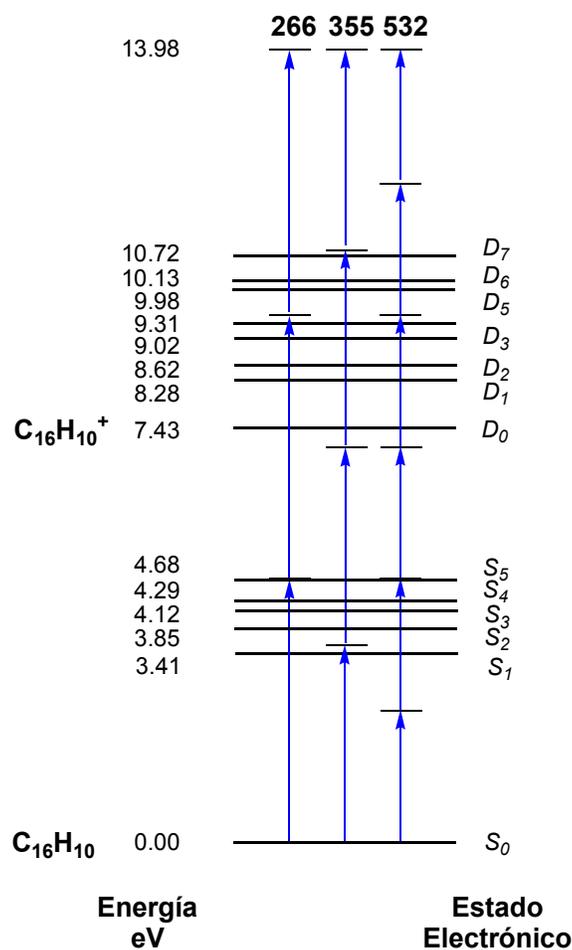


Figura 44. Diagrama de niveles de energía del Pireno.

En nuestros experimentos no se observó que procesos disociativos ocurrieran como consecuencia de la absorción de un fotón. Considerando la incertidumbre experimental, es posible que la absorción del primer fotón ocurra en condiciones de resonancia, facilitando la absorción del segundo fotón y la ionización de la molécula, un proceso de ionización *quasi*-resonante [1+1]. La Fig. 45 muestra los espectros de fotoionización *ToF* de Pireno en el intervalo de energías utilizado.

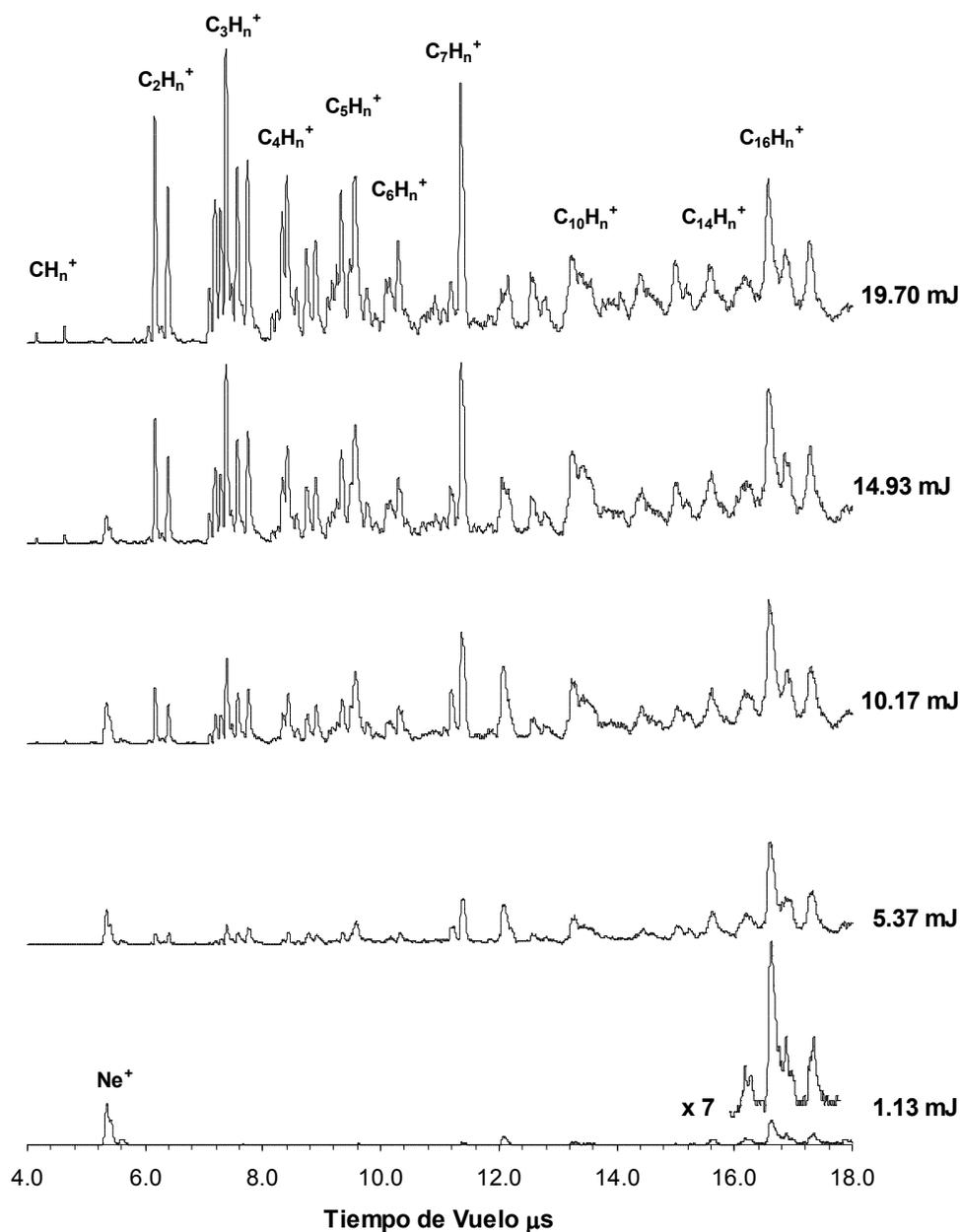


Figura 45. Espectros *ToF* de Pireno o a 266 nm. Neón como gas de arrastre.

A bajas energías por pulso, ~1.0 mJ/p, el espectro se caracterizó por la presencia del ión molecular [Ogawa, 2000]. En presencia de diferentes gases de arrastre, se detectó la formación de sus iones. En el caso del Neón, se observó la formación de los iones Ne^+ y Ne^{+2} , dos procesos que requieren energías de 21.56 y 41.07eV, respectivamente; suministradas por la absorción de 5 y 9 fotones.

3.5.1. Energía de los procesos disociativos.

En la fotoionización de Pireno, se detectó la formación de iones a partir de procesos disociativos inducidos por la absorción de dos a cuatro fotones, un proceso afectado por la presencia de diferentes gases de arrastre. En ausencia de gas de arrastre, con la absorción de dos fotones, 9.32 eV, la molécula accede a un estado disociativo, a 1.89 eV, arriba de su potencial de ionización. A partir de ese estado electrónico, la molécula se ioniza y posteriormente disocia, para formar iones con 15 a 7 átomos de carbono en su estructura, como se puede observar en la Tabla 19.

Tabla 19. Número de fotones absorbidos en la fotoionización de Pireno a 266 nm.

Iones	SGA	Gases de Arrastre				
		He	Ne	Ar	Kr	Xe
C_2H_n^+	1.79	2.40	1.23	3.03	1.87	2.30
C_3H_n^+	2.63	1.41	2.86	<i>sga</i>	1.45	2.01
C_4H_n^+	2.62	3.11	3.04	3.47	3.22	3.28
C_5H_n^+	2.97	2.71	3.19	3.05	2.92	2.01
C_6H_n^+	2.45	2.71	3.37	3.40	1.34	3.38
C_7H_n^+	1.94	2.11	2.51	2.18	<i>sga</i>	2.23
C_8H_n^+	1.95	1.75	2.09	1.87	2.00	2.27
C_9H_n^+	1.98	1.72	2.10	1.77	2.09	2.20
$\text{C}_{10}\text{H}_n^+$	1.91	1.65	2.02	1.95	2.14	<i>sga</i>
$\text{C}_{11}\text{H}_n^+$	2.10	2.10	2.75	2.99	2.67	<i>sga</i>
$\text{C}_{12}\text{H}_n^+$	1.90	1.94	2.61	2.66	2.78	2.34
$\text{C}_{13}\text{H}_n^+$	1.78	2.15	2.10	2.39	2.50	2.09
$\text{C}_{14}\text{H}_n^+$	1.60	1.70	1.70	1.70	1.93	1.76
$\text{C}_{15}\text{H}_n^+$	1.55	1.66	1.64	1.55	1.74	1.75
$\text{C}_{16}\text{H}_n^+$	1.54	1.65	1.62	1.61	1.69	1.68

sga. Señal del gas de arrastre o superpuesta con el gas de arrastre, Error 5 %..

El máximo en las curvas de eficiencia iónica, se desplaza progresivamente hacia energías por pulso mayores, evidencia del mecanismo secuencial propuesto, Tabla 20. El incremento de la energía favorece la absorción simultánea de tres fotones, 13.98 eV; la energía suficiente para inducir una nueva serie de procesos disociativos, los cuales pueden originarse a partir de un estado superexcitado, 6.55 eV arriba del potencial de ionización, ó, de iones de menor masa, formados por la absorción de dos fotones. A bajas energías, los canales disociativos más importantes se originan por la pérdida de fragmentos con uno a cuatro átomos en su estructura. La eliminación de C_2^+ y acetileno, $C_2H_2^+$, constituyen dos procesos importantes, ver Tabla 21.

Tabla 20. Energía* a máxima eficiencia iónica a 266 nm. Fotoionización de Pireno.

Iones	SGA	Gases de Arrastre				
		He	Ne	Ar	Kr	Xe
$C_2H_n^+$	11.73	>20.0	>20.0	15.09	>20.0	>20.0
$C_3H_n^+$	15.63	>20.0	>20.0	14.02	>20.0	>20.0
$C_4H_n^+$	11.76	>20.0	>20.0	13.26	>20.0	>20.0
$C_5H_n^+$	11.69	18.26 ^{sat}	>20.0	13.15	>20.0	>20.0
$C_6H_n^+$	10.51	15.83 ^{sat}	>20.0	13.18	>20.0	>20.0
$C_7H_n^+$	10.10	13.58 ^{sat}	9.23 ^{sat}	11.31	sga	14.73
$C_8H_n^+$	8.03	10.21 ^{sat}	9.42	9.08	9.58 ^{sat}	16.24
$C_9H_n^+$	6.94	10.00 ^{sat}	7.31 ^{sat}	6.57	sat.	sat
$C_{10}H_n^+$	5.71	9.30 ^{sat}	13.71	8.39	sat.	sga.
$C_{11}H_n^+$	9.82	9.20 ^{sat}	11.41	8.35	sat.	7.53
$C_{12}H_n^+$	7.91	8.30 ^{sat}	9.87	8.37	sat.	17.79
$C_{13}H_n^+$	6.52	9.28	7.99	7.28	9.10 ^{sat}	14.40
$C_{14}H_n^+$	2.19	6.52	7.23	5.27	7.58 ^{sat}	4.57
$C_{15}H_n^+$	2.21	5.86	6.16	5.17	6.47	3.31
$C_{16}H_n^+$	3.00	4.40	4.55	3.96	4.94	3.36

sat: saturación. *sga.* señal del gas de arrastre o de la muestra superpuesta con el gas de arrastre.

La eliminación de acetileno neutro, es un mecanismo ampliamente sugerido [Ling, 1997; Schroeter, 1999] como responsable de la disociación secuencial que produce la total destrucción de los *HAPs*. En nuestro caso se observa que la fotodestrucción total de los *HAPs*, también puede ocurrir mediante un mecanismo de doble disociación y

transferencia de protones, que favorece la formación de C_2^+ , y dar origen a fragmentos moleculares neutros de gran tamaño como se presenta a continuación:

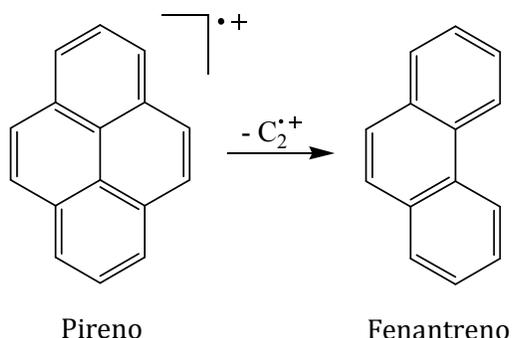


Figura 46. Perdida disociativa de acetileno en el Pireno.

Tabla 21. Corrientes iónicas relativas, porcentuales. Fotoionización de Pireno a 266 nm. Sin gas de arrastre.

Iones	Energía, mJ					
	1.0	1.9	5.1	10.0	15.0	20.0
$C_2H_n^+$	10.5	6.5	4.7	4.8	5.3	6.4
$C_3H_n^+$	0.7	1.4	5.6	9.8	12.3	15.4
$C_4H_n^+$	0.0	1.0	4.9	7.1	8.6	9.9
$C_5H_n^+$	0.4	2.1	6.5	8.9	10.3	10.8
$C_6H_n^+$	0.9	1.6	4.3	5.5	6.1	6.3
$C_7H_n^+$	2.9	5.0	7.8	8.6	8.7	8.6
$C_8H_n^+$	2.3	4.1	5.4	5.6	5.6	5.3
$C_9H_n^+$	1.2	3.5	4.3	4.8	4.4	4.0
$C_{10}H_n^+$	3.5	4.5	5.4	5.1	4.6	4.4
$C_{11}H_n^+$	0.8	1.7	2.9	3.2	3.3	3.2
$C_{12}H_n^+$	5.0	5.4	6.4	5.8	5.6	5.1
$C_{13}H_n^+$	3.9	3.8	4.7	4.6	4.4	4.0
$C_{14}H_n^+$	34.5	26.7	17.1	11.8	9.4	7.6
$C_{15}H_n^+$	18.6	15.0	8.5	6.1	4.7	3.7
$C_{16}H_n^+$	19.4	16.7	10.9	7.7	6.1	4.7

$CH_n^+ < 1.5\%$.

Comparativamente con otros *HAPs*, se observó que los máximos en las curvas de eficiencia iónica se desplazan progresivamente a energías mayores, conforme el tamaño de la molécula, número de átomos, número de grados de libertad vibracionales, se incrementa. La evidencia experimental muestra que sistemas moleculares de gran tamaño tipo *HAPs*, pueden absorber radiación eficientemente, alcanzar estados excitados y superexcitados, y relajarse eficientemente a través de su

compleja estructura vibracional, sin que necesariamente exista una destrucción completa de las moléculas. Esto apoya la hipótesis de que los *HAPs*, sus formas ionizadas y sus clústeres, son responsables de las líneas de emisión observadas en el infrarrojo, provenientes regiones del espacio, ricas en materiales de carbono, conocidas como nubes moleculares.

La Fig. 47, muestra la secuencia de etapas de absorción multifotónica-disociación, para el Pireno cuando el Neón fue utilizado como gas de arrastre. Rutas disociativas similares en función del número de fotones absorbidos y energías a máximos de eficiencia iónica, se observaron para los otros gases de arrastre utilizados.

En resumen la fotofísica del Pireno, producida por la absorción múltiple de fotones de 266 nm, sigue un proceso de tipo *Ionización-Disociación Secuencial* de carácter competitivo, donde dos rutas disociativas diferentes originadas en los iones $C_{14}H_n^+$ y $C_{15}H_n^+$ llevan a la completa fotodestrucción molecular. Los corrimientos a energías por pulso mayores en las curvas de eficiencia iónica, comparativamente con otros *HAPs* de menor tamaño, indican que el mayor número de grados de libertad vibracionales favorecen procesos de relajación que contribuyen a una redistribución de la energía interna molecular, incrementando la estabilidad de las moléculas de mayor tamaño.

3.5.2. Rutas disociativas.

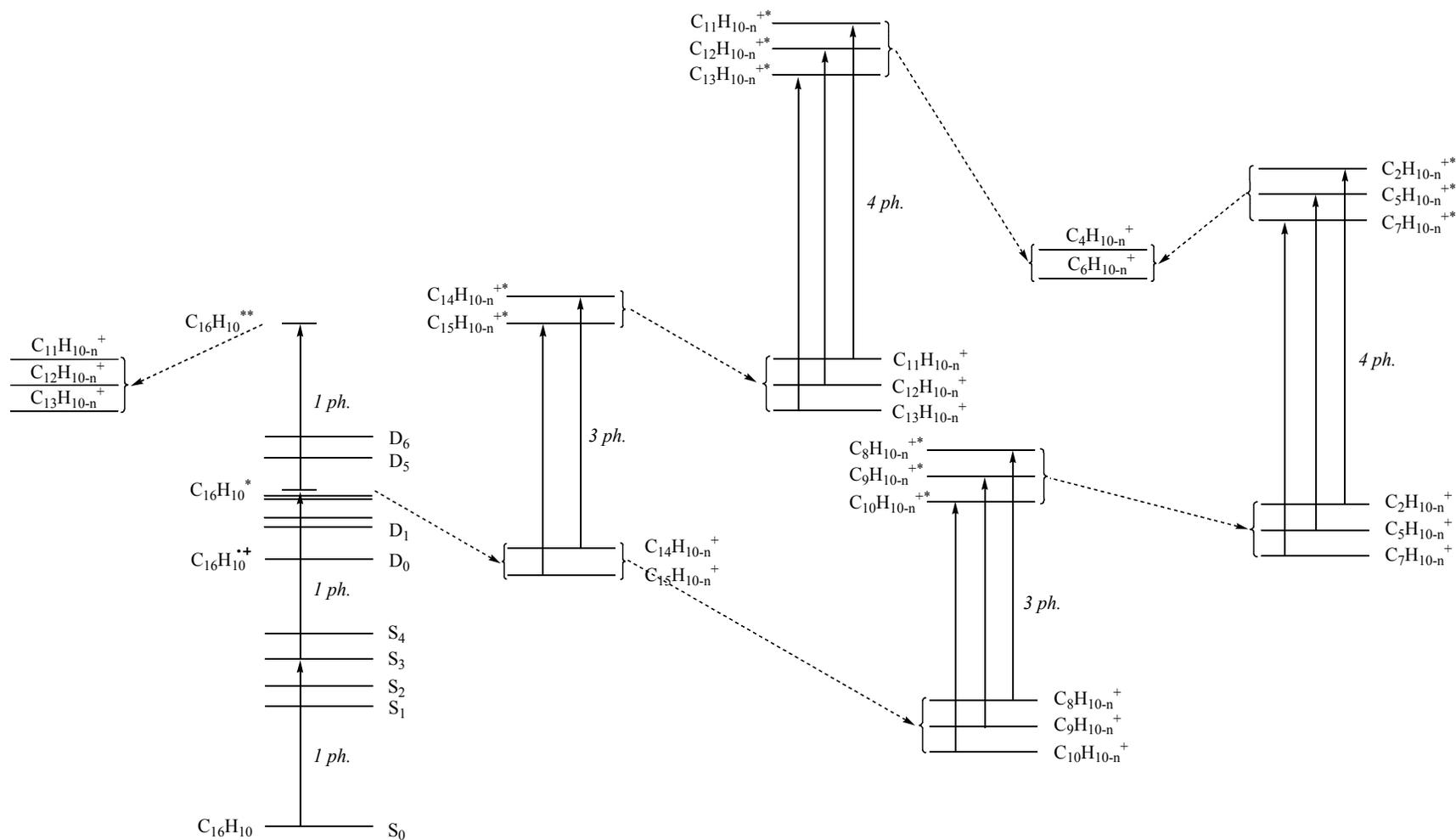


Figura 47. Rutas disociativas del Pireno a 266 nm. Neón como gas de arrastre.

3.6. Fluoranteno.

El Fluoranteno es un *HAP* no alternante, se caracteriza por tener un anillo de cinco átomos de carbono en su estructura, a diferencia de los otros *HAPs* estudiados, todos formados por la unión de anillos de seis átomos de carbono. La estructura no alternante le da características estructurales diferentes, el anillo de cinco átomos produce tensión en los enlaces C-C-C, lo que facilita algunos procesos disociativos cuando la molécula se encuentra en un estado electrónico excitado. Comparativamente con el Perileno, donde todos los enlaces C-C-C tienen ángulos cercanos a 120° , (ϕ_{abc} : 121.20, ϕ_{cbe} : 119.28, ϕ_{bcd} : 119.28), los enlaces en el son Fluoranteno mayores o menores alrededor de ese valor, ϕ_{abc} : 130.93, ϕ_{cbe} : 108.51 y ϕ_{bcd} : 105.66, como se puede observar a continuación:

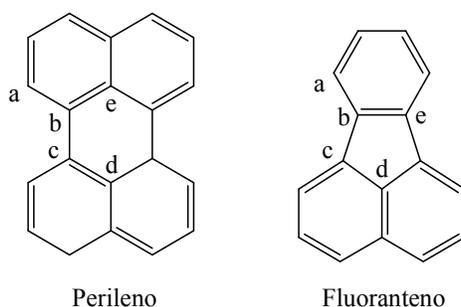


Figura 48. Estructuras moleculares del Perileno y Fluoranteno.

El Fluoranteno tiene una estructura de niveles de energía como se muestra en la Fig. 49 [Bark, 1989; Chan, 1985; Güsten, 1982; Kolc, 1974; Schwarz, 1976]. Al igual que el caso del Pireno, la absorción de un fotón da a la molécula la energía necesaria para acceder al estado S_4 , 4.42 eV. El estado S_5 , tiene una energía de 4.69 eV y se ha demostrado [Ruth, 1997] la existencia de un acoplamiento vibracional con el estado S_4 , a través de modos vibracionales energéticos del segundo. Esa característica puede actuar en favor de la absorción *quasi*-resonante [1+1] y da la energía necesaria para la fotoionización molecular; también, puede actuar como un mecanismo efectivo de relajación, ó, como un mecanismo a través del cual la molécula accede a un canal predisociativo. A bajas energías por pulso, el proceso de ionización ocurre en

condiciones *quasi*-resonantes [1+1], seguido de una rápida disociación y un rearrreglo molecular.

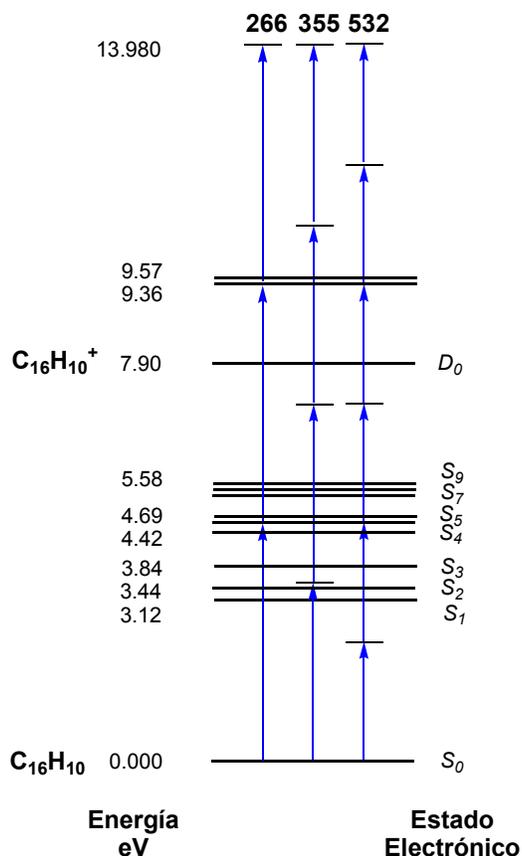


Figura 49. Diagrama de niveles de energía del Fluoranteno.

La Fig. 51, muestra los espectros de *fotoionización-ToF* del Fluoranteno, medidos a diferentes energías por pulso, en ausencia de gas de arrastre. A bajas energías por pulso, ~ 1.0 mJ, los espectros se caracterizan por la ausencia de gran número de señales, solo se observó la formación del ión molecular y especies deshidrogenadas, $C_{16}H_n^+$, dos productos de disociación directa: $C_{15}H_n^+$ y $C_{14}H_n^+$; y un grupo de iones, $C_{13}H_n^+$, $C_{12}H_n^+$ y $C_{11}H_n^+$, formados por la rápida disociación del ión molecular, como se observa a continuación, Fig. 50:

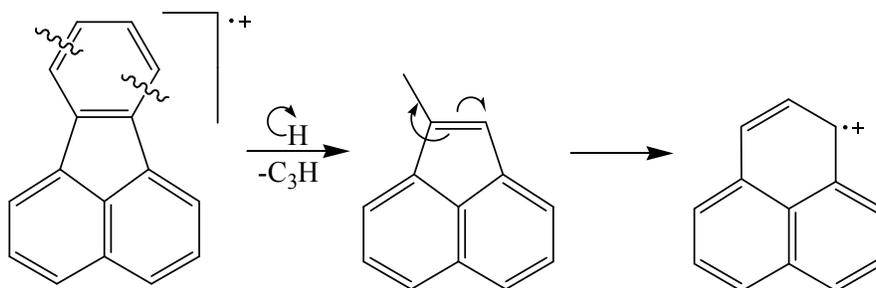


Fig. 50. Ruta disociativa del ión molecular de Fluoranteno.

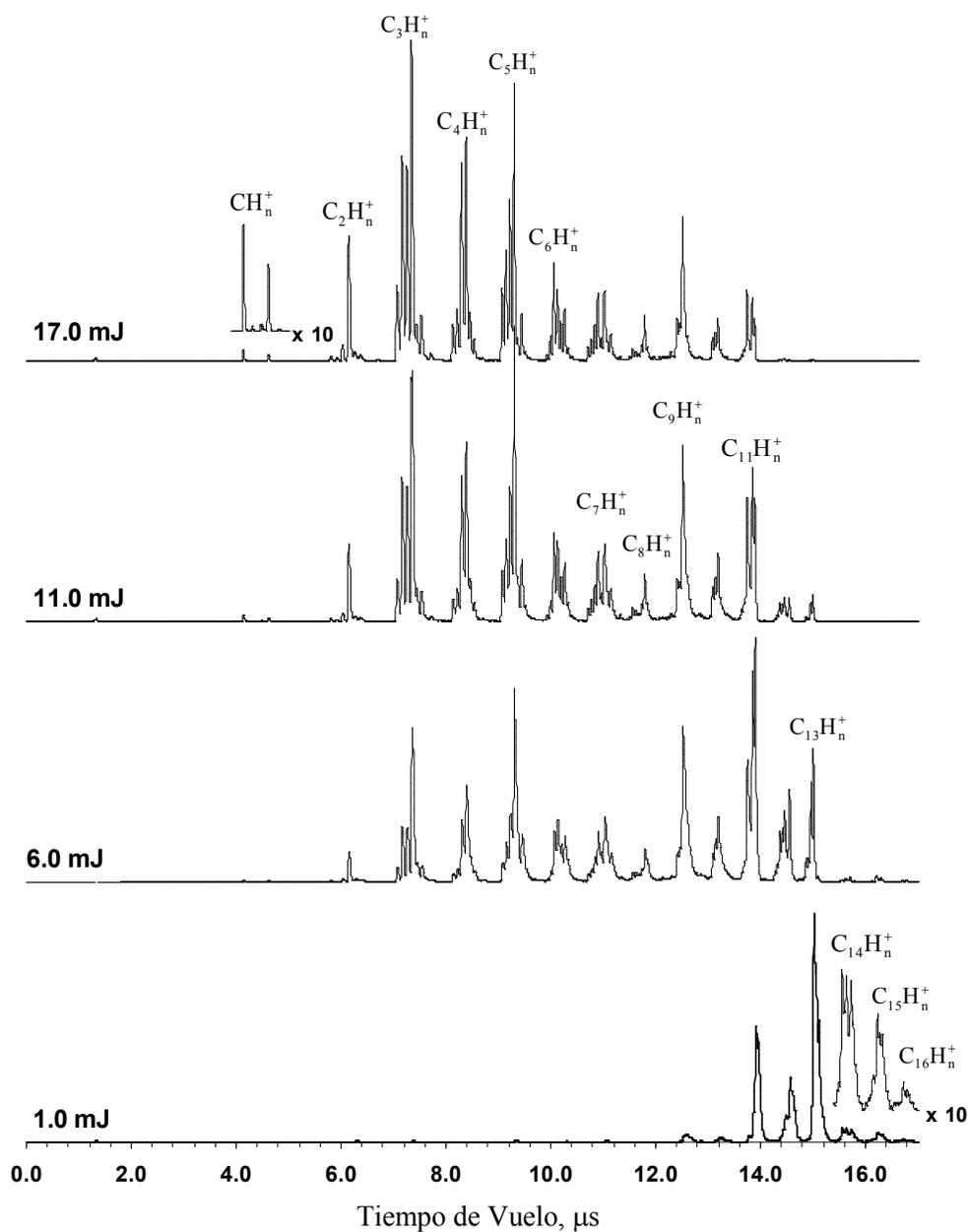


Figura 51. Espectros *ToF* del Fluoranteno a 266 nm. Sin gas de arrastre.

3.6.1. Energía de los procesos disociativos.

A las energías por pulso utilizadas, 1-20 mJ, se observaron procesos de absorción de dos a cuatro fotones, 9.32-18.64 eV. Ver Tabla 22. La absorción de dos fotones, permite a la molécula alcanzar un estado electrónico superexcitado, a partir del cual puede autoionizarse, ó disociarse rápidamente. En ese estado electrónico se favorece energéticamente la apertura de canales disociativos [Ling, 1998] que dan origen a iones con 11 a 13 átomos de carbono en su estructura. Un canal disociativo menos favorecido da origen a iones con 14 y 15 átomos de carbono. Ver Tabla 24. En ausencia de gas de arrastre y con Neón, alrededor de 4.5 mJ/p, el proceso de dos fotones facilita la apertura de un canal disociativo que forma una serie de iones con diez átomos de carbono en su estructura, y que posiblemente procede de la disociación del ión $C_{13}H_n^+$.

Tabla 22. Número de fotones absorbidos en la fotoionización de Fluoranteno a 266 nm.

Iones	SGA	Gases de Arrastre				
		He	Ne	Ar	Kr	Xe
$C_2H_n^+$	2.87	1.86	---	2.14	---	---
$C_3H_n^+$	3.45	3.24	2.54	---	3.12	3.40
$C_4H_n^+$	3.52	3.30	3.51	1.33	3.25	3.48
$C_5H_n^+$	3.47	3.18	3.48	2.12	3.03	3.77
$C_6H_n^+$	3.21	3.17	3.18	1.80	3.02	3.83
$C_7H_n^+$	2.93	3.34	3.25	2.00	3.01	3.56
$C_8H_n^+$	3.07	3.56	3.46	1.99	3.25	3.85
$C_9H_n^+$	2.79	2.65	2.53	2.13	2.16	2.57
$C_{10}H_n^+$	2.04	2.29	2.29	2.11	2.16	2.24
$C_{11}H_n^+$	1.89	2.07	1.99	2.00	2.02	2.00
$C_{12}H_n^+$	2.02	2.03	2.20	2.19	2.05	2.40
$C_{13}H_n^+$	1.39	2.02	1.89	1.77	1.91	1.95
$C_{14}H_n^+$	1.25	1.87	1.37	1.57	1.66	1.84
$C_{15}H_n^+$	1.65	1.98	1.54	1.58	1.99	1.90
$C_{16}H_n^+$	1.97	1.57	1.73	1.56	1.93	1.63

Comparativamente con la disociación del Naftaleno, la relación entre las corrientes iónicas en los espectros *ToF* cambia. En el Naftaleno se registran como

canales disociativos importantes, aquellos que dan origen a iones con un número par de átomos de carbono en su estructura, siendo poco importantes aquellos de número impar de átomos de carbono: cinco, siete y nueve. En el Fluoranteno, la formación del ion $C_{13}H_n^+$ precede la formación del ión $C_{11}H_n^+$, mediante la eliminación del acetileno. El ión $C_{13}H_n^+$ puede experimentar un reordenamiento estructural para formar una estructura bicíclica como se muestra a continuación:

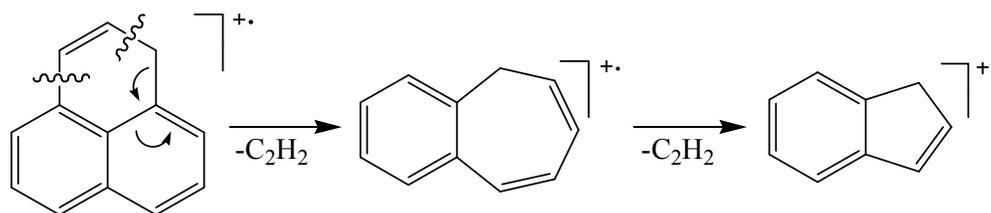


Figura 52. Ruta disociativa del ión $C_{13}H_{10}^+$. Perdida de acetileno.

Tabla 23. Energía* a máxima eficiencia iónica a 266 nm.
Fotoionización de Fluoranteno.

Iones	SGA	Gases de Arrastre				
		He	Ne	Ar	Kr	Xe
$C_2H_n^+$	---	---	---	---	---	---
$C_3H_n^+$	10.10	9.09	12.05	10.44	11.04	8.46
$C_4H_n^+$	8.22	8.92	10.70	10.33	8.37	8.31
$C_5H_n^+$	7.77	5.04	9.54	6.80	6.74	7.64
$C_6H_n^+$	7.70	5.10	8.60	6.86	6.54	6.92
$C_7H_n^+$	7.62	4.85	7.57	6.24	6.06	6.33
$C_8H_n^+$	4.87	4.90	7.84	5.79	4.81	5.02
$C_9H_n^+$	4.82	2.69	6.51	3.275	4.38	3.73
$C_{10}H_n^+$	4.78	2.65	4.12	2.43	4.59	3.30
$C_{11}H_n^+$	0.67	1.61	2.62	1.19	2.53	2.05
$C_{12}H_n^+$	0.92	2.13	3.57	3.287	2.60	2.32
$C_{13}H_n^+$	0.59	1.08	2.28	1.00	1.16	1.16
$C_{14}H_n^+$	0.83	0.85	1.21	0.93	0.90	0.82
$C_{15}H_n^+$	0.86	0.91	1.32	0.98	1.07	1.07
$C_{16}H_n^+$	0.59	1.02	1.30	1.00	1.11	1.00

Con el incremento de las energías por pulso, la absorción de cuatro fotones es probable, nuevos canales disociativos permiten la formación de iones con un pequeño

número de átomos de carbono en su estructura, 3-6. Siendo los iones predominantes en los espectros *ToF*, $CI > 65\%$ a 19 mJ/p.

Comparativamente con el Pireno, un *HAP* con la misma composición atómica, pero estable estructuralmente, en el Fluoranteno la absorción de energía origina procesos disociativos que compiten con la relajación electrónica por acoplamiento vibracional [Ruth, 1997], resultando en una efectiva y rápida fotodestrucción de la molécula. Contrario a lo observado en el Pireno, Tabla 19, donde, aún a energías de 20 mJ/p, se puede observar una gran abundancia de iones fragmento con un número grande de átomos de carbono en su estructura, inclusive el ión molecular.

Tabla 24. Corrientes iónicas relativas, porcentuales. Fotoionización de Fluoranteno a 266 nm. Helio como gas de arrastre.

Iones	Energía, mJ					
	0.99	2.05	4.97	10.20	15.17	19.0
$C_2H_n^+$	0.2	0.6	0.9	2.3	3.8	4.3
$C_3H_n^+$	0.4	3.8	5.2	14.8	21.0	22.7
$C_4H_n^+$	0.2	2.9	3.7	10.3	13.1	13.6
$C_5H_n^+$	0.8	7.1	8.2	15.4	16.3	16.2
$C_6H_n^+$	0.5	4.3	4.5	7.6	7.3	7.3
$C_7H_n^+$	0.9	5.6	4.8	6.8	6.7	6.6
$C_8H_n^+$	0.5	2.8	2.2	2.9	2.9	2.8
$C_9H_n^+$	6.8	17.2	13.5	12.2	11.0	10.7
$C_{10}H_n^+$	5.7	10.3	6.1	4.6	3.5	3.2
$C_{11}H_n^+$	33.8	24.4	24.3	13.1	9.7	9.1
$C_{12}H_n^+$	6.2	5.1	5.3	2.6	1.0	0.7
$C_{13}H_n^+$	33.4	13.5	15.7	5.5	2.6	1.8
$C_{14}H_n^+$	8.9	1.7	5.1	1.6	0.7	0.5

$CH_n^+ < 0.5\%$, $C_{15}H_n^+ < 1.5\%$, $C_{16}H_n^+ < 0.5\%$.

Al igual como se observó con otros *HAPs*, el efecto perturbativo de los gases de arrastre, se manifestó tanto en el número de fotones absorbidos, como las energías para alcanzar la mayor eficiencia de los procesos. El efecto de los gases de arrastre, está determinado tanto por las características de la interacciones Molécula:GA, así como el número de átomos que pueden interactuar simultáneamente con la molécula, mayor número de átomos a menor tamaño atómico, los cuales ocasionan

corrimientos hacia el rojo en los niveles de energía electrónicos del *HAP*, conforme como aumenta el número de átomos que interaccionan [Troxler, **1991**; Troxler, **1993**]. La Fig. 53, muestra las principales rutas disociativas del Fluoranteno, cuando se utilizó Helio como gas de arrastre.

3.6.2. Rutas disociativas.

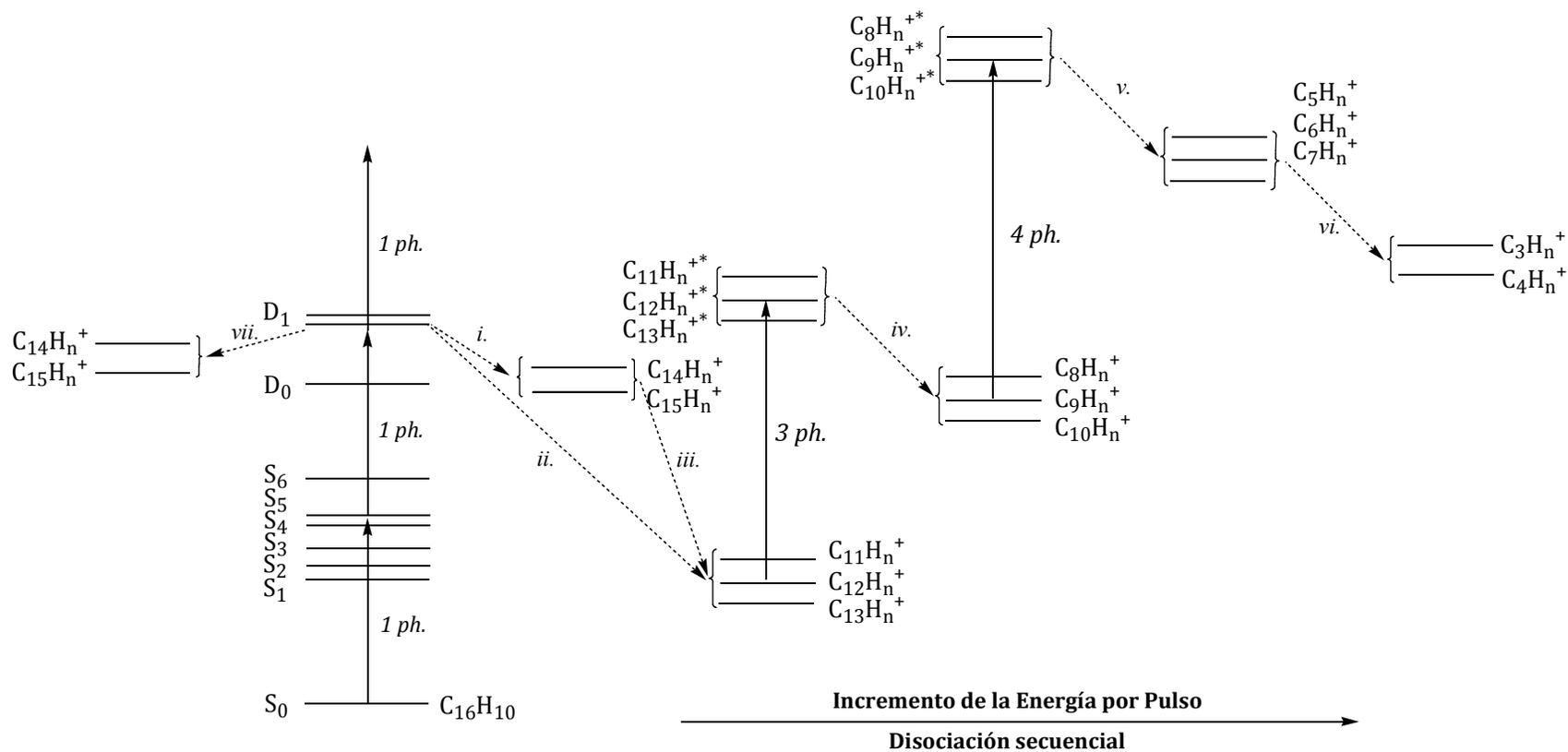


Figura 53. Rutas disociativas del Fluoranteno a 266 nm. Helio como gas de arrastre.

3.7. Coroneno.

El Coroneno es un *HAP* policondensado, de alta simetría, D_{6h} . Es la estructura molecular más grande estudiada, $C_{24}H_{12}$. Al igual que otros *HAPs*, es interesante observar que la energía, en eV, de sus primeros cuatro estados excitados es inferior a 4.66 eV, la energía de un fotón de 266 nm, $S_1(^1B_{2u})$: 2.899, $S_2(^1B_{1u})$: 3.630, $S_3(^1E_{1u})$: 4.065, S_4 : 4.451 [Bermúdez, **1986**; Bienski, **1978**; Nijegorodov, **2001**; Sotoyama, **2006**]. Y un potencial de ionización de 7.29 eV, al cual se puede llegar por la absorción de dos fotones, 9.32 eV; como se observa del diagrama de niveles de energía en la Fig. 54.

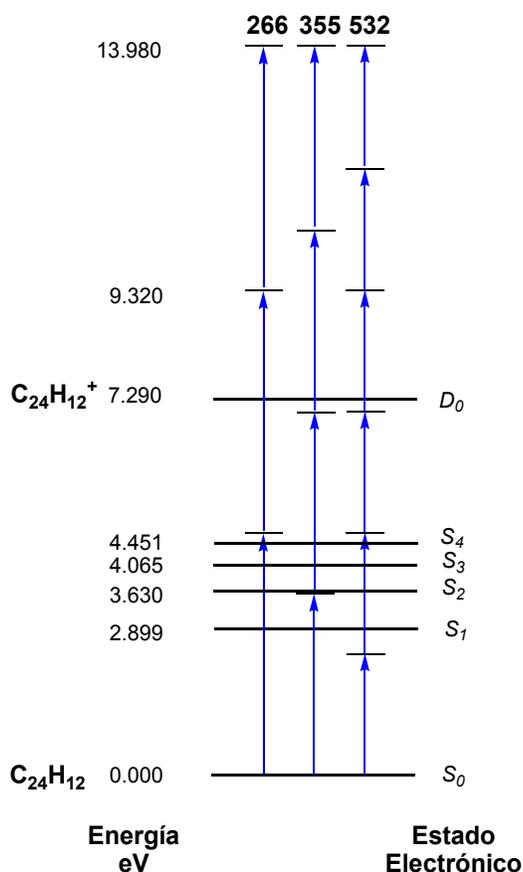


Figura 54. Diagrama de niveles de energía del Coroneno.

La estructura de los espectros de *fotodisociación-ToF* y *fotoionización-ToF* es más compleja que la observada en los otros *HAPs*. Como se aprecia en la Fig. 55. Se observó la formación de iones con dos a 24 átomos de carbono en su estructura, formados por procesos de absorción de uno a tres fotones. La absorción de un fotón de 266 nm, da la

energía para que la molécula acceda al estado S_4 , desde ese estado la molécula puede absorber un nuevo fotón, disociar, o relajarse por acoplamiento vibracional para llegar a un estado de menor energía.

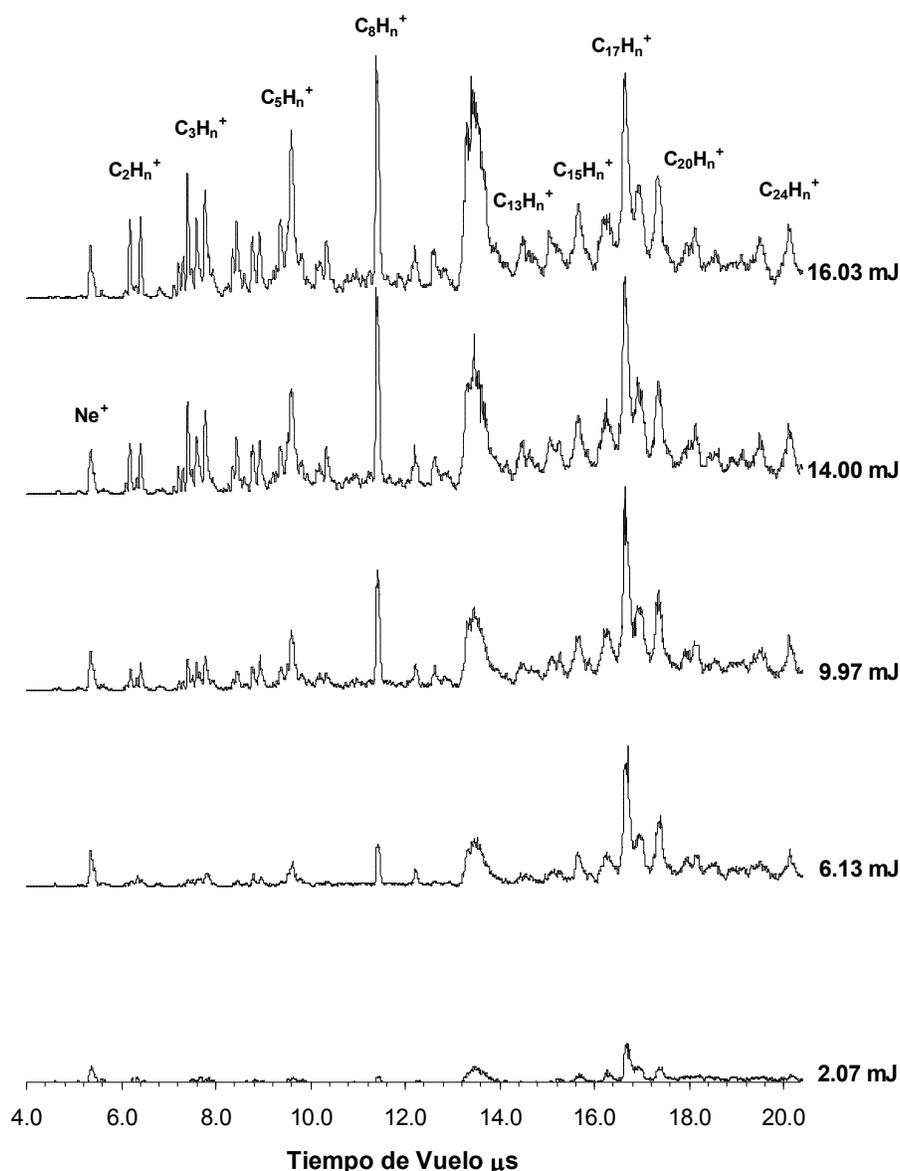


Figura 55. Espectros *ToF* del Coroneno a 266 nm. Neón como gas de arrastre.

Estudios previos [Ho, 1987; Itoh, 2008] han demostrado que existe una serie de mecanismos de relajación por acoplamiento vibracional, entre los estados $S_3 \rightarrow S_2$, $S_2 \rightarrow S_1$ y $S_1 \rightarrow S_0$, con tiempos de vida de $\sim 10^{-12}$, $\sim 10^{-12}$ y $\sim 10^{-9}$ s, respectivamente. Si la molécula llega al estado S_4 por la absorción de un fotón, es posible que el estado S_4 se

acople vibracionalmente con el estado S_3 , y que su tiempo de vida media sea del orden de picosegundos. Si se cumplen estas características, entonces, existirá un complicado mecanismo de redistribución de energía que involucra etapas de relajación vibracional, fluorescencia y procesos predisiociativos. Donde los procesos de relajación vibracional entre los estados S_4-S_3 , S_3-S_2 y S_2-S_1 , compiten con procesos predisiociativos, como se observa a continuación:

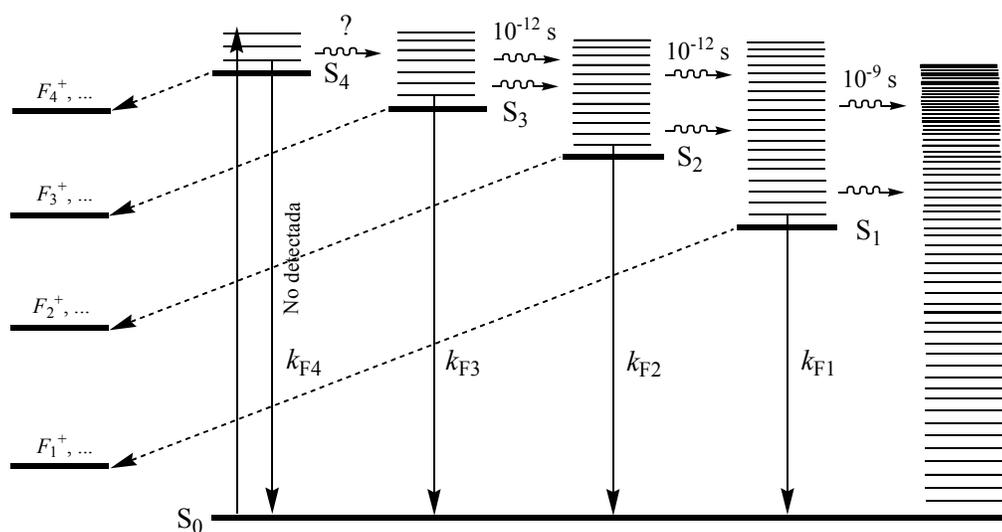


Figura 56. Relajación electrónica en el Coroneno y procesos disociativos.

Los procesos predisiociativos, originados en los estados S_4 , S_3 , S_2 y S_1 , dan origen a una serie de iones que tienen entre 16 y 23 átomos de carbono en su estructura, como se observa en la Tabla 25, a energías por pulso entre 4.5 y 6.0 mJ. Ver Tabla 26. Los iones $C_{14}H_n^+$, $C_{15}H_n^+$, también se forman por procesos disociativos originados por la absorción de un fotón, pero resultado de una segunda serie disociativa a energías de 7.9-9.7 mJ/p. Si la molécula se relaja al estado S_1 , sin experimentar procesos disociativos, la absorción de un segundo fotón es posible y daría a la molécula una energía neta de $(2.899+4.66)$ eV, en un proceso de tipo resonante $[1+1]$, con un exceso de energía de 0.269 eV. Si la molécula se relaja vibracionalmente desde el estado S_4 al S_1 , en un periodo de tiempo muy corto, $\sim 10^{-12}$, la absorción del segundo fotón ocurrirá desde el estado S_1 .

3.7.1. Energía de los procesos disociativos.

Como se mencionó anteriormente, se detectaron procesos a energías equivalentes a las suministradas por la absorción de uno a tres fotones. Se identificó que a energías por pulso utilizadas, 2.0-20.0 mJ, el proceso de ionización por absorción de dos fotones se lleva a cabo, también la existencia de canales predisiociativos provenientes de los estados electrónicos, S_1 , S_2 , S_3 y S_4 , así como canales disociativos originados a partir de un estado superexcitado o el estado D_0 . En conclusión se detectó que procesos *Disociación-Ionización* e *Ionización-Disociación* ocurren en la molécula de Coroneno a las condiciones experimentales utilizadas.

Tabla 25. Número de fotones absorbidos en la fotoionización de Coroneno a 266 nm.

Iones	SGA	Gases de Arrastre				
		He	Ne	Ar	Kr	Xe
$C_2H_n^+$	0.94	2.05	1.53	1.66	2.08	1.66
$C_3H_n^+$	2.50	1.72	2.00	2.00	2.03	2.09
$C_4H_n^+$	2.52	2.44	2.48	1.95	2.49	2.30
$C_5H_n^+$	2.62	2.43	2.02	2.05	2.74	1.88
$C_6H_n^+$	2.61	3.05	3.00	2.27	2.11	2.59
$C_7H_n^+$	2.05	2.25	2.04	1.75	1.75	1.98
$C_8H_n^+$	2.15	2.75	2.93	2.00	2.39	2.48
$C_9H_n^+$	2.15	2.27	2.18	1.72	2.07	2.29
$C_{10}H_n^+$	2.05	1.91	1.52	1.69	2.16	1.79
$C_{11}H_n^+$	2.04	2.01	1.24	2.00	2.51	1.15
$C_{12}H_n^+$	2.06	2.11	2.00	1.97	1.95	1.89
$C_{13}H_n^+$	1.81	2.69	2.11	1.85	2.70	2.03
$C_{14}H_n^+$	1.29	2.02	1.71	1.48	2.12	1.71
$C_{15}H_n^+$	1.27	1.47	1.45	1.48	2.03	1.54
$C_{16}H_n^+$	1.02	1.67	1.26	1.14	1.51	1.23
$C_{17}H_n^+$	0.92	1.35	0.98	0.99	1.35	0.93
$C_{18}H_n^+$	0.99	1.28	1.09	1.15	1.59	1.13
$C_{19}H_n^+$	0.98	1.18	1.13	1.15	1.52	1.00
$C_{20}H_n^+$	0.99	1.15	1.11	1.07	1.39	1.11
$C_{21}H_n^+$	0.99	1.20	1.16	1.14	1.37	1.09
$C_{22}H_n^+$	1.01	1.24	1.17	1.16	1.57	1.13
$C_{23}H_n^+$	1.03	1.19	1.16	1.03	1.31	1.20
$C_{24}H_n^+$	1.21	1.45	1.20	1.22	1.40	1.25

Error 5 %.

El análisis comparativo de los diferentes *HAPs* estudiados, número de fotones absorbidos y energías a máxima corriente iónica, mostró que existe una relación entre la estructura y la eficiencia de los procesos disociativos. El incremento progresivo de grados de libertad vibracionales en las moléculas son fundamentalmente responsables de procesos de desactivación de estados excitados, mediante mecanismo de acoplamiento vibracional entre estado electrónicos adyacentes, S_n-S_{n-1} o S_n-S_{n+1} . En moléculas como el Naftaleno, el más pequeño *HAP*, los máximos de eficiencia se registraron usualmente a bajas energías por pulso, con una tendencia progresiva hacia mayores energías conforme aumenta el tamaño molecular. En el caso del Coroneno, la mayoría de iones formados durante los procesos disociativos no alcanzan su mayor eficiencia a las energías utilizadas, >20.0 mJ/p.

**Tabla 26. Energía* a máxima eficiencia iónica a 266 nm.
Fotoionización de Coroneno.**

Iones	SAG	Gases de Arrastre				
		He	Ne	Ar	Kr	Xe
$C_6H_n^+$	>20.0	---	---	---	---	---
$C_9H_n^+-C_7H_n^+$	>17.0	---	---	---	---	---
$C_{12}H_n^+-C_{10}H_n^+$	>14.03	---	---	---	---	---
$C_{13}H_n^+$	13.44	>20.0	>20.0	>20.0	>20.0	>20.0
$C_{14}H_n^+$	9.68	10.64 ^{sat}	10.59 ^{sat}	12.29	12.58 ^{sat}	11.82 ^{sat}
$C_{15}H_n^+$	7.92	8.19	10.03 ^{sat}	9.91	13.14 ^{sat}	10.18 ^{sat}
$C_{16}H_n^+$	5.13	8.59	8.60	6.81	6.59	8.40
$C_{17}H_n^+$	4.24	5.53	6.52	4.04	4.18	5.24
$C_{18}H_n^+$	4.93	6.84	8.49	6.46	6.14	8.16
$C_{19}H_n^+$	5.20	5.96	6.64	6.58	5.47	7.29
$C_{20}H_n^+$	4.74	7.19	7.31	6.04	5.83	7.23
$C_{21}H_n^+$	4.58	6.87	6.87	6.31	6.80	7.26
$C_{22}H_n^+$	4.40	6.72	7.67	6.65	5.58	7.43
$C_{23}H_n^+$	4.77	6.63	7.14	5.93	5.61	7.14
$C_{24}H_n^+$	4.78	7.12	8.45	6.96	6.52	7.93

A bajas energías por pulso, < 10 mJ, los principales canales disociativos son originados en un proceso de tipo *disociación-ionización*, y la molécula no se ioniza. El incremento a energías superiores, favorece la absorción de dos fotones *quasi-*

resonante [1+1], un proceso de tipo *ionización disociación*, el cual da la energía necesaria para ionizar la molécula, y observar el ión molecular en los espectros *ToFs*.

**Tabla 27. Corrientes iónicas relativas, porcentuales.
Fotoionización de Coroneno a 266 nm. Sin gas de arrastre.**

Iones	Energía, mJ					
	1.00	2.07	4.93	9.83	15.33	20.0
C₂H_n⁺	6.7	4.1	3.0	2.6	3.3	4.4
C₃H_n⁺	0.1	0.3	2.0	4.2	7.6	11.2
C₄H_n⁺	0.3	0.3	1.7	3.4	5.8	7.8
C₅H_n⁺	0.0	0.6	2.5	4.8	7.4	8.9
C₆H_n⁺	0.0	0.2	1.5	2.6	4.1	4.8
C₇H_n⁺	1.8	1.9	4.4	6.0	6.6	6.6
C₈H_n⁺	0.3	0.6	1.7	2.6	3.3	3.6
C₉H_n⁺	0.4	0.8	2.0	2.6	3.0	3.0
C₁₀H_n⁺	0.6	1.2	2.5	3.5	4.6	4.7
C₁₁H_n⁺	0.0	0.5	1.6	2.4	2.8	2.9
C₁₂H_n⁺	0.1	1.0	3.1	4.1	4.5	4.4
C₁₃H_n⁺	0.2	1.4	3.0	3.9	4.0	3.8
C₁₄H_n⁺	6.3	7.0	6.6	7.0	6.2	5.0
C₁₅H_n⁺	6.0	6.5	6.3	5.6	4.4	3.6
C₁₆H_n⁺	16.2	15.9	12.9	10.3	7.6	6.3
C₁₇H_n⁺	19.2	15.2	11.3	7.7	5.3	4.0
C₁₈H_n⁺	11.0	10.5	8.5	6.8	4.9	3.8
C₁₉H_n⁺	6.1	6.4	4.9	3.8	2.7	2.2
C₂₀H_n⁺	6.0	5.4	4.4	3.1	2.1	1.6
C₂₁H_n⁺	3.8	4.6	3.5	2.9	2.1	1.7
C₂₂H_n⁺	3.9	3.8	3.3	2.8	1.9	1.5
C₂₃H_n⁺	4.2	4.4	3.9	2.8	2.2	1.7
C₂₄H_n⁺	3.8	4.5	3.9	3.3	2.5	1.8

CH_n⁺ < 1.5%.

3.7.2. Rutas disociativas.

La Fig. 57, muestra las posibles rutas disociativas propuestas para los procesos *D-I*, rutas *i, ii*, e *I-D*, rutas *iii, iv, v, vi*, del Coroneno a 266 nm.

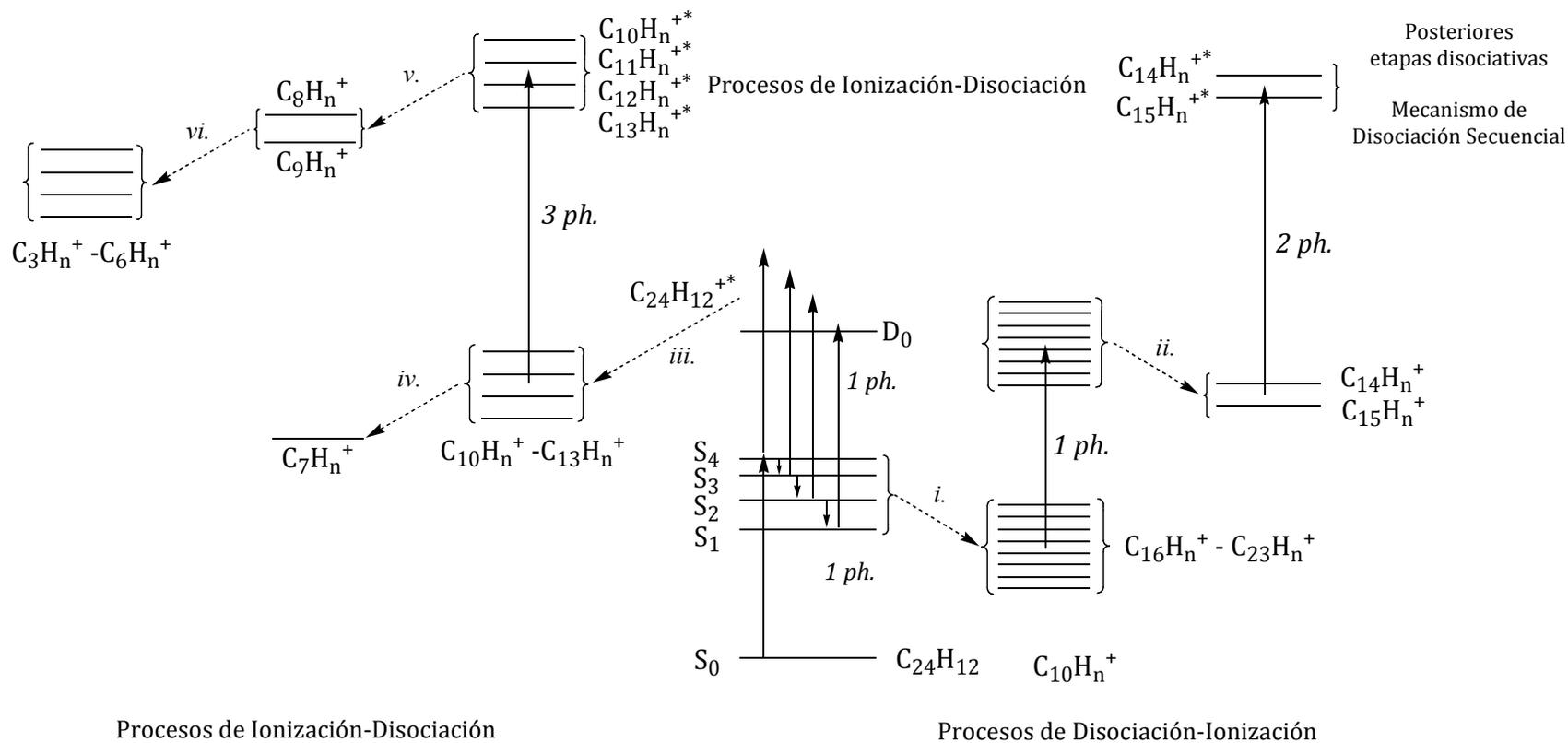


Figura 57. Rutas disociativas del Coroneno a 266 nm. Neón como gas de arrastre.

La Fig. 58 muestra comparativamente los espectros de ionización multifotónica-*ToF* a 266 nm a 5.0 mJ/p, de los *HAPs* analizados. Se puede observar que los patrones de fragmentación son diferentes en la mayoría de los casos, así como la relación de intensidades de los iones fragmento.

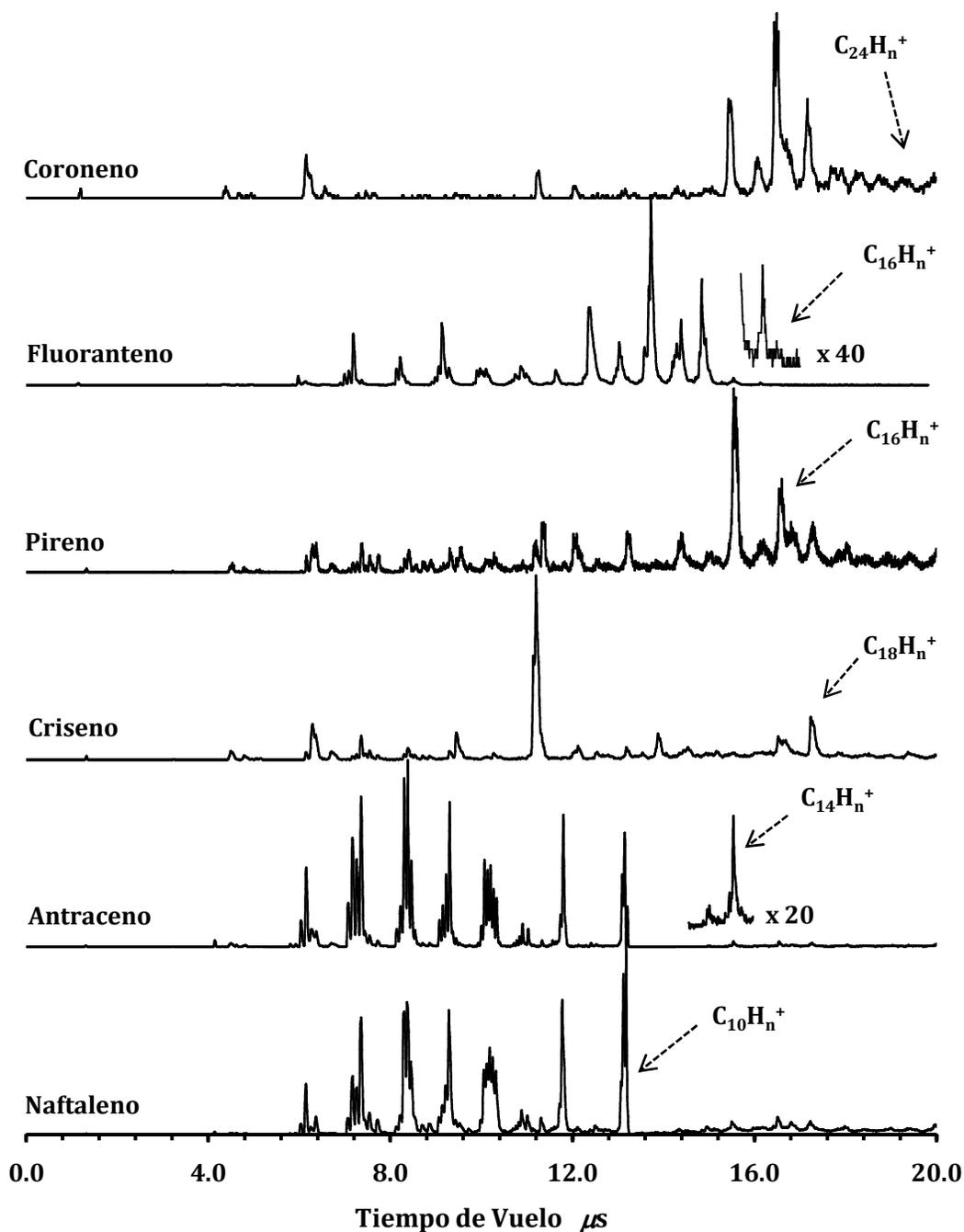


Figura 58. Espectros ToF de *HAPs* a 266 nm. 5.0 mJ/p. Sin Gas de Arrastre.

El aumento progresivo del número de átomos en la molécula se relaciona directamente con una menor fragmentación molecular, un fenómeno que se atribuye al número de grados de libertad vibracionales presentes, que contribuyen a una efectiva relajación por redistribución de energía. Estas observaciones experimentales sirven para explicar, y apoyar las teorías existentes sobre la estabilidad de los *HAPs* en sus formas ionizadas en el medio interestelar y su responsabilidad como fuentes de emisión de radiación *IR*. En el caso del Naftaleno y Antraceno se observó gran similitud entre sus patrones de fragmentación, como se evidencia en la Fig. 58. *HAPs* de mayor tamaño, como el Criseno, Pireno y Fluoranteno, muestran patrones de fragmentación diferentes y no se observa una relación entre ellos, esto demuestra que cada estructura debe ser analizada individualmente, considerando aspectos como: composición atómica, estructura, simetría, entre otras.

3.8. Mecanismos Disociativos.

Con base en los iones identificados, formados por la ionización y disociación multifotónicas de Naftaleno, Antraceno, Criseno, Pireno, Fluoranteno y Coroneno, los mecanismos disociativos se pueden clasificar en: *i. Disociación simple*, *ii. Deshidrogenación total y formación de clústeres de carbono*, y *iii. Disociación con transferencia intramolecular de hidrógeno*.

Los *HAPs* son moléculas caracterizadas por una relación H/C menor que uno. Considerando la estructura molecular, el primer mecanismo, *Disociación simple*, ocurre como consecuencia de la ruptura de enlaces C-C, normalmente en moléculas neutras, en procesos de *Disociación-Ionización* Este mecanismo da origen a fragmentos con una relación H/C igual o menor a la unidad, formando los iones CH^+ , C_2H^+ , C_2H_2^+ , C_3H^+ , C_3H_2^+ , C_3H_3^+ , C_4H_n^+ ($1 < n < 4$).

El segundo mecanismo disociativo, *Deshidrogenación total y formación de clústeres de carbono* [Jones, 1999; Lineman, 1989], identifica aquellos iones constituidos por un número de átomos de carbono mayor que uno, *p.e.* C_2^+ , C_3^+ , C_4^+ , etc., siendo el C_9^+ , el clúster

de carbono más grande detectado. Su formación es el resultado de procesos de eliminación de hidrógeno en forma secuencial o concertada. Su detección, en general, ocurre a energías mayores a 5 mJ/p, donde la probabilidad de absorción de tres o más fotones es alta.

Los procesos de *Disociación con transferencia intramolecular de hidrógeno*, dan origen a iones con una relación H/C generalmente mayor a la que corresponde a los iones formados en procesos de disociación simple. Este proceso ocurre en especies ionizadas, donde el centro con deficiencia de carga actúa como un atractor para el hidrógeno. La secuencia completa de formación de los iones involucra tres etapas: la primera, formación del ión primario, por ionización o disociación; la segunda, la ruptura de un enlace C-H que libera un átomo de hidrógeno y la transferencia a un sitio con deficiencia de carga; y la tercera, la ruptura de uno, dos o más enlaces C-C, que libera al ión. Un ejemplo se puede observar en la formación del ión $C_6H_5^+$ a partir del ión $C_8H_6^+$.

En resumen, a 266 nm, la absorción multifotónica es un proceso favorable del tipo *Ionización-Disociación*, que ocurre a energías por pulso cercanas a 1 mJ/p. En el intervalo de energías utilizado en el presente trabajo se han identificado procesos de absorción de uno a cuatro fotones, los cuales son suficientes para producir una fotodestrucción molecular completa de los *HAPs*. En algunos casos como Naftaleno, Pireno y Fluoranteno se identificaron procesos de absorción *quasi-resonante* [1+1]. Se identificaron procesos competitivos entre la relajación electrónica por acoplamiento vibracional y la disociación molecular, desde estados electrónicos súper-excitados. Se observó que la estabilidad molecular de los *HAPs* en sus estados excitados está asociada directamente con el tamaño y estructura molecular.

Capítulo IV

4. FOTODISOCIACIÓN A LONGITUDES DE ONDA DE 355 y 532 nm.

A longitudes de onda de 355 nm, los fotones tienen una energía de 3.49 eV. La absorción de un fotón de esta longitud de onda, no da la energía suficiente para ionizar ninguno de los *HAPs* que se estudiaron. Se requiere la absorción de tres o cuatro de estos fotones para lograr un fotodespojo de electrones. Ya que no se detectó la formación de iones moleculares de *HAPs*, los procesos se caracterizaron como de tipo *Disociación-Ionización*. A 532 nm la energía de los fotones es de 2.33 eV, al igual que con fotones de 355 nm, no se detectó la formación de iones moleculares de los *HAPs* y los procesos son igualmente identificados como de *Disociación-Ionización*. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para los procesos *D-I* inducidos por la absorción de fotones de 355 nm y 532 nm, para una serie de *HAPs*: Naftaleno, Antraceno, Fenantreno, Criseno, Pireno, Fluoranteno, Perileno y Coroneno. En algunos casos, se presentan los resultados comparativos del número de fotones absorbidos cuando se usaron diferentes gases de arrastre. En la Sec. 4.2, se analiza la formación de iones altamente hidrogenados del carbono, CH_5^+ y CH_6^+ ; se discuten los posibles mecanismos de formación y se analiza desde el punto de vista teórico la estructura y estabilidad energética de estos iones.

4.1. Fotodisociación a una longitud de onda de 355 nm.

Los procesos disociativos inducidos por radiación de 355 nm, se caracterizan por la formación de iones de baja masa que requieren energías equivalentes a las suministradas por uno, dos o tres fotones. A estas condiciones se detectaron básicamente cinco grupos de iones: el primero, formado por los iones H^+ , H_2^+ y H_3^+ , los cuales apoyan la idea de que la eliminación de átomos de hidrógeno en los *HAPs* puede ocurrir a través de los dos mecanismos propuestos en el capítulo anterior,

eliminación secuencial y concertada. El segundo, el grupo de iones CH_n^+ ($n=1-6$), se observó en todos los *HAPs* estudiados, así como en otros compuestos que no se reportan en el presente documento, ver Poveda *et al.* [2008]. El tercero, un grupo de iones conformado por aquellas estructuras con 2, 3 y 4 átomos de carbono en su estructura, y agrupados en: C_2H_n^+ , C_3H_n^+ y C_4H_n^+ . El cuarto grupo de iones está constituido por estructuras con doble carga y se caracterizan por tener cinco y más átomos de carbono. El quinto grupo está constituido por una serie de iones metaestables, que se observaron en la fotodisociación de Antraceno, Criseno, Pireno y Perileno.

A continuación se presentan los resultados más relevantes para cada *HAP* analizado, espectros *ToF* en función de la energía por pulso, iones detectados e identificados, número de fotones absorbidos en cada proceso disociativo y la eficiencia iónica en función de la energía.

4.1.1. Fotodisociación de Naftaleno.

La Fig. 59 muestra los espectros *ToF* de Naftaleno a energías entre 5 y 25 mJ/p y se caracterizan por la presencia de iones de baja masa. Se identificaron como iones con una sola carga: H^+ , H_2^+ , C^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , CH_4^+ , CH_5^+ , CH_6^+ , C_2^+ , C_2H^+ , C_2H_2^+ , C_2H_3^+ , C_2H_4^+ , C_2H_5^+ , C_2H_6^+ , C_3^+ , C_3H_3^+ , C_3H_7^+ , C_4H^+ , C_4H_3^+ ; y los iones doblemente cargados: $\text{C}_5\text{H}_4^{+2}$, $\text{C}_5\text{H}_{10}^{+2}$, $\text{C}_7\text{H}_6^{+2}$, $\text{C}_7\text{H}_{10}^{+2}$. La integración de las señales en los espectros *ToF* y su posterior normalización, permite establecer cómo cambia la señal de un ión a medida que se incrementa la energía por pulso o dicho de otra forma, la densidad de fotones en la región de interacción. A bajas energías, ~5 mJ/p, los procesos disociativos en el Naftaleno están caracterizados por la formación de C^+ y C_2H_n^+ , ver Tabla 28, e inducidos por la absorción de un fotón, Tabla 29, una energía que no es suficiente para que la molécula alcance su primer estado excitado, S_1 . La formación de estos iones proviene de la disociación molecular a través de un modo vibracional del estado fundamental. El incremento de la energía por pulso, >10.0 mJ/p, aumenta la probabilidad de absorción de dos o tres fotones, si la molécula absorbe dos fotones, alcanza un estado electrónico excitado mayor al S_4 . Desde ese estado electrónico, la

molécula se disocia a través de nuevos canales que favorecen la formación de los iones H^+ , H_2^+ , CH_4^+ , CH_5^+ y CH_6^+ , siendo más prominente la formación de los iones H^+ y CH_6^+ . Los posibles mecanismos que intervienen en la formación de los iones de carbono altamente hidrogenados se discute en la Sec. 4.3. La formación, estructura y estabilidad del ión CH_6^+ , será discutida más adelante.

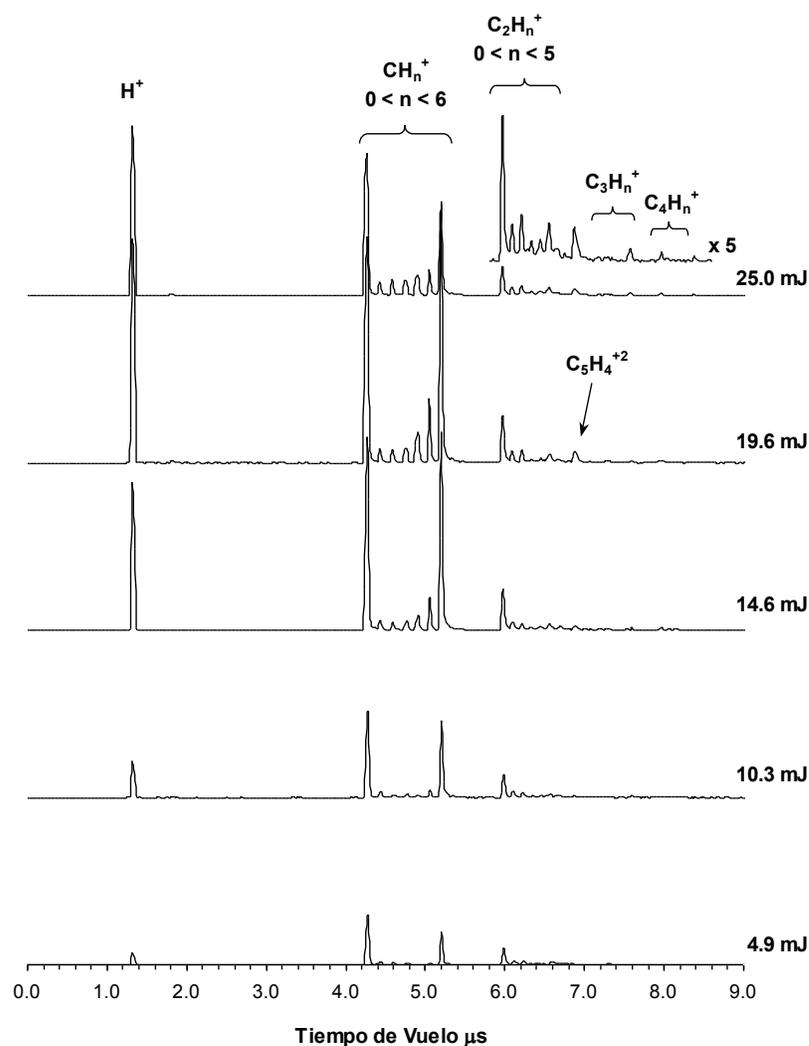


Figura 59. Espectros ToF de Naftaleno a 355 nm. Sin gas de arrastre.

La formación de iones doblemente cargados es difícil de explicar, dos fotones suministran una energía de 6.98 eV, insuficiente para justificar un proceso de doble ionización, secuencial o simultánea. Posiblemente, la formación de estos iones ocurre como consecuencia en un desbalance de la densidad electrónica en los enlaces C-C,

involucrados en el proceso disociativo. Este tipo de procesos son poco efectivos, y representan menos del 1% de la corriente iónica total medida en el intervalo de energías utilizado.

Tabla 28. Eficiencia Iónica, en porcentaje, fotodisociación de Naftaleno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.

Iones	Energía, mJ/pulso						
	2.8	6.3	8.8	11.0	14.6	17.3	19.6
H ⁺	2.5	5.4	8.2	9.9	15.5	16.7	19.2
C ⁺	36.7	34.3	31.0	28.0	26.3	25.3	23.4
CH ⁺	3.5	2.7	2.6	2.2	1.9	2.1	1.7
CH ₄ ⁺	0.8	0.6	1.0	1.1	2.2	2.4	3.5
CH ₅ ⁺	0.6	2.4	3.2	3.9	5.2	5.1	6.3
CH ₆ ⁺	12.6	27.1	24.5	27.7	28.9	28.9	26.8
C ₂ H _n ⁺	31.2	20.9	22.3	21.1	14.5	13.9	12.8
C ₃ H _n ⁺	4.7	2.8	3.0	3.0	2.3	2.2	2.0

H₂⁺ < 0.3 %, C₄H_n⁺ < 1.6 %, CH₂⁺ < 1.7 %, CH₃⁺ < 1.6 %.

Tabla 29. Número de fotones absorbidos en la fotodisociación de Naftaleno a 355 nm.

Iones	SGA	Gases de arrastre				
		He	Ne	Ar	Kr	Xe
H ⁺	2.00	3.03	2.02	2.80	2.00	2.99
H ₂ ⁺	2.02	2.02	1.98	1.99	1.87	2.09
C ⁺	1.00	1.53	1.00	1.67	1.80	1.91
CH ⁺	1.02	1.34	1.95	1.99	1.95	2.00
CH ₂ ⁺	1.03	2.00	2.04	2.00	1.92	1.99
CH ₃ ⁺	1.00	2.08	2.02	2.06	2.05	2.19
CH ₄ ⁺	1.77	3.08	2.00	2.12	2.05	1.99
CH ₅ ⁺	1.98	3.03	2.08	2.05	2.22	2.02
CH ₆ ⁺	1.99	2.50	2.01	2.06	2.07	1.52
C ₂ H _n ⁺	0.99	1.56	1.01	1.72	1.07	1.08
C ₃ H _n ⁺	0.97	2.02	1.09	0.98	1.98	1.49
C ₄ H _n ⁺	1.39	1.97	1.99	1.58	2.01	2.01

Error 5 %.

La presencia de gas de arrastre, Tabla 29, perturba la apertura de los canales disociativos observados, en algunos casos el efecto del gas de arrastre también se manifiesta como un incremento del número de fotones. La presencia de He, Ar y Xe, modifica el proceso disociativo que da origen a los iones H⁺, CH_n⁺ n: 0-3. Mientras que

la formación de los iones: CH_n^+ , $n:4-6$, C_2H_n^+ , C_3H_n^+ , sólo se perturba significativamente en presencia de He.

4.1.2. Fotodisociación de Antraceno.

La Fig. 60 muestra los espectros *ToF* de Antraceno a 355 nm y diferentes energías por pulso. Se identifican iones monocargados: H^+ , C^+ , CH_n^+ ($n:0-6$), C_2^+ , C_2H_n^+ ($n:1-5$), C_3H_2^+ , C_3H_7^+ , doblemente cargados: C_5^{+2} , $\text{C}_5\text{H}_4^{+2}$, $\text{C}_5\text{H}_7^{+2}$, $\text{C}_7\text{H}_2^{+2}$, y metaestables.

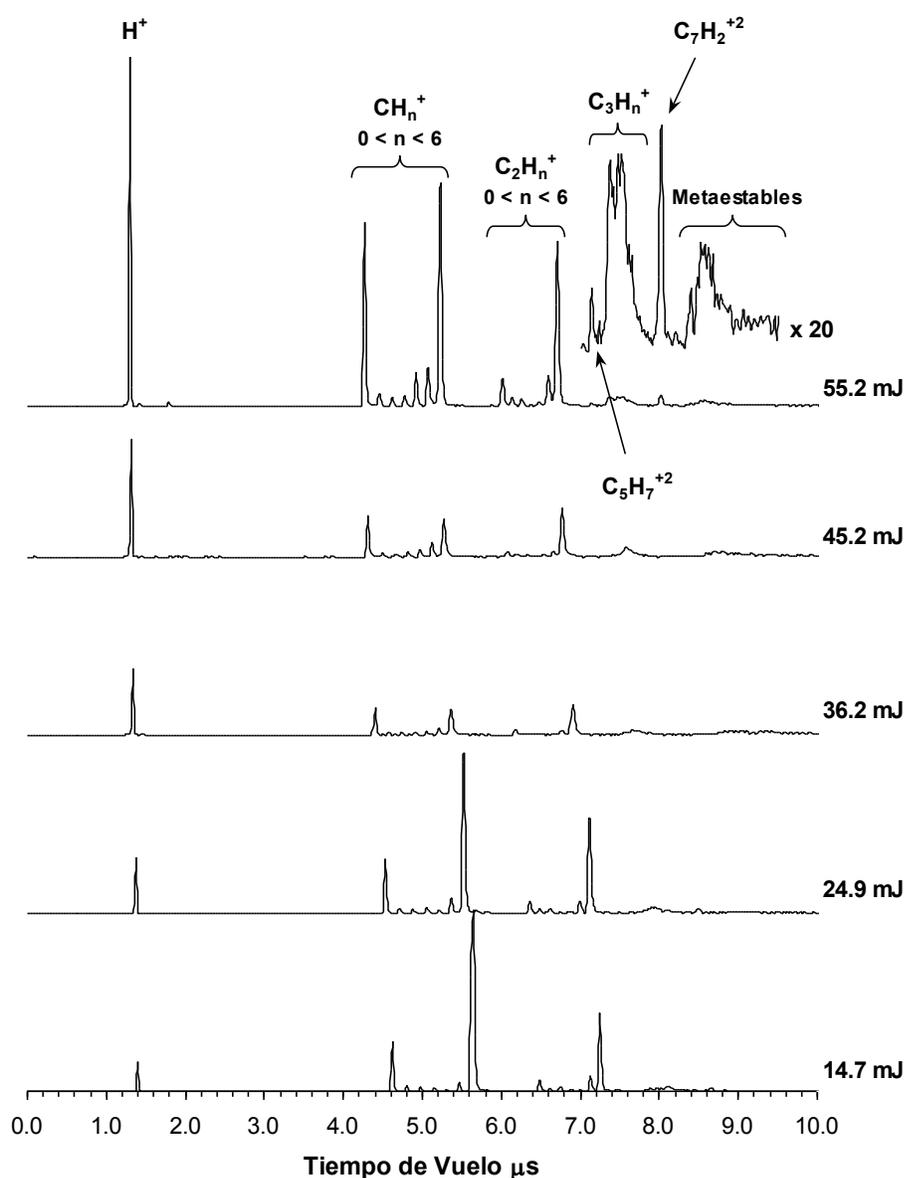


Figura 60. Espectros *ToF* de Antraceno a 355 nm. Sin gas de arrastre.

La molécula de Antraceno puede absorber un fotón de 355 nm para alcanzar el primer estado excitado, S_1 , 3.49 eV. La transición $S_1 \leftarrow S_0$, está prohibida por simetría, lo que hace el proceso de absorción poco probable. A bajas energías por pulso, donde puede ocurrir la absorción de un fotón, ningún proceso disociativo fue observado. En nuestros experimentos se observaron procesos inducidos por la absorción de dos, tres y cuatro fotones, Tabla 30. A diferencia del Naftaleno, donde se observó la absorción de un fotón a unos pocos mJ/p, la energía mínima por pulso requerida para inducir los procesos de absorción de dos fotones se desplazó a mayores energías por pulso, ~ 10 mJ/p, en el Antraceno.

Tabla 30. Número de fotones absorbidos en la fotodisociación de Antraceno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.

n	Iones									
	H ⁺	C ⁺	CH ⁺	CH ₂ ⁺	CH ₃ ⁺	CH ₄ ⁺	CH ₅ ⁺	CH ₆ ⁺	C ₂ H _n ⁺	C ₃ H _n ⁺
n	3.02	2.95	2.02	2.04	2.01	3.91	2.94	1.99	2.08	3.11

A bajas energías por pulso, ~ 15 mJ/p, la absorción bifotónica es dominante y se observa la formación de los iones CH⁺, CH₂⁺, CH₃⁺, CH₆⁺ y C₂H_n⁺. La formación de estos iones ocurre a través de un estado predisociativo a una energía de 6.98 eV. A mayores energías por pulso, la probabilidad de absorción de tres y cuatro fotones aumenta y se observa un incremento en las corrientes iónicas relativas de estos iones, ver Tabla 31. Con la absorción de tres fotones la molécula accede a un estado superexcitado con una energía de 10.47 eV, 3.06 eV por encima de su potencial de ionización. A partir de ese estado superexcitado, la molécula se disocia para dar origen a los iones: H⁺, C⁺, CH₅⁺ y C₃H_n⁺, un proceso muy rápido en el que la molécula no se autoioniza, el ión molecular no se observó. La absorción de cuatro fotones da a la molécula 13.96 eV, y alcanza un estado superexcitado desde donde se forma el ión CH₄⁺, un proceso poco probable a bajas energías, como se observa en la Tabla 31; a energías superiores a 40 mJ/p la corriente iónica relativa se incrementa progresivamente de 2.0 % a 5.0% a 60 mJ/p.

Los iones doblemente cargados: C₅H₂⁺² y C₇H₂⁺², se forman a partir de procesos disociativos inducidos por la absorción de 5 y 4 fotones, 17.45 y 13.96 eV,

respectivamente. Procesos poco probables, detectados a corrientes iónicas relativas por debajo del 1.5%.

Tabla 31. Eficiencia iónica en la fotodisociación de Antraceno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.

Iones	Energía, mJ/pulso					
	30.0	34.7	40.2	45.2	49.8	55.2
H⁺	14.0	18.4	21.7	25.4	28.0	31.5
C⁺	12.3	12.8	12.0	11.5	10.5	9.0
CH⁺	1.3	1.5	1.6	1.5	1.5	2.0
CH₃⁺	1.7	1.6	1.6	1.8	1.8	2.0
CH₄⁺	0.6	1.1	2.2	2.7	3.9	4.3
CH₅⁺	3.6	4.0	5.4	6.2	6.2	8.1
CH₆⁺	28.2	20.8	18.7	17.9	17.4	15.3
C₂H_n⁺	6.9	9.9	7.4	7.0	6.2	5.8
C₃H_n⁺	29.1	27.5	26.9	23.5	22.2	18.9

CH₂⁺ < 1.5%.

Se observó a energías por pulso superiores a 40 mJ/p, la presencia de iones metaestables. Un grupo de iones con un exceso de energía vibracional que se disocian en periodos de tiempo del orden de nano a microsegundos, mientras los iones viajan a través de la región de deriva. A 40 mJ/p, es probable que el origen de estos iones, se deba al exceso de energía vibracional adquirida por la absorción de tres o cuatro fotones. Desafortunadamente no es posible establecer con la información disponible, una relación entre estos iones y el estado electrónico a partir del cual son formados.

4.1.3. Fotodisociación de Fenantreno.

El Fenantreno, tiene su primer estado electrónico excitado, S_1 , a 3.64 eV, al cual no se puede acceder por la absorción de un fotón de 355 nm, un proceso no detectado a las energías por pulso utilizadas, Tabla 32 [Piest, 2001]. A energías superiores a 10 mJ/p, la absorción de dos fotones es probable, la molécula accede a un estado electrónico por encima del estado S_8 (6.06 eV), posiblemente un estado predisociativo, a partir del cual se forman los iones: H⁺, C⁺, CH₃⁺, CH₄⁺, CH₆⁺, C₂⁺, C₂H⁺, C₂H₂⁺ y C₂H₄⁺. A estas energías, los canales disociativos favorecen la formación de los iones: C⁺, CH₆⁺ y C₂⁺, que constituyen aproximadamente el 75 % de la corriente iónica total, como se

observa cualitativamente de los espectros *ToF* de la Fig. 61. La Tabla 33 reporta el cambio en las corrientes iónicas relativas en función del incremento de la energía por pulso.

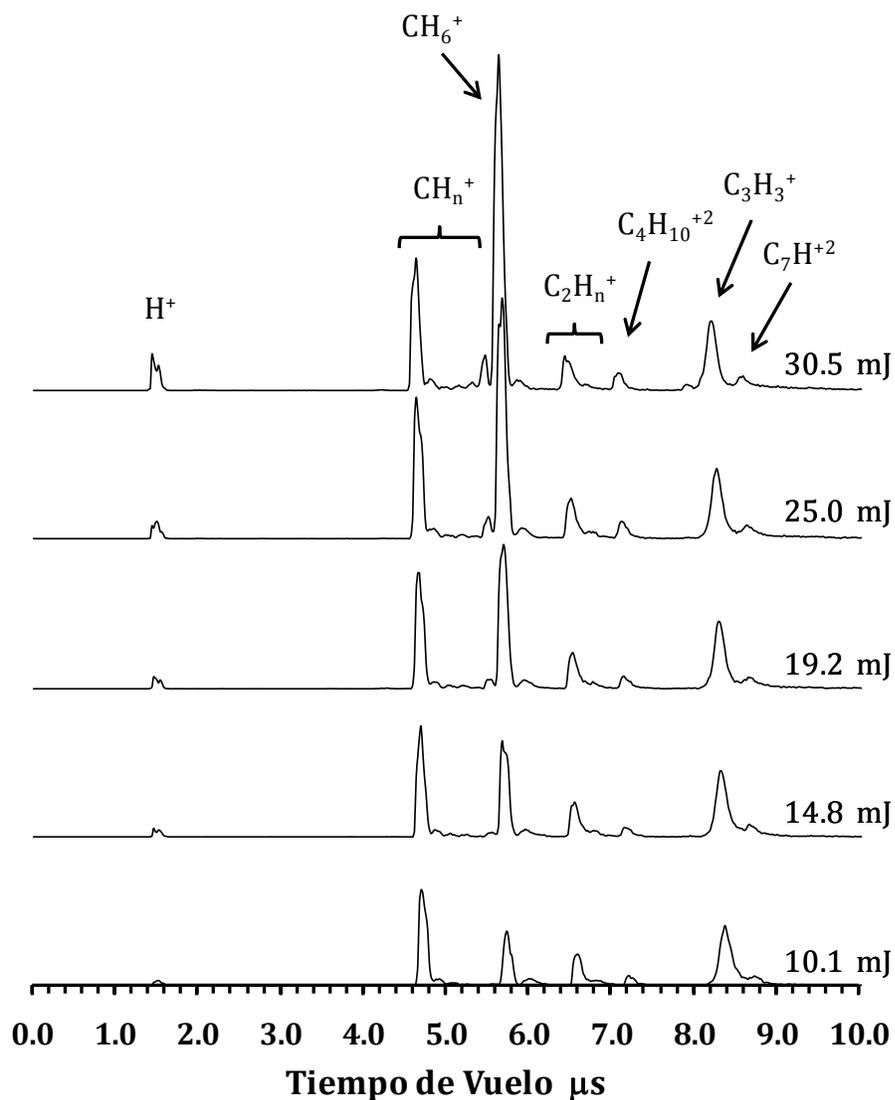


Figura 61. Espectros *ToF* de Fenantreno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.

La formación de los iones CH^+ , CH_2^+ , está precedida por la absorción de tres fotones, un proceso de baja probabilidad, determinado por la baja densidad de moléculas en el estado excitado precedente. Un proceso disociativo que debe ocurrir en un escala de tiempo inferior al ancho temporal del pulso láser, $\sim\text{ns}$.

Tabla 32. Número de fotones absorbidos en la fotodisociación de Fenantreno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.

n	Iones										
	H ⁺	C ⁺	CH ⁺	CH ₂ ⁺	CH ₃ ⁺	CH ₅ ⁺	CH ₆ ⁺	C ₂ ⁺	C ₂ H ⁺	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₄ ⁺
n	2.04	2.05	2.92	2.94	2.05	1.92	2.02	2.01	1.90	2.02	1.68

Tabla 33. Eficiencia Iónica en la fotodisociación de Fenantreno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.

Iones	Energía, mJ/pulso					
	5.0	10.1	14.8	19.8	25.0	30.5
H ⁺	2.4	2.0	2.3	2.6	2.9	4.6
C ⁺	39.7	39.4	32.1	28.4	23.8	19.1
CH ⁺	7.8	5.6	6.5	3.7	3.6	2.5
CH ₂ ⁺	1.8	1.4	1.2	1.0	0.8	0.7
CH ₄ ⁺	0.4	0.2	0.3	0.6	1.0	2.2
CH ₅ ⁺	0.1	0.9	1.5	2.8	3.7	8.3
CH ₆ ⁺	23.1	27.7	37.4	44.2	50.4	56.0
C ₂ ⁺	12.9	14.6	12.0	9.7	8.0	6.2
C ₂ H ⁺	4.7	3.9	4.1	3.3	2.6	1.6
C ₂ H ₄ ⁺	6.4	4.8	4.1	3.9	3.9	3.4

H₂⁺ < 0.5 %, CH₃⁺ < 1.2 %, C₂H₂⁺ < 1.0 %.

4.1.4. Fotodisociación de Criseno.

Los espectros *ToF* de la fotodisociación de Criseno a 355 nm, se reportan en la Fig. 62, a diferentes energías por pulso. La absorción de un fotón de 355 nm, da a la molécula de Antraceno, la energía necesaria para alcanzar un nivel vibracional del estado *S*₂. Una absorción resonante. En nuestros experimentos no se registraron procesos inducidos por la absorción de un fotón. Ver Tabla 34. En la escala de tiempo correspondiente al ancho del pulso, ~6.5 ns, la molécula en el estado *S*₂, se relaja por conversión interna al estado *S*₁ (2.48 eV), con un tiempo de vida media de 41 ns [Cai, 2002], en ese estado la molécula es estructuralmente estable, no ocurren procesos disociativos. A energías de 20 mJ, la densidad de fotones es suficiente para favorecer la absorción de un segundo fotón, que permite alcanzar un estado electrónico con una energía de 6.98 eV, 0.62 eV por debajo de su potencial de ionización. Desde ese estado predisociativo, la molécula disocia para formar el ión: C₂H⁺. Un proceso disociativo

poco eficiente, $CI < 1.1\%$, ver Tabla 35, que da paso a la absorción del tercer fotón. La absorción de tres fotones, suministra 10.47 eV a la molécula, se alcanza un estado electrónico superexcitado, 2.87 eV por encima de su potencial de ionización. Una condición de podría favorecer la autoionización, no observada a las condiciones experimentales utilizadas. Desde este estado superexcitado, la molécula se disocia para formar los iones: H^+ , C^+ , CH^+ , CH_2^+ , C_2^+ , $C_2H_5^+$, canales disociativos poco probables, como se observa en la Tabla 35.

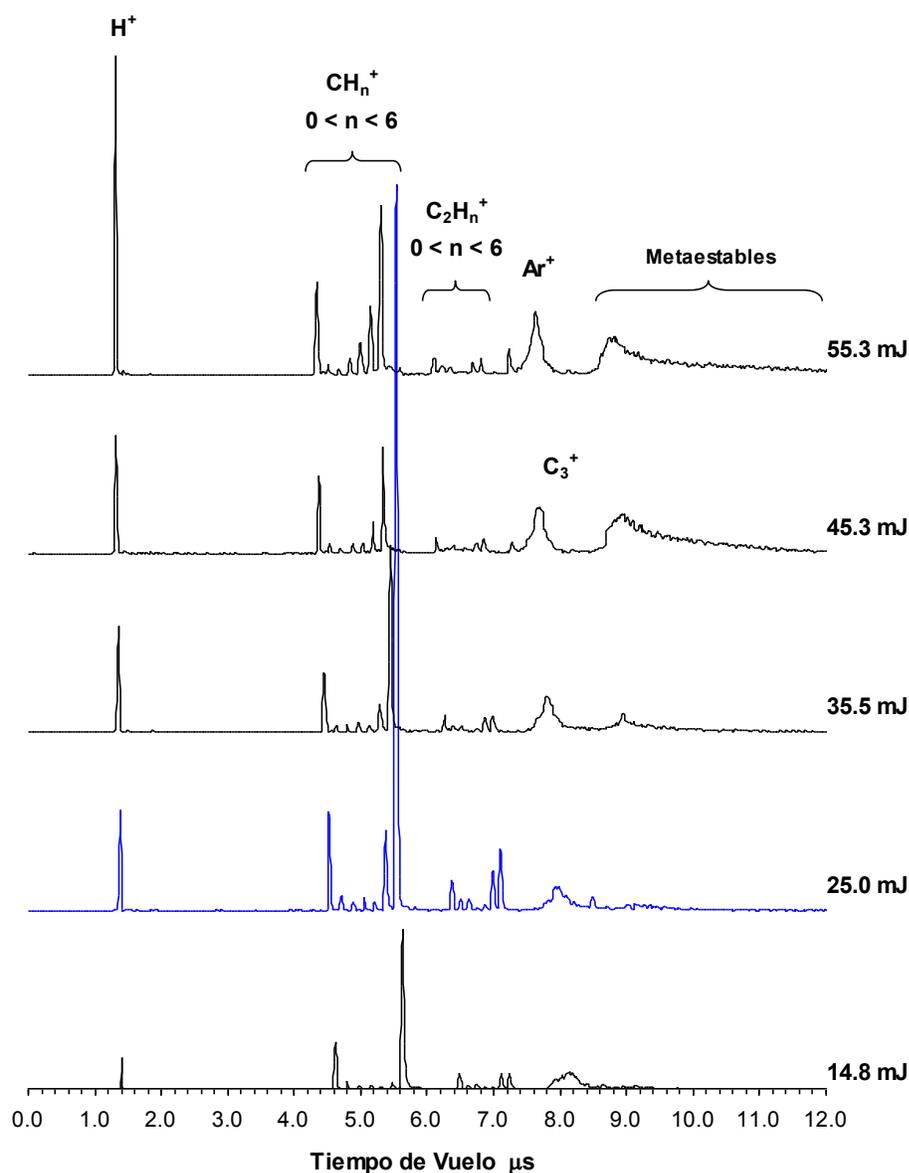


Figura 62. Espectros *ToF* de Criseno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.

Tabla 34. Número de fotones absorbidos. Fotodisociación de Criseno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.

n	Iones										
	H ⁺	C ⁺	CH ⁺	CH ₂ ⁺	CH ₅ ⁺	CH ₆ ⁺	C ₃ ⁺²	C ₂ ⁺	C ₂ H ⁺	C ₂ H ₅ ⁺	C ₅ ⁺²
n	3.02	2.75	2.95	3.01	6.09	5.01	5.05	3.04	2.00	2.99	5.03

La absorción de 5 y 6 fotones favorece la formación de los iones altamente hidrogenados de carbono, CH₅⁺ y CH₆⁺, respectivamente y doblemente cargados C₃⁺² y C₅⁺², son procesos que requieren energías entre 17.45 y 20.94 eV. El incremento progresivo de la energía por pulso favorece la absorción múltiple de fotones y incremento de la energía interna molecular, detectándose la formación de iones metaestables; un canal muy importante que constituye hasta un 70% de la corriente iónica total a 50.0 mJ/p. Otros iones monocargados y doblemente cargados fueron detectado a corrientes iónicas relativas inferiores al 1%, son: H₂⁺, CH₃⁺, CH₄⁺, C₂H₂⁺, C₃H₂⁺, C₃H₃⁺, C₃H₄⁺², y C₇H₂⁺².

Tabla 35. Eficiencia iónica en la fotodisociación de Criseno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.

Iones	Energía, mJ/pulso					
	20.2	25.0	30.3	35.2	39.8	45.1
H ⁺	3.8	3.8	6.3	7.5	7.3	4.9
C ⁺	7.6	6.7	6.8	6.4	5.5	3.6
CH ₅ ⁺	4.8	5.2	3.2	3.0	2.4	1.8
CH ₆ ⁺	53.0	48.8	28.7	20.7	15.2	7.7
C ₂ ⁺	2.1	2.1	2.0	2.0	1.6	1.1
C ₂ H ₅ ⁺	2.8	2.8	1.5	1.6	1.5	0.7
C ₂ H ₆ ⁺	4.8	4.7	2.7	2.2	1.7	1.1
ME	15.4	23.7	40.8	47.4	54.6	65.7

H₂⁺ < 0.5 %, CH⁺, CH₂⁺, CH₃⁺, CH₄⁺ < 1.0 %, C₂H⁺, C₂H₂⁺, C₂H₄⁺ < 1.1%.

4.1.5. Fotodisociación de Pireno.

En la fotodisociación de Pireno se detectaron procesos a energías equivalentes a las suministradas por la absorción de dos (6.98 eV) a seis (20.94 eV) fotones. Procesos disociativos promovidos por la absorción de un fotón (3.49 eV) no fueron observados. Ver Tabla 36. Los espectros *ToF* de la fotodisociación de Pireno a diferentes energías por pulso, se muestran en la Fig. 63. Se caracterizan por ser espectros con pocas

señales: H^+ , iones protonados de carbono, $C_5H_8^+$, e iones metaestables formados a partir 30 mJ/p. En presencia de Argón como gas de arrastre se detectó la formación de Ar^+ y Ar^{+2} , dos procesos que requieren 15.80 y 27.62 eV, obtenidos por la absorción de 5 y 8 fotones, respectivamente. Esto permite concluir que a energías de 50.0 mJ/p, ocurren procesos de absorción de hasta 8 fotones. La absorción de dos fotones abre un canal predisociativo que lleva a la formación de los iones: C^+ , C_2^+ , C_2H^+ , $C_2H_2^+$. La formación del C^+ es un proceso favorable a bajas energías que alcanza un 30% de la corriente iónica total y decrece en la media que se incrementa la energía por pulso. Ver tabla 37.

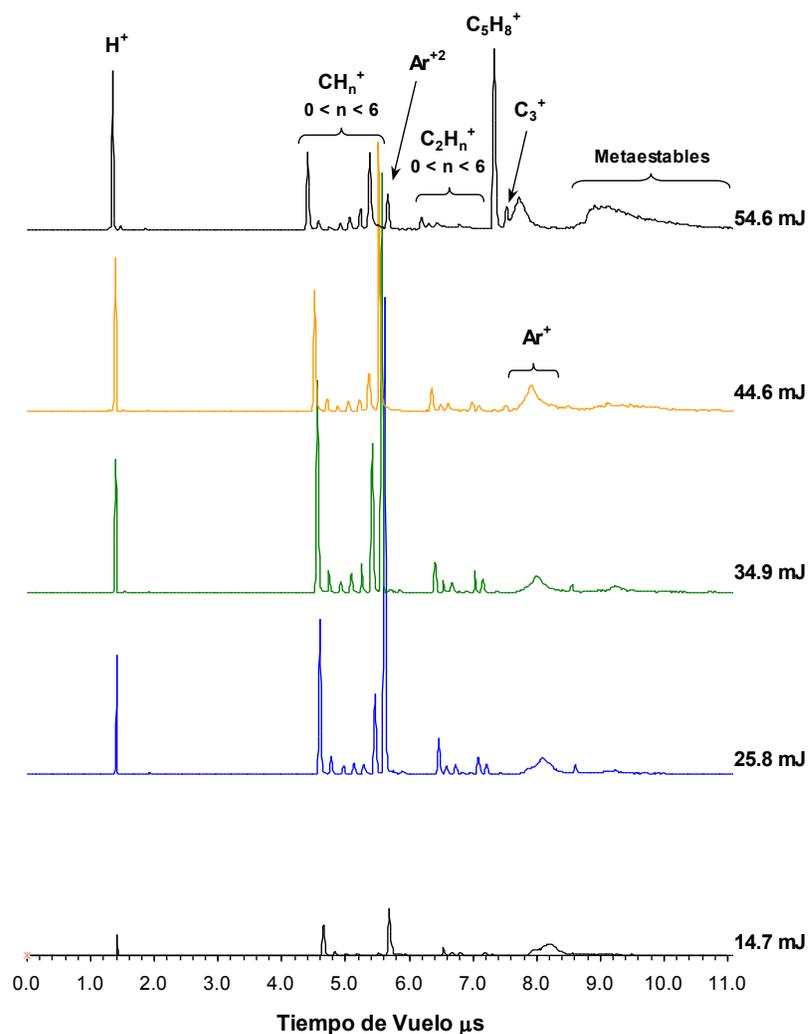


Figura 63. Espectros *ToF* de Pireno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.

Tabla 36. Número de fotones absorbidos en la fotodisociación de Pireno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.

n	Iones										
	H ⁺	C ⁺	CH ⁺	CH ₂ ⁺	CH ₃ ⁺	CH ₄ ⁺	CH ₅ ⁺	CH ₆ ⁺	C ₂ ⁺	C ₂ H ⁺	C ₂ H ₂ ⁺
n	3.05	1.98	2.85	2.96	2.99	4.06	6.06	5.13	2.06	2.03	1.98

Con la absorción de tres fotones, la molécula alcanza un estado superexcitado con 3.05 eV por encima de su potencial de ionización. Un estado desde donde la molécula se disocia rápidamente para formar los iones: H⁺, CH⁺, CH₂⁺ y CH₃⁺, en un periodo de tiempo muy inferior al requerido para que ocurra la autoionización. Con cuatro fotones se forma CH₄⁺, un canal disociativo poco probable. Con la absorción de cinco y seis fotones la molécula accede a un estado electrónico que favorece la formación de los iones CH₅⁺ y CH₆⁺, respectivamente, al igual como se observó en el caso del Criseno. La formación del CH₆⁺ es un canal disociativo importante que se favorece con el incremento de la energía, alcanzando una corriente iónica del 70% a 30.0 mJ/p.

Tabla 37. Eficiencia Iónica en la fotodisociación de Pireno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.

Iones	Energía, mJ/pulso				
	10.2	14.9	19.8	25.1	29.7
H ⁺	4.6	8.4	6.4	6.7	5.6
C ⁺	31.3	25.6	15.1	11.4	8.2
CH ₅ ⁺	0.6	0.5	1.9	4.8	3.0
CH ₆ ⁺	10.4	24.7	56.5	63.9	68.8
C ₂ ⁺	4.1	3.4	3.2	2.0	2.1
C ₂ H ⁺	1.1	1.0	0.0	0.5	0.5
C ₂ H ₂ ⁺	1.5	1.4	1.0	0.6	0.6
ME	25.4	20.0	10.6	4.8	12.0

CH⁺, CH₂⁺, CH₃⁺, CH₄⁺ < 1.0%, Otros iones < 0.5 %. ME: Metaestables.

Se detectó la formación de otros iones como: H₂⁺, C₂H₄⁺, C₃H₃⁺, a bajas corrientes iónicas. Los iones: C₃H₄⁺², C₅H₈⁺² y C₇H₇⁺², fueron detectados a energías por pulso superiores a 50.0 mJ, donde la intensidad de la radiación es suficiente para favorecer procesos de absorción de cinco y seis fotones. La formación de iones metaestables se observó por encima de 25 mJ/p, a estas condiciones procesos de absorción de cuatro fotones son posibles.

4.1.6. Fotodisociación de Fluoranteno.

A 355 nm, los espectros de fotodisociación-*ToF* de Fluoranteno se caracterizan por la presencia de iones de baja masa, básicamente H^+ y CH_n ($n: 0-6$), en el intervalo de energías entre 10 y 45 mJ/p, como puede observarse en la Fig. 64. En presencia de Argón como gas de arrastre, se observaron procesos inducidos por la absorción de unos, dos y tres fotones. Ver tabla 38.

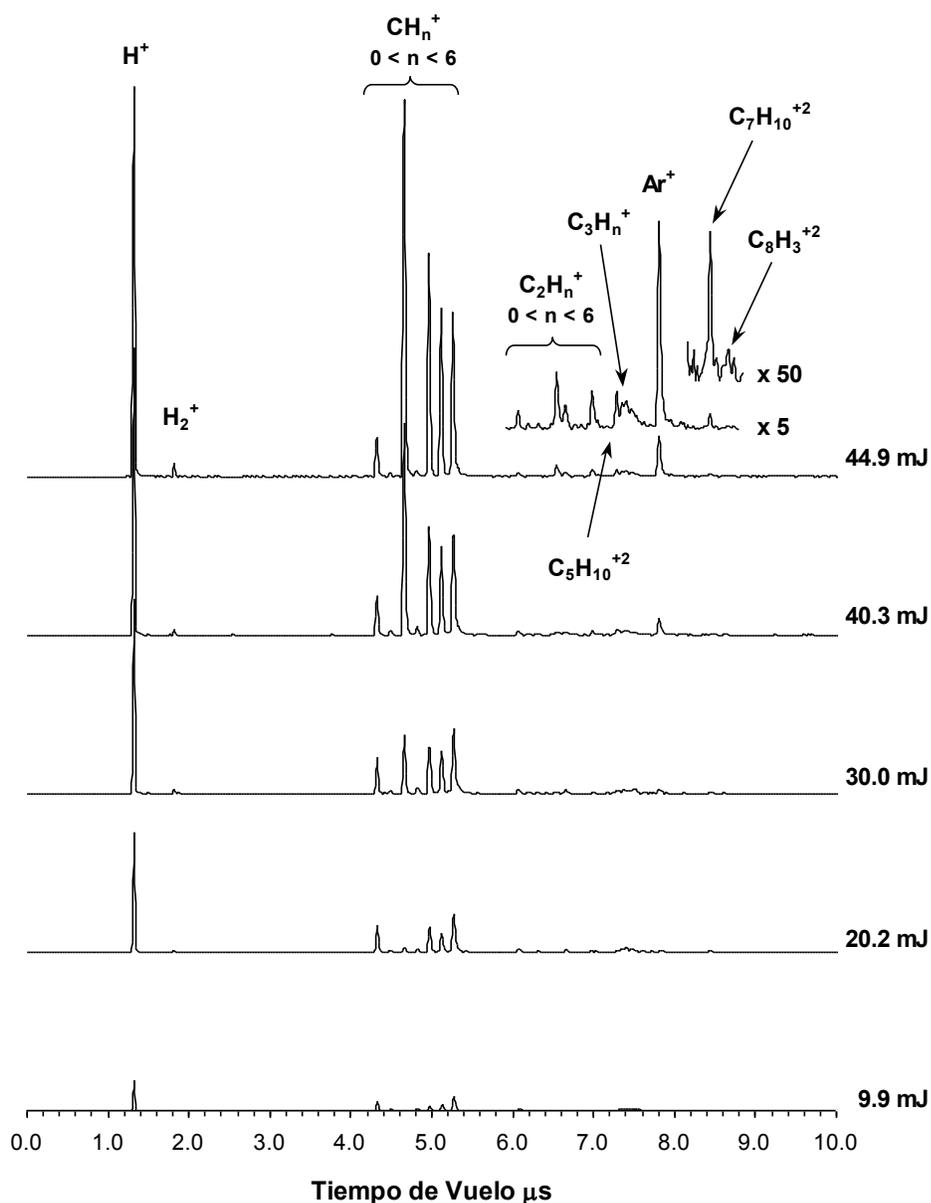


Figura 64. Espectros *ToF* de Fluoranteno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.

Tabla 38. Número de fotones absorbidos en la fotoionización de Fluoranteno a 355 nm.

Iones	SGA	Gases de Arrastre		
		He	Ar	Xe
H⁺	3.02	2.00	2.00	2.01
H₂⁺	2.04	---	2.07	---
C⁺	1.85	2.01	1.74	1.84
CH⁺	1.05	1.80	1.05	---
CH₂⁺	4.16	2.06	5.01	---
CH₃⁺	1.93	1.95	3.06	1.65
CH₄⁺	2.20	2.99	2.71	1.90
CH₅⁺	2.01	2.89	1.92	2.01
CH₆⁺	2.01	2.96	1.82	1.98
C₂H_n⁺	1.04	1.72	---	---
C₃H_n⁺	2.99	---	---	---

Error 5 %.

La absorción de un fotón no permite a la molécula alcanzar su primer estado electrónico excitado, S_1 (4.42 eV), con 3.49 eV se alcanza un estado disociativo que da origen al ión CH^+ . En ausencia de gas de arrastre también se observó la formación de $C_2H_n^+$. Sin embargo tanto en ausencia de gas de arrastre como en presencia de Argón, los procesos son poco probables, las corrientes iónicas medidas en todo el intervalo de energías utilizado, 5-40 mJ/p, no supera el 4%, ver Tabla 39.

La absorción de dos fotones, en presencia de Argón como gas de arrastre, permite a la molécula acceder a un estado electrónico excitado, a partir del cual se originan los iones: H^+ , H_2^+ , C^+ , CH_5^+ y CH_6^+ . Sin gas de arrastre, la formación del H^+ , procede desde un estado electrónico superexcitado, que se alcanza por la absorción de tres fotones, 0.92 eV arriba de su potencial de ionización. Un estado electrónico a partir del cual la molécula disocia muy rápido sin dar origen al ión molecular. Estos canales constituyen las principales rutas disociativas de la molécula en el intervalo de energías utilizado, como se observa en la Tabla 39. La formación del CH_2^+ , que se origina en estados disociativos de alta energía, absorción de cuatro y cinco fotones, en ausencia de gas de arrastre y con Argón, respectivamente; es un proceso que se favorece conforme se incrementa la energía por pulso, ver Tabla 39.

Otros iones mono y doblemente cargados fueron detectados *CI* inferiores al 1%: CH^+ , CH_3^+ , CH_4^+ , C_2^+ , C_3^+ , C_3H^+ , C_3H_4^+ , C_3H_6^+ , C_4H^+ , C_4H_8^+ , C_5H^+ , C_5H_6^+ , C_5H_7^+ , C_5H_8^+ , C_6H^+ , C_9H_4^+ , C_9H_8^+ , $\text{C}_9\text{H}_{11}^+$, $\text{C}_3\text{H}_4^{+2}$, $\text{C}_3\text{H}_5^{+2}$, C_5^{+2} , $\text{C}_5\text{H}_4^{+2}$, $\text{C}_5\text{H}_{10}^{+2}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}^{+2}$, $\text{C}_6\text{H}_5^{+2}$, $\text{C}_7\text{H}_3^{+2}$, $\text{C}_7\text{H}_{10}^{+2}$, $\text{C}_9\text{H}_{10}^{+2}$, $\text{C}_{10}\text{H}^{+2}$, $\text{C}_{11}\text{H}_8^{+2}$.

A energías superiores a 40.0 mJ/p se detectó la ionización del Argón, al igual que en la fotodisociación de Criseno y Pireno. La formación de iones baja masa, <20 *umas*, puede estar relacionada con estabilidad estructural de la molécula, a diferencia de los otros *HAPs* estudiados, el Fluoranteno posee un anillo de cinco miembros, que produce tensión en los enlaces C-C-C que unen el anillo bencénico y nafténico, una característica que favorece la apertura del anillo y la disociación molecular desde estados excitados

Tabla 39. Eficiencia Iónica en la fotodisociación de Fluoranteno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.

Iones	Energía, mJ/pulso						
	4.0	8.0	12.0	16.4	20.0	25.5	29.8
H^+	28.7	33.3	38.6	34.5	30.5	32.8	33.0
C^+	8.5	4.5	3.6	3.2	2.9	3.0	3.3
CH_2^+	1.3	0.7	7.5	16.1	31.1	29.5	29.6
CH_4^+	1.3	7.3	10.4	13.3	13.8	14.8	15.2
CH_5^+	8.1	10.5	9.7	9.2	7.2	7.3	7.2
CH_6^+	37.7	37.7	26.4	20.4	10.7	8.2	4.5
C_2H^+	2.7	0.8	0.2	0.5	0.2	0.1	0.1
C_2H_2^+	4.5	0.8	0.3	0.2	0.2	0.1	0.2
C_2H_4^+	0.9	0.9	0.7	0.8	1.7	2.1	4.8

$\text{CH}^+ < 0.1\%$, $\text{H}_2^+ < 1.1\%$, $\text{CH}_3^+ < 1.4\%$, $\text{C}_2^+ < 1.8\%$, $\text{C}_2\text{H}_5^+ < 1.8\%$.

4.1.7. Fotodisociación de Perileno.

El Perileno tiene sus primeros estados electrónicos excitados, S_1 y S_2 , a energías de 2.83 y 3.67 eV [Tan, 2005]. En nuestros experimentos no se observaron procesos disociativos inducidos por la absorción de un fotón, en todos los casos los iones observados proceden de procesos disociativos inducidos por la absorción de fotones, ver Tabla 40. Los dos fotones dan a la molécula una energía de 6.98 eV, suficientes

para que sea ionizada, PI : 6.96 eV. La Fig. 65 muestra los espectros de fotodisociación-*ToF*, de la molécula, obtenidos a diferentes energías por pulso.

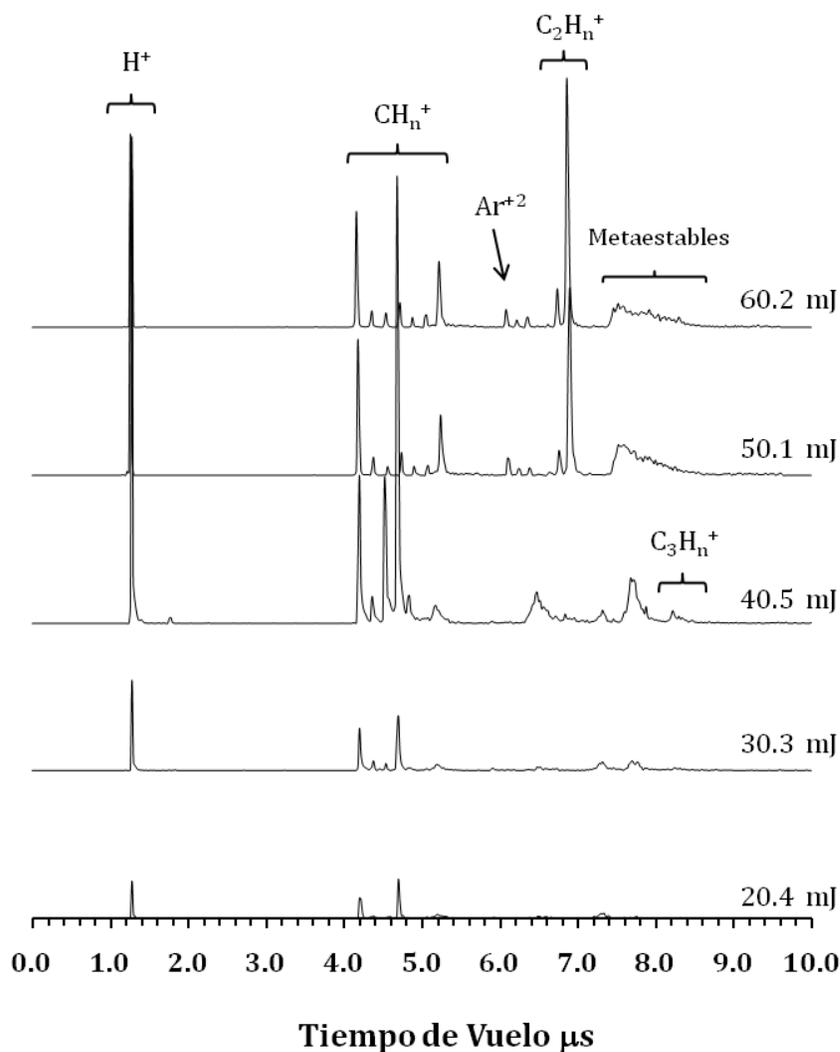


Figura 65. Espectros *ToF* de Perileno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.

El estado ionizado, D_0 , la molécula se disocia rápidamente para formar iones fragmento de baja masa; iones monocargados: H^+ , H_2^+ , C^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , CH_4^+ , CH_5^+ , CH_6^+ , C_2^+ , $C_2H_2^+$, C_3^+ , $C_3H_2^+$, $C_3H_6^+$, C_4^+ , C_4H^+ , $C_4H_4^+$, $C_5H_4^+$, $C_5H_6^+$, y doblemente cargados: C_4H^{+2} , $C_4H_9^{+2}$, $C_4H_{10}^{+2}$, $C_5H_6^{+2}$, C_9^{+2} , $C_9H_4^{+2}$. En todo el intervalo de energías utilizado, 10-50 mJ/p, los principales canales disociativos favorecen la formación de H^+ (15-19%), C^+ (15-9%), CH_3^+ (22-24%) y $C_3H_2^+$ (10-2%), como se puede observar en la Tabla 41. A diferencia de los casos anteriores, la formación de iones de carbono

altamente hidrogenados es un proceso poco probable, llegando a una corriente iónica del de 8 % para la formación del CH_6^+ , y disminuyendo su corriente iónica en función del incremento de la energía por pulso.

Tabla 40. Número de fotones absorbidos en la fotodisociación de Perileno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.

	Iones								
	H^+	C^+	CH^+	CH_2^+	CH_3^+	CH_6^+	$\text{C}_4\text{H}_{10}^{+2}$	C_3H_2^+	ME
n	2.06	2.01	2.03	2.01	1.98	1.72	2.02	1.95	2.02

ME: Metaestables

Tabla 41. Eficiencia Iónica en la fotodisociación de Perileno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.

Iones	Energía, mJ/pulso					
	20.4	25.2	29.7	35.3	40.7	45.2
H^+	15.3	15.1	16.2	16.5	17.0	18.4
C^+	15.8	14.0	13.3	10.8	8.7	9.7
CH^+	2.9	2.4	2.5	2.3	2.0	2.1
CH_2^+	1.9	3.0	2.0	2.3	10.0	5.1
CH_3^+	22.8	22.2	22.8	19.3	27.2	23.9
CH_6^+	7.8	5.8	7.3	5.4	3.0	4.4
$\text{C}_4\text{H}_{10}^{+2}$	4.1	3.0	3.2	3.5	6.2	4.5
C_3H_2^+	10.7	9.0	---	---	---	---
ME	8.2	15.0	16.5	24.7	15.2	22.1

ME: Metaestables, $\text{H}_2^+ < 0.5\%$, C_2^+ , $\text{C}_2\text{H}_2^+ < 1.3\%$, $\text{C}_3^+ < 1.1\%$, $\text{C}_5\text{H}_6^{+2} < 1.5\%$.

La formación de estructuras metaestables se observó a energías superiores a 35 mJ/p, una región de energías donde la absorción de tres o más fotones es probable. Posiblemente la formación de estos iones se origina en un estado electrónico con una energía cercana a los 10.47 eV, 3.51 eV por encima de su potencial de ionización. La formación de Ar^{+2} , por encima de los 45 mJ/p, confirma que incluso procesos de seis y siete procesos ocurren a estas energías por pulso.

4.1.8. Fotodisociación de Coroneno.

La Fig. 66 muestra los espectros de fotodisociación-*ToF* de Coroneno a diferentes energías por pulso. Los espectros se caracterizan por la presencia de pocas señales.

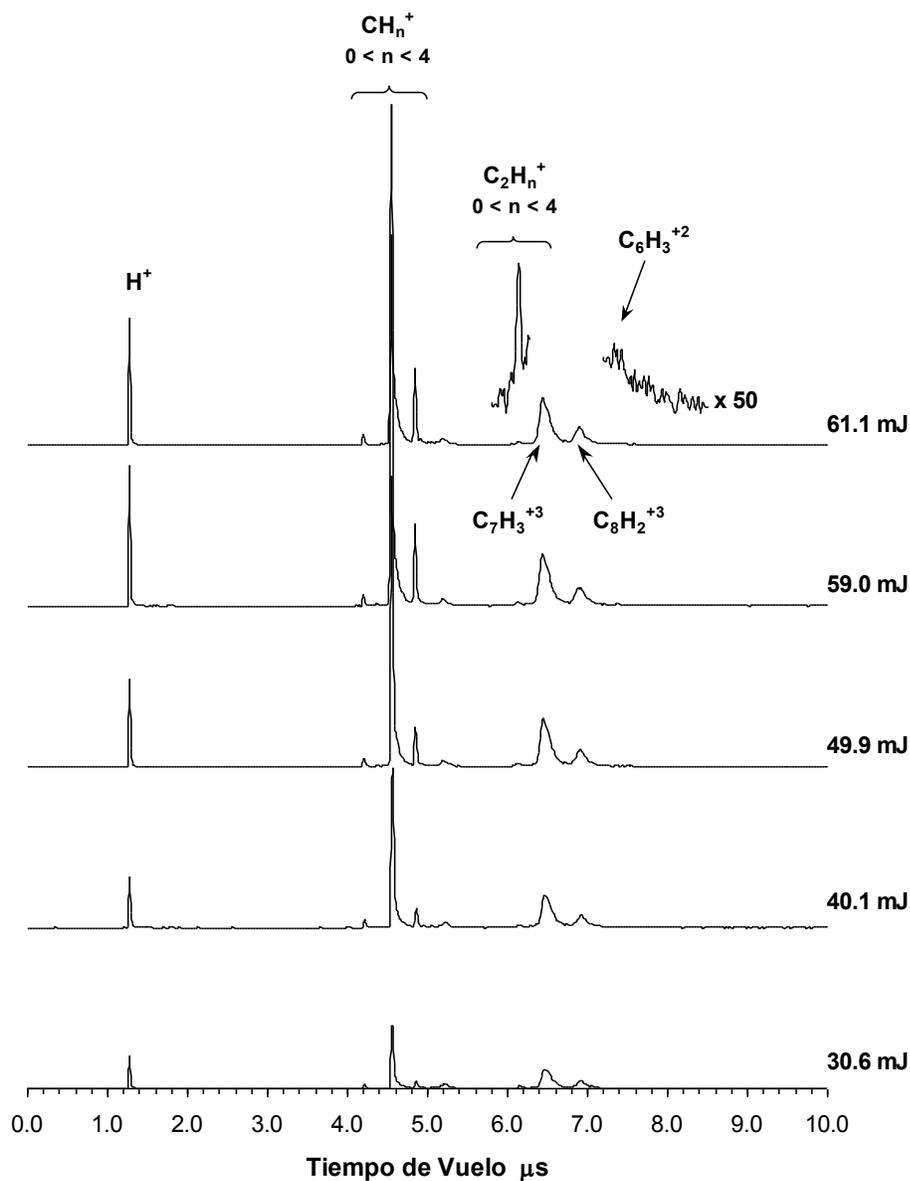


Figura 66. Espectros *ToF* de Coroneno a 355 nm. Sin gas de arrastre.

Se detectaron procesos disociativos a las energías suministradas por la absorción de uno a cinco fotones, ver Tabla 42. Se detectó la formación de los iones monocargados: H^+ , H_2^+ , C^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , CH_4^+ , CH_5^+ , CH_6^+ , C_2^+ , $C_2H_2^+$, C_3^+ , $C_3H_2^+$, $C_3H_5^+$, $C_3H_6^+$, $C_4H_3^+$, $C_4H_6^+$, $C_5H_5^+$, y los doblemente cargados: C_3H^{+2} , $C_3H_5^{+2}$, C_5^{+2} , $C_6H_3^{+2}$, C_7^{+2} , $C_7H_4^{+2}$, $C_8H_2^{+2}$, C_9^{+2} , $C_9H_5^{+2}$. La mayoría de ellos con corrientes iónicas inferiores al 0.5 %.

Tabla 42. Número de fotones absorbidos. Fotodisociación de Coroneno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.

	Iones						
	H ⁺	C ⁺	CH ₂ ⁺	CH ₃ ⁺	CH ₄ ⁺	CH ₆ ⁺	C ₂ H ₂ ⁺
n	1.97	2.02	4.98	4.97	3.98	1.07	2.02

Con la absorción de un fotón la molécula accede al estado electrónico S_1 , posiblemente un modo vibracional desde donde se favorece la formación del ión CH_6^+ , una canal disociativo importante a bajas energías, 20 mJ/p. Con el incremento de la energía la probabilidad de absorción de dos fotones se incrementa y la molécula accede a un alto estado electrónico, $>S_3$, pero por debajo del estado D_0 , en esas condiciones la molécula disocia para formar los iones H^+ , C^+ y $C_2H_2^+$, el primero un producto disociativo importante, los dos últimos canales disociativos poco probables a bajas energías, ~3%. Ver Tabla 43. La baja corriente iónica observada es debida a la baja población de moléculas en el estado predisociativo, resultado de un efectivo proceso de desactivación por relajación vibracional, que compite con el proceso disociativo.

El incremento de la energía por pulso, favorece la absorción de cuatro y cinco fotones, con cuatro fotones la molécula accede a un estado electrónico superexcitado, desde donde se disocia para formar el ión CH_4^+ , detectado a corrientes iónicas inferiores al 6%. Con la absorción de cinco fotones, 17.45 eV, la molécula alcanza un estado electrónico con 10.16 eV por encima de potencial de ionización. En esas condiciones, la molécula se disocia para formar los iones CH_2^+ y CH_3^+ , el primero de ellos formado a través de un canal disociativo importante, con corrientes iónicas que varían entre un 18 y 40 %, ver Tabla 43.

La formación de iones múltiplemente cargados, +2, se observaron en todo el intervalo de energías utilizado. Con corrientes iónicas que oscilaron entre el 35 y 42 %. Posiblemente su formación ocurre a través de procesos que implican un doble fotodespojo de electrones desde un estado electrónico superexcitado, o un mecanismo concertado que involucra estados predisociativos. Las bajas corrientes iónicas

detectadas en la mayoría de los casos, iones mono y multicargados se atribuyen al rápido decremento de la población de moléculas en los estados excitados, debido a los eficientes mecanismos de relajación vibracional que pueden actuar, debido al gran número de grados de libertad vibracional presentes en la molécula.

Tabla 43. Eficiencia iónica. Fotodisociación de Coroneno a 355 nm. Argón como gas de arrastre.

Iones	Energía, mJ/pulso					
	20.3	25.2	30.6	35.3	40.1	45.5
H⁺	14.4	10.8	8.0	7.4	7.4	7.2
C⁺	3.0	2.1	1.9	1.5	1.4	1.2
CH₂⁺	18.0	24.1	31.2	35.6	39.1	39.1
CH₃⁺	1.0	1.4	1.5	1.3	1.6	1.7
CH₄⁺	3.9	3.8	3.7	4.5	4.6	5.8
CH₆⁺	14.6	10.0	6.6	5.1	4.5	4.0
C₂H₂⁺	3.3	2.8	2.0	1.7	1.6	1.5
MC	36.9	39.7	40.2	38.4	36.1	35.4

H₂⁺ < 0.2 %, CH⁺ < 0.5 %, C₂⁺ < 1.0 %, C₃⁺ < 1.0 %, C₃H₂⁺, C₃H₃⁺, C₃H₅⁺, C₃H₆⁺ < 1.0 %. MC: Multicargados.

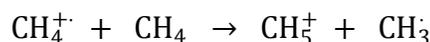
4.2. Formación de los iones superhidrogenados de carbono. CH₅⁺ y CH₆⁺. Argumentos Experimentales y Teóricos.

La identificación de iones de carbono altamente hidrogenados, sistemas superácidos, es de gran importancia en ciencias básicas, química y física, así como en astroquímica y astrofísica [Olah, 1996; Olah, 1997]. La formación de estructuras de carbono con características pentavalentes y hexavalentes no ha sido observada en condiciones normales de laboratorio. Pero la formación de este tipo de sistemas es posible en condiciones que pueden ser fácilmente obtenidas en el medio interestelar, donde la existencia de nubes moleculares y plasmas densos, ricos en carbono e hidrógeno, es probable. El estudio de sus características espectroscópicas es de gran interés en ciencias del espacio, ya que abre la puerta a la identificación de nuevos sistemas moleculares y clústeres en el medio interestelar; así como aspectos fundamentales física atómica molecular y reactividad química.

En todos los experimentos de fotodisociación a 355 nm, llevados a cabo, se ha detectado la formación de iones de masas nominales, m/z : 12, 13, 14, 15, 16, 17 y 18. Los cinco primeros asignados a los iones C^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ y CH_4^+ . Los iones de masas 17 y 18 no son fácilmente identificados por diferentes razones: Uno, pueden ser el resultado de trazas de agua en la muestra y ser el producto de su fotoionización, iones HO^+ y H_2O^+ . Dos, ser asignados a iones de composición C:5H y C:6H. Y tres, el ión de m/q 18, puede ser el ión doblemente ionizados, C_3^{+2} , formado durante el proceso disociativo molecular.

El primer problema para identificar y posteriormente estudiar los mecanismos de formación de los iones con m/z igual a 17 y 18, es asignar su composición atómica. Debido a la baja resolución de la técnica, *L-ToF-MS*, la asignación inequívoca de los iones mediante sus masas exactas no es posible. Una alternativa es analizar la composición isotópica del ión 18, iones isotópicos con una relación m/z igual a 18, 19 y 20 para asignar su composición atómica. Tres situaciones son posibles: Primero, el ión C_3^{+2} tiene una composición isotópica: 96.736 %, 3.228 % y 0.036 %, para los iones con m/z 18, 18.5 y 19, respectivamente. El ión con m/z de 18.5 no fue detectado y por tanto la formación de este ión mediante un mecanismo disociativo doblemente ionizante se descarta. En el segundo y tercer casos, se analizan la composición de los iones con base en la posible presencia de agua o una posible especie altamente protonada de carbono: H_2O y C:6H. Los patrones isotópicos son: 18(99.732 %), 19(0.068 %) y 20(0.200 %) para el H_2O , y 18 (98.811 %), 19(1.181 %), 20(0.001 %) para el C:6H. La abundancia relativa de los iones de masas 18 y 19, calculada a partir de los espectros *ToFs* de Naftaleno, es 98.724 y 1.222. Lo que permite identificar inequívocamente la composición atómica del ión m/q 18 como C:6H.

La detección del CH_5^+ no es nueva, fue identificado desde los comienzos de la espectrometría de masas y el desarrollo de las técnicas de ionización química mediante el uso de metano como gas reactante [Harrison, 1992; Pierce, 1974]. El ión, se puede formar mediante un proceso de transferencia de protones inducida por colisiones a bajas presiones, como se observa a continuación:



El CH_5^+ , es una especie iónica muy interesante que se puede formar en plasmas densos. Mediante experimentos de confinación iónica, espectroscopia IR de alta resolución [Huang, 2006; Asvany, 2005] y cálculos de primeros principios, su estructura ha sido calculada y verificada experimentalmente [Heck, 1991; Munson, 1965; Schreiner, 2000; White, 1999, Huang, 2006,] y sus tiempos de vida media medidos [Asvany, 2004]. El CH_5^+ , es considerado desde el punto de vista químico, como una especie superácida, al igual que sus análogos de nitrógeno y oxígeno, NH_4^+ y H_3O^+ [Marx, 1997]. Su especie neutra, CH_5 , y su ión doblemente cargado, CH_5^{+2} , han sido estudiados por su importancia en catálisis [Rasul, 1997; Selgren, 1987]. Extensos trabajos teóricos utilizando cálculos *ab initio*, método perturbacionales, MP_2 y de clúster acoplados, $\text{CCSD}(T)$, han demostrado que el CH_5^+ posee una superficie de energía potencial, *SEP*, con tres mínimos, correspondientes a tres estructuras estables y la misma energía potencial, con simetrías $e\text{-C}_s$, C_{2v} y $s\text{-C}_s$; conectados a través de la superficie de energía potencial por estados de transición con energías de 29 cm^{-1} (3.59 meV) y 341 cm^{-1} (42.28 meV) [Gerlich, 2005; Kramer, 1999; Marx, 1999].

En el presente trabajo se utilizaron cálculos *ab-initio*, a nivel de la *Teoría de Funcionales de la Densidad*, *DFT*, [Frich, 2003], para estudiar las características estructurales, energéticas y espectroscópicas de los iones CH_5^+ y el sistema $[\text{C:6H}]^+$. Se ha seleccionado una base 6-311++G(3d,2p), que incluye funciones de polarización del tercer nivel sobre el átomo de carbono y del segundo sobre los átomos de hidrógeno, y funciones difusas que consideran efectos a largo alcance. Comparativamente, se utilizaron métodos a nivel de la *Teoría de Perturbaciones*, Möller-Pleset, MP_2 y MP_4 , para validar los resultados obtenidos a nivel de la *Teoría de los Funcionales de la Densidad*. Inicialmente se exploró la *SEP* del CH_5^+ para buscar los mínimos de energía, la Fig. 67 muestra uno de los mínimos encontrados, con simetría $e\text{-C}_s$, la Tabla 44 reporta sus características estructurales: cargas atómicas, calculadas mediante

análisis poblacional de Mülliken, distancias interatómicas y el momento dipolar. Las características estructurales han mostrado estar en buena concordancia, comparativamente, utilizando los tres métodos: *DFT*, *MP₂* y *MP₄*.

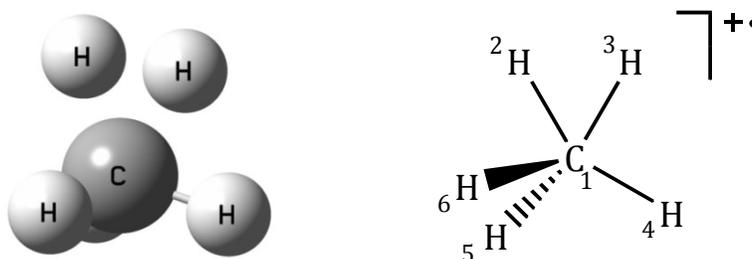


Figura 67. Estructura del CH_5^+ . Optimizada UB3LYP/6-311++G(3d,2p).

Tabla 44. Características estructurales y energéticas del ión CH_5^+ . Usando *DFT*.

		Átomo					
		C1	H2	H3	H4	H5	H6
Carga Mülliken		0.261088	0.258000	0.266258	0.242214	0.247307	0.247309
Distancias	C1	---	1.182199	1.186589	1.109232	1.087389	1.087390
	H2		---	0.98836	2.04164	1.71492	1.71488
	H3			---	1.42490	1.94232	1.94233
	H4				---	1.77705	1.77704
	H5					---	1.87911
	H6						---
Momento Dipolar*		1.5078					

Ángulos: A_{213} : 49.32, A_{314} : 76.64, A_{415} : 107.99, A_{516} : 119.55, A_{614} : 107.99, A_{215} : 98.07, A_{216} : 98.07, A_{214} : 125.97.

* Debye.

El espectro *IR* calculado, sin escalamiento de base, a nivel *DFT*, ha mostrado estar en buena aproximación con los resultados experimentales reportados por Huang [2006]. La Fig. 68 muestra el espectro calculado, los modos vibracionales asociados a cada frecuencia y en paréntesis los resultados experimentales.

La detección e identificación del ión $[\text{C}:6\text{H}]^+$ es nueva, Asvany [Asvany, 2004] ha propuesto su existencia como un complejo molecular $\text{CH}_4^+:\text{H}_2$ que da origen a un estado de transición durante la formación del ión CH_5^+ , ver Fig. 69, y propone su

tiempo de vida en unos pocos nanosegundos. Algunos trabajos han reportado estudios teóricos de la estructura de los iones CH_6^{+2} o CH_7^{+3} [Babinec, 2004; Lammertsma, 1983; Olah, 1996, Olah, 1997] cuya formación se puede explicar por la interacción entre la molécula de metano, CH_4 , con dos y tres protones. Estos iones son sistemas superácidos que permiten estudiar y romper con los paradigmas establecidos sobre la tetravalencia del átomo de carbono. La formación de los iones CH_5^+ y CH_6^+ , implica la existencia de un estado altamente coordinado del átomo de carbono y/o la posible formación uno o dos enlaces adicionales.

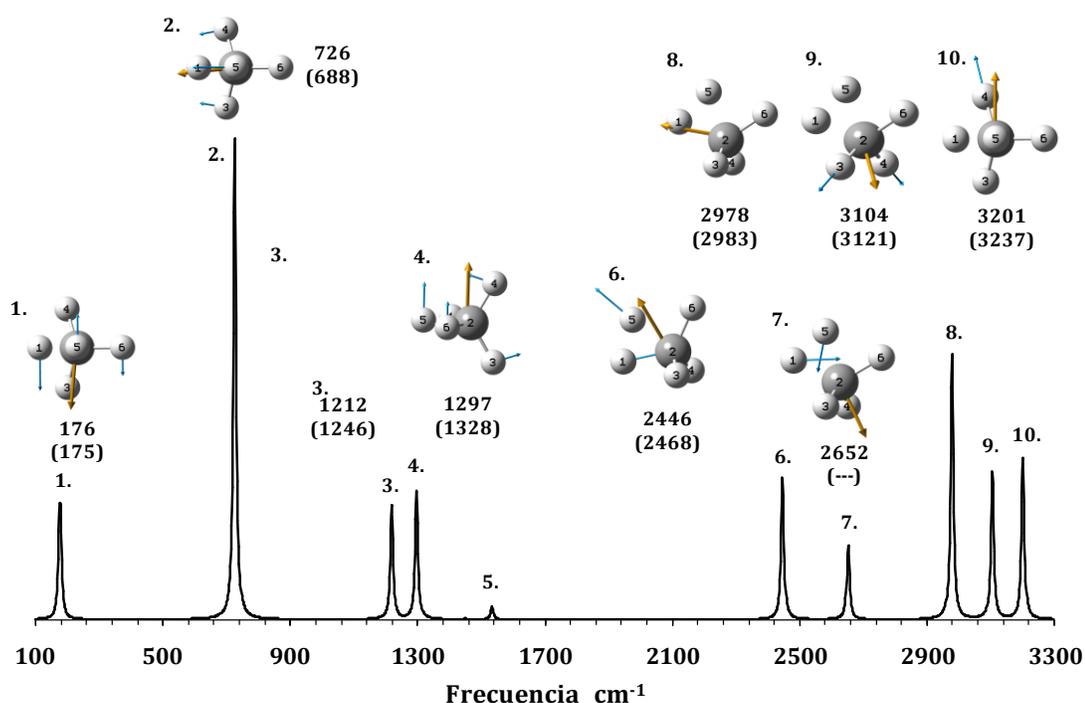


Figura 68. Espectro IR del CH_5^+ calculado usando DFT. En paréntesis datos de Huang, 2006.

A continuación se presentan argumentos experimentales y teóricos que intentan explicar la formación, estructura y estabilidad del ión $[\text{C}:6\text{H}]^+$. Aplicando la ley de potencias, Sec. 1.5, la formación de los iones H_n^+ y CH_n^+ esta mediadas por procesos de primer y segundo orden, uno y dos fotones.

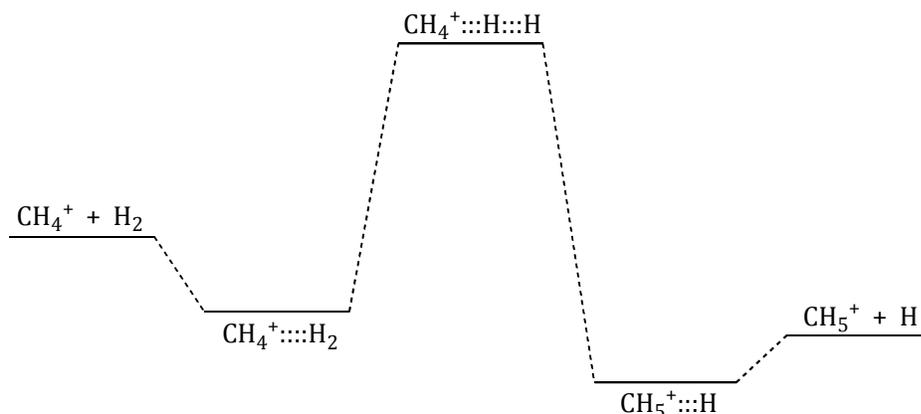


Figura 69. Interacción $\text{CH}_4^+\text{-H}_2$ y formación del ión CH_5^+ [Asvany, 2004].

En algunos casos se observa que la utilización de los gases de arrastre puede perturbar el orden de los procesos, lo cual constituye una evidencia del efecto de solvatación o clustering mediante interacciones de van der Waals, entre la molécula de *HAP* y el gas de arrastre, ver Tabla 45.

Tabla 45. Número de fotones absorbidos en la formación de los iones H_n^+ , $[\text{C:nH}]^+$. Fotoionización de Naftaleno a 355 nm.

Ión	Gas de Arrastre					
	SGA	Helio	Neón	Argón	Criptón	Xenón
H^+	1.99	1.88	2.00	1.97	2.03	2.10
H_2^+	2.02	2.00	---	---	---	2.15
C^+	0.91	1.11	1.05	1.04	1.81	1.95
CH^+	1.02	1.08	0.98	1.04	1.00	1.04
CH_2^+	1.03	1.92	1.68	1.97	2.09	1.99
CH_3^+	1.01	1.97	1.84	1.39	2.17	2.04
CH_4^+	1.97	2.02	1.93	1.93	1.03	2.01
CH_5^+	2.02	2.17	2.12	1.95	2.00	2.02
CH_6^+	1.99	2.14	2.04	2.07	1.96	1.81

Error 5 %.

En ausencia de gas de arrastre, los procesos de primer orden dan origen a los iones C^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , los cuales se forman mediante un proceso del tipo disociación-ionización, a través de un alto nivel vibracional del estado S_0 . Los procesos de segundo orden dan origen a los iones H^+ , H_2^+ , CH_4^+ , CH_5^+ y $[\text{C:6H}]^+$. El incremento en la intensidad de radiación favorece los procesos de segundo orden, de la Fig. 70a se

observa cómo cambia la relación CH_n^+/H^+ . Para los iones que siguen un proceso de primer orden la relación disminuye en forma exponencial, mientras que para los otros iones, segundo orden, la relación entre corrientes iónicas permanece constante. La formación de iones mediante el proceso de segundo orden no está mediada por la formación de las especies durante el proceso de primer orden. En el caso de la relación CH_n^+/C^+ , Fig. 70b.

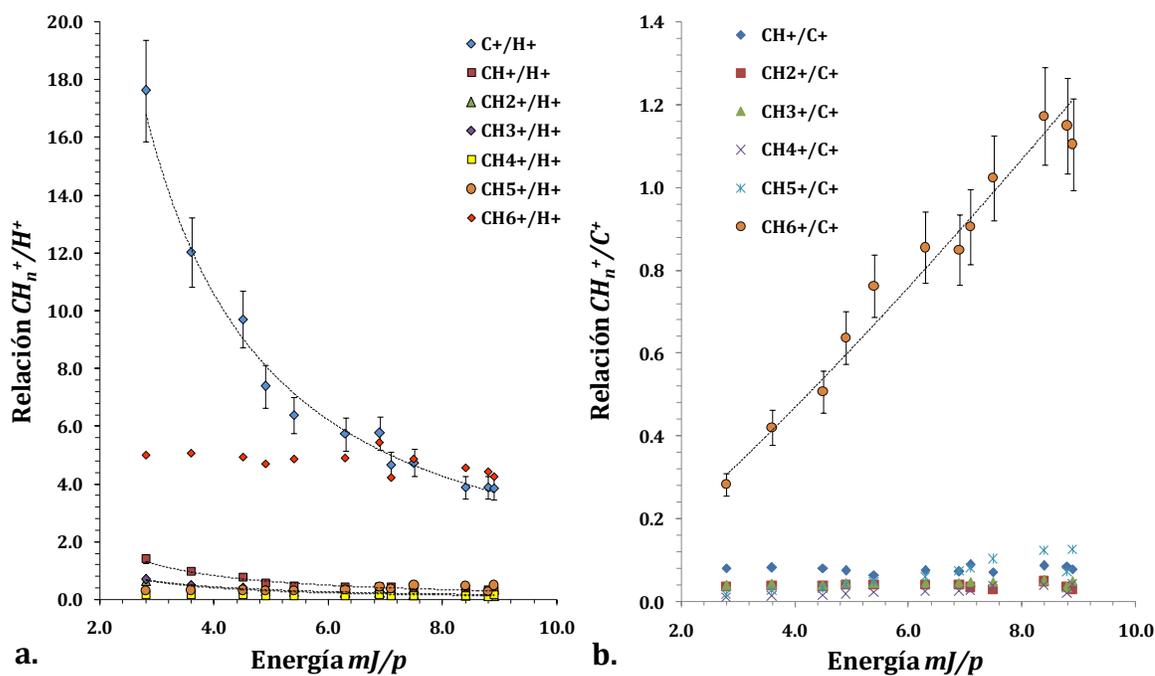


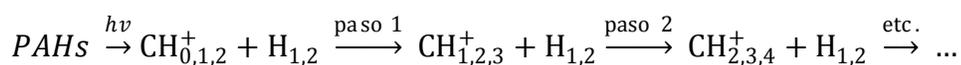
Figura 70. Relaciones de corriente iónicas en la formación de iones hidrogenados del carbono. Fotodisociación de Naftaleno de 355 nm. Sin gas de arrastre.

La energía suministrada por la absorción de un segundo fotón de 355 nm, 3.49 eV, lleva el sistema a un estado excitado de 6.98 eV, el cual no interacciona mediante ningún mecanismo de acoplamiento vibracional con el estado electrónico al que se accede por la absorción del primer fotón. El proceso de relajación radiativo o no radiativo desde el segundo estado excitado, ocurre a una escala de tiempo mayor comparativamente con los procesos disociativos observados.

Explicar la formación de especies altamente hidrogenadas del carbono es difícil. De acuerdo con la teoría del orbital molecular, la hibridación del átomo carbono,

estabiliza el átomo, $sp^3 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^2$. En el estado $1s^2 2s^2 2p^2$, el átomo de carbono puede formar cuatro enlaces. La formación de enlaces adicionales en el átomo de carbono, implica que orbitales atómicos de mayor energía, $3s$, sean ocupados, este es un proceso no favorecido energéticamente. La formación de un sistema $[C:6H]^+$, implica entender el mecanismo de formación y su posible estructura.

La formación de las especies hidrogenadas se puede explicar por dos mecanismos diferentes. El primero, un mecanismo de crecimiento, mediante el cual átomos o moléculas de hidrógeno, se adicionan en forma sucesiva a una especie catiónica primaria, C^+ , CH^+ o CH_2^+ , que se pueden formar a partir de procesos disociativo de primer orden de la moléculas de *HAP*, en una secuencia como se muestra a continuación:



En las Figs. 71, 72 y 73, se muestran las secuencias de formación de las especies hidrogenadas de carbono mediante el mecanismo de crecimiento propuesto, obtenidos utilizando los métodos teóricos utilizados para el CH_5^+ , *DFT/UB3LYP/6-311++G(3d,2p)* y la metodología de reacciones isodésmicas. Los resultados fueron confirmados mediante los métodos perturbacionales, *MP₂* y *MP₄*, mencionados anteriormente. De la Fig. 71 se observa como la adición sucesiva de dos moléculas de hidrógeno al ión CH^+ , da origen al ión CH_5^+ ; un proceso global que es favorecido energéticamente. La primera etapa, $CH^+ + H_2 \rightarrow CH_3^+$, libera una energía de $412.68 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, en la segunda etapa: $CH_3^+ + H_2 \rightarrow CH_5^+$, la estabilización alcanza las $47.69 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. La adición de un átomo de hidrogeno extra en una tercera etapa conduce a la formación del sistema $[C:6H]^+$, favorecido en $5.53 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, para la estructura más estable, Fig. 74d.

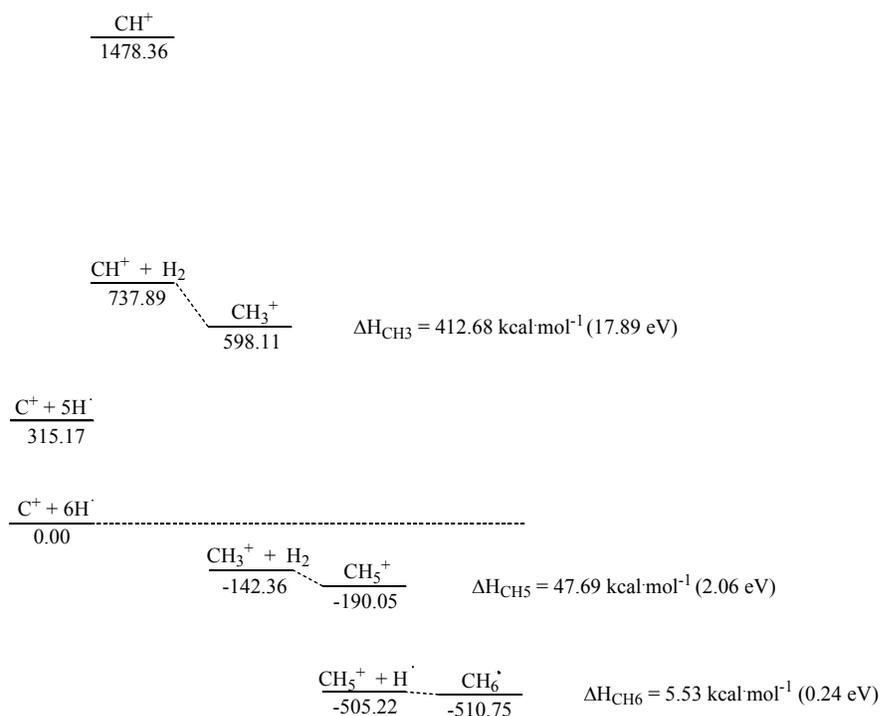


Figura 71. Formación de CH₅⁺. Adición sucesiva de H₂.

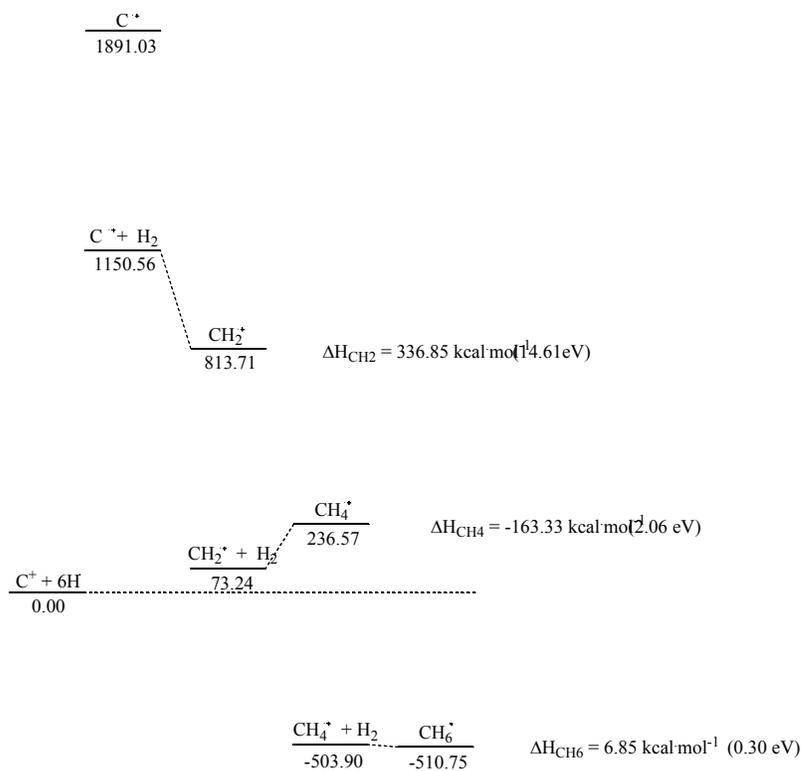


Figura 72. Formación de [C:6H]⁺. Adición sucesiva de H₂.

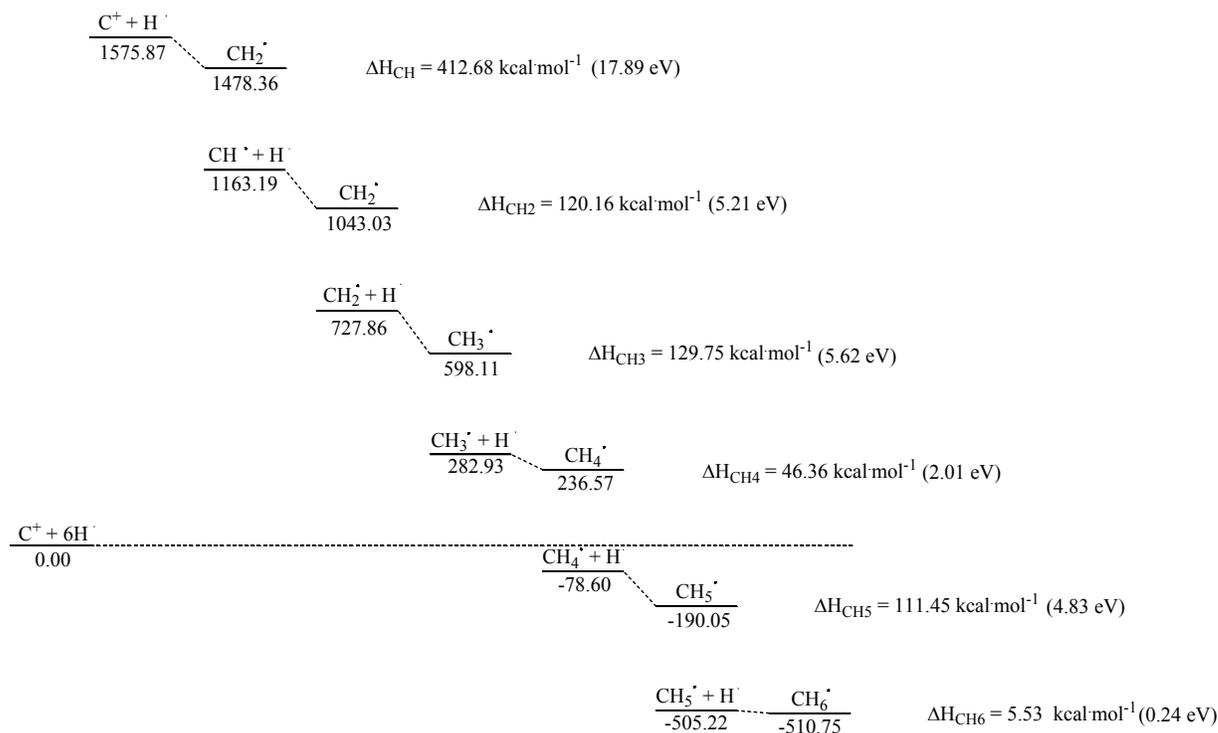


Figura 73. Formación de CH_5^+ y $[C:6H]^+$. Adición sucesiva de H.

Una secuencia adicional, Fig. 73, explica la formación del sistema $[C:6H]^+$, mediante la adición sucesiva de átomos de hidrógeno al ión C^+ , obtenido en el proceso de primer orden. La secuencia completa involucra seis etapas, todas favorecidas energéticamente y con energías de reacción de: 412.68, 120.16, 129.75, 46.36, 11.45 y 5.553 $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, de la primera a la sexta etapa, respectivamente. Aunque el mecanismo de crecimiento es energéticamente favorable, es difícil establecer si a la densidad del plasma obtenido mediante los procesos de fotodisociación, y las secciones eficaces de interacción entre especies iónicas sean suficientemente grandes para que el proceso sea favorable. Más evidencia espectroscópica debe ser obtenida para que sea validado.

El segundo mecanismo, que explica la formación de un sistema $[C:6H]^+$, es mediante un acoplamiento de modos vibracionales de un estado electrónico al que se accede por la absorción de los dos fotones de 355 nm. La evidencia experimental muestra que durante la fotodisociación de Antraceno, Fig. 60, Criseno, Fig. 62 y Pireno,

Fig. 63, los *ToFs* de los iones disminuyen a medida que se incrementa la energía del pulso láser. Los *ToFs* se reducen como consecuencia del incremento de la energía cinética de los iones, un fenómeno que se puede explicar mediante un mecanismo conocido como liberación de energía cinética (*Kinetic Energy Release*), en el cual la absorción de energía lleva al sistema a un estado disociativo y parte de la energía vibracional es transferida al ión durante la disociación; en consecuencia, el ión incrementa su E_k y reduce su *ToF*.

Los cálculos teóricos llevados a cabo permiten concluir que el sistema $[C:6H]^+$ puede existir en cinco arreglos estructurales, Fig. 74. Sus características: distancias interatómicas, cargas atómicas (Análisis de Población de Mülliken) y sus momentos dipolares son reportados en la Tabla 48.

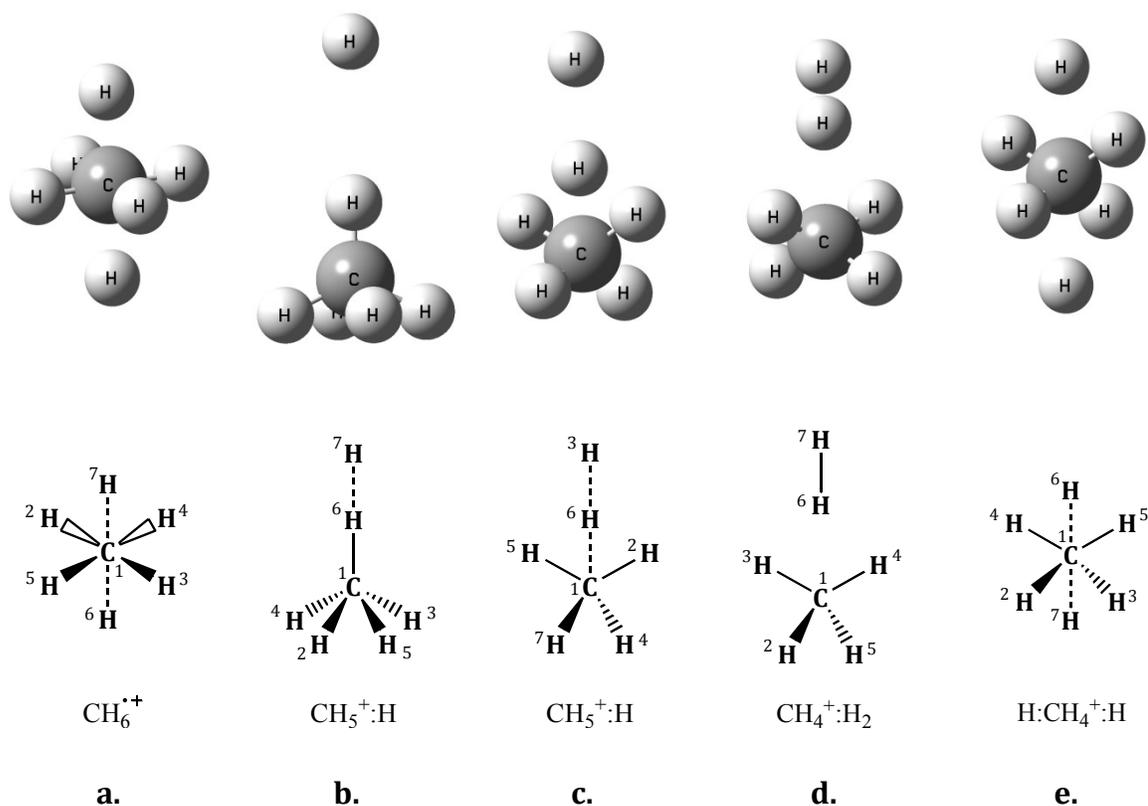


Figura 74. Posibles estructuras del $[C:6H]^+$.

La estructura **a**, Fig. 74a, es la estructura de más alta simetría de las cinco estructuras estables, las distancias interatómicas C-H son similares en todos los casos y un momento dipolar neto de cero. La geometría del orbital más alto ocupado, HOMO, involucra todos los núcleos atómicos del sistema, Fig. 76a. Teniendo en cuenta esas características, el sistema $[C:6H]^+$, puede ser representado como CH_6^+ . Sin embargo desde el punto de vista energético, la estructura no se puede formar por adición de átomos hidrógeno al CH_5^+ , ΔE : 56.63 Kcal·mol⁻¹, Fig. 75, pero si puede ser un intermediario reactivo como fue propuesto por Asvany [2004].

Las estructuras **b** y **c**, Figs. 74a y 74b, representadas como $CH_5^+ : H$, son estructuras de baja simetría, con momentos dipolares 2.08 y 1.50 Db, respectivamente. El análisis de orbitales moleculares muestra que el orbital HOMO está localizado principalmente sobre el átomo de hidrogeno 7 y su formación requiere de 0.93 Kcal·mol⁻¹, lo cual no está de acuerdo con el mecanismo de crecimiento propuesto. Por el contrario la estructura, **c**, posee una estructura primaria tipo CH_5^+ , que esta en buena coincidencia con los datos estructurales reportados [Heck, 1991; Munson, 1965; Schreiner, 2000; White, 1999] y su formación se puede explicar mediante el mecanismo de crecimiento, favorecido energéticamente, -3.24 Kcal·mol⁻¹.

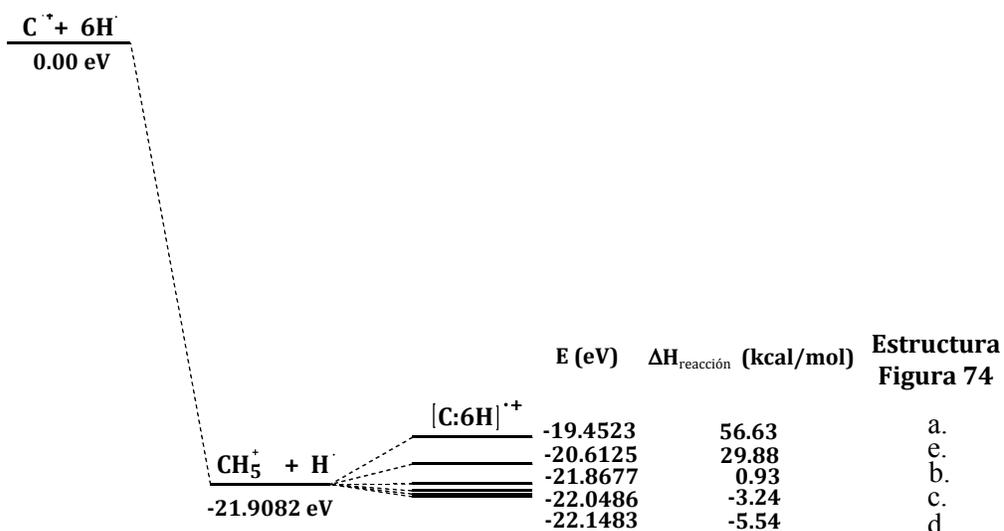


Figura 75. Formación del ión $[C:6H]^+$.

Tabla 46. Características estructurales de los iones [C:6H]⁺.

		Átomo							
		C1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	
a. CH ₆ ⁺	Cargas Mülliken	-0.5815	0.3357	0.3357	0.3357	0.3357	0.1194	0.1194	
	Distancias	C1	---	1.1249	1.1249	1.1249	1.1249	1.3644	1.3644
		H2		---	2.2498	1.5908	1.5908	1.7683	1.7683
		H3			---	1.5908	1.5908	1.7683	1.7683
		H4				---	2.2498	1.7683	1.7683
		H5					---	1.7683	1.7683
		H6						---	2.7288
		H7							---
	Mto. Dipolar				0.0000				
	b. CH ₅ ⁺ :H	Cargas Mülliken	-0.0439	0.2018	0.2018	0.2018	0.2018	0.2071	0.0298
Distancias		C1	---	1.1234	1.1234	1.1234	1.1234	1.0830	3.3573
		H2		---	2.0292	1.4349	1.4349	1.8653	3.9714
		H3			---	1.4349	1.4349	1.8653	3.9714
		H4				---	2.0292	1.8653	3.9714
		H5					---	1.8653	3.9714
		H6						---	2.2744
		H7							---
Mto. Dipolar					2.0777				
c. CH ₅ ⁺ :H		Cargas Mülliken	-0.2240	0.2270	0.1470	0.2398	0.2270	0.1434	0.2398
	Distancias	C1	---	1.1287	2.77212	1.0881	1.1287	1.2181	1.0881
		H2		---	2.4755	1.7352	2.0132	1.2303	1.7351
		H3			---	3.4454	2.4755	1.5541	3.4454
		H4				---	1.7352	1.9966	1.8876
		H5					---	1.2303	1.7351
		H6						---	1.9966
		H7							---
	Mto. Dipolar				1.4943				
	d. CH ₄ ⁺ :H ₂	Cargas Mülliken	-0.2988	0.2634	0.2488	0.2487	0.2634	0.0838	0.1908
Distancias		C1	---	1.1065	1.1186	1.1186	1.1065	1.7300	2.5495
		H2		---	1.7009	1.7008	1.9947	2.4240	3.1888
		H3			---	2.0606	1.7010	1.6548	2.3511
		H4				---	1.7010	1.6540	2.3521
		H5					---	2.4239	3.1886
		H6						---	0.8195
		H7							---
Mto. Dipolar					1.1992				
e. H:CH ₄ ⁺ :H		Cargas Mülliken	-0.1694	0.2124	0.2124	0.2124	0.2125	0.1599	0.1599
	Distancias	C1	---	1.1109	1.1109	1.1109	1.1109	1.5546	1.5546
		H2		---	1.9877	1.7206	1.7206	2.2789	1.4518
		H3			---	1.7206	1.7206	2.2789	1.4518
		H4				---	1.9877	1.4518	2.2789
		H5					---	1.4518	2.2789
		H6						---	3.1091
		H7							---
	Mto. Dipolar				0.0000				

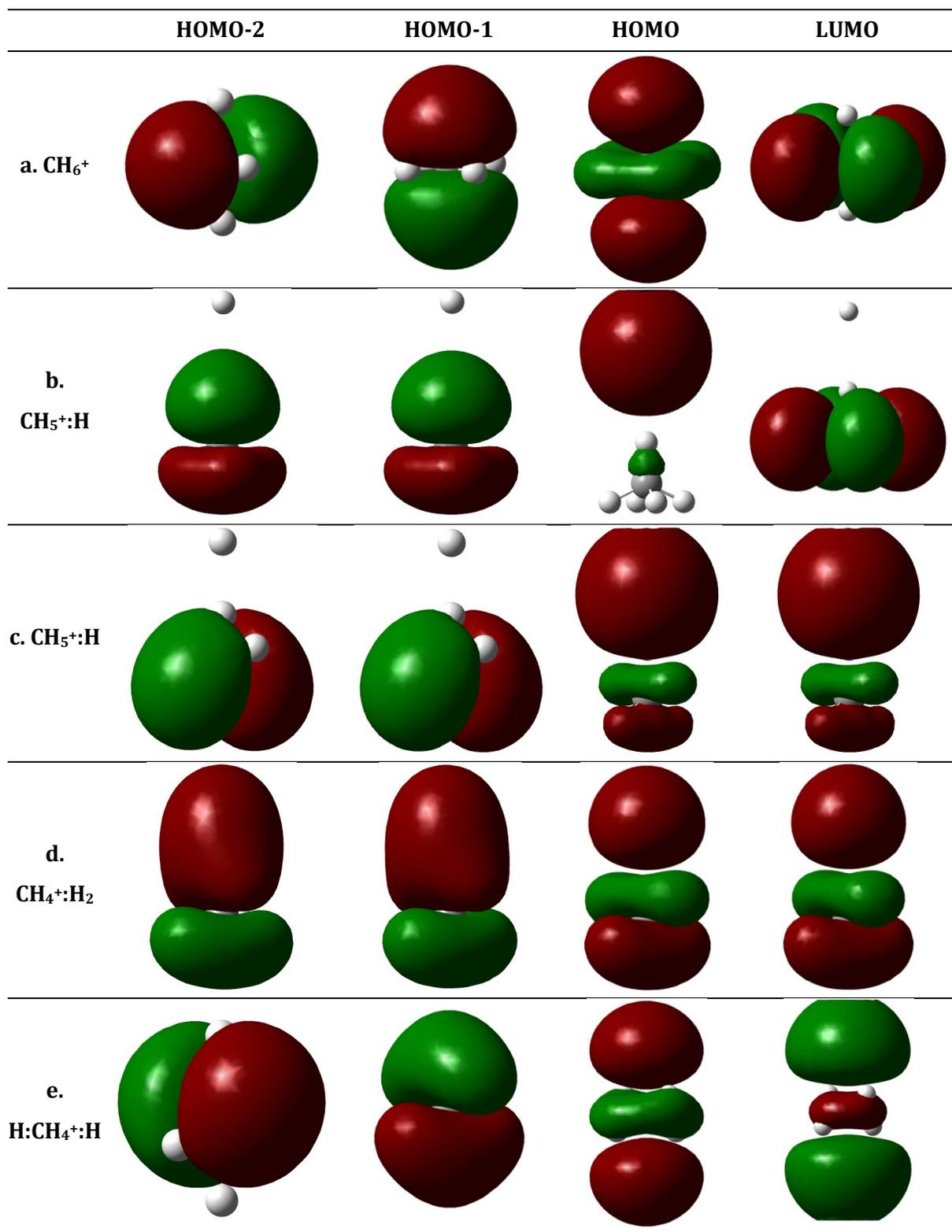


Figura 76. Orbitales moleculares de las posibles estructuras del $[\text{C}_6\text{H}]^+$.

La estructura **d**, Fig. 74d, es consistente con la idea de un sistema interaccionante de metano ionizado y una molécula neutra de hidrógeno, representada como $\text{CH}_4^+:\text{H}_2$. Su formación se puede explicar mediante el mecanismo de crecimiento, $\text{CH}_4^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4^+:\text{H}_2$, $\Delta E = 6.85 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, es la estructura más estable propuesta para el sistema $[\text{C}:6\text{H}]^+$. La estructura **e**, Fig. 74e, un sistema de alta energía, Fig. 75, se forma por la adición simultánea de dos átomos neutros a un núcleo ionizado de metano, un proceso poco probable; baja sección eficaz, o mediante el mecanismo de acoplamiento vibracional. Su estructura se representa como $\text{H}:\text{CH}_4^+:\text{H}$, ver Fig. 76.

4.3. Fotodisociación a una longitud de onda de 532 nm.

A 532 nm, los fotones tienen una energía de 2.33 eV; ninguno de los *HAPs* estudiados tiene un estado electrónico S_1 con una energía igual o menor a este valor, por lo tanto la absorción de un fotón no lleva a las moléculas a un estado electrónico excitado. La absorción de dos fotones da a las moléculas una energía equivalente a la de un fotón de 266 nm, 4.66 eV, es un proceso no resonante que requiere energías por pulso mayores a las utilizadas en experimentos de 266 y 355 nm, normalmente mayores a 30 mJ/p, y que lleva a las moléculas a uno de sus primeros estados electrónicos excitados. La absorción de tres fotones es un proceso no resonante, muy poco probable, que requiere energías por pulso mayores a 60 mJ, este proceso da a las moléculas una energía equivalente a la suministrada por la absorción de dos fotones de 355 nm, 6.99 eV. Las posibles transiciones electrónicas involucradas en la absorción de uno, dos, tres y cuatro fotones de 266, 355 y 532 nm, para los diferentes *HAPs* estudiados se observan el Cap. 3, Figs. 28, 36, 40, 44, 49 y 54.

A 532 nm se observaron procesos inducidos por la absorción de uno, dos y tres fotones, en ningún caso se observaron procesos de cuatro fotones, así como la formación del ión molecular. La Tabla 47 reporta el número de fotones calculados que fueron absorbidos y que dieron origen a los principales grupos de iones observados en los espectros *ToFs*, utilizando diferentes gases de arrastre. En todos los casos los procesos fotofísicos inducidos por la absorción de 532 nm, son clasificados como *Disociación-Ionización*.

Tabla 47. Número de fotones absorbidos en la fotodisociación de HAPs a 532 nm.

HAP	Grupo de Iones	SGA	Gas de Arrastre		
			Argón	Criptón	Xenón
Naftaleno	C ₂ H _n ⁺	1.93	2.02	2.06	2.13
	C ₃ H _n ⁺	1.79	2.33	2.30	2.00
	C ₄ H _n ⁺	2.26	2.03	2.06	1.87
	C ₅ H _n ⁺	2.07	1.96	2.03	1.95
Antraceno	C ₂ H _n ⁺	2.99	2.01	2.08	2.07
	C ₃ H _n ⁺	0.97	1.04	1.03	1.04
	C ₄ H _n ⁺	2.96	1.87	1.97	2.02
	C ₅ H _n ⁺	2.89	3.09	2.07	2.05
Fenantren o	C ₂ H _n ⁺	1.96	2.03	2.01	2.05
	C ₃ H _n ⁺	2.07	2.05	1.82	1.98
	C ₄ H _n ⁺	2.28	2.03	1.95	2.11
	C ₅ H _n ⁺	2.11	2.08	2.01	2.06
Criseno	C ₂ H _n ⁺	---	1.93	2.01	2.02
	C ₃ H _n ⁺	---	1.97	1.67	2.09
	C ₄ H _n ⁺	---	1.98	2.00	2.10
	C ₅ H _n ⁺	---	2.06	1.98	2.09
Pireno	C ₂ H _n ⁺	2.05	2.94	1.95	3.05
	C ₃ H _n ⁺	2.06	2.02	1.90	2.05
	C ₄ H _n ⁺	1.83	1.97	2.11	2.07
	C ₅ H _n ⁺	2.05	2.96	2.07	1.92
Fluoranten o	C ₂ H _n ⁺	1.82	1.95	2.02	2.03
	C ₃ H _n ⁺	2.05	1.68	1.92	2.01
	C ₄ H _n ⁺	2.04	1.96	2.04	2.10
	C ₅ H _n ⁺	---	---	---	---
Perileno	C ₂ H _n ⁺	3.04	2.02	2.12	2.06
	C ₃ H _n ⁺	---	1.92	1.80	1.96
	C ₄ H _n ⁺	---	2.07	2.09	2.12
	C ₅ H _n ⁺	---	---	---	---
Coroneno	C ₂ H _n ⁺	---	2.08	2.21	2.10
	C ₃ H _n ⁺	---	1.96	3.02	1.98
	C ₄ H _n ⁺	---	1.92	2.05	1.85
	C ₅ H _n ⁺	---	1.94	2.05	1.95

Error 5 %.

Cualitativamente, los espectros *ToFs* a 532 nm están bien diferenciados con respecto a los de 266 y 355 nm. A esta longitud de onda se observa la formación de

cuatro grupos de iones, con dos a cuatro átomos de carbono en su estructura: $C_2H_n^+$, $C_3H_n^+$, $C_4H_n^+$ y $C_5H_n^+$. La formación de los iones con cinco átomos de carbono en su estructura, es un proceso poco probable, que se observa a alta energías por pulso, ~90 mJ; en la fotodisociación de Fluoranteno y Perileno la formación de estos iones no fue observada.

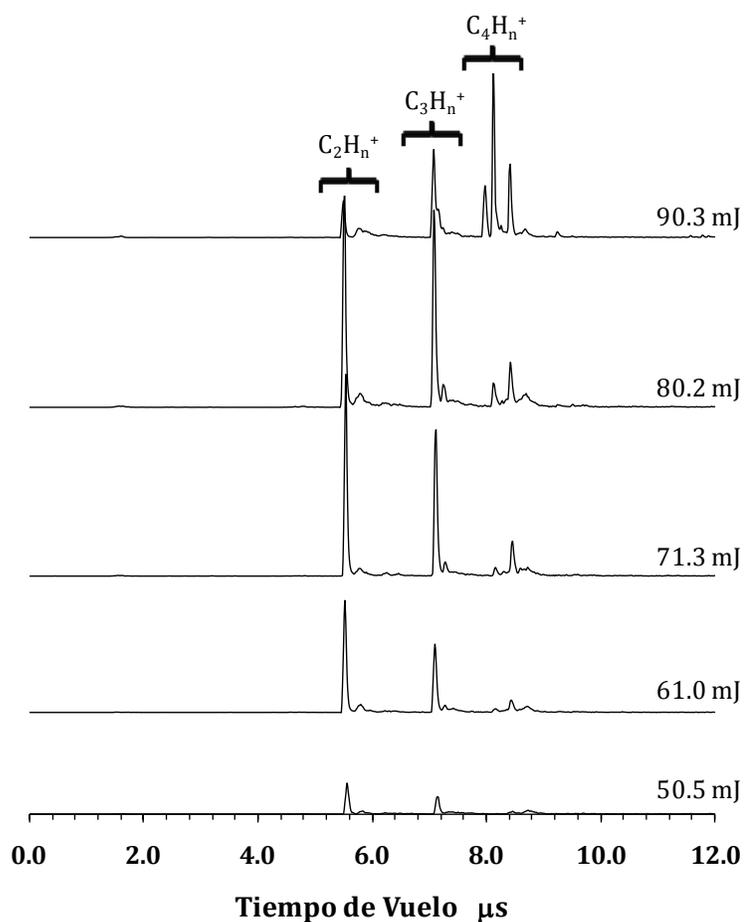


Figura 77. Fotodisociación de Naftaleno a 532 nm. Sin gas de arrastre.

En el caso del Naftaleno, Fig. 77, la fotodisociación favorece la formación de los iones $C_2H_2^+$, $C_3H_3^+$, $C_4H_4^+$, los cuales se forman mediante un proceso disociativo que involucra las vibraciones simétricas y asimétricas en un anillo de la molécula del Naftaleno, con ruptura de enlaces C-C. Mientras que la formación de los iones C_4H^+ , $C_4H_2^+$, implican una etapa adicional de transferencia intermolecular de protones. Los dos procesos que se pueden escribir como:

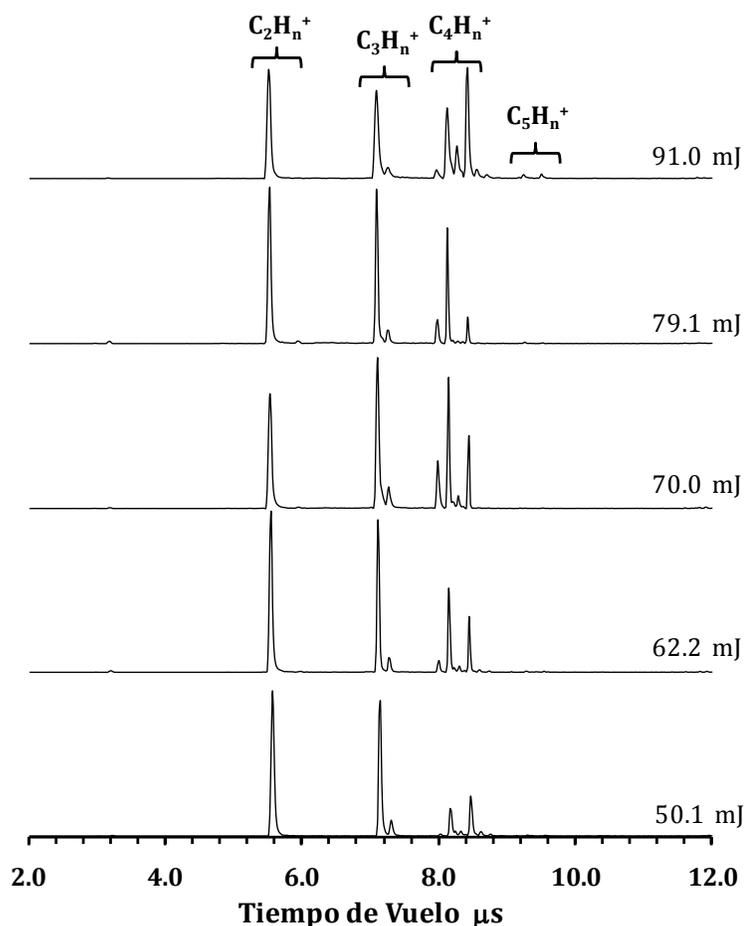
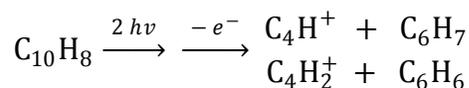
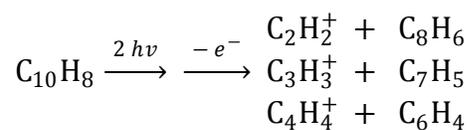


Figura 78. Fotodisociación de Antraceno a 532 nm. Sin gas de arrastre.

La fotodisociación de Antraceno, conduce a la formación de los iones C_2H_2^+ , C_3H_3^+ y C_4H_4^+ mediante disociación directa; la transferencia intermolecular de hidrógeno favorece la formación de los iones C_3H_4^+ y C_4H_2^+ . Cualitativamente, de los espectros *ToFs*, Fig. 78, se puede observar que ha energías cercanas a los 60 mJ/p, la formación de iones con dos y tres átomos de carbono en su estructura es un proceso favorable, procesos inducidos por la absorción de dos fotones, y originados en el estado S_2 . El

incremento de las energías por pulso favorece la formación de iones con cuatro átomos en su estructura, un proceso que requiere de la absorción de tres fotones. Como se observa en la Tabla 47, la formación de iones con tres átomos de carbono, ocurre como consecuencia de la absorción de un solo fotón. Un proceso de baja energía que ocurre en el estado electrónico basal de la molécula, pero que involucra altos niveles vibracionales.

En forma general existe una gran similitud entre los espectros *ToFs* de las moléculas de *HAPs* reportadas en esta sección. Análisis similares a los presentados para el Naftaleno y Antraceno se pueden llevar a cabo para las otras moléculas: Fenantreno, Fig. 79, Criseno, Fig. 80, Pireno, Fig. 81, Fluoranteno, Fig. 82, Perileno, Fig.84, y Coroneno, Fig. 84.

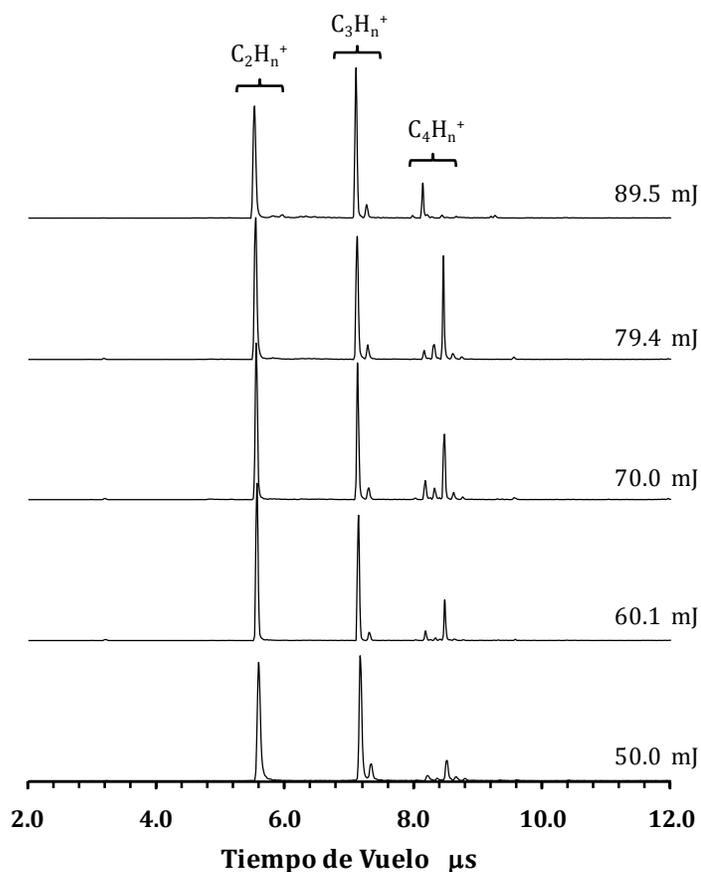


Figura 79. Fotodisociación de Fenantreno a 532 nm. Sin gas de arrastre.

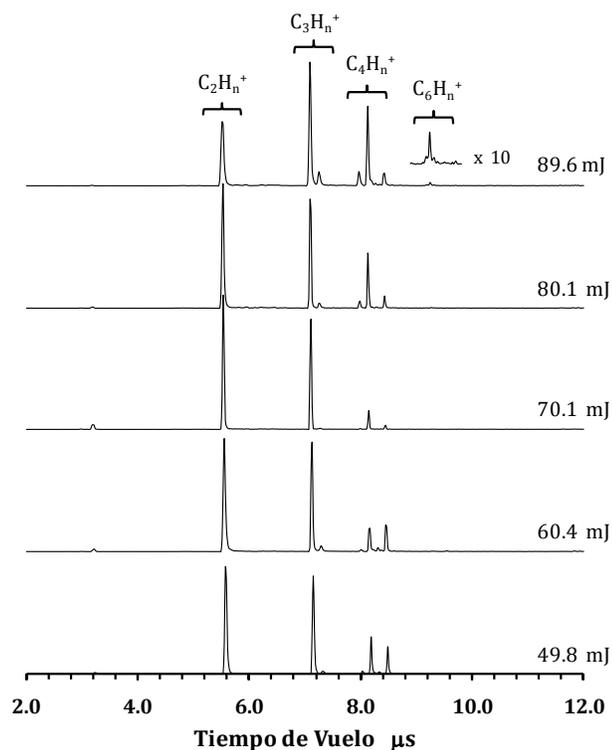


Figura 80. Fotodisociación de Criseno a 532 nm. Sin gas de arrastre.

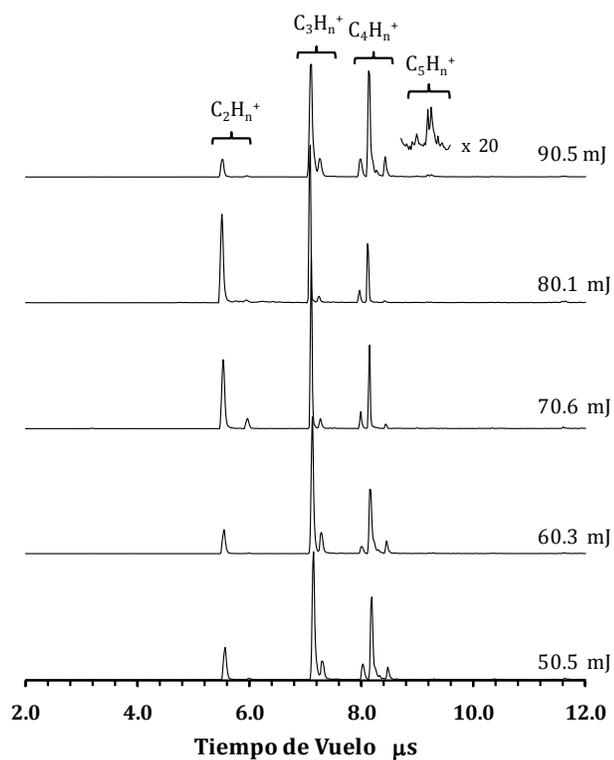


Figura 81. Fotodisociación de Pireno a 532 nm. Sin gas de arrastre.

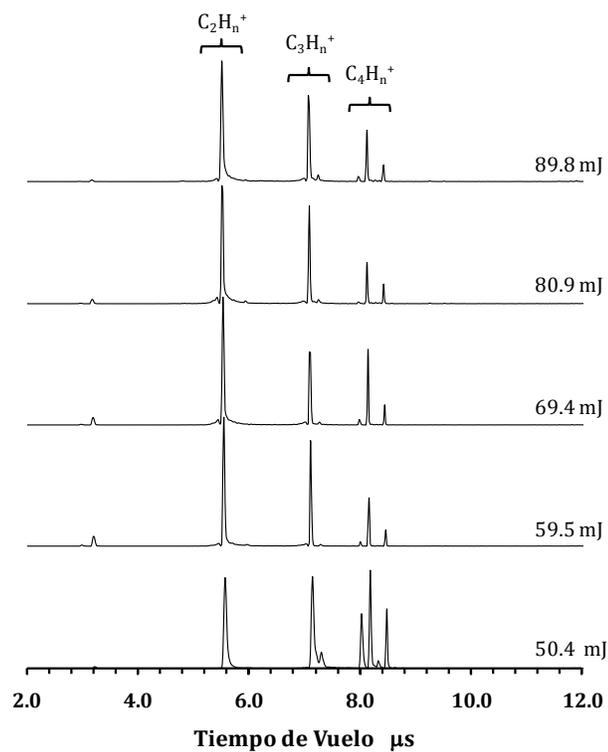


Figura 82. Fotodisociación de Fluoranteno a 532 nm. Sin gas de arrastre.

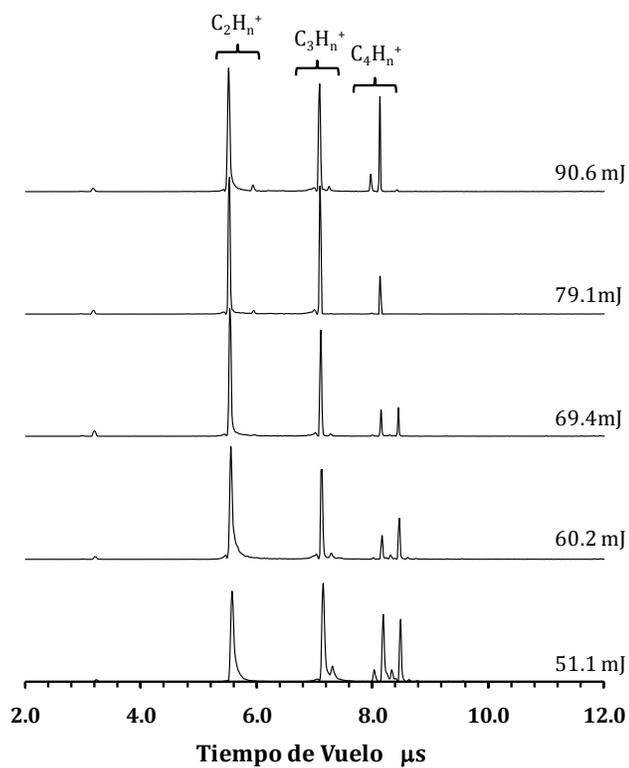


Figura 83. Fotodisociación de Perileno a 532 nm. Sin gas de arrastre.

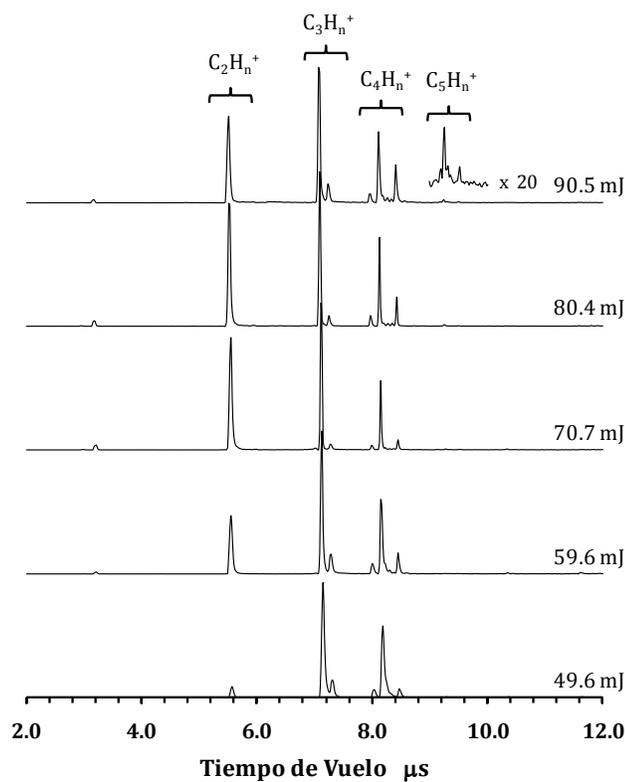


Figura 84. Fotodisociación de Coroneno a 532 nm. Sin gas de arrastre.

En resumen, los procesos inducidos por la absorción múltiple de fotones de 355 y 532 nm, favorecen una fotofísica caracterizada por procesos del tipo *Disociación–Ionización*, los cuales tienen origen en estados electrónicos excitados. Los procesos disociativos a 355 nm favorecen la disociación directa, transferencia de protones, eliminación de hidrógeno, que favorece la formación de clústeres de carbono y eliminación de protones. A 532 nm, los procesos involucrados en los procesos disociativos está asociados a modos vibracionales específicos de la estructura molecular de los *HAPs* que favorecen la ruptura de los enlaces C-C; a esta longitud de onda se observan adicionalmente procesos de transferencia de hidrógeno

A 355 nm se detectó la formación de especies altamente hidrogenadas de carbono, las cuales pueden ser formadas por dos mecanismos diferentes: crecimiento o acoplamiento vibracional disociativo en altos estados excitados. Cálculos de primeros principios y la evidencia experimental, muestran que las dos rutas de formación de

estos sistemas se llevan a cabo. De los experimentos, espectros *ToFs*, hemos observado que los tiempos de vida media son superiores a 5 μs , lo cual sugiere que son sistemas estables y poseen una estructura de estados ligados. Esta característica, los convierte en buenos candidatos a estudios posteriores de espectroscopia vibracional y rotacional, que permitirían obtener de forma inequívoca su asignación estructural.

Capítulo V

5. DETECCIÓN DE CLÚSTERS A 266 nm.

La formación y espectroscopia de clúster moleculares, *HAP-HAP*, ha tenido gran importancia en los últimos años. Existe un gran interés por las posibles aplicaciones tecnológicas de sistemas moleculares como conductores eléctricos, sistemas de almacenamiento de información, entre otros. Han sido estudiados teórica y experimentalmente sistemas diméricos tipo *hetero* y *homo* clúster [Chakarova, 2005] como Benceno-Benceno [Williams, 1993], Benceno-Naftaleno, Naftaleno-Naftaleno [East, 2000; Guilliéron, 2006], Fluoreno-Fluoreno, Naftaleno-Antraceno, Antraceno-Antraceno, Coroneno-Coroneno [Obolensky, 2007]. Teóricamente, cálculos *de primeros principios* han sido utilizados en la búsqueda de las posibles estructuras o arreglos geométricos más estables; también en la búsqueda de una mejor comprensión sobre el tipo de interacciones que ocurren, y sus efectos sobre la estructura electrónica y vibracional del clúster [Rapacioli, 2005; Schmidt, 2006; Tsuzuki, 2004]. El problema fundamental de este tipo de cálculos es la gran capacidad de cómputo requerida. Algunos trabajos han reportado el desarrollo de nuevos potenciales de interacción los cuales simplifican significativamente el tiempo de cálculo requerido, lo que hace posible su aplicación a sistemas de más de dos moléculas, permitiendo el estudio de sistemas de un gran número de átomos, inclusive agregados moleculares.

En los experimentos de fotoionización a 266 nm, se detectaron un grupo de señales con masas mayores a la de los iones moleculares del *HAP* en estudio. La caracterización de estas señales permitió determinar que su formación procedía de procesos de Ionización-Disociación de sistemas compuestos por dos o más unidades moleculares del *HAP* asociadas. El análisis detallado nos permitió diferenciar entre posibles iones que podían originarse a partir de sistemas de van der Waals formados entre las moléculas de *HAP* y los gases de arrastre. La formación de clústeres de *HAPs*

y la detección de los mismos mediante procesos de fotoionización, nos ha permitido estudiar los posibles mecanismos mediante los cuales ocurre su formación y disociación, así como los efectos de los gases de arrastre utilizados.

El tamaño del clúster, número de moléculas que interaccionan, depende del tipo de interacción y la estabilidad termodinámica alcanzada por el sistema durante la interacción. La Fig. 85 muestra los tres tipos básicos de interacción que pueden ocurrir entre moléculas de *HAPs* [DiStasio, 2007]. La primera, Fig. 85a, es una interacción débil a través de los átomos de hidrógeno en la periferia del núcleo aromático; la segunda, Fig. 85b, involucra una interacción entre los átomos de hidrógeno de una molécula y la estructura electrónica deslocalizada de la segunda molécula, mediante este tipo de interacción se obtienen dos geometrías conocidas como *forma-T*; la tercera, *c*, es una interacción que se presenta por acoplamiento coplanar de las nubes electrónicas moleculares deslocalizadas, denominada π - π stacking. Una nueva forma dimérmica conocida como forma V, ha sido encontrada para el Benceno [Dinadayalane, 2009].

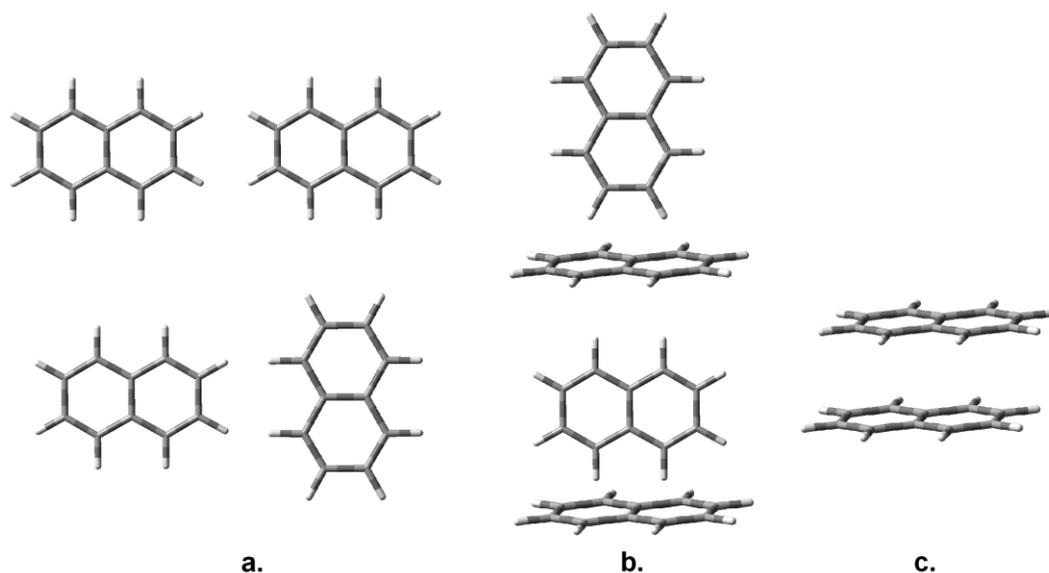


Figura 85. Posibles estructuras resultado de la interacción bimolecular de *HAPs*. Naftaleno.

En sistemas con mayor número de unidades moleculares, trímero, tetrámero, *etc.*, el número de posibles arreglos que producen estructuras estables aumenta. Algunos estudios de difracción de rayos X [Gavezzotti, **1988**; Desiraju, **1989**], han demostrado que un sistema molecular puede cristalizar en más de una fase y el número de posibles arreglos geométricos que resultan de los diferentes empaquetamientos moleculares se incrementa.

De acuerdo con el tipo de geometría del clúster, la estructura electrónica de cada unidad molecular es perturbada en diferente medida. Siguiendo consideraciones de simetría, en el caso de un dímero, las dos moléculas pueden o no ser equivalentes. En el primer caso, es posible tener dos estados excitados no equivalentes, $A_1^*A_2$ y $A_1A_2^*$, y dos estados totalmente deslocalizados, $A_1^*A_2 \pm A_1A_2^*$. El segundo caso, puede ocurrir un desdoblamiento excitónico con la segunda molécula [Wessel, **1990**]. Sin embargo, para moléculas aromáticas las energías de los estados de transferencia de carga, $A_1^+A_2^-$ y $A_1^-A_2^+$ y/o estados de carga resonante, $(1/\sqrt{2})|A^-A^+ \pm A^+A^-|$, -si las dos moléculas son equivalentes- son muy cercanos a las energías de los estados excitados neutros, en el rango de distancias intermoleculares de 3.5 a 4.5 Å, lo cual constituye una condición para que ocurra la transferencia electrónica. Estas características permiten múltiples aplicaciones tecnológicas de los HAPs, *p.e.*: alambres moleculares, sistemas de almacenamiento de información, *etc.*

Los *homo*-clústeres son análogos de los *hetero*-clústeres (donor-aceptor) tales como Benceno-Naftaleno, Naftaleno-Antraceno. Las configuraciones de equilibrio de estados iónicos A^-A^+ o A^-D^+ , corresponden a sistemas con pequeñas diferencias en las distancias intermoleculares de los estados excitados neutros, AA^* o AD^* . Estos sistemas pueden ser descritos esquemáticamente por curvas de energía potencial correspondientes a sus estados adiabáticos AA^* y A^-A^+ , o los estados adiabáticos resultado del mezclado de $AA^* - A^-A^+$:

$$|1\rangle = a(R)|AA^*\rangle + b(R)|A^-A^+\rangle$$

$$|2\rangle = -b(R)|AA^*\rangle + a(R)|A^-A^+\rangle$$

El efecto de la interacción se puede observar considerando la perturbación de los niveles de energía electrónicos de cada unidad del clúster, independiente del tipo de acoplamiento, *fuerte* o *débil*, o si la interacción produce un estado excitónico de transferencia de carga resonante o estados iónicos, es un descenso en la energía de los estados S_n , $n>0$, y una consecuente disminución en la separación entre los niveles [Lim, 2002; Saiugusa, 1996]. El efecto puede ser cuantificado cuando se observan los espectros de fluorescencia de los clúster, lo cual conduce a corrimientos hacia el rojo en los valores de energía de los estados S_n medidos. Además, el tiempo de vida media de fluorescencia, τ , puede ser mayor o menor comparativamente con la molécula libre, dependiendo de si la interacción favorece procesos de acoplamiento vibracional intra o intermoleculares, además de la desactivación de la estructura de transferencia de carga resonante o iónica. La Fig. 86, muestra cualitativamente el efecto de la perturbación de la estructura electrónica y como la absorción de fotones conduce a diferentes estados electrónicos o vibracionales.

En el límite de acoplamiento débil, los mínimos correspondientes a los estados diabáticos AA^* y A^-A^+ están separados por una barrera de energía y la forma de la superficie de energía potencial en las cercanías al mínimo AA^* es la misma que en el estado fundamental. Los espectros de absorción están caracterizados por una estructura vibracional bien definida y una banda 0_0^0 intensa y fluorescencia bien estructurada, con un tiempo de vida cercano al de la molécula libre A^* , para la excitación de la banda 0_0^0 y/o niveles cercanos. El límite de acoplamiento fuerte se describe mejor en términos de un estado adiabático sin barrera de energía. El espectro de absorción corresponde a transiciones de un denso grupo de altos niveles vibracionales del estado $|1\rangle$ y es difuso. El exceso de energía vibracional es rápidamente redistribuido entre niveles de baja frecuencia, el sistema excitado “vivirá” en la vecindad del mínimo A^-A^+ , desde donde es emitida la fluorescencia del excímero en forma de una banda ancha y difusa. La transición vertical alcanza la superficie del estado fundamental en su parte repulsiva, resultando en una emisión con un fuerte corrimiento al rojo. En el caso intermedio, existe una baja barrera de

energía potencial y el espectro de absorción es aún estructurado, pero el sistema evoluciona a través de la barrera de energía.

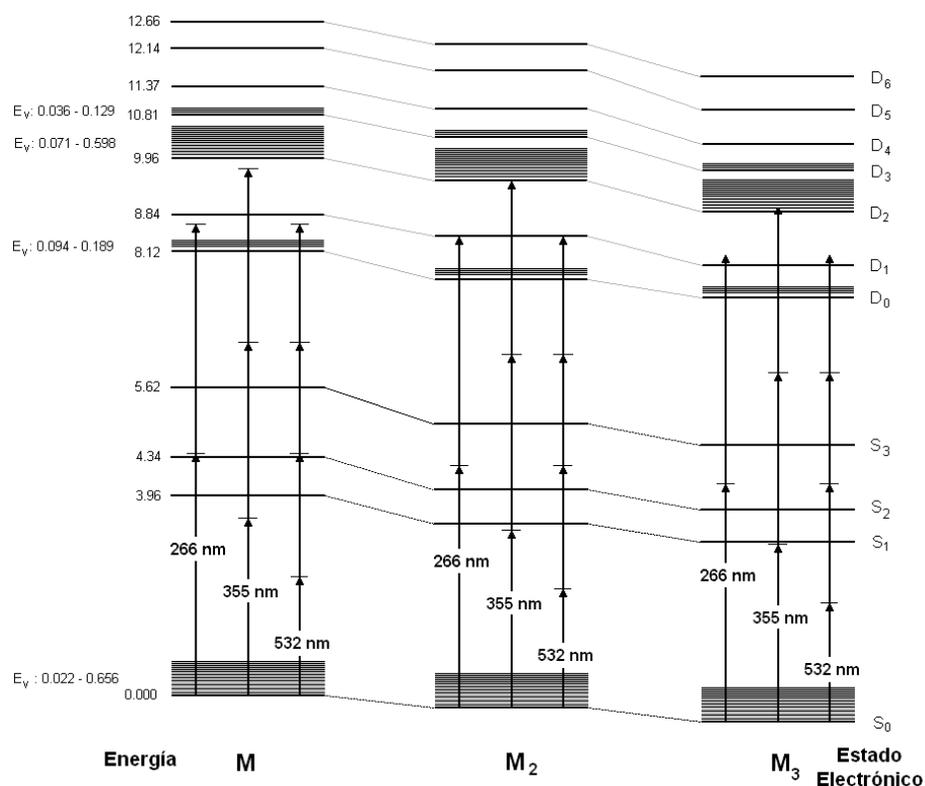


Figura 86. Perturbación de la estructura electrónica del Naftaleno consecuencia de la formación de clústeres.

Algunos dímeros de moléculas aromáticas, se han estudiado extensivamente para evaluar el efecto de las interacciones excitónicas en la espectroscopia de los clústeres formados, y la posible presencia de transferencia electrónica. Dímeros de Benceno y Naftaleno han sido analizados mediante diferentes técnicas experimentales, y numerosos trabajos teóricos [Dinadayalane, 2009; DiStasio, 2007; East, 2000; Hill, 2006]. La emisión excimer de clústeres excitados es muy común e indica que en el proceso es muy eficiente. La emisión excimer del dímero de Benceno ha sido estudiada [Hirata, 1999]. Clústeres de Antraceno han sido estudiados [Chakravorty, 1993; Ferguson, 1973; Lee, 2002; Matsuoka, 1998; Zgierski, 1973] y se ha detectado la formación de dos isómeros estructurales del dímero, ambos caracterizados por emisión excimer [Piuzzi, 2002]. Cálculos de primeros principios [Gonzales, 2000] han permitido identificar las

posibles estructuras estables de los dímeros de algunos *HAPs*. Algo más difícil resulta la formación y detección de clústeres con más de tres unidades moleculares. En el caso del Coroneno, se ha reportado la formación clústeres de hasta de 30 unidades moleculares, mediante técnicas de desorción láser [Duncan, 1999]. En el caso del Naftaleno su alta presión de vapor facilita la formación de clústeres con un número considerable de moléculas. Mediante técnicas espectroscópicas se ha determinado la estructuras más estables de los dímeros y trímeros de Naftaleno [Benharash, 1999; Schaefer, 1995; Wessel, 1990], la cual está en buena aproximación con resultados teóricos [Walsh, 2002]. También se han reportado los espectros de absorción de clústeres con 2 a 7 moléculas pentámero [Saigusa, 1994].

En el presente trabajo se han detectado los productos de la fotoionización de clústeres de Naftaleno, Antraceno, Pireno y Coroneno. Dos fotones de 266 nm dan la energía necesaria para que los clústeres sean fácilmente ionizados. Debido a la complejidad de la estructura electrónica y vibracional, es altamente probable que el proceso de absorción multifotónico sea en condiciones de *quasi*-resonancia [1+1] a través de un modo vibracional perteneciente a un estado electrónico intermedio de la molécula o el clúster, dependiendo del tipo de acoplamiento.

Los clústeres de *HAPs* se pueden formar mediante procesos de desorción molecular usando radiación láser en la región del infrarrojo, resultado de la desorción molecular de un sólido por incremento de la temperatura, ó, en algunos casos, ser formados durante la expansión adiabática que produce los *haces moleculares* supersónicos. En el primer caso, la excitación vibracional inducida por la radiación, normalmente intensa, da la energía necesaria para romper las fuerzas de cohesión molecular y facilita la desorción del material de la superficie. Este tipo de proceso facilita la formación de clústeres con un gran número de unidades moleculares, lo cual permite el estudio de propiedades periódicas. En el segundo caso las moléculas de un sólido adquieren un exceso de energía vibracional que facilita se desorción de la matriz de la muestra, un proceso menos eficiente que el anterior. En el tercer caso, las moléculas en fase gaseosa, pueden colisionar en la etapa inicial de la expansión, si la

colisión ocurre en las condiciones adecuadas, *energía y direccionalidad*, se facilita la formación del clúster, se alcanza un estado mínima energía, previo al proceso de enfriamiento traslacional y vibracional. Los clústeres formados mediante este tipo de proceso están constituidos por un pequeño número de unidades moleculares.

En el presente trabajo de investigación se detectó la formación de clústeres de Naftaleno, Antraceno, Pireno y Coroneno, formados durante la desorción térmica de la muestra. El incremento progresivo de la temperatura de la muestra aumenta la presión de vapor y las moléculas en fase gaseosa pueden ser efectivamente solvatadas por el gas de arrastre a alta presión, 40 psi. La formación de las esferas de solvatación facilita el transporte de las muestras a cámara de desorción y su enfriamiento vibracional y rotacional. El número de unidades moleculares por clúster está determinado por las características energéticas del proceso de desorción. El número de átomos de gas que pueden acceder a la superficie del clúster y solvatar efectivamente el sistema dependerá fundamentalmente del tipo y fuerza de la interacción clúster - átomo, así como de las características de polarizabilidad, afinidad electrónica y tamaño atómico.

Los efectos perturbativos de los átomos de los gases de arrastre han sido recurrentemente estudiados en fase gas, así como en estado sólido. Se han estudiado el corrimiento al rojo de las líneas de fluorescencia de Naftaleno cuando el tamaño del clúster Naftaleno:Ar_n, se incrementa por la adición progresiva de átomos de Argón [Troxler, 1991; Troxler, 1993]. En conclusión, las interacciones homo-intermoleculares y con gases inertes ocasionan un decremento en la energía de ionización vertical, así como de las energías de los estados excitados.

5.1. Clústeres de Naftaleno.

Muestras de Naftaleno se desorbieron térmicamente a 300 y 373 K y se analizó el efecto de la temperatura de desorción sobre la formación de sus clústeres. En los dos casos, se usaron diferentes gases inertes como gases de arrastre a 40 psi. A 300 K solo se ha detectado la formación de clústeres con dos y tres unidades moleculares, a 373

K se detecta adicionalmente la formación de clústeres con cuatro unidades moleculares. Esta evidencia experimental muestra claramente que la formación de los clústeres ocurre durante el proceso de desorción y está influenciada por la temperatura a la que se lleva a cabo. En la Fig. 87, se muestran los resultados del proceso de fotoionización de clústeres a 266 nm y una temperatura de desorción de 373 K. Al igual que en el proceso de fotoionización del monómero, los procesos de ionización y disociación de los clústeres están influenciados por el gas de arrastre utilizado y la intensidad de la radiación.

La presencia del gas de arrastre afecta la eficiencia global del proceso, manifestada en cambios de las corrientes iónicas totales y parciales de los iones formados, el número de fotones requeridos y el contenido relativo del clúster en función de la energía por pulso. En la Tabla 48, se observan dos tendencias generales, la primera, un incremento en el número de fotones requeridos para la ionización a medida que el número de unidades moleculares por clúster se incrementa; la segunda, una disminución en el número de fotones requeridos a medida que el tamaño de los átomos del gas se incrementan. El efecto del incremento en la energía por pulso láser se puede observar en la Fig. 88, se forman nuevos iones como resultado de la apertura de nuevos canales disociativos, consecuencia del incremento de la intensidad de radiación.

Tabla 48. Efecto del gas de arrastre en los procesos de ionización de clústeres de Naftaleno a 266 nm. Número de Fotones.

Cluster size	SGA	Gas de arrastre				
		He	Ne	Ar	Kr	Xe
M_1^+	2.55	2.34	2.26	2.19	1.94	1.92
$[C_{10}H_8]^+$	(11.89)	(9.99)	(13.33)	(10.71)	(9.02)	(8.97)
M_2^+	2.69	2.55	2.47	2.26	1.84	1.55
$[C_{10}H_8]_2^+$	(12.54)	(11.41)	(13.39)	(10.53)	(8.60)	(7.22)
M_3^+	2.79	2.69	2.67	2.37	1.81	1.76
$[C_{10}H_8]_3^+$	(11.17)	(12.11)	(13.37)	(11.03)	(8.44)	(8.22)
M_4^+	3.03	2.75	2.63	2.25	1.87	1.49
$[C_{10}H_8]_4^+$	(14.14)	(10.96)	(12.25)	(10.51)	(8.72)	(6.95)

En parentesis energía en eV.

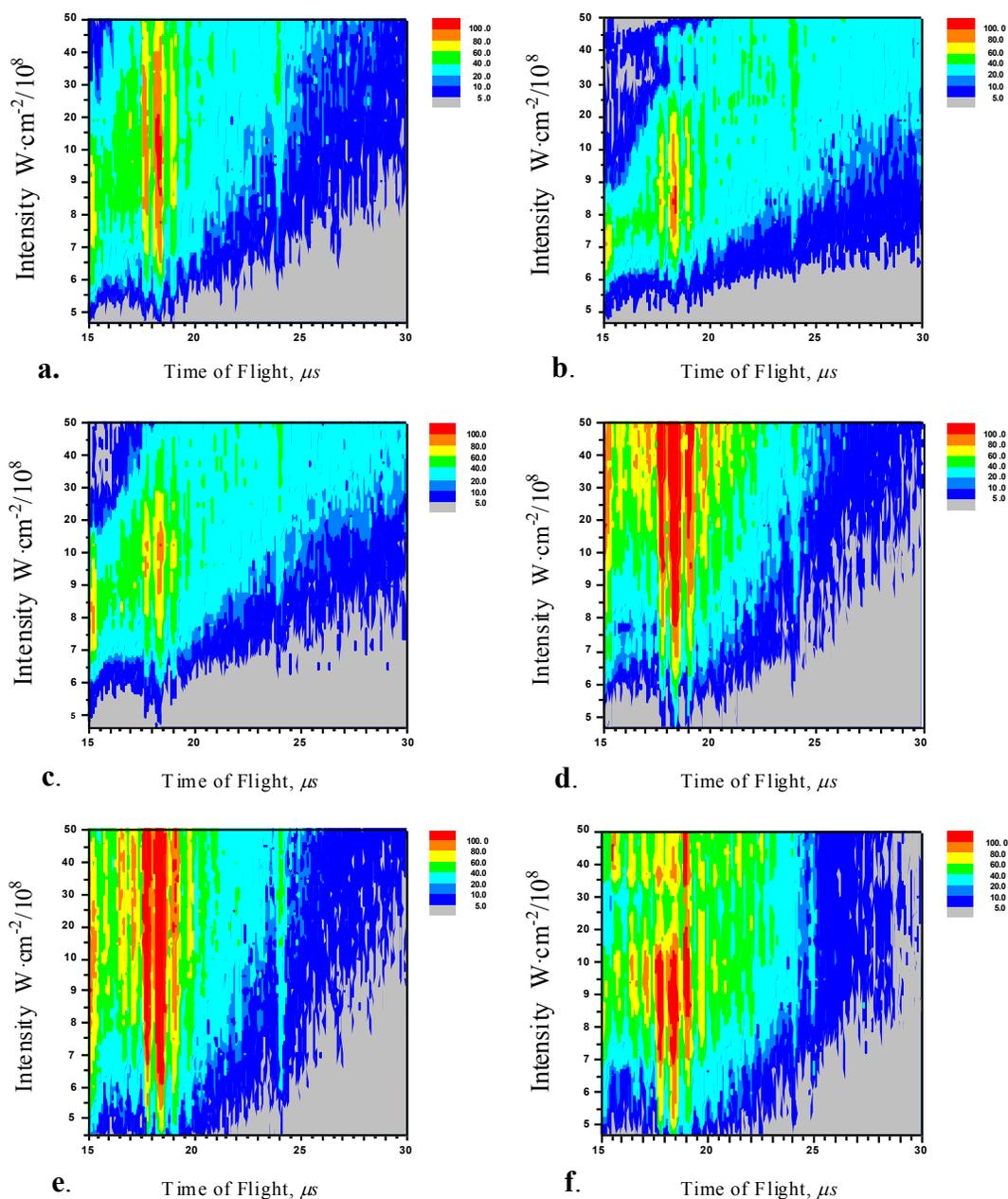


Figura 87. Formación y detección de clústeres de Naftaleno a 266. a. Sin gas de arrastre, b. Helio, c. Neón, d. Argón, e. Criptón, y f. Xenón. 373 K.

El estudio teórico o experimental de las interacciones del Naftaleno con gases inertes, *gases de arrastre*, sólo ha sido reportado en pocas ocasiones. [Clementi, 2001, Gilliéron, 2007; Salama, 1991]. No tenemos conocimiento del estudio de las propiedades espectroscópicas de clústeres atrapados en matrices inertes de gases nobles. Desde el

punto de vista teórico, las interacciones de Naftaleno con gases inertes son dominadas por interacciones repulsivas y dispersivas, las cuales son dependientes de la polarizabilidad del átomo. El incremento en la polarizabilidad es el resultado de un mayor número de electrones en los niveles superiores del átomo, desde Helio a Xenón. Este parámetro es dominante cuando las fuerzas dispersivas son importantes en la interacción, como ocurre con el Argón, Criptón y Xenón; pero poco importante en el caso del Helio y el Neón, debido a que las fuerzas repulsivas son dominantes, consecuencia de la baja polarizabilidad de estos átomos.

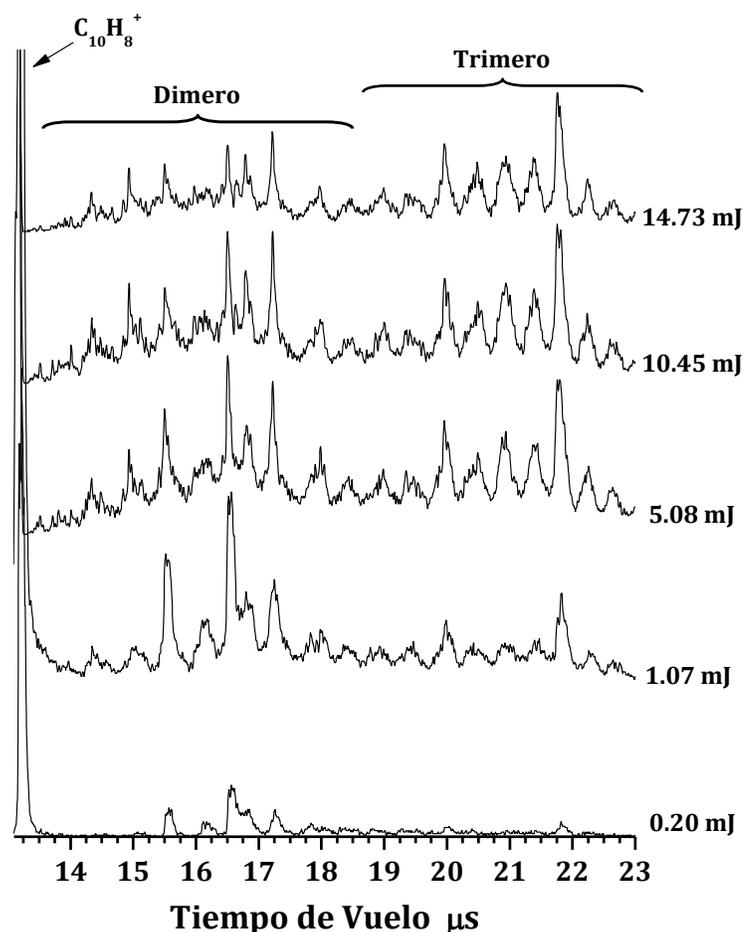


Figura 88. Espectros *ToF* de clústeres de Naftaleno a 266 nm. Sin gas de arrastre a 300 K.

Experimentalmente se ha observado que el incremento de la energía por pulso, Fig. 80, favorece la formación de los productos de la fotoionización del monómero,

este efecto se explica como una consecuencia de la rápida disociación de los dímeros y trímeros cuando estos son ionizados; o el resultado de la formación de iones fragmentos de menor tamaño.

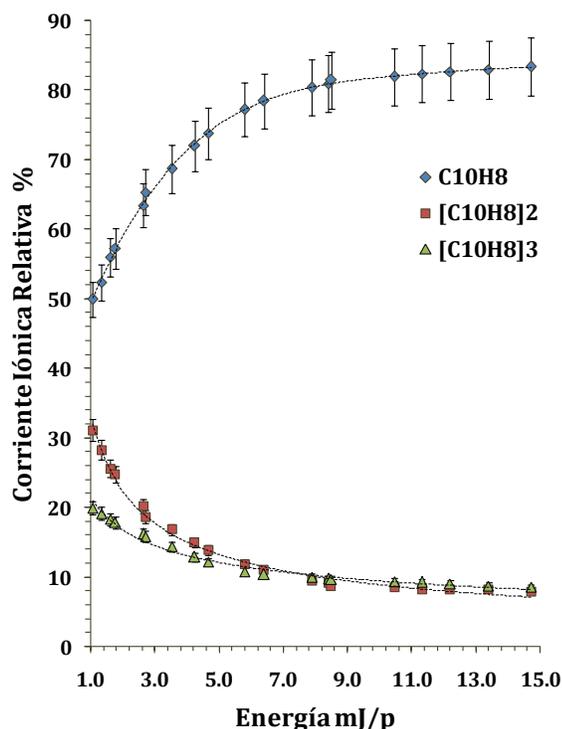


Figura 89. Eficiencia de formación de clústeres de Naftaleno a 266 nm. Sin gas de arrastre. 373 K.

La formación de dímeros y trímeros de Naftaleno está favorecida por interacción con los gases más polarizables, Ar, Kr y Xe, Fig. 90. Las energías de interacción calculadas para la interacción $(C_{10}H_7)-H:X$ ($X=He, Ne$ y Ar); son 0.22, 0.51 y 1.52 kcal/mol, respectivamente [Clementi, 2000]. Estos resultados sugieren que energías de interacción superiores a 1.52 kcal/mol pueden ser obtenidas en el caso del Kr y Xe, lo que podría explicar la tendencia a mayor efectividad en la formación de cluster con los gases de mayor polarizabilidad. Se han reportado [Even, 2001] corrimientos hacia el azul, transición 0-0, cuando átomos de Helio interaccionan con la molécula de Naftaleno. El incremento en el número de átomos, de uno a ocho, produce un efecto de saturación y no se observan corrimientos adicionales, más allá de 5 cm^{-1} , cuando el número de átomos de gas interaccionando con la molécula, se incrementa. Efectos

similares han sido reportados [Salama, 1991] para la estructura electrónica y vibracional de las transiciones $^1A_g(S_4) \leftarrow X^1A_g(S_0)$, $^1B_{3u}(S_3) \leftarrow X^1A_g(S_0)$, $^1B_{2u}(S_2) \leftarrow X^1A_g(S_0)$ y $^1B_{3u}(S_1) \leftarrow X^1A_g(S_0)$, en matrices inertes de Neón y Argón. En el caso del Argón el efecto de saturación se alcanza con 27 átomos y corrimientos al rojo de 80 cm^{-1} hasta sido medidos por Troxler [Troxler, 1991; Troxler, 1993]. Desafortunadamente, no existen reportes relacionados con el estudio perturbativo de la estructura electrónica y vibracional por efecto del Criptón y Xenón.

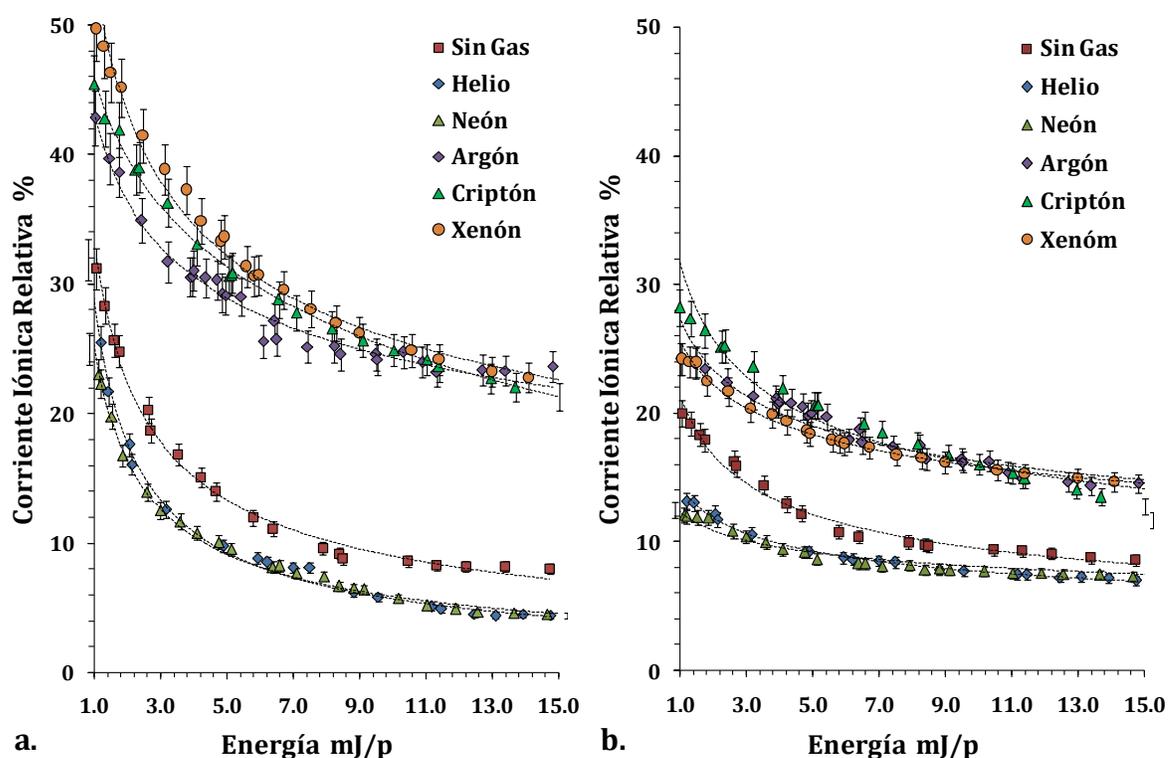
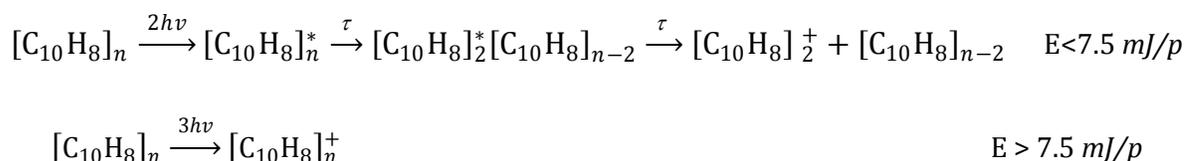


Figura 90. Eficiencia de formación de dímeros y trímeros de Naftaleno a 266 nm. Efecto del gas de arrastre. a. Dímeros, b. Trímeros.

La interacción con los diferentes gases de arrastre puede operar como un canal adicional que facilita la relajación vibracional de los estados superexcitados de los clusters [Kimura, 2004]. Evidencia experimental [Saigua, 1994] ha mostrado que los clústers con más de dos unidades moleculares poseen un núcleo dimérico estable, incluso su formación puede ser el resultado del rearrreglo estructural de trímeros o clústeres de mayor tamaño, en un estado excitado. El proceso de desactivación es un

proceso competitivo entre procesos de transferencia de energía entre los átomos del gas inerte y el clúster, o transferencia de energía y/o carga entre las unidades moleculares, preferencialmente hacia la unidad dimérica estable.

De acuerdo con nuestros resultados se puede observar que la abundancia relativa de las unidades de clúster es influenciada por la fotofísica de los procesos que se llevan a cabo. El incremento de la intensidad de radiación, que favorece los procesos de absorción multifotónica, permite distinguir dos regímenes, Fig. 80, uno de baja energía, <7.5 mJ/p, donde la absorción de dos fotones es predominante, en estas condiciones las unidades de trímero pueden relajarse electrónicamente vía entrecruzamiento de estados vibracionales, permitiéndose los rearrreglos estructurales que facilitan la formación de una unidad de dimérica estable; que se observa experimentalmente como una mayor corriente iónica del dímero $CI_{dímero}/CI_{trímero} > 1$. En el segundo régimen, la absorción de tres o más fotones llevan al sistema a un estado superexcitado, desde donde el clúster, trímero, es ionizado y rápidamente disociado sin alcanzar la estructura dimérica estable, en consecuencia $CI_{dímero}/CI_{trímero} < 1$. Esquemáticamente se puede representar como:



En el estado ionizado, los clústeres son rápidamente fragmentados a través de deferentes canales disociativos. La caracterización total de los iones fragmento, Tabla 49, ha mostrado que los clústeres pueden ser formados por dos rutas diferentes, en la Tabla 49, M representa una unidad molecular, $C_{10}H_8$. La primera, el proceso disociativo ocurre desde una unidad molecular del clúster, manteniendo un núcleo estable que no es afectado durante la disociación, como se observa a continuación:

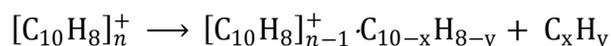
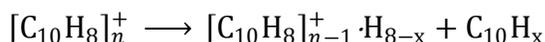


Tabla 49. Iones detectados en la fotoionización de Naftaleno y clústeres a 266 nm.

		Dímero		Trímero		Tetrámero	
masa	iden.	masa	iden.	masa	iden.	masa	iden.
1	H ⁺	132	M-H ₄ ⁺	260	M ₂ -H ₄ ⁺	388	M ₃ -H ₄ ⁺
3	H ₃ ⁺	135	M-H ₇ ⁺	263	M ₂ -H ₇ ⁺	392	M ₃ -H ₈ ⁺
12	C ⁺	136	M-H ₈ ⁺	265	M ₂ -H ₉ ⁺	394	M ₃ -H ₁₀ ⁺
13	CH ⁺	138	M-H ₉ ⁺	268	M ₂ -C ⁺	396	M ₃ -C ⁺
14	CH ₂ ⁺	141	M-CH ⁺	270	M ₂ -CH ₂ ⁺	401	M ₃ -CH ₅ ⁺
15	CH ₃ ⁺	142	M-CH ₂ ⁺	276	M ₂ -CH ₈ ⁺	406	M ₃ -CH ₁₀ ⁺
16	CH ₄ ⁺	146	M-CH ₆ ⁺	278	M ₂ -CH ₁₀ ⁺	408	M ₃ -C ₂ ⁺
17	CH ₅ ⁺	147	M-CH ₇ ⁺	281	M ₂ -C ₂ H ⁺	411	M ₃ -C ₂ H ₃ ⁺
18	CH ₆ ⁺	149	M-CH ₉ ⁺	282	M ₂ -C ₂ H ₂ ⁺	416	M ₃ -C ₂ H ₈ ⁺
24	C ₂ ⁺	152	M-C ₂ ⁺	285	M ₂ -C ₂ H ₅ ⁺	422	M ₃ -C ₃ H ₂ ⁺
25	C ₂ H ⁺	153	M-C ₂ H ⁺	286	M ₂ -C ₂ H ₆ ⁺	428	M ₃ -C ₃ H ₈ ⁺
26	C ₂ H ₂ ⁺	154	M-C ₂ H ₂ ⁺	289	M ₂ -C ₂ H ₉ ⁺	432	M ₃ -C ₄ ⁺
27	C ₂ H ₃ ⁺	156	M-C ₂ H ₄ ⁺	292	M ₂ -C ₃ ⁺	435	M ₃ -C ₄ H ₃ ⁺
28	C ₂ H ₄ ⁺	157	M-C ₂ H ₅ ⁺	294	M ₂ -C ₃ H ₂ ⁺	438	M ₃ -C ₄ H ₆ ⁺
29	C ₂ H ₅ ⁺	159	M-C ₂ H ₇ ⁺	296	M ₂ -C ₃ H ₄ ⁺	440	M ₃ -C ₄ H ₈ ⁺
30	C ₂ H ₆ ⁺	161	M-C ₂ H ₉ ⁺	297	M ₂ -C ₃ H ₅ ⁺	446	M ₃ -C ₅ H ₂ ⁺
31	C ₂ H ₇ ⁺	162	M-C ₂ H ₁₀ ⁺	304	M ₂ -C ₄ ⁺	460	M ₃ -C ₆ H ₄ ⁺
36	C ₃ ⁺	165	M-C ₃ H ⁺	305	M ₂ -C ₄ H ⁺	463	M ₃ -C ₆ H ₇ ⁺
37	C ₃ H ⁺	167	M-C ₃ H ₃ ⁺	309	M ₂ -C ₄ H ₅ ⁺	466	M ₃ -C ₆ H ₁₀ ⁺
38	C ₃ H ₂ ⁺	168	M-C ₃ H ₄ ⁺	312	M ₂ -C ₄ H ₈ ⁺	468	M ₃ -C ₇ ⁺
39	C ₃ H ₃ ⁺	170	M-C ₃ H ₆ ⁺	313	M ₂ -C ₄ H ₉ ⁺	472	M ₃ -C ₇ H ₄ ⁺
48	C ₄ ⁺	172	M-C ₃ H ₈ ⁺	315	M ₂ -C ₄ H ₁₁ ⁺	482	M ₃ -C ₈ H ₂ ⁺
49	C ₄ H ⁺	175	M-C ₃ H ₁₁ ⁺	317	M ₂ -C ₅ H ⁺	485	M ₃ -C ₈ H ₅ ⁺
50	C ₄ H ₂ ⁺	177	M-C ₄ H ⁺	319	M ₂ -C ₅ H ₃ ⁺	490	M ₃ -C ₈ H ₁₀ ⁺
51	C ₄ H ₃ ⁺	178	M-C ₄ H ₂ ⁺	324	M ₂ -C ₅ H ₈ ⁺	492	M ₃ -C ₉ ⁺
52	C ₄ H ₄ ⁺	180	M-C ₄ H ₄ ⁺	325	M ₂ -C ₅ H ₉ ⁺	496	M ₃ -C ₉ H ₄ ⁺
57	C ₄ H ₉ ⁺	182	M-C ₄ H ₆ ⁺	327	M ₂ -C ₅ H ₁₁ ⁺	490	M ₃ -C ₉ H ₁₀ ⁺
60	C ₅ ⁺	183	M-C ₄ H ₇ ⁺	329	M ₂ -C ₆ H ⁺	509	M ₃ -C ₁₀ H ₅ ⁺
61	C ₅ H ⁺	185	M-C ₄ H ₉ ⁺	331	M ₂ -C ₆ H ₃ ⁺	512	M ₃ -C ₁₀ H ₈ ⁺
62	C ₅ H ₂ ⁺	187	M-C ₄ H ₁₁ ⁺	335	M ₂ -C ₆ H ₇ ⁺		
63	C ₅ H ₃ ⁺	189	M-C ₅ H ⁺	337	M ₂ -C ₆ H ₉ ⁺		
66	C ₅ H ₆ ⁺	191	M-C ₅ H ₃ ⁺	340	M ₂ -C ₇ ⁺		
74	C ₆ H ₂ ⁺	193	M-C ₅ H ₅ ⁺	343	M ₂ -C ₇ H ₃ ⁺		
75	C ₆ H ₃ ⁺	195	M-C ₅ H ₇ ⁺	344	M ₂ -C ₇ H ₄ ⁺		
76	C ₆ H ₄ ⁺	197	M-C ₅ H ₉ ⁺	347	M ₂ -C ₇ H ₇ ⁺		
77	C ₆ H ₅ ⁺	199	M-C ₅ H ₁₁ ⁺	351	M ₂ -C ₇ H ₁₁ ⁺		
78	C ₆ H ₆ ⁺	200	M-C ₆ ⁺	353	M ₂ -C ₈ H ⁺		
87	C ₇ H ₃ ⁺	202	M-C ₆ H ₂ ⁺	355	M ₂ -C ₈ H ₃ ⁺		
89	C ₇ H ₅ ⁺	204	M-C ₆ H ₄ ⁺	357	M ₂ -C ₈ H ₅ ⁺		
94	C ₇ H ₁₀ ⁺	206	M-C ₆ H ₆ ⁺	360	M ₂ -C ₈ H ₈ ⁺		
103	C ₈ H ₇ ⁺	208	M-C ₆ H ₈ ⁺	362	M ₂ -C ₈ H ₁₀ ⁺		
108	C ₉ ⁺	209	M-C ₆ H ₉ ⁺	368	M ₂ -C ₉ H ₄ ⁺		
113	C ₉ H ₅ ⁺	211	M-C ₆ H ₁₁ ⁺	370	M ₂ -C ₉ H ₆ ⁺		
115	C ₉ H ₇ ⁺	213	M-C ₇ H ⁺	375	M ₂ -C ₉ H ₁₁ ⁺		
116	C ₉ H ₈ ⁺	218	M-C ₇ H ₆ ⁺	377	M ₂ -C ₁₀ H ⁺		
119	C ₉ H ₁₁ ⁺	220	M-C ₇ H ₈ ⁺	382	M ₂ -C ₁₀ H ₅ ⁺		
122	C ₁₀ H ₂ ⁺	224	M-C ₈ ⁺	385	M ₂ -C ₁₀ H ₈ ⁺		
124	C ₁₀ H ₄ ⁺	228	M-C ₈ H ₄ ⁺				
126	C ₁₀ H ₆ ⁺	230	M-C ₈ H ₆ ⁺				
128	C ₁₀ H ₈ ⁺	233	M-C ₈ H ₉ ⁺				
		242	M-C ₉ H ₆ ⁺				
		247	M-C ₉ H ₁₁ ⁺				
		248	M-C ₁₀ ⁺				
		252	M-C ₁₀ H ₄ ⁺				
		255	M-C ₁₀ H ₇ ⁺				
		256	M-C ₁₀ H ₈ ⁺				

En el segundo caso, la ruta disociativa ocurre mediante un proceso donde hay transferencia de átomos entre las unidades moleculares del clúster. Evidencia de este proceso se puede observar mediante la formación de iones hidrogenados, que conservan una unidad central del clúster, mientras ocurre la transferencia desde una unidad exterior, como puede observarse a continuación:



5.2. Clústeres de Antraceno.

A excepción del Naftaleno, los otros *HAPs* estudiados poseen una baja presión de vapor, esta característica, obliga a incrementar la temperatura de desorción para obtener suficiente cantidad de muestra que pueda ingresar el sistema. Aún incrementado la temperatura al límite, temperatura de fusión, se ha observado que la formación de clústeres es un proceso ineficiente. Esta característica, no sólo hace difícil obtener un *haz molecular* con una densidad de partículas grande, sino que además hace poco probable la formación de clúster.

En el caso del Antraceno, con presiones de vapor de 8.3×10^{-4} y 213.0 Pa a 300 y 450 K [Sonnefeld, 1983], respectivamente, sólo se ha observado la formación de dímero a una temperatura de desorción de 475 K, como puede observarse en los espectros de fotoionización en función de la energía por pulso, Fig. 91. La estructura y espectroscopia, fluorescencia, de sus dímeros ha sido estudiada recientemente [PiuZZi, 2002]. El dímero de Antraceno puede encontrarse en dos formas estructurales preferenciales, la forma T y la coplanar. En comparación con el Naftaleno, la formación del sistema coplanar mediante la interacción de tipo π - π stacking, es favorecida en el Antraceno, debido al aumento de la nube electrónica resonante tipo π . A diferencia del Naftaleno, donde el incremento de la energía por pulso, favorece los procesos disociativos que dan origen a gran número de iones fragmento; en el Antraceno el incremento de la energía favorece los procesos disociativos en el monómero. En el dímero el incremento de la energía suprime algunos de sus canales disociativos,

obteniéndose iones fragmento de gran masa, preferencialmente el ión padre del clúster y sus productos de deprotonación.

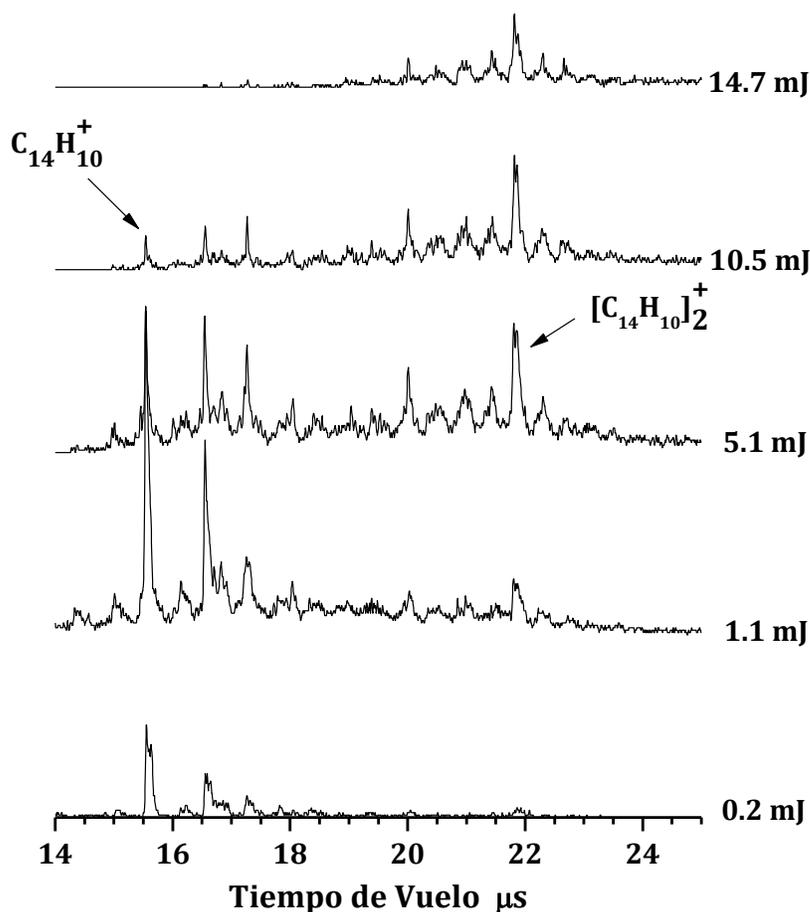


Figura 91. Formación y detección de clústeres de Antraceno a 266 nm. Sin gas de arrastre.

La Fig. 92 muestra como cambia el contenido relativo de monómero y dímero en función de la energía por pulso, sin gas de arrastre. En las condiciones experimentales utilizadas, se ha observado en todos los casos, que la utilización del gas de arrastre favorece el proceso de transporte de muestra a la cámara de ionización; las corrientes iónicas relativas de dímero siempre son mayores en presencia de gas de arrastre, comparativamente con el caso cuando el gas no es utilizado. Sin embargo, el efecto observado por efecto del tipo de interacción molécula:átomo de gas, se sigue observando al igual como se observó con el Naftaleno.

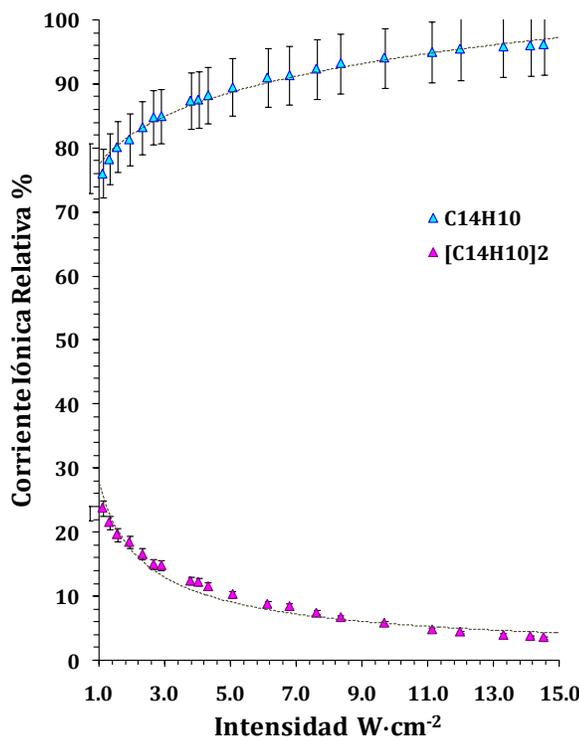


Figura 92. Eficiencia de formación de clústeres de Antraceno a 266 nm. Sin gas de arrastre.

Las interacciones de Ar, Kr y Xe, con el Antraceno y su dímero están favorecidas por la polarizabilidad de estos átomos y dominado por fuerzas de tipo atractivo, mientras que el caso del He y Ne, átomos de baja polarizabilidad, las interacciones están dominadas por la presencia de fuerzas dispersivas. El efecto de los gases de arrastre en la formación de dímeros de Antraceno se observa en la Fig. 93.

Los resultados anteriores favorecen la idea de que en ambos casos, Naftaleno y Antraceno, el tipo de interacciones y las geometrías en que ellas ocurren, son del mismo tipo. Los átomos de gas de arrastre pueden interactuar con las moléculas de HAPs a través de los átomos de hidrógeno, una interacción de mayor energía a medida que se incrementa el tamaño del átomo, $E_{M-H:He} < E_{M-H:Ne} < E_{M-H:Ar} < E_{M-H:Kr} < E_{M-H:Xe}$, y una mayor distancia H-X, entre el átomo de hidrógeno y el átomo de gas de arrastre, incrementando el tamaño de la esfera de solvatación molecular. El segundo tipo de interacción, ocurre a través de la nube electrónica π resonante y el átomo del gas, una interacción favorecida por fenómenos de correlación electrónica. A diferencia

del primer tipo de interacción, por consideraciones de geometría, la formación de clusters por mediante π - π stacking no es favorable.

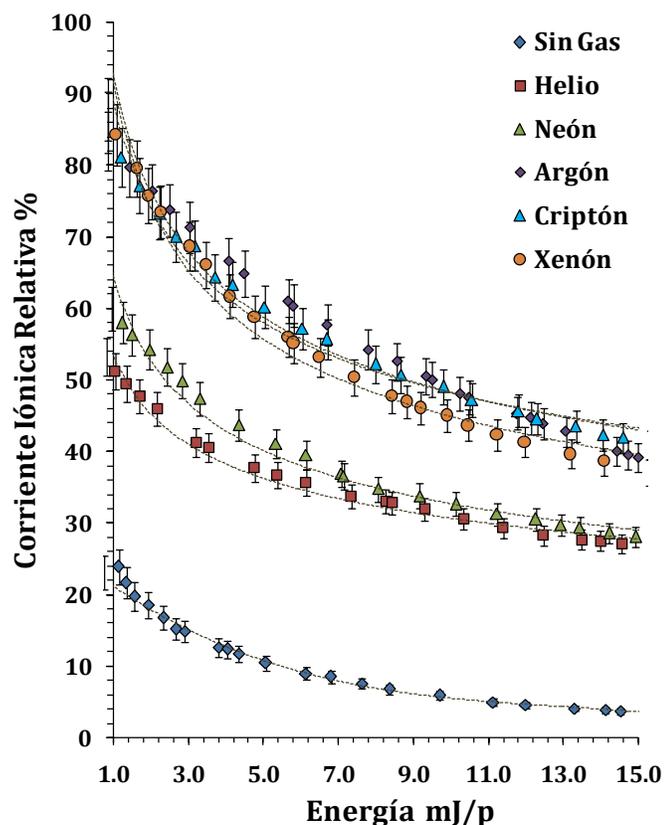


Figura 93. Eficiencia de formación de dímeros de Antraceno a 266 nm. Efecto del gas de arrastre.

5.3. Clústeres de Pireno.

El Pireno, un *HAP* condensado, posee una nube electrónica π más grande que el Naftaleno y Antraceno, 16 electrones. Por su geometría las formación de corrientes anulares es favorecida. Es un sistema molecular donde la interacción intermolecular es preferencialmente de tipo π - π stacking, que facilita la formación de clústeres, dímeros en nuestro caso. De acuerdo con los resultados experimentales, se ha observado que a diferencia del Antraceno, el incremento de la energía favorece procesos disociativos que dan origen a un gran número de iones fragmento, tanto del dímero como del monómero. Como puede observarse en la Fig. 94.

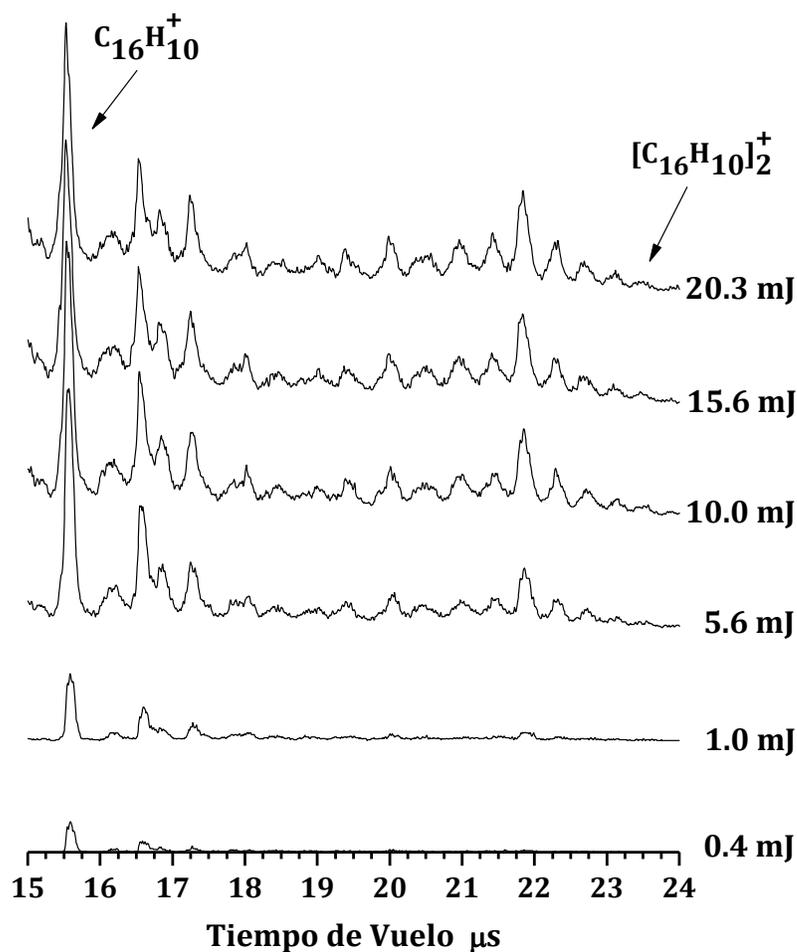


Figura 94. Formación y detección de clústeres de Pireno a 266 nm. Sin gas de arrastre.

Al igual que el caso del Antraceno, sólo ha sido posible observar la formación de dímeros, clústeres de mayor tamaño no fueron observados, la baja presión de vapor del sólido, 6.0×10^{-4} y 13.7 Pa, a 300 y 410 K [Sonnefled, 1983], respectivamente, es una característica que no favorece la formación de clústeres de mayor tamaño a las temperaturas de desorción utilizadas. De la Fig. 95, puede observarse el efecto del incremento de la energía por pulso láser sobre la eficiencia relativa de ionización del monómero y dímero de Pireno, en ausencia de gas de arrastre.

A bajas energías la proporción relativa del dímero en el *haz molecular* es mayor comparado con el monómero, alrededor de 3.0 mJ/p las poblaciones relativas se igualan y a mayores energías la formación del monómero es predominante. Este

comportamiento se debe explicar con base en procesos que ocurren durante el proceso de excitación y posterior disociación de las especies ionizadas. Las poblaciones relativas de monómero y dímero, M/D , antes del proceso de excitación, son constantes, si las condiciones de desorción se mantienen constantes, temperatura de la cámara de desorción y presión del gas de arrastre.

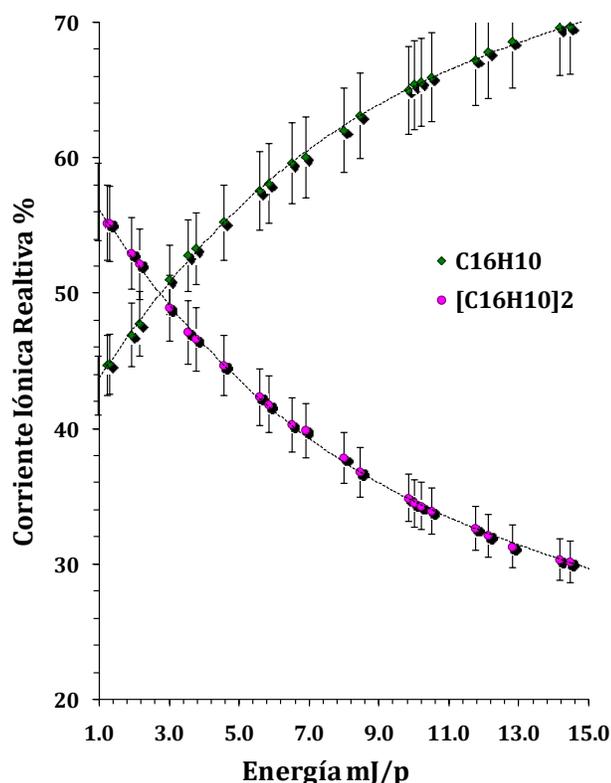


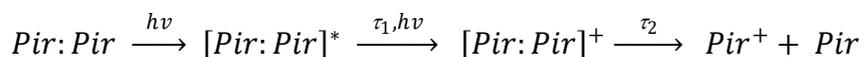
Figura 95. Eficiencia de formación de clústeres de Pireno a 266 nm. Sin gas de arrastre.

El cambio en las poblaciones relativas se debe a dos tipos de procesos. El primero, la disociación del dímero durante el proceso de excitación, que puede ocurrir a través de un modo vibracional del dímero en un estado electrónico excitado, que corresponde a un estado ligado formado por alguno de los mecanismos de interacción presentados anteriormente. Si el proceso de interacción ocurre por correlación electrónica, vía π - π stacking, el dímero será estable y es poco probable que sea destruido. Por el contrario si la interacción ocurre entre los protones de una molécula y las nubes electrónicas π de la segunda, forma T , la interacción es débil y el dímero

podrá disociar dando origen a especies de monómero, una secuencia que se puede representar como:



En el segundo tipo proceso, la disociación destruye el dímero, lo cual ocurre desde el estado ionizado, a través de un modo vibracional específico, un proceso que se puede representar como:



En los dos casos, la población relativa del monómero se incrementa como consecuencia de la destrucción del dímero. ¿Pero, cuál de los dos procesos es el que predomina?, dependerá de los tiempos de vida del estado excitado del dímero y el modo vibracional asociado a la disociación del mismo. Desafortunadamente, son parámetros que no podemos medir con las técnicas espectroscópicas que se han utilizado, tampoco tenemos conocimiento de que sus valores hubieran sido medidos anteriormente.

El efecto del gas de arrastre, comparativamente con el Antraceno, se observa en un incremento de la corriente iónica de los dímeros cuando los gases de arrastre son utilizados. A diferencia del Antraceno, donde se observa una clara diferencia atribuida al tipo de interacciones que se lleva a cabo entre los átomos del gas y las moléculas de HAP, en el caso del Pireno esa diferencia no es observable y no es posible distinguir entre los diferentes gases de arrastre, como se observa en la Fig. 96. Los resultados sugieren que la estructura compacta, coplanar, del dímero es poco perturbada por el gas de arrastre el cual interaccionara con el dímero preferencialmente a través de los átomos de hidrógeno en la periferia del sistema. Este hecho apoya la idea de que el proceso disociativo del dímero que da origen a un incremento relativo del monómero, en función de la energía por pulso, ocurre mediante el segundo mecanismo propuesto.

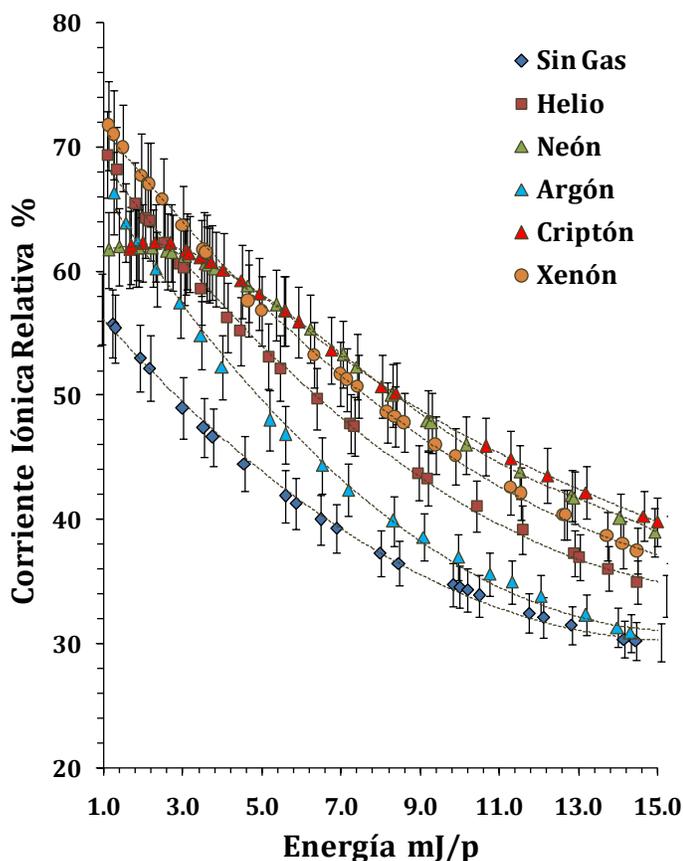


Figura 96. Eficiencia de formación de dímeros de Pireno a 266 nm. Efecto del gas de arrastre.

La caracterización de los iones fragmentos, producto de la disociación del dímero han mostrado que mecanismos disociativos similares a los identificados con clústeres de Naftaleno, también actúan en este tipo de sistemas, siendo relevante el hecho de que procesos disociativos que involucran la destrucción de los dímeros están acompañados por procesos de transferencia de protones entre las unidades moleculares, formando iones moleculares hidrogenados, $[M: H_n]^+$.

Experimentalmente se ha observado que *HAPs* de mayor tamaño, Coroneno, tienden a formar estructuras diméricas, la resolución de la técnica hace difícil poder distinguir entre iones cercanos en masa, lo que no permite identificar y proponer los mecanismos que intervienen en los procesos disociativos de este dímero. Algunos trabajos han reportado estudios teóricos y espectroscópicos [Babitt, 1988] de las

propiedades periódicas de clústeres formados por un gran número de unidades moleculares.

En todos los caso estudiados: Naftaleno, Antraceno y Pireno, es posible decir que las interacciones con el *gas de arrastre*, son interacciones débiles; que los complejos de van der Waals que pueden formarse con los átomos del *gas de arrastre* son rápidamente destruidos durante el proceso de excitación o el proceso de fotodespojo electrónico. En ningún caso se han registrado iones M^+-X , $X = \text{He, Ne, Ar, Kr, y Xe}$; o iones fragmento asociados al gas de arrastre. Una alternativa para estudiar este tipo de sistemas es mediante ionización multifotónica resonante, vía absorción resonante de fotones a través del modo vibracional asociado la interacción $M::X$, lo que constituye una puerta abierta para estudiar complejos de van der Waals en condiciones de alto vacío.

Capítulo VI

6. APLICACIÓN A LA CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE ASFALTENOS.

Durante las últimas dos décadas la industria petroquímica ha tenido que afrontar nuevos retos. La producción de crudos livianos ha dado paso progresivamente a la de crudos pesados; este tipo de crudos se caracterizan fundamentalmente por un alto contenido de fracciones pesadas, lo que ocasiona serios problemas en los procesos de producción, transporte y refinación, especialmente en las plantas de cracking catalítico. Un crudo se caracteriza fundamentalmente por el contenido de cuatro fracciones: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

En el presente capítulo se mostraran algunos resultados obtenidos para caracterizar los componentes volátiles o los productos de degradación térmica de una muestra de asfaltenos. Los asfaltenos fueron obtenidos a partir de un crudo pesado. Los compuestos volátiles fueron desorbidos térmicamente y fotoionizados a 266 nm, mediante la técnica desarrollada en el presente trabajo de investigación, la cual ofrece una alternativa analítica que puede contribuir a la caracterización de las fracciones más complejas del petróleo. Inicialmente se presentaran algunos aspectos generales sobre la clasificación, composición y estructura de los asfaltenos. Se mostrarán algunos resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica de la muestra, aquellos relacionados directamente con el tipo de experimentos desarrollados en el presente trabajo de investigación.

En el presente trabajo de investigación es relevante hacer mención al tipo de resultados obtenidos por técnicas convencionales para evaluar los pesos moleculares de los asfaltenos, los cuales se presentan en detalle en el Anexo 1, al final del presente documento. El propósito de utilizar las técnicas de fotoionización [Hortal, 2007]

empleadas en el presente trabajo, radica fundamentalmente en dos aspectos: uno, la baja fragmentación molecular que se obtiene mediante ionización con dos fotones de 266 nm, la cual permite obtener un perfil cuantitativo de distribución de pesos moleculares de las especies presentes en el *haz molecular*, y segundo, es posible proponer la composición en masas y estructuras moleculares probables de las especies volátiles, presentes en el agregado de asfaltenos.

A intensidades de radiación inferiores a $10^8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, los procesos de ionización inducidos por absorción múltiple de fotones, con energías en la región *UV* del espectro electromagnético, son considerados como procesos de ionización suaves, la absorción de dos fotones es un proceso altamente probable. La energía del primer fotón lleva la molécula a un estado electrónico excitado mayor o igual al S_1 , debido que en la mayoría de los casos la energía requerida es inferior a 3.5 eV. Los fotones de 266 nm, tienen una energía de 4.66 eV. La absorción del segundo fotón, lleva la molécula a un estado muy excitado, y un electrón puede ser liberado fuera del campo molecular, obteniéndose la ionización de la molécula.

Durante años ha existido una fuerte discusión relacionada con el tamaño molecular de los asfaltenos [Tanaka, 2004], básicamente debido a que las técnicas analíticas no dan información precisa que permita obtener pesos moleculares promedio con gran aproximación. Hasta ahora los sistemas ionización tipo *MALDI*, y sistemas de análisis de iones de muy alta resolución, como los de resonancia de ión ciclotrón, han permitido obtener información detallada sobre la composición molecular de los asfaltenos y sus pesos moleculares. Un problema identificado es la posible formación de agregados tipo dímero, trímeros o más, debido a la forma como las muestras son preparadas para los análisis. En sistemas *MALDI*, la muestra es depositada en forma directa sobre una matriz sólida, la cual durante el procesos de desorción e ionización no garantiza la destrucción de las estructuras de los clústeres, obteniéndose espectros de masas que contienen iones generados por los clúster y no por las moléculas individuales, resultados que conducen a una incorrecta determinación del peso molecular promedio. En el caso de utilizar técnicas de

ionización, como electrospray, existe un serio problema asociado al tipo de solvente utilizado y a la capacidad del mismo para destruir las asociaciones intermoleculares presentes en los agregados, esto ocasiona errores similares a los detectados en los sistemas *MALDI*.

Con base en los resultados obtenidos en los experimentos de fotoionización a 266 nm, se ha explorado la posibilidad de desorber térmicamente la fracción de volátiles presentes un muestra de asfaltenos, e intentar caracterizar la muestra con base en las masas de sus iones moleculares, producidos a bajas intensidades de radiación y evaluar los pesos moleculares promedio, en función de la temperatura de desorción.

A la fecha no existen reportes en la literatura que presenten resultados de la fotoionización de asfaltenos en *haces moleculares*. Los trabajos más cercanos a nuestros experimentos con asfaltenos, han sido reportados [Pomerantz, 2008; Hortal, 2007]. En ellos, las muestras de asfaltenos son desorbidas con radiación láser y posteriormente foto-ionizadas, mediante un proceso de absorción de dos fotones, y los productos de la ionización, identificados con analizadores de masas de alta resolución.

6.1. Experimento.

Una muestra de asfalteno fue depositada sobre una capsula inerte de cuarzo y colocado en una cámara térmica, en una atmosfera de Argón a 40 psi. La cámara se conectó a una válvula pulsada, acoplada sincrónicamente con los pulsos de luz láser, con un tiempo de retardo de 20 μ s. La temperatura de desorción se varió entre 323 y 673 K, a intervalos de 50 K. A cada valor de temperatura, el *haz molecular* de los asfaltenos, fue foto ionizado utilizando fotones de 266 nm procedentes de un láser de Nd:YAG, operando a una frecuencia de 30 Hz y anchos del pulso de 4.5 ns, a diferentes energías por pulso, entre 0.1 y 15.0 mJ. Los productos de ionización se registraron como fue descrito en el Cap. 2. Con base en el registro de iones se caracterizaron de los componentes volátiles desorbidos de los asfaltenos, posteriormente se calculó el peso

molecular promedio en función de la temperatura de desorción, como se describe más adelante.

6.2. Efecto de la intensidad de radiación y fotofísica del proceso.

Como se discutió en el Cap. 3, para energías de pulso mayores a 3 mJ a 266 nm, se observan procesos inducidos por la absorción de 4 o más fotones. En el intervalo de 1 a 3 mJ, la intensidad de radiación favorece procesos que requieren energía equivalentes a las suministradas por tres fotones. Todos estos procesos, no sólo ionizan los sistemas moleculares, sino que además favorecen la apertura de canales disociativos que conducen a la formación de especies iónicas con o sin unos pocos átomos de carbono en su estructura.

La Fig. 97, muestra los espectros de fotoionización-*ToF* de los compuestos volátiles de los asfaltenos desorbidos a una temperatura de 478 K. A energías por pulso mayores de 5 mJ, los espectros se caracterizan por la presencia de los iones: H^+ , CH_m^+ , $0 < m < 6$, $C_2H_m^+$, $0 < m < 4$, $C_3H_m^+$, $0 < m < 3$, resultado de la disociación del ión molecular a energías superiores a 18.64 eV. A energías por pulso inferiores a 2 mJ, se observa una transición hacia procesos de dos fotones y una supresión de los procesos inducidos por la absorción de tres, cuatro y cinco fotones.

A 0.8 mJ por pulso se suprime la formación de H^+ y los iones hidrogenados de carbono. A estas energías, se observa que los canales disociativos que permiten la formación de iones con cuatro y cinco átomos de carbono en su estructura, están favorecidos energéticamente, mientras los procesos de cuatro fotones se suprimen en gran medida. A energías por pulso cercanas a 0.5 mJ, coexisten los procesos, inducidos por la absorción de 2, 3 y 4 fotones, la corriente iónica relativa de los iones de gran masa, más de siete átomos de carbono en su estructura; se incrementa. La Tabla 50 reporta la corriente iónica relativa de los iones detectados, 478 K, agrupados de acuerdo al número de átomos de carbono. En la Fig. 98, se observan los espectros *ToFs* de los volátiles de asfaltenos desorbidos a una temperatura de 473 K, a energías por pulso entre 0.4 y 0.1 mJ.

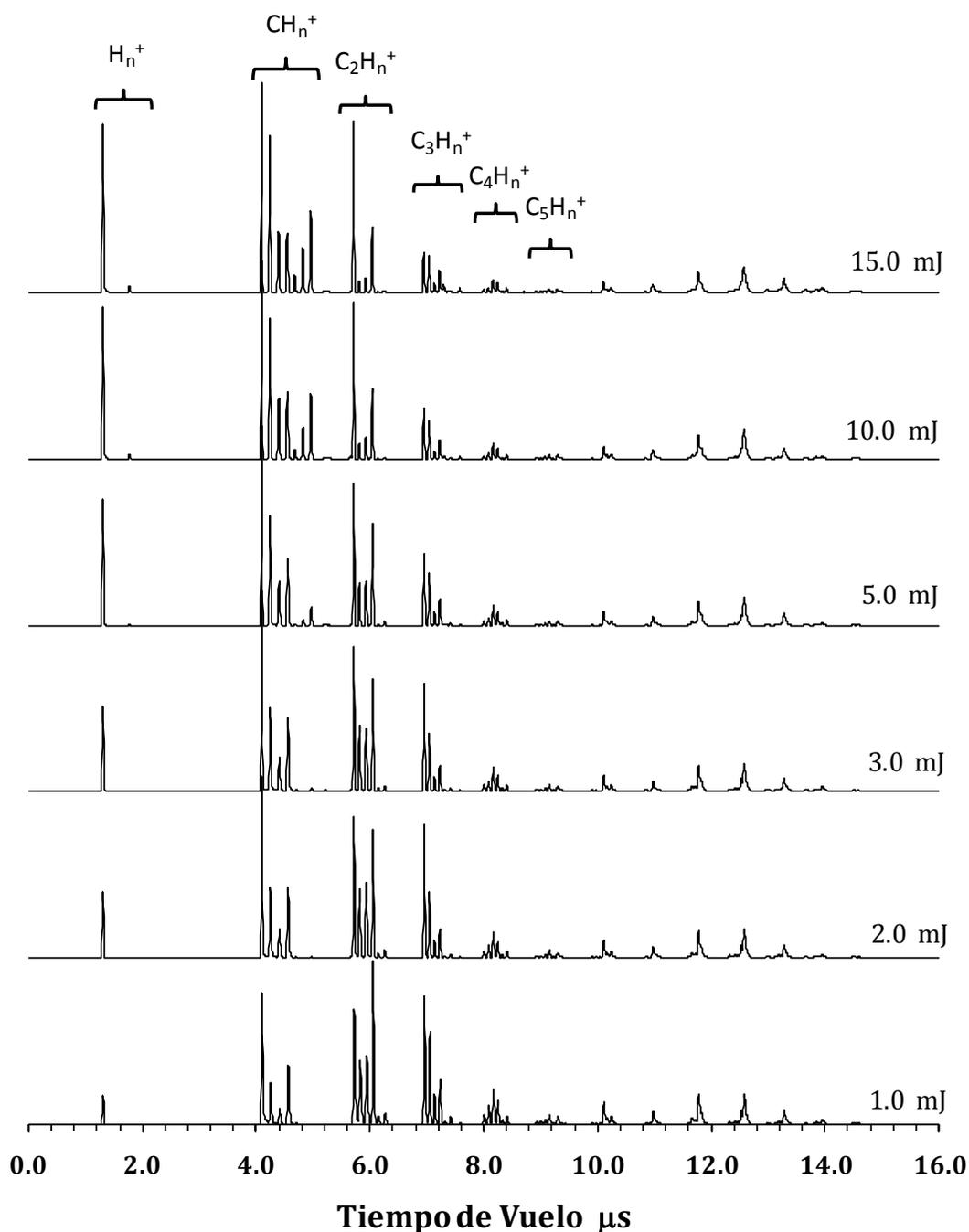


Figura 97. Espectros de fotoionización-ToF de asfaltenos a 266 nm. T_d 473 K. Argón a 40 psi.

Cuando se alcanzan energías por pulso alrededor de 0.1 mJ por pulso, las intensidades de radiación no favorecen los procesos de absorción de más de dos fotones, se observa la supresión de los canales disociativos que conducen a la

formación de iones de bajo número de átomos de carbono. La absorción de dos fotones de 266 nm, da a las moléculas de *HAPs*, la energía necesaria para experimentar el fotodespojo de un electrón [Pomerantz, 2008]. La Fig. 99 muestra los potenciales de ionización de los *HAPs* en función del número de electrones π de la molécula, y las tendencias observadas en función del tipo de simetría y topología molecular. Se puede observar que a excepción del benceno, todos los *HAPs* pueden ser ionizados bajo las condiciones experimentales utilizadas.

Tabla 50. Corrientes iónicas relativas de volátiles de asfaltenos desorbidos a 473 K

Iones	Energía por pulso, mJ								
	0.07	0.13	0.20	0.40	0.60	0.80	1.07	2.23	5.17
H_n^+	0.00	0.00	0.00	0.09	0.23	0.53	0.95	2.79	6.00
CH_n^+	0.00	0.05	0.26	6.62	10.76	13.74	15.53	19.04	23.55
$C_2H_n^+$	1.57	1.77	4.60	15.19	21.46	25.01	26.87	26.44	21.63
$C_3H_n^+$	1.64	5.48	11.97	25.58	23.95	21.46	19.81	16.81	16.05
$C_4H_n^+$	1.48	4.53	8.35	11.41	10.07	8.71	7.69	6.14	4.96
$C_5H_n^+$	1.73	4.24	7.05	5.63	4.64	3.97	3.49	2.79	2.17
$C_6H_n^+$	3.07	6.45	8.59	5.68	4.76	4.07	3.66	3.13	2.59
$C_7H_n^+$	3.44	5.24	5.91	3.43	2.73	2.50	2.32	2.10	1.98
$C_8H_n^+$	8.71	11.62	10.97	5.82	4.82	4.43	4.15	4.03	3.41
$C_9H_n^+$	19.42	18.75	14.65	7.14	6.04	5.44	5.32	5.28	5.05
$C_{10}H_n^+$	19.66	15.78	10.33	4.63	3.95	3.65	3.71	3.73	4.23
$C_{11}H_n^+$	25.03	16.06	9.24	4.01	3.48	3.38	3.38	3.83	4.42
$C_{12}H_n^+$	8.48	5.42	3.42	1.73	1.48	1.50	1.48	1.69	1.83
$C_{13}H_n^+$	2.63	1.77	1.11	0.63	0.60	0.58	0.61	0.61	0.69
$C_{15}H_n^+$	0.07	0.06	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02
$C_{16}H_n^+$	0.76	0.46	0.36	0.21	0.20	0.19	0.20	0.21	0.26
$\geq C_{17}H_n^+$	3.31	2.35	1.72	0.97	0.82	0.81	0.81	0.92	1.14

La Fig. 100, muestra como el potencial de ionización se puede correlacionar con el tamaño molecular, expresando el tamaño molecular en términos del número de átomos de carbono, n_C , el número de átomos de hidrógeno, n_H , y el número de anillos tipo bencenoide, R_A , la tendencia general es un decremento del potencial de ionización conforme el tamaño molecular se incrementa. Esa característica generalizada de los *HAPs*, tiene gran importancia en el análisis de los asfaltenos [Haefliger, 1998]. Eso

permite suponer que a las condiciones experimentales que se han usado, los asfaltenos se pueden fotoionizar en un régimen conocido como ionización suave.

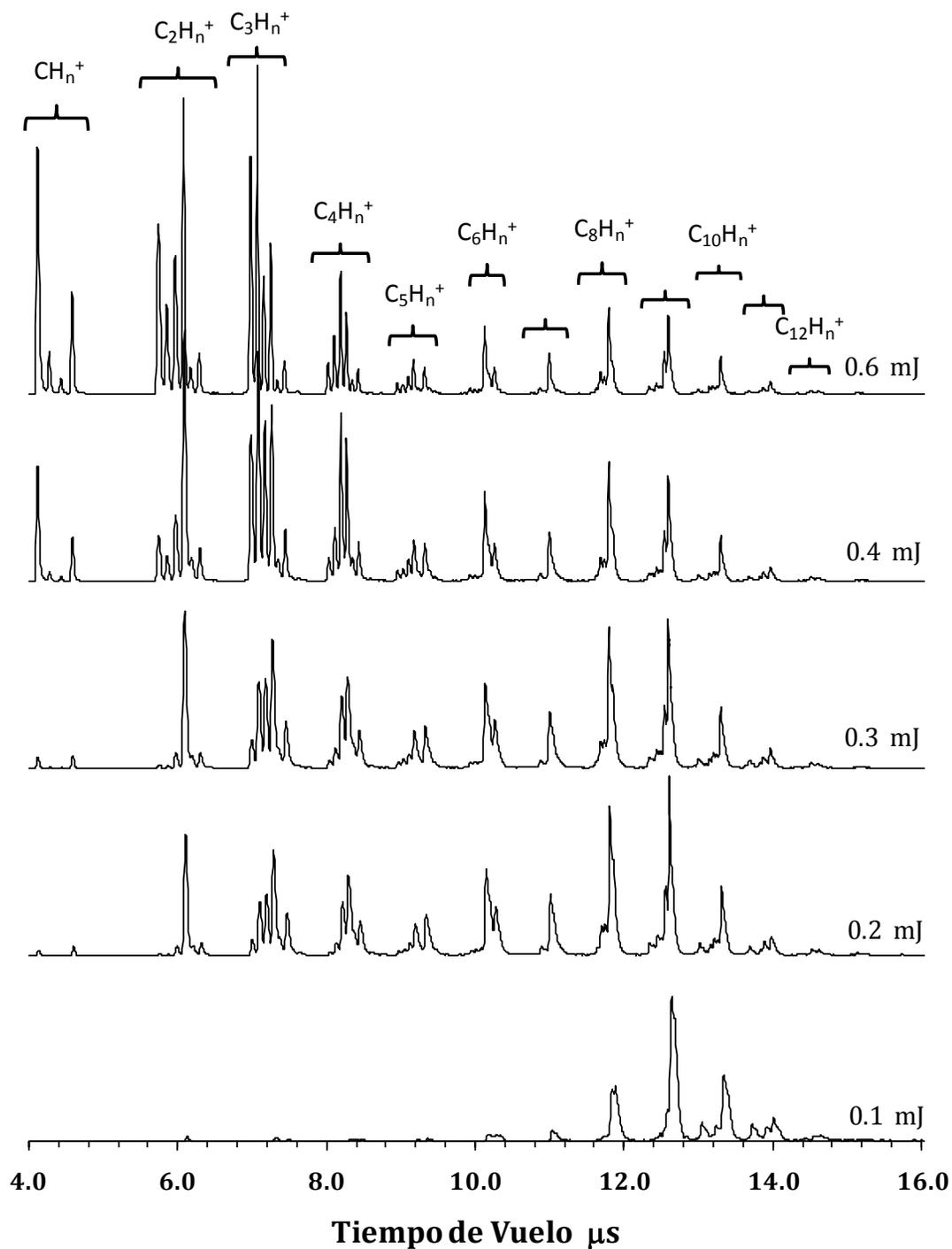


Figura 98. Espectros fotoionización-ToF de asfaltenos a 266 nm. T_d 473 K. Argón a 40 psi.

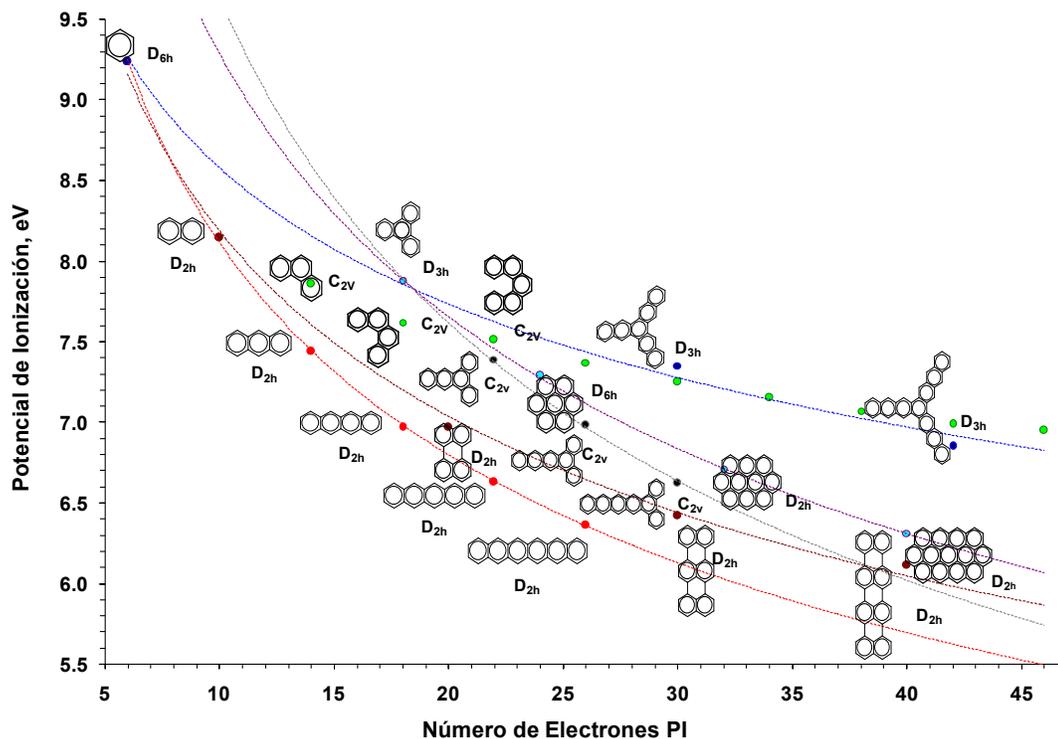


Figura 99. Potenciales de ionización de *HAPs*.

A energías por pulso de 0.1 mJ o inferiores es posible obtener un espectro de tiempo de vuelo, que corresponde a los iones registrados como consecuencia del proceso de ionización suave, y donde la alta fragmentación molecular producida por procesos de mayor orden, más de dos fotones, no se lleva a cabo o es muy poco probable.

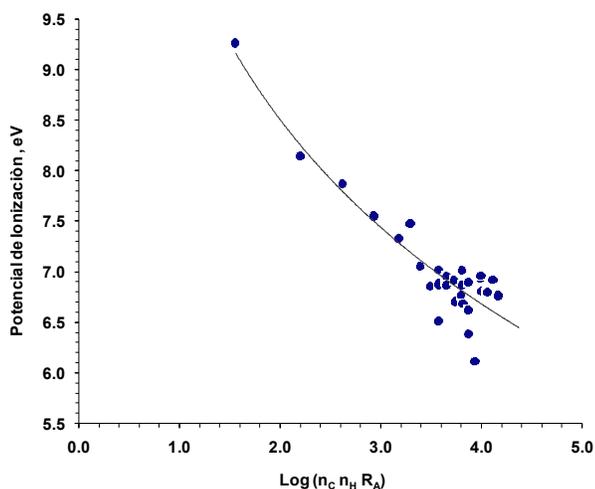


Figura 100. Potenciales de ionización de *HAPs*.

En el Cap. 1, se demostró; primero: que si la disociación del ión molecular no es favorecida energéticamente, el número de fotones calculado, requeridos para permitir el proceso de ionización, debe ser un número entero, siguiendo la ley de potencias establecida, $CI = f(\sigma) \cdot I^n$; segundo: valores fraccionarios en el valor de n , se debe a la existencia de rápidos procesos disociativos que producen un decremento en la población del o los iones de interés; y tercero: que para procesos del mismo orden, se puede calcular el valor del número de fotones a partir de la corriente iónica total del grupo de iones de interés, sin necesidad de un análisis particular de cada ión observado en el espectro *ToF*. En la Tabla 51, se presentan los valores del número de fotones, y sus equivalentes en energía, calculado para los grupos de iones observados en los espectros *ToF*, a una T_d de 478 K.

Tabla 51. Energía de los procesos de ionización y disociación molecular de asfaltenos.

Ión	n fotones	Energía, eV	Masa Mínima si $n=1$
H_n^+	5.08	23.67	1
CH_n^+	4.64	21.62	13
$C_2H_n^+$	4.03	18.78	25
$C_3H_n^+$	3.04	14.17	37
$C_4H_n^+$	3.05	14.17	49
$C_5H_n^+$	2.75	12.82	61
$C_6H_n^+$	2.27	10.58	73
$C_7H_n^+$	2.03	9.46	85
$C_8H_n^+$	2.01	9.37	97
$C_9H_n^+$	2.02	9.41	109
$C_{10}H_n^+$	2.04	9.51	121
$C_{11}H_n^+$	2.02	9.41	133
$C_{12}H_n^+$	1.99	9.27	145
$C_{13}H_n^+$	2.07	9.65	157
$C_{14}H_n^+$	2.02	9.41	169
$C_{15}H_n^+$	2.03	9.46	181
$C_{16}H_n^+$	2.00	9.32	193

Teniendo en cuenta que los procesos de ionización inducidos por dos fotones, ocurren para las moléculas o fragmentos moleculares de masas mayores a 84 umas, Tabla 51, se calculó el valor de n para las corrientes iónicas totales, en función de la T_d . Los resultados se observan en la Tabla 52.

Tabla 52. Valor de n para la corriente iónica total, en función de T_d .

T, K	323	373	423	473	523	573	623	673
n^*	2.15	2.05	2.04	2.12	2.00	---	2.01	1.98

* Calculado con *CIT* de los iones $C_nH_m^+$, con $7 \leq n \leq 16$.

6.3. Efecto de la T_d y cálculo de los pesos moleculares promedio.

Es común considerar, que los asfaltenos son agregados moleculares conformados por un gran número de moléculas de diferente tamaño, asociadas entre sí, gracias a las fuerzas moleculares existente entre ellas. En el presente trabajo se midieron los espectros *ToF* de los componentes volátiles y/o productos de degradación térmica en un intervalo de temperaturas entre los 328 y 678 K. En principio, el incremento de la temperatura de desorción, debe facilitar que las moléculas de bajo peso molecular asociadas al asfalteno sean liberadas y utilizadas para generar el *haz molecular* que luego es fotoionizado. Para analizar el efecto de la temperatura de desorción sobre el tipo de estructuras que son desorbidas de los asfaltenos, se calculó el peso molecular promedio a cada T_d . Posteriormente se caracterizaron algunas de las moléculas presentes en el *haz* con base a la masa de los iones registrados.

6.3.1. Análisis Térmico Diferencial.

El *ATD*, de los asfaltenos, muestra que en un intervalo de temperatura que llega a los 600 °C, 873K, existe una fracción conocida como material volátil, que se desorbe de la muestra y corresponde a un 50.5 % en peso del total. Posiblemente, el contenido de material volátil, esté asociado a la pérdida de peso, tanto de moléculas de bajo peso molecular del asfalteno, así como de los fragmentos moleculares, producidos como consecuencia de procesos de ruptura térmica de cadenas alquílicas. El material restante, 47.4 % en peso, se conoce como material no volátil o carbono fijo en el asfalteno, ese tipo de carbono esta generalmente asociado a las estructuras poliaromáticas del asfalteno, tiende a formar estructuras tipo gráficas altamente estables, después de desorbido el material volátil. La Fig. 101, muestra el termograma del asfalteno que está siendo estudiado.

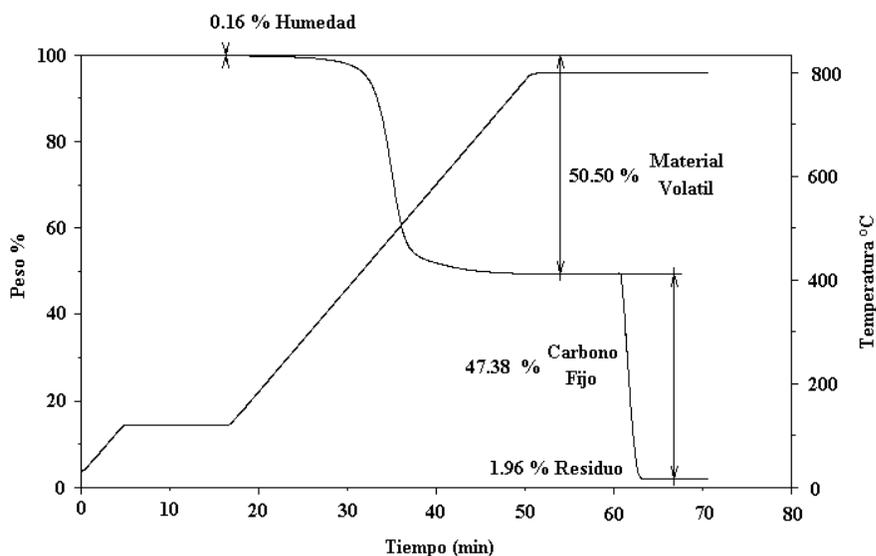


Figura 101. Análisis térmico diferencial de los asfaltenos.

6.3.2. Cálculo del peso molecular de los componentes volátiles.

El peso molecular promedio de los asfaltenos se calculó directamente del los espectros *ToFs*, a la más baja energía por pulso, < 0.1 mJ, utilizada a cada temperatura. El peso molecular promedio ponderado está dado por:

$$M_p = \sum_{i=1}^n m_i \cdot X_i \quad \text{Ec. 50}$$

donde X_i es el fracción de señal, correspondiente a un ión de masa m_i , que se registra un tiempo de vuelo t_i dado.

$$X_i = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \quad \text{Ec. 51}$$

Donde A_i es el área de cada canal en el espectro *ToF*, y A_T el área total y está dada por:

$$A_T = \sum_{i=1}^n A_i \quad \text{Ec. 52}$$

entonces M_p , se calcula como:

$$M_p = \sum_{i=1}^n m_i \cdot \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \quad \text{Ec. 53}$$

el área de cada señal en el espectro *ToF*, en la que se registra un ión de masa m_i , se calcula como el producto del número de cuentas por el ancho temporal por canal, entonces, la masa molecular promedio de todos los iones registrados en una ventana de tiempo de vuelo dada, y es dada por:

$$M_p = \sum_{i=1}^n m_i \cdot \frac{\Delta t \cdot Y_i}{\sum_{i=1}^n \Delta t \cdot Y_i} = \sum_{i=1}^n m_i \cdot \frac{Y_i}{\sum_{i=1}^n Y_i} \quad \text{Ec. 54}$$

La Fig. 102, muestra el efecto de la temperatura sobre el peso molecular promedio de los componentes volátiles desorbidos de los asfaltenos en el intervalo de temperaturas de prueba. Los valores de masa calculados están en un intervalo de 123 a 138 *umas*, que corresponde a estructuras moleculares con 9 a 11 átomos de carbono. A continuación se proponen algunas estructuras moleculares, caracterizadas con base en su masa molecular.

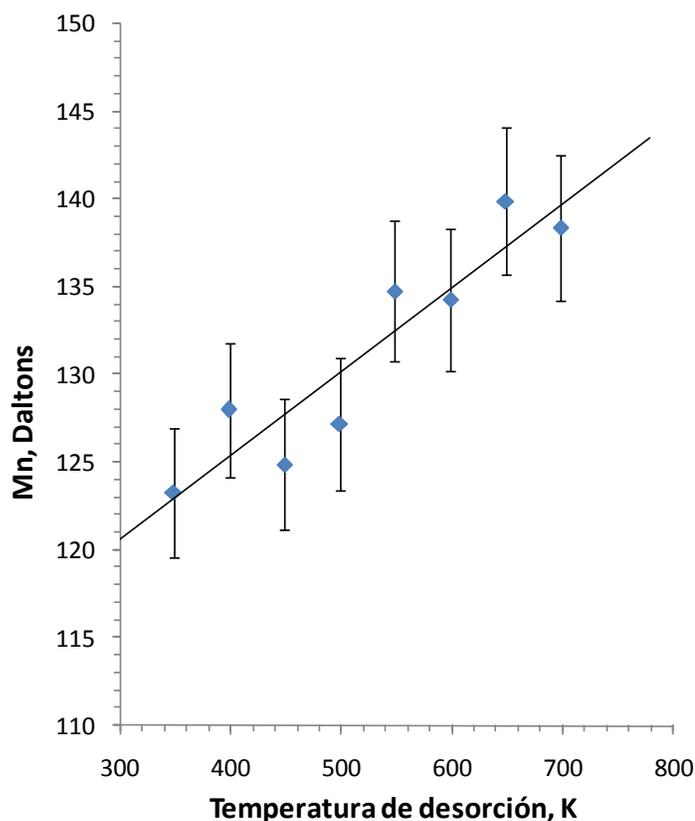


Figura 102. Efecto de la temperatura de desorción sobre el peso molecular promedio de los componentes volátiles de los asfaltenos.

6.4. Caracterización molecular.

Con base en los espectros de tiempo de vuelo y las masas asignadas a cada señal, se asignó la composición atómica más probable. Se pudieron identificar básicamente dos grupos de iones: el primer grupo corresponde a iones con masas se moleculares pares, los cuales se obtienen a partir de moléculas que pueden desorber por incremento de la temperatura de los asfaltenos, el segundo grupo, caracterizado por masas impares, fueron asignados a iones producidos por fragmentos procedentes de los procesos de ruptura térmica de cadenas laterales de naturaleza alquílicas y aromática.

Considerando los aspectos energéticos del proceso de ionización mencionado anteriormente, se proponen algunas posibles estructuras moleculares que pueden estar presentes en la muestra de asfaltenos.

6.4.1. Seis átomos carbono.

Observados a tiempos de vuelo entre 9.80 y 10.30 μ s, corresponden a iones de masa 77, 78 y 79, composiciones atómicas C_6H_5 , C_6H_6 y C_6H_7 , respectivamente. Los iones C_6H_5 y C_6H_7 , se puede formar a partir de radicales neutros producidos por procesos de ruptura térmica, en el caso del ión C_6H_6 , su origen se debe a moléculas de Benceno atrapadas en la estructura del asfalteno, las cuales son desorbidas con el incremento de la temperatura. La Fig. 103, muestra la estructura de los iones mencionados.

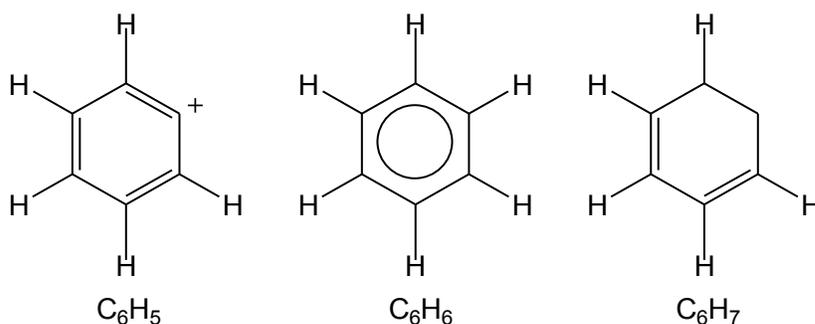


Figura 103. Posibles estructuras de los iones $C_6H_n^+$ detectados.

6.4.2. Siete átomos de carbono.

Se observaron los iones C_7H_5 , C_7H_6 , C_7H_8 y C_7H_{10} , Fig. 104. Estos iones posiblemente son originados a partir de fragmentos bencílicos unidos a las estructuras primarias poliaromáticas del asfalteno, los cuales son liberados por el incremento de la temperatura, a través de procesos de desorción térmica o ruptura de enlaces en unidades parafínicas.

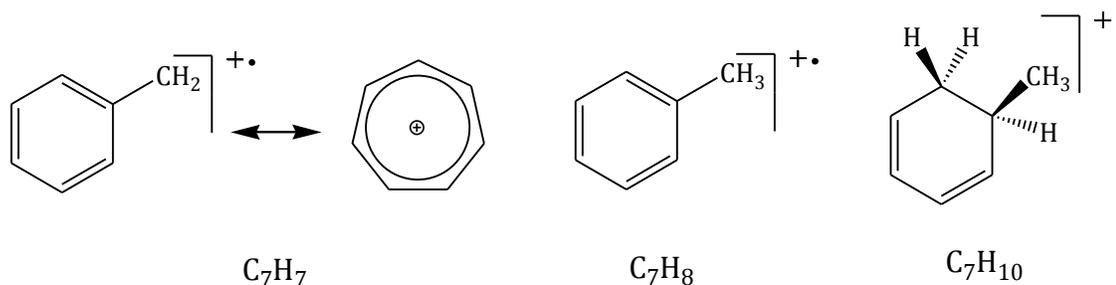


Figura 104. Posibles estructura de los iones $C_7H_n^+$ observados.

6.4.3. Ocho átomos de carbono.

Se observó la secuencia C_8H_n , n : 6, 8, 10 y 12. Se pueden proponer dos tipos de estructuras que cumplen con esa composición atómica, un grupo de estructuras bicíclicas, Fig. 105a, o un grupo de alquil bencenos, Fig. 105b. La secuencia par en el número de átomos de hidrógeno, es una evidencia a la tendencia a una hidrogenación progresiva en el tipo de estructuras presentes en el asfalteno, del C_8H_6 a un sistema hidrogenado como el C_8H_{12} .

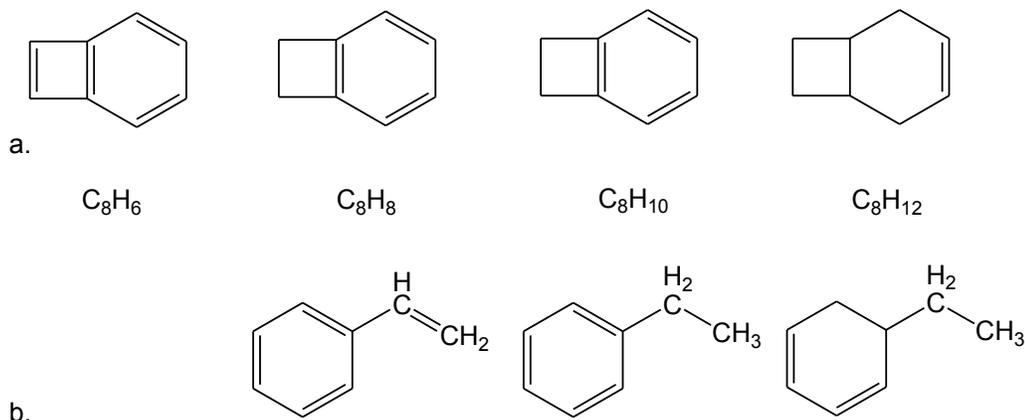


Figura 105. Posibles estructuras de los iones $C_8H_n^+$ detectados.

6.4.4. Nueve átomos de carbono.

Se observo la secuencia de iones C_9H_n , n: 8, 10 y 12, tipo indeno, Fig. 106. El ión de masa 120, $C_9H_{12}^+$, puede tener una estructura tipo indeno o puede atribuirse a iones de tipo alquil bencenos, resultado de la pérdida de fragmentos estructurales del asfalteno, ocasionados por ruptura térmica a las temperatura que se han utilizado, Fig. 107.

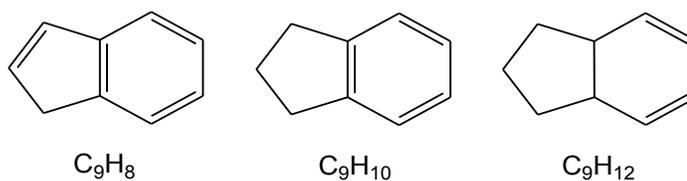


Figura 106. Protonación de los iones $C_9H_n^+$, estructura bicíclica.

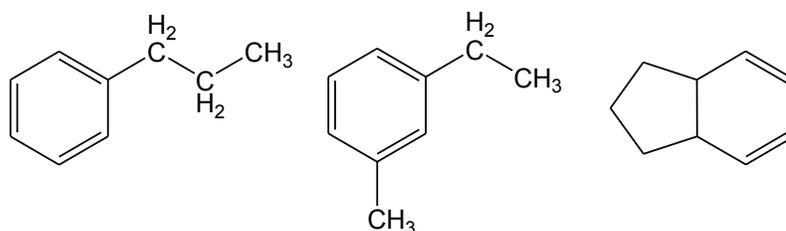


Figura 107. Posibles estructuras del ión $C_9H_{12}^+$.

6.4.5. Diez y más átomos de carbono.

Las estructuras moleculares de iones con diez átomos de carbono, y bajo contenido de hidrógeno, son fácilmente identificables como estructuras nafténicas, y sus homólogos hidrogenados, como puede observarse en la Fig. 108. Se han identificado igualmente iones, cuyas masas corresponden a derivados alquílicos del Naftaleno y que en algunos casos se podrían atribuir a grupos laterales unidos a sistemas policondensados presentes al interior de la estructura del asfalteno.

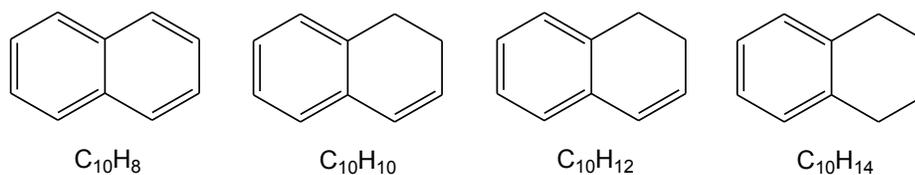


Figura 108. Estructuras protonadas del Naftaleno, masas: 128, 130, 132 y 134 umas.

En el caso de la secuencia de iones de masa 142, 146 y 148, es interesante observar que los dos primeros pueden formar parte de las estructuras asignadas a metilnaftalenos, pero es relevante que el ión de masa 148 podría asignarse como una estructura del tipo metilbenzotiofeno, lo cual es significativo teniendo en cuenta el alto contenido de azufre presente en la muestra, Fig. 109. Trabajos anteriores [Poveda, 2004] han demostrado que el azufre presente en fracciones pesadas del petróleo existe en formas benzo y dibenzotiofenicas, con un alto contenido de fragmentos alquílicos presentes en cadenas laterales.

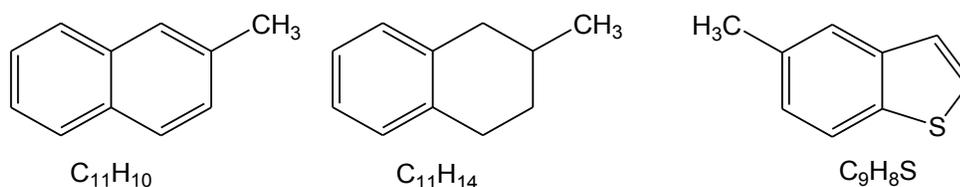


Figura 109. Estructuras probables para los fragmentos de masa: 142,146 y 148 umas.

Las posibles estructuras de los iones de masas 156, 158, 160 y 162, se muestran en la Fig. 110, estos iones pueden ser atribuidos a estructuras del tipo Naftaleno, unidos a grupos tipo etileno, la secuencia par en las masas de los iones se puede atribuir a la secuencia de protonación de la estructura aromática.

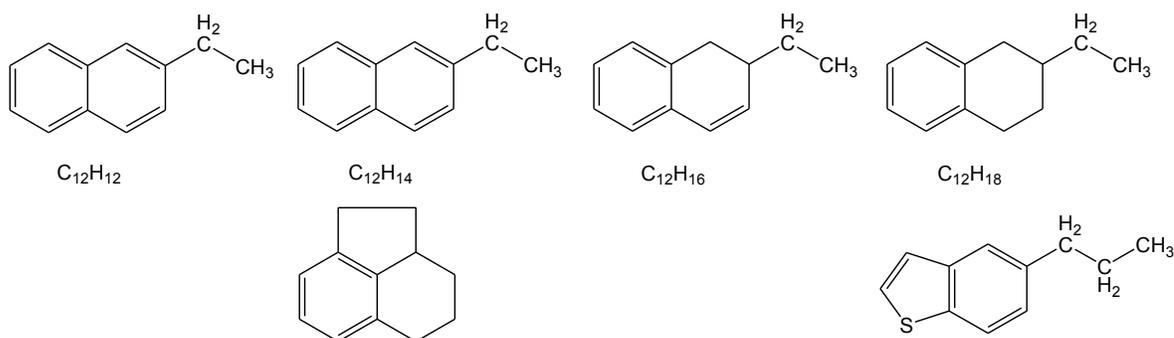


Figura 110. Estructuras probables para los fragmentos de masa: 156, 158, 160 y 162 umas.

Se registraron iones de mayor masa a corrientes iónicas muy bajas. Un ejemplo es el ión de masa 178, el cual puede tener una estructura molecular tipo Antraceno,

Fenantreno, alquilbenzotiofeno o corresponder a un fragmento nafténico, como se puede observar en la Fig. 111.

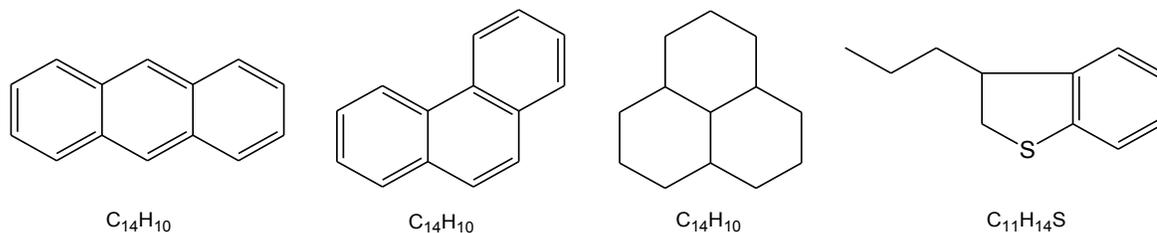


Figura 111. Estructuras probables para los fragmentos de masa 178 umas.

Los experimentos fotoionización-*ToF*, ofrecen una interesante alternativa en la caracterización de los compuestos volátiles o productos de ruptura térmica de los asfaltenos. Los resultados obtenidos mostraron que la utilización de fotones con energías superiores a 4.0 eV, en un régimen de bajas energías por pulso, ofrece un alternativa como técnica de ionización suave, obteniendo espectros *ToF* que ofrecen un perfil de masas del contenido de estructuras o fragmentos moleculares presentes en el asfalto. No es de nuestro conocimiento la existencia de ningún reporte técnico, que documente la utilización de *haces moleculares* de asfaltenos como alternativa para evitar el clustering molecular, que se observa con otras técnicas de espectrometría de masas. Esta técnica puede ser utilizada para evaluar con mayor aproximación el peso molecular promedio y al mismo tiempo obtener una caracterización estructural de los compuestos de bajo peso molecular de los asfaltenos.

En nuestros experimentos la desorción térmica de los asfaltenos, facilitó la eliminación de fragmentos estructurales de tamaño medio que pueden formar parte del los agregados como moléculas asociadas, interacciones de van der Waals o π - π stacking, ó unidas directamente a la estructura mediante enlaces químicos. La posterior ionización multifotónica permitió caracterizar mediante el peso molecular las posibles estructuras unidas al asfalto, lo que constituye un avance para conocer la estructura de este tipo de sistemas moleculares complejos y comprender los mecanismos de interacción inter- e intra-moleculares. Desafortunadamente, nuestro arreglo experimental no tiene la resolución necesaria para caracterizar los fragmentos

moleculares con base en las masas exactas, lo cual constituye una limitante que debe ser mejorada.

A las condiciones experimentales utilizadas, se observó que es posible que a altas temperaturas de desorción ocurran procesos de ruptura térmica, y los fragmentos observados no sean sistemas moleculares asociados por interacciones intermoleculares, sino fragmentos unidos directamente a la estructura del asfalto, posiblemente formando parte de cadenas laterales que contribuye a la estabilización del agregado. Una alternativa es utilizar una técnicas de desorción suave, *desorción láser*, que no ocasionen la ruptura de enlaces químicos de la muestra, pero que si facilitan la desorción de fragmentos de mayor tamaño, lo cual es un método alternativo para lograr una caracterización estructural más completa.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se han estudiado procesos ionizantes y disociativos de los *HAPs*, inducidos por radiación electromagnética a intensidades de 10^8 - 10^{10} $W\cdot cm^{-2}$, en el régimen de absorción multifotónica. Usando radiación coherente procedente del segundo, tercer y cuarto armónicos, de un láser Nd:YAG, 532, 355 y 266 nm, anchos por pulso de 8.5, 6.5 y 4.5 ns, y energía por pulso láser entre: 20-100, 10-50 y 1-20 mJ. Respectivamente. Los productos de ionización y disociación molecular se identificaron utilizando un analizador de masas de tiempo vuelo lineal. Diferentes gases “*inertes*”, Helio, Neón, Argón, Criptón y Xenón, fueron utilizados como gases de arrastre y sus efectos analizados. Como resultado del análisis de los datos experimentales se puede concluir:

1. A 266 nm, la energía transferida a las moléculas de *HAPs*, por la absorción resonante o no resonante de dos fotones, permite a las moléculas alcanzar un estado ionizado, a partir del cual son disociadas a iones fragmento de menor tamaño, en un proceso conocido como *Ionización-Disociación*.
2. El incremento progresivo de la energía por pulso láser a 266 nm, aumenta la probabilidad de absorción de un mayor número de fotones, hasta 4, lo que permite abrir nuevos canales disociativos, en una serie de procesos secuenciales que conduce a la total fotodestrucción molecular del *HAP*.
3. Los procesos disociativos fueron clasificados con base en el análisis de los iones fragmento identificados. Se observaron procesos de disociación simple, entre los que se pudieron observar procesos de deprotonación simple, secuencial y concertada, -H y -H₂, pérdida secuencial de acetileno, -C₂H₂ y C₄H₄; deprotonación total para formar clústeres de carbono y transferencia intramolecular de protones.

4. El incremento del tamaño molecular favorece la existencia de eficientes canales de relajación electrónica, “*acoplamiento vibracional entre estados electrónicos excitados*”, que actúan en favor de la estabilidad del ión molecular, aún cuando las intensidades de radiación utilizada, favorecen procesos de absorción de un número considerable de fotones, hasta 6.
5. A 355 nm, la absorción no resonante de uno o dos fotones, disocia las moléculas de *HAP*, a través de procesos que compiten con los procesos de absorción multifotónica, un proceso denominado *Disociación-Ionización*. Los procesos disociativos observados, normalmente favorecen la formación de iones pequeños, con uno a cinco átomos de carbono en su estructura.
6. Se identificó la formación de iones superprotonados de carbono, CH_n^+ , $n=0-6$. La formación de estos iones se ha explicado a través de dos mecanismos; el primero, de crecimiento, que ocurre mediante la adición de átomos o moléculas neutras de hidrógeno, H ó H_2 , a un núcleo central de carbono del tipo C^+ o CH^+ , formados en un proceso disociativo inicial que requiere la energía equivalente a un fotón de 355nm; y dos, un mecanismo de acoplamiento vibracional en un estado electrónico excitado, donde los iones CH_5^+ y CH_6^+ se forman directamente, un proceso que ocurre por la absorción de dos fotones.
7. Los métodos teóricos utilizados, *Teoría de los Funcionales de la Densidad*, *Métodos Perturbacionales de Möller Pleset*, han logrado describir en buena aproximación los resultados experimentales, frecuencias vibracionales, de la estructura más estable del ión CH_5^+ , y han sido utilizados para proponer las posibles estructuras del sistema $[\text{C}:6\text{H}]^+$ y obtener algunas de sus características estructurales. El sistema $[\text{C}:6\text{H}]^+$ es una especie iónica que no ha sido identificadas en trabajos anteriores y abre la posibilidad para estudios de espectroscopia electrónica vibracional en fase gaseosa, utilizando trampas iónicas como sistemas de confinamiento. Su caracterización podría permitir su identificación en el medio interestelar, donde existen plasmas fríos densos y

- contribuir a entender procesos fotoquímicos de crecimiento molecular en las nubes moleculares.
8. A 355 nm se ha detectado la formación de iones metaestables, formados por fotodisociación de Antraceno, Criseno y Pireno. Su formación se atribuye fundamentalmente a dos características, uno, el exceso de energía interna de la molécula, por procesos de absorción múltiple de tres fotones, y dos, los tiempos requeridos para que el proceso disociativo se lleve a cabo son inusualmente largos, $\sim\mu\text{s}$. la formación de estos iones a estas escalas de tiempo ocasiona un ensanchamiento de las señales en los espectros *ToF*, y no es posible obtener información relacionada con la naturaleza de los modos vibracionales involucrados en la disociación molecular.
 9. Se ha detectado la formación de iones múltiplemente cargados a 355 nm, lo cual es típicamente inusual a las intensidades de radiación que se han utilizado, $10^9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. La detección de estos iones permitió postular que el mecanismo de formación de estos iones obedece a una secuencia del tipo disociación-ionización, seguida por una segunda ionización, inducida por la absorción múltiple de fotones, un proceso denominado *disociación-doble ionización, D-DI*.
 10. A 532 nm, se observaron procesos del tipo *Disociación-Ionización*, inducidos por la absorción de dos y tres fotones, desde los estados electrónicos S_1 - S_4 . La identificación de los iones formados por los procesos disociativos permitió asignar a los canales disociativos modos vibracionales específicos, relacionados con modos de tensión y deformación de la estructura anular de los *HAPs*, a través de los enlaces C-C.
 11. Los iones formados a 532 nm, poseen en su estructura de uno a cuatro átomos de carbono y de dos a cuatro átomos de hidrógeno. A esta longitud de onda no se detectaron la formación del ión molecular, procesos de deprotonación total que facilitarían la formación de clústeres de carbono, procesos de transferencia de protones, o procesos de acoplamiento vibracional para formar iones altamente hidrogenados.

12. Se observó la formación de clústeres moleculares de los *HAPs* a 266 nm. La evidencia experimental demostró que el origen de estos sistemas fue el proceso de desorción térmica al que fueron sometidos los *HAPs* y que su formación no ocurre durante el procesos de expansión adiabática que produce el *haz* molecular.
13. El número de unidades moleculares por clúster está fuertemente influenciado por las condiciones térmicas del proceso de desorción, la presión de vapor del sólido. Mientras que la eficiencia de formación de los mismos, *contenido relativo de los clústeres en el gas*, está influenciado por el tipo de gases acarreadores utilizados. A diferencia de la formación de clúster mediante procesos de ablación y desorción láser de sólidos, el número de moléculas en los clústeres es de unas pocas unidades, de dos a cuatro, mientras que en los procesos mencionados otros investigadores han observado hasta 30 unidades moleculares, como en el caso del Coroneno.
14. Se han observado que las formación de los clústeres de *HAPs* está influenciado por el tipo de interacción con el gas de arrastre, *fuerzas dispersivas* (Ar, Kr, Xe) o *repulsivas* (He, Ne), las cuales pueden competir con los mecanismos de acoplamiento electrónico de tipo π - π stacking.
15. A 266 y 355 nm se han observado procesos de ionización de los gases de arrastre utilizados, evidencia de que procesos de absorción de hasta 6 y 7 fotones a 266 y 355 nm, respectivamente, se llevan a cabo. Este hecho es evidente si se considera que los potenciales de ionización para el He, Ne, Ar, Kr y Xe son: 24.58, 21.56, 15.76, 13.99, 12.13 eV, respectivamente; lo que implica la absorción de 6, 5, 4, 3, 3 fotones de 266 nm y 7, 7, 5, 4, 4 fotones a 355 nm.
16. Hemos demostrado que las técnicas de fotoionización pueden ser utilizadas con éxito para intentar caracterizar sistemas complejos y que desde el punto de vista analítico es una técnica potencialmente importante. Las técnicas de desorción térmica y el uso de gas de arrastre permitió caracterizar con base en

sus pesos moleculares, la fracción volátil de bajo peso molecular presente en los asfaltenos extraídos de un crudo pesado.

17. La información analítica obtenida para los asfaltenos, mediante fotoionización a 266 nm, ha permitido hacer una aproximación más confiable a la estructura promedio. La cual en combinación con otras técnicas analíticas como Difracción de Rayos X, Resonancia Magnética Nuclear, y Osmometría de Presión de Vapor, pueden ayudar a la solución de problemas reales en la industria petroquímica.

RECOMENDACIONES

Los resultados experimentales obtenidos han permitido identificar la serie de procesos disociativos relacionados con la fotodestrucción de *HAPs* a 266 nm, y algunos canales disociativos abiertos como consecuencia de la absorción de fotones de 355 nm. En la mayoría de los casos analizados la absorción de fotones ocurre en condiciones de no resonancia. En consecuencia, es difícil obtener información sobre la estructura electrónica de los estados excitados de los *HAPs*. De acuerdo con las características instrumentales utilizadas en el presente trabajo de investigación, la resolución que se puede alcanzar con la espectrometría de masas de tiempo de vuelo lineal es baja, comparada con técnicas de alta resolución. Considerando los aspectos anteriores se proponen algunas recomendaciones que permitirían estudiar en mayor grado la estructura electrónica y vibracional de los *HAPs* y sus clústeres:

1. El uso del Oscilador Óptico Paramétrico, *OPO*, para obtener radiación electromagnética en el rango *VIS*, 420-680 nm, y *UV*, 210-340 nm, que permite realizar experimentos Ionización Multifotónica Resonante, *REMPI*, de los *HAPs*, a fin de identificar estados excitados y caracterizar su estructura vibracional, tanto de las moléculas individuales en el *haz molecular* como de los clústeres que ellas puedan formar.
2. Trabajar en el diseño de un analizador de tiempo de vuelo tipo reflectron, que permitiría alcanzar resoluciones lo suficientemente altas como para separar los iones producto de la ionización de los clústeres moleculares de los *HAPs*, e identificar procesos de deprotonación molecular, así como de transferencia de protones entre unidades moleculares en los clústeres.

3. Hacer uso del analizador electrostático, acoplado al sistema fotoionización-*ToF*, para identificar los fotoelectrones, resultado del fotodespojo, para caracterizar la estructura electrónica de los niveles de valencia de los *HAPs* y sus clústeres.
4. Trabajar en el desarrollo del sistema óptico que permita coleccionar la radiación de fluorescencia de los *HAPs* en el *haz molecular*, utilizando el monocromador de SPEX-1000M de alta resolución, para obtener información de la estructura electrónica, vibracional y rotacional. Estos experimentos permiten estudiar procesos de acoplamiento vibracional entre niveles electrónicos, así como el tipo de procesos de relajación radiativa y no radiativa, así como la escala de tiempo en el que ellos ocurren.
5. La posible identificación de los iones CH_5^+ y CH_6^+ de masas 17 y 18, abre la posibilidad para el estudio de la estructura y espectroscopia vibracional de estas especies exóticas del carbono. Particularmente el ión CH_6^+ ha sido muy poco estudiado y el desarrollo de técnicas que permitan estudiar su estructura sería una gran contribución del campo de la espectroscopia molecular.

ANEXO I

1. Clasificación y caracterización de los crudos.

El parámetro fisicoquímico más utilizado para la clasificación de un crudo es su gravedad *API*, el cual se calcula a partir de su gravedad específica, *GE*.

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{GE(15^{\circ}C)} - 131.5$$

Los crudos livianos se caracterizan por tener $^{\circ}API > 30$, los intermedios, $20 < ^{\circ}API < 30$, los pesados, $10 < ^{\circ}API < 20$, y los extrapesados, $^{\circ}API < 10$. Normalmente a medida que disminuye la gravedad *API* el contenido de azufre asociado al crudo se incrementa, llegando en algunos casos a porcentaje en peso que superan el 10 %, el cual comúnmente se encuentra asociado al crudo en estructuras moleculares del tipo tiofeno.

Desde el punto de vista químico, los crudos se clasifican en parafínicos, nafténicos y aromáticos. Los **crudos parafínicos** son ideales para la obtención de bases lubricantes, sin embargo, producen naftas con bajo número de octano. Los **crudos nafténicos** generalmente producen gasolinas con mayor número de octano; sus destilados o gasóleos son recomendables para ruptura catalítica, con incrementos importantes en la producción de gasolina de alto octanaje y olefinas, básicas en la industria petroquímica. También se utilizan para la producción de bases lubricantes nafténicas. Los **crudos aromáticos** son más pesados, contienen un porcentaje muy bajo de naftas, de ellos se producen asfaltos y sus gasóleos de vacío se usan como cargas para ruptura catalítica. Los fragmentos estructurales que representan los tres tipos de hidrocarburo, como se muestran en la Fig. 1.

Desde el punto de vista de la caracterización de la estructura molecular de los crudos, están compuestos de parafinas, isoparafinas, cicloparafinas o naftenos, resinas, y asfaltenos. Los crudos livianos son ricos en parafinas, y su caracterización química se realiza mediante técnicas analíticas convencionales como: cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas, comúnmente de alta resolución, así como diferentes técnicas de ionización, impacto

de electrones, ionización química, bombardeo con átomos acelerados, electrospray o ionización láser; caracterización fisicoquímica, etc. Los crudos medios se caracterizan por una mezcla de las diferentes fracciones; mientras que los crudos pesados son ricos en el contenido de resinas y asfaltenos, y un alto contenido de azufre, lo que reduce sustancialmente su calidad, así como su valor comercial. Estos crudos ofrecen un gran reto analítico para su caracterización molecular, al igual que los procesos industriales: refinación, hidrogenación catalítica, ruptura térmica, desulfuración, entre otros.

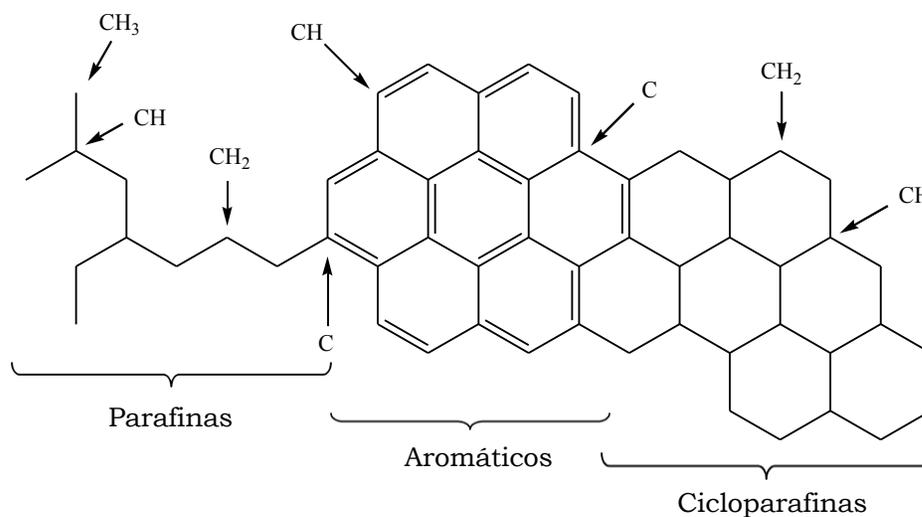


Fig. 1 Fragmentos estructurales presentes en un asfalteno hipotético.

De acuerdo con su estructura molecular, asfaltenos y resinas se encuentran asociados en los crudos nativos y la presencia de fracciones livianas, que permite a estos formar una sola fase [Porter¹, 2004; Sheu², 2002]. El cambio en las propiedades del crudo, bien por mezcla con otros crudos o el cambio de los parámetro fisicoquímicos, produce la floculación de las fracciones pesadas, generando un serio problema de obstrucción en los pozos, líneas de transporte, reactores de hidro-tratamiento, etc. Entender el compartimento de esas fracciones implica conocer no sólo los parámetros fisicoquímicos del crudo y sus fracciones, sino además explorar y conocer en detalle su estructura molecular. Lo cual se convierte en un serio problema debido a la naturaleza misma de las fracciones, que normalmente están formadas

¹ Porter D.J., Mayer P.M., and Fingas M. "Analysis of petroleum resins using electrospray ionization tandem mass spectrometry" *Energy & Fuels* 18 (2004) 987-994

² Sheu E.Y. Petroleum asphaltene-properties, characterization, and issues *Energy & Fuels* 16 (2002) 74-82

por miles de componentes, además de las limitantes para ser analizadas mediante técnicas convencionales.

2. Estructura y clasificación de los asfaltenos.

Debido a la gran cantidad de compuestos presentes en las fracciones de un crudo, una forma sencilla de entender la estructura molecular, es expresar su composición en términos de parámetros moleculares promedio, *AMPs*, los cuales son utilizados para caracterizar las fracciones pesadas, donde las técnicas analíticas no permiten identificar componentes individuales.

En un asfalto promedio es común encontrar diferentes fragmentos estructurales: cadenas parafínicas, anillos cicloparafínicos o nafténicos y sistemas poliaromáticos con un bajo o alto grado de condensación aromática, como se muestra a continuación.

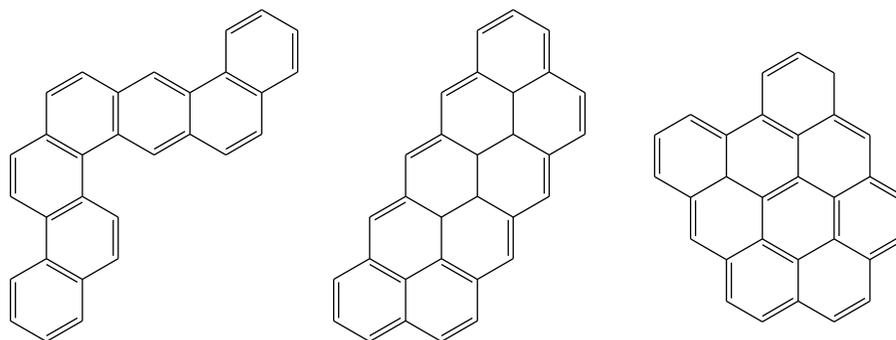


Fig. 2. Asfaltenos con diferentes grados de condensación aromática.

Se han propuesto dos tipos de estructuras para describir el grado de condensación estructural, asfaltenos tipo continental, Fig. 3a, y archipiélago, Fig. 3b. Las interacciones moleculares son un factor muy importante que se debe tomar en cuenta para el estudio de la fisicoquímica de los crudos, transiciones de fase, floculación de asfaltenos, *etc.* [Groenzin³, 2003].

Las interacciones moleculares en un crudo son energéticamente importantes, sobre todo en moléculas tan complejas como los asfaltenos. Esas interacciones permiten la formación de clústeres, en el volumen del crudo. Cuando eso ocurre se maximiza el número de contactos

³ Groenzin S., and Mullins O. "Molecular size and structure of asphaltenes from various sources" *Energy & Fuels* 14 (2000) 677-684; Groenzin S. and Mullins O. "Molecular size of asphaltene solubility fractions" *Energy & Fuels* 17 (2003) 498-503

intermoleculares. Los clústeres normalmente están formados por dos, tres o más unidades de asfaltenos, unidos a sistemas moleculares auxiliares como las resinas.

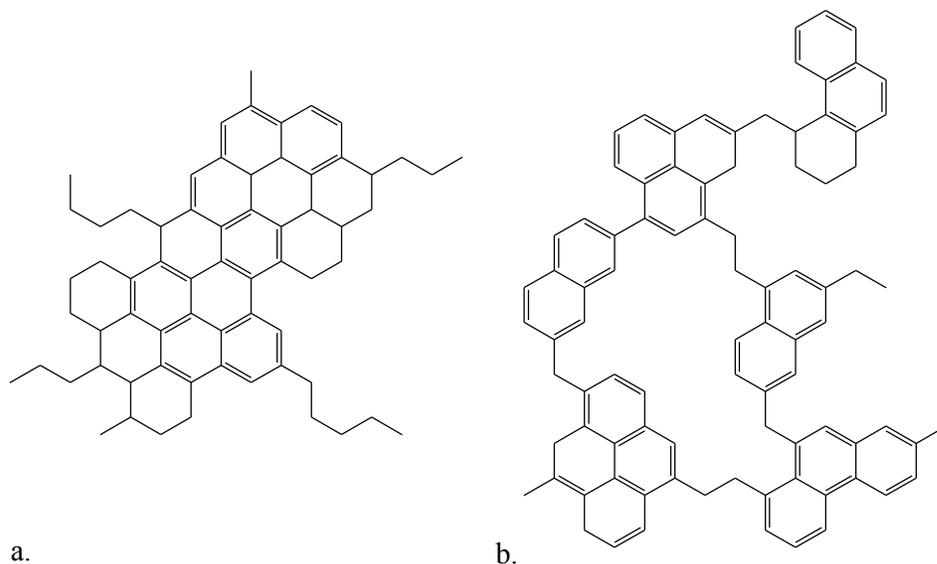


Figura 3. Estructuras hipotéticas de asfaltenos tipo a. Continental y b. Archipiélago.

En general, las interacciones dominantes en estas asociaciones, son de tipo *Lifshitz-van der Waals*, que son originadas por la interacción de las nubes electrónicas tipo π de los sistemas aromáticos, y facilitan la unión coplanar de las moléculas de asfaltenos, la interacción se denomina de tipo π - π stacking. También pueden intervenir interacciones de tipo dipolo inducido-dipolo inducido, dipolo-dipolo e incluso interacciones ácido-base, que intervienen en un menor grado. Todas esas interacciones afectan las asociaciones moleculares y, eventualmente, las transiciones de fase.

La ruptura de estas interacciones, utilizando diluciones con solventes, corrientes de destilación o moléculas que por su polaridad introduzcan nuevos equilibrios en las asociaciones moleculares, permitirían disminuir la porción del crudo que se separa como residuo en cualquier proceso, o afectar dramáticamente el equilibrio termodinámico del crudo y ocasionar la floculación de las fracciones pesadas, asfaltenos, ocasionando los problemas ya mencionados.

3. Fraccionamiento de un crudo y separación de asfaltenos.

Existen diferentes métodos para fraccionar los crudos, tales como: la destilación, el tratamiento con solventes, la separación cromatográfica [Wallace⁴, 1987], e incluso métodos químicos. Los asfaltenos que se analizaron en el presente trabajo fueron obtenidos por fraccionamiento con solventes. La Fig. 4 muestra la secuencia de lavado con solventes para obtener las diferentes fracciones. Este método logra una separación sin pérdidas de material y fracciones con diferentes polaridades. Sin embargo, el uso, en algunos casos, de bajas temperaturas y de grandes cantidades de solventes, hace este tipo de metodología poco atractiva, especialmente durante el fraccionamiento de los máltenos, fracción asociada a los asfaltenos y caracterizada por tener una mayor carácter polar.

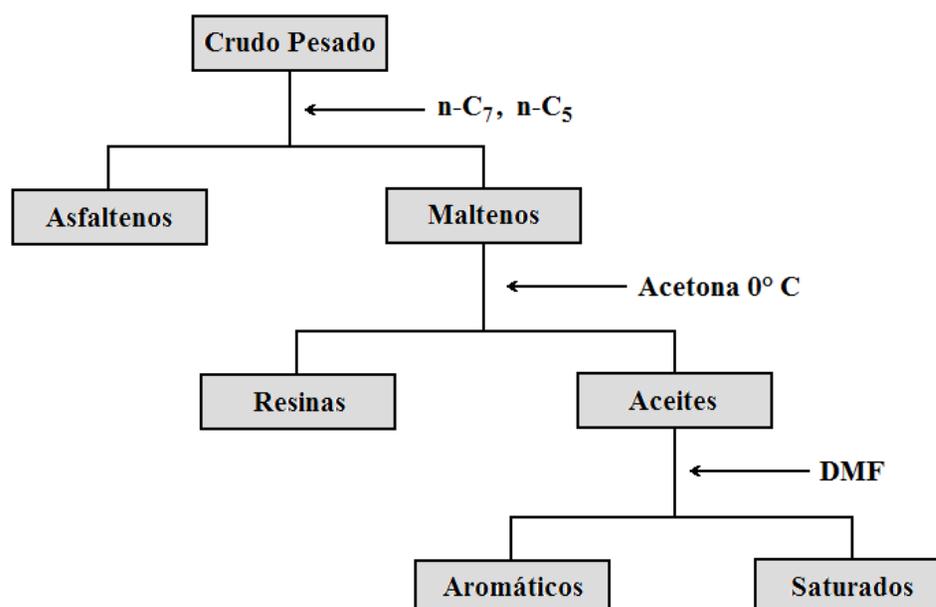


Figura 4. Diagrama de flujo para la separación de asfaltenos y fracciones.

Sin embargo en la precipitación de asfaltenos con solventes parafínicos, que no necesitan condiciones especiales de separación, hacen de esta técnica la más adecuada. Durante este procedimiento es necesario tener en cuenta algunas variables fisicoquímicas que influyen directamente en la estructura de la fracción a separar, son: el tipo de solvente, la temperatura, la relación solvente asfaltenos y el tiempo de contacto.

⁴ Wallace D. Henry D. *et al.* Evaluation of some Open Column Chromatographic Methods for Separation of Bitumen Components. *Fuel* 66 (1987) 44-50

En el caso de los asfaltenos que se están analizando, las cantidades porcentuales de asfaltenos, en peso, obtenidas a partir del crudo, varían dependiendo del solvente utilizado, 17.3 % en *n*-pentano, 11.7 % en *n*-heptano, 18.2 % en *iso*-pentano. Existen varias normas técnicas para el fraccionamiento de crudos y fracciones pesadas: ASTM D 2007, ASTM D 4124, D 2549.

4. Caracterización fisicoquímica de los asfaltenos. [Algelt⁵, 1994]

La *composición elemental* de un gran grupo de asfaltenos, precipitados con *n*-C₅, muestra que los contenidos porcentuales en peso, de carbono e hidrógeno varían entre 79-88% y 7.4-11%, respectivamente, con una relación por número de átomos, H/C, entre 1.00 y 1.56. El contenido de heteroátomos, azufre y oxígeno, presenta variaciones considerables.

El análisis elemental de los asfaltenos mostró que los contenidos porcentuales en peso fueron: carbono 84.6 ± 0.3 %, hidrógeno, 7.9 ± 0.3 %, azufre, 4.50 ± 0.3 %, nitrógeno total, 1.46 %, el contenido de oxígeno se calculó por diferencia, 1.4 %.

El peso molecular de los asfaltenos es uno de los parámetros más difíciles de evaluar, los valores obtenidos dependen del tipo de técnica utilizada y de la forma como sean medidos, a condiciones de laboratorio: el efecto de la temperatura, el solvente utilizado, las condiciones operacionales, *etc.*, afectan dramáticamente los valores obtenidos; en consecuencia se obtienen parámetros de estructura incorrectos, lo que conduce a estructuras moleculares promedio y clústeres con poca confiabilidad analítica [Layrisse⁶, 1984]. Para medir pesos moleculares de asfaltenos han sido reportados diferentes métodos: Espectrometría de Masas [Qian⁷, 2001, 2004; Roosis⁸, 2004; Rostad⁹, 2005; Wu¹⁰, 2003], Osmometría de Presión de

⁵ Altgelt, K. and Boduszynski, M. Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions. New York, Marcel Dekker Inc. (1994) pp 75-199, 203-248, 309-387

⁶ Layrisse I., Rivas H. *et al.* Composición y Características Fisicoquímicas De Crudos Extrapesados. *Revista Técnica Intevep* 4 (1984) 3-18

⁷ Qian K., Rodgers R.P., Hendrickson Ch.L., Emmet M.R., and Marsall A.G. Reading chemical fine print: resolution and identification of 3000 nitrogen-containing aromatic compounds from a single electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of heavy petroleum crude oil *Energy & Fuel* 15 (2001) 492-498; Qian K., Edwards K.E., Diehl J.H., and Green L.A. Fundamentals and applications of electrospray ionization mass spectrometry for petroleum characterization *Energy & Fuels* 18 (2004) 1784-1791

⁸ Roussis S.G., and Prouix R. The characterization of basic petroleum extracts by high-resolution mass spectrometry and simultaneous orthogonal acceleration time-of-flight-magnet scanning tandem mass spectrometry *Energy & Fuels* 18 (2004) 685-697

Vapor [Acevedo¹¹, 2005], Cromatografía de Permeación en Gel [Cyr¹², 1987], Cromatografía de Exclusión por Tamaño [Groenzin¹³, 2000; Peramanu¹⁴, 1999; Quian¹⁵, 2002], entre otras [Schaub¹⁶, 2005; Trejo¹⁷, 2007], normalmente se obtienen valores diferentes que oscilan entre 1000 y 300.000 umas.

Mediante Cromatografía de Permeación en Gel, se pueden medir tres parámetros relacionados con el peso molecular de las muestras con una amplia polidispersidad, mezcla multicomponente con un amplio intervalo de pesos moleculares. Estos parámetros son: M_n , peso molecular promedio por número, está relacionado con el peso molecular de los sistemas moleculares no asociados, monómeros; M_w , peso molecular promedio en peso, es un parámetro que permite identificar la presencia de sistemas moleculares de gran tamaño; M_p , se obtiene al promediar los parámetros anteriores. Se encontró que los pesos moleculares de los asfaltenos para M_n , M_w y M_p son 780, 3610 y 2010 umas, respectivamente. Mientras que el valor de M_p determinado por Osmetría de Presión de Vapor dio valores cercanos a 2130 umas.

5. Caracterización estructural de los asfaltenos.

Debido a la naturaleza química y gran cantidad de componentes asociados a un asfalteno, es difícil definir su estructura. Diferentes estudios permiten afirmar que la estructura promedio de un asfalteno puede estar constituida por núcleos aromáticos condensados,

⁹ Rostad C.E. Screening of polar components of petroleum products by electrospray ionization mass spectrometry *Energy & Fuels* 19 (2005) 992-997

¹⁰ Wu Z, Jernström S., Hughey Ch.A., Rodgers R.P., and Marshall A.G. Resolution of 10000 compositionally distinct components in polar coal extracts by negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry *Energy & Fuels* 17 (2003) 946-953

¹¹ Acevedo S., Gutierrez L.B.; Negrin G., Pereira J.C., Mendez B., Delolme F., Dessalces G., and Broseta D. Molecular weight of petroleum asphaltenes: A comparison between mass spectrometry and vapor pressure osmometry. *Energy & Fuels* 19 (2005) 1548-1560

¹² Cyr, N. Mcintyre, D. Strausz. O. Hydrocarbon Structural group analysis of Athabasca Asphaltene and its g.p.c Fractions by C N.M.R. *Fuel* 66 (1987) 1709-1714

¹³ Groenzin, H.; Mullins, Molecular sizes of asphaltenes from different origin, O. C. *Energy Fuels* 14 (2000) 677-684

¹⁴ Peramanu S., Pruden B., Rahimi P. Molecular Weight and Specific Gravity Distributions for Athabasca and Cold Lake Bitumen and Their Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions. *Ind. Eng. Chem Res.* 38 (1999) 3121-3130

¹⁵ Qian K., and Dechert G., J. Recent advances in petroleum characterization by GC field ionization time-of-flight high-resolution mass spectrometry *Anal. Chem.* 74 (2002) 3977-3983

¹⁶ Schaub T.M., Rodgers R.P., Marshall A. G., Qian K., Green L.A., and Olmstead W.N. Speciation of aromatic compounds in petroleum refinery streams by continuous flow field desorption ionization FT-ICR mass spectrometry *Energy & Fuels* 19 (2005) 1566-1573

¹⁷ Trejo F., Ancheyta J., Morgan T.J., Herod A.A., and Kandiyoti S. Characterization of asphaltenes from hydrotrated products by SEC, LDMS, MALDI, NMR, and XRD. *Energy & Fuels* 21 (2007) 2121-2128

usualmente unidos a sistemas nafténicos, ramificaciones alquílicas y heteroátomos distribuidos aleatoriamente, normalmente formando parte de la estructura aromática en forma de tiofenos, piridinas, pirroles, *etc.* La *RMN-¹H* y *¹³C*, permite tener una idea muy aproximada de la distribución de grupos estructurales presenten en el asfalteno, en combinación con datos de análisis elemental y peso molecular promedio, P_m , es posible obtener un grupo de parámetros moleculares promedio, *AMPs*, [Rafenomanantsoa¹⁸, 1994], con los cuales se intenta reconstruir una estructura molecular promedio, que representa químicamente al asfalteno. La caracterización del clúster se logra mediante información combinada de la estructura molecular promedio propuesta por *RMN* e información obtenida por *DRX*.

5.1. Resonancia Magnética Nuclear.

En *RMN* el desplazamiento químico de una señal generada por un grupo o fragmento estructural, es una función de la densidad electrónica que rodea el o los núcleos observados. En los asfaltenos, cuyo número de posibilidades de arreglos estructurales crece exponencialmente en función del número de átomos presentes, los espectros, suelen ser difíciles de analizar y no es posible asignar una señal a un solo grupo estructural, en comparación con un compuesto puro. Es necesario asignar regiones espectrales a familias o grupos estructurales, como se observa en la Tabla 1.

Tabla 1. Regiones espectrales en RMN de H y ¹³C.

	Desplazamiento Químico, ppm	Asignación Estructural
RMN - ¹ H	a ₁ , 0.10 – 1.00	Hidrógenos lejanos a sistemas aromáticos
	a ₂ , 1.00 – 2.10	Hidrógenos en posición β a anillos aromáticos
	a ₃ , 2.10 – 5.00	Hidrógenos en posición α a anillos aromáticos
	a ₄ , 5.80-9.50	Hidrógenos aromáticos
	a _m , 5.80 – 7.20	Hidrógenos monoaromáticos
	a _p , 7.20 – 9.50	Hidrógenos poliaromáticos
RMN - ¹³ C	A1, 5 – 60	Carbonos parafínicos y nafténicos
	A2, 25 – 50	Carbonos nafténicos
	A3, 110 – 129	Carbonos aromáticos protonados y catacondensados
	A4, 129 - 160	Carbonos aromáticos sustituidos y pericondensados

¹⁸ Rafenomanantsoa A., Nicole D., Rubini P., and Lauer J.-C Structural análisis by NMR and FIMS of the tar-sand bitumen of Bemolanga (Malagasy) *Energy & Fuels* 8 (1994) 618-628

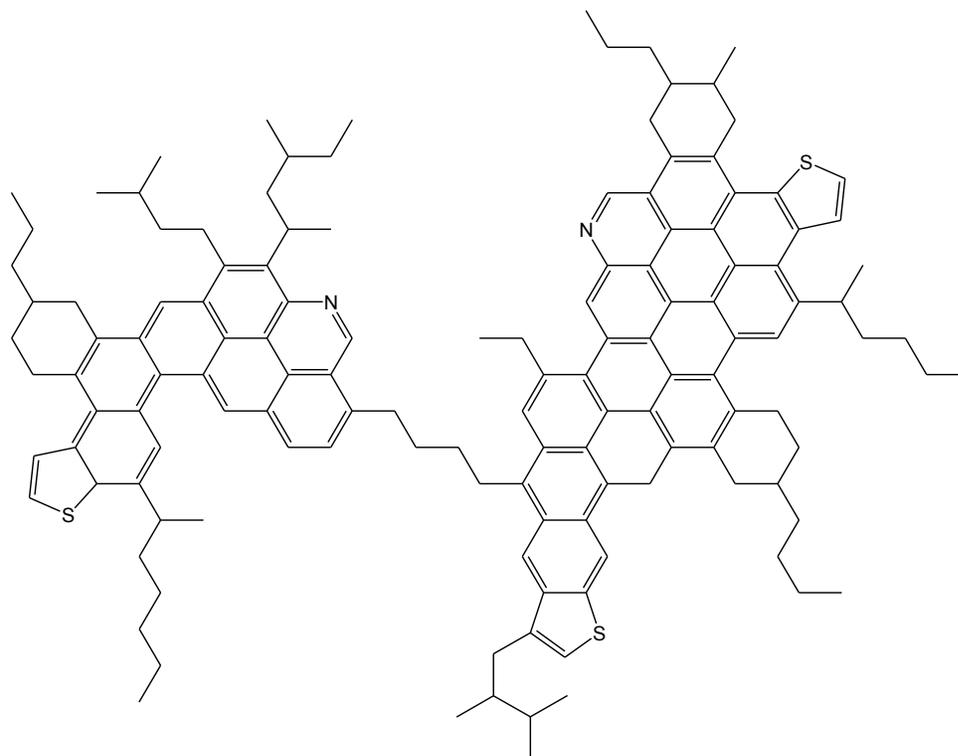


Figura 5. Estructura propuesta para los asfaltenos.

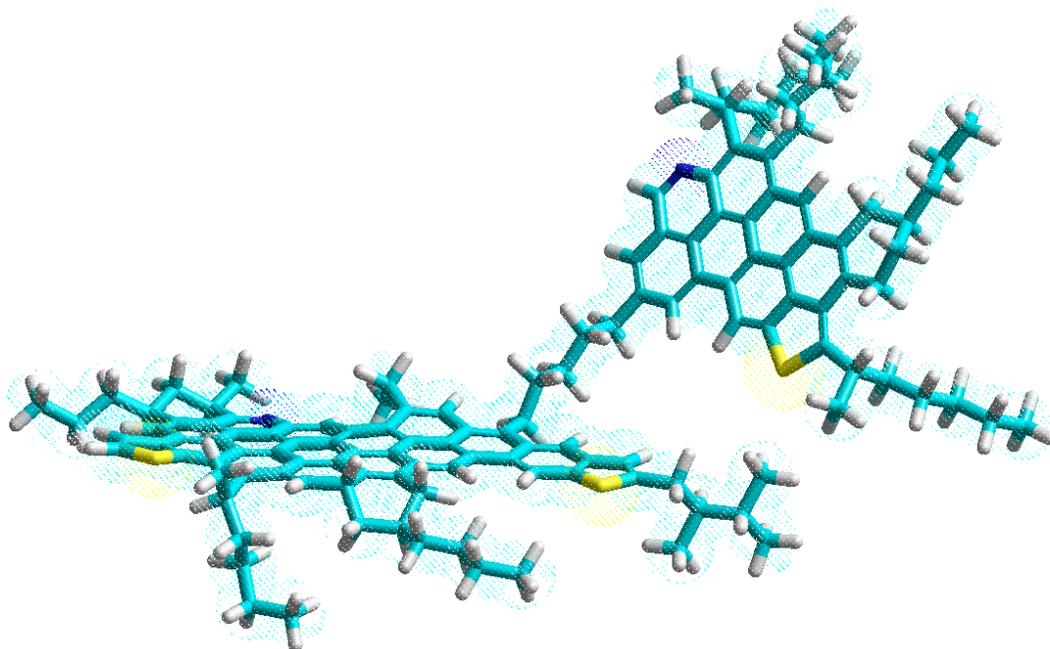


Figura 6. Estructura molecular promedio de los asfaltenos, optimizada a un nivel de teoría AM1.

Como se mencionó anteriormente la combinación adecuada de los datos de análisis elemental, M_p y RMN - 1H y ^{13}C , permite calcular los parámetros moleculares promedio de las muestras de asfaltenos. Una descripción detallada de estas metodologías y la comparación entre algunas de ellas, pueden encontrarse en Poveda¹⁹ [2004]. La Tabla 2, presenta los resultados para la muestra de asfaltenos que ha sido estudiada, las Figs. 5 y 6 presentan una posible estructura que fue reconstruida con base en los datos anteriores, y su geometría optimizada utilizando métodos de mecánica molecular.

Tabla 2. Parámetros estructurales de asfaltenos.

Grupo Estructural	Parámetro	Valor
Número de hidrógenos por molécula promedio	H_n	123.7
Número de carbonos por molécula promedio	C_n	89.4
Hidrógenos alfa a un anillo aromáticos	H_α	24.3
Hidrógenos beta a un anillo aromático	H_β	63.3
Hidrógenos gamma a un anillo aromático	H_γ	23.5
Hidrógenos aromáticos	H_{ar}	12.4
Carbonos parafínicos, incluidos los nafténicos	n	4.6
Carbonos aromáticos por molécula	C_{ar}	35.6
Carbonos saturados por molécula	C_s	53.8
Carbonos parafínicos en grupos alquílicos	C_{al}	19.0
Carbonos aromáticos protonados	C_{ar}^{us}	12.4
Carbonos aromáticos sustituidos por grupos alq.	C_{ar}^s	11.8
Carbonos aromáticos pericondensados	C_{ar}^{pc}	3.1
Carbonos aromáticos catacondensados	C_{ar}^{cc}	8.3
Número de anillos aromáticos por molécula prom.	R_a	8.2
Anillos nafténicos por molécula prom	R_n	2.5
Factor de aromaticidad	f_a	0.4
Índice de condensación	f	0.3

5.2. Difracción de Rayos X.

Gracias al tipo de interacciones presentes entre las diferentes unidades estructurales de los asfaltenos, existe una fuerte tendencia a formar clústeres moleculares, en la mayoría de los

¹⁹ Poveda J.C. Caracterización fisicoquímica y espectroscópica de fracciones pesadas de crudo. Tesis M.Sc. Escuela de Química-UIS Bucaramanga (2004)

casos se observa que la presencia de moléculas de solvente, incluso a elevadas temperaturas, no es suficiente para destruir las asociaciones intermoleculares existentes. La utilización de difracción de rayos X, permite conocer algunos parámetros de estructura cristalina [Andersen²⁰, 2005; Yen²¹, 1961], relacionados con la estructura del clúster, como se puede observar en la Fig. 7, para un clúster de asfaltenos hipotético. En la Tabla 3, se definen los parámetros de estructura que se pueden calcular para los clúster de asfaltenos, y los valores calculados para la muestra de asfaltenos que hemos estudiado.

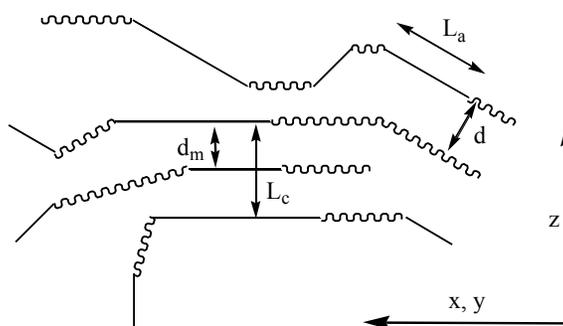


Figura 7. Modelo tridimensional de un clúster de asfaltenos y parámetros estructurales.

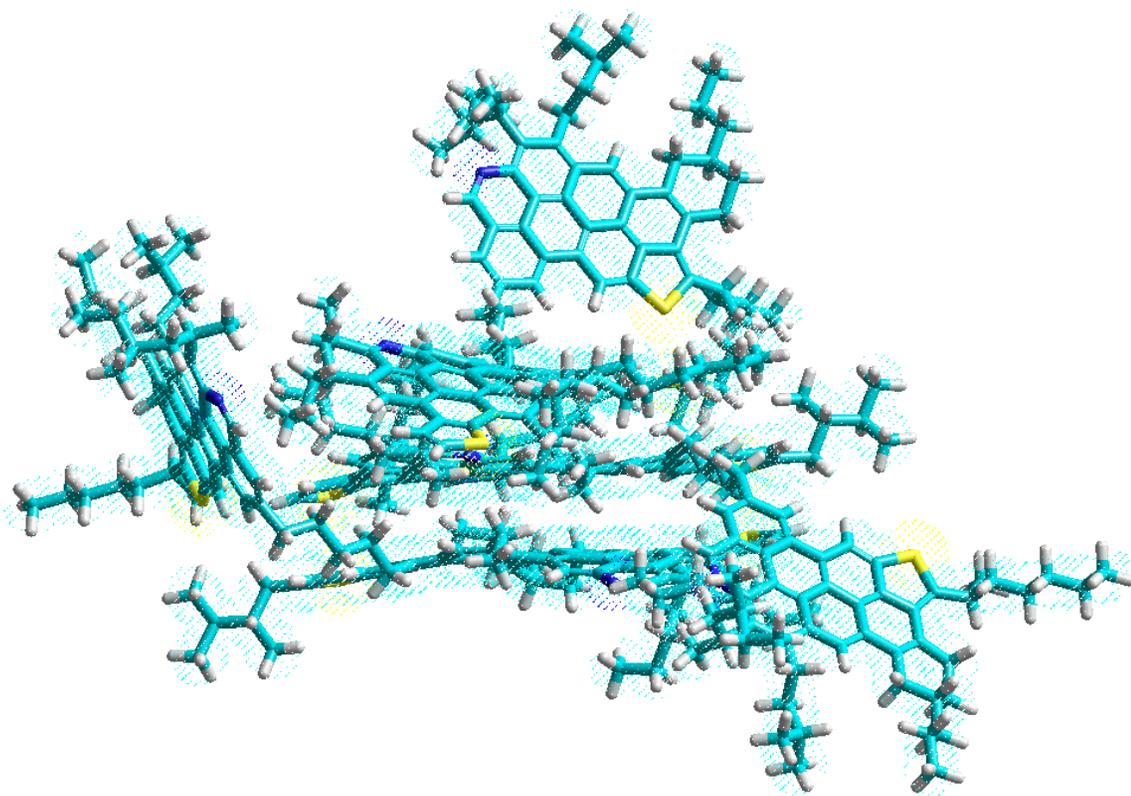
La Fig. 8, muestra la estructura del clúster de asfaltenos, propuesta con base en los datos de análisis elemental, peso molecular promedio, *RMN* y *DRX*; la estructura del clúster fue optimizada utilizando métodos semiempíricos, para encontrar las mejores distancia interláminares y termodinámicamente más estables.

Tabla 3. Parámetros estructurales de clústeres de asfaltenos

Parámetros		Valor
Factor de aromaticidad	f_a	0.47
Distancia interlaminar	$d_m, \text{Å}$	3.50
Distancia intercadena	$d_v, \text{Å}$	5.22
Diámetro del clúster	L_c	8.58
Número de láminas aromáticas por clúster	η	2.45
Diámetro promedio de las láminas aromáticas	$L_a, \text{Å}$	12.45

²⁰ Andersen S.I., Jensen J. ., and Speight J.G. X-ray diffraction of subfractions of petroleum asphaltenes. *Energy & Fuels* 19 (2005) 2371-2377

²¹ Yen T.F., Erdman J., Pollack S. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. *Anal. Chem.* 33 (1961) 1587-1593



**Figura 8. Estructura promedio del clúster de asfaltenos.
Optimizada a un nivel de teoría AM1.**

ANEXO II

Int. J. Mol. Sci. **2008**, *9*, 2003–2015; DOI: 10.3390/ijms9102003

OPEN ACCESS

International Journal of
Molecular Sciences

ISSN 1422-0067

www.mdpi.org/ijms

Article

The Effect of the Argon Carrier Gas in the Multiphoton Dissociation-Ionization of Tetracene

Juan Carlos Poveda ^{*}, Alejandro San Román, Alfonso Guerrero, Ignacio Álvarez and Carmen Cisneros

Laboratorio de Colisiones Atómicas Moleculares, Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad Colonia Chamilpa, Cuernavaca, Morelos C.P. 62210, México.
E-Mails: asanroman@fis.unam.mx (A. R.); alfonsog@fis.unam.mx (A. G.); ialvarez@fis.unam.mx (I. Á.); carmen@fis.unam.mx (C. C.)

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: jkclimb@fis.unam.mx;
Tel. +57-777-3172588

Received: 12 August 2008; in revised form: 10 October 2008 / Accepted: 15 October 2008 /
Published: 28 October 2008

Abstract: The multiphoton dissociation-ionization of tetracene at 355 nm using 6.5 nanosecond laser pulses, with and without argon as a carrier gas (CG), has been studied and compared. Ion fragments were analyzed in a time-of-flight mass spectrometer and separated according to their mass-to-charge ratio (m/z). The results show that the dynamic of photodissociation at $\sim 10^{10}$ W·cm⁻² intensities is strongly influenced by the CG. The suppression of fragmentation channels primarily those relating to the formation of the CH_m^+ ($m = 2, 4$), C_2H_4^+ and $\text{C}_3\text{H}_4^{+2}$ ions. CH_5^+ and CH_6^+ were observed which have not been reported before in photodissociation tetracene experiments.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Tetracene, Multiphoton dissociation, ToF-MS.

1. Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's), such as tetracene ($C_{18}H_{12}$) are generated primarily by combustion processes, and constitute the largest single class of chemical carcinogens known today [1, 2]. In addition to their terrestrial importance, extensive observational and experimental work over the past decades has indicated that PAH's are the dominant class of molecular species in some regions of the interstellar medium [3-9]. Neutral and ionized PAH's have been proposed as the molecules responsible of an ubiquitous family of infrared emissions (UIR) observed from various interstellar objects [3, 4] and they have also been considered as unstable systems under intense radiation fluxes, thus the contribution of dehydrogenated or fragmented PAH's to the UIR emissions may be very important, especially in stellar regions such as at the inside interface with HII or H^+ regions and in the central regions of planetary nebulae [7].

Molecular ionization and dissociation induced by intense laser radiation has been the subject of increasing interest in recent years [10]. The mechanisms which are responsible for molecular ionization and dissociation are strongly related to the wavelength and intensity of laser radiation fields. It has been shown that with laser intensities higher than $10^8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ the irradiation with nanosecond, (ns) pulse widths often leads to molecular fragmentation through simultaneous absorption of several photons [10-12]. However, as intensity increases up to values of $10^{11} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ and above the use of picosecond (ps) and femtosecond (fs) pulses leads to intact molecular ion production, which is absent in the ns laser-induced mass spectra [10-13] at the present wavelength. For intensities higher than $4 \times 10^{13} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ the ionization process can even take place through a field ionization mechanism and/or multiphoton processes [10, 14, 15]. In the ns laser pulse regime the order of the photoion yield as a function of laser intensity is a common predictor of ionization mechanism. In the case of multiphoton ionization a plot of the logarithm of the ion yield versus the logarithm of the laser power typically yields a line whose slope is equivalent to the number of photons necessary to reach either the ion state or an intermediate, long-lived eigenstate of the molecule according to relation:

$$Y = \sigma_n I^n \quad (1)$$

where Y is the ion yield, σ_n is the n^{th} order cross section in units commensurate with the units used for intensity, and n is the order of the process [15].

In this paper we report the multiphoton dissociation and ionization of tetracene induced by intense laser radiation over a wide energy/pulse interval ($\sim 10^{10} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$). We have been interested mainly in the effect of the carrier gas (CG) on the photodissociation pattern, the relative and total photoion yield and the energy absorbed to produce the different ion fragments. The experiments were conducted using the third harmonic of a nanosecond Nd:YAG laser system coupled to a time-of-flight mass spectrometer.

2. Experimental

The experimental setup used has been described in detail elsewhere [16]. It consists of a time-of-flight (ToF) mass spectrometer, a supersonic molecular beam, and a Nd:YAG laser (Quanta Ray, Spectra Physics). The ToF mass spectrometer is used in a conventional linear arrangement with ion

optics based on a Wiley-McLaren design [17]. It consists of one vacuum chamber coupled to a linear ToF-MS system. It is pumped by two turbomolecular pumps (Leybold, Turbovac 450) with a pumping rate of 450 L/s, both backed up by an oil-free scroll pump (Alcatel, Drytel 31). The pressures in the chambers were maintained at about 2.7×10^{-9} kPa of ground pressure, and 2.7×10^{-7} kPa during the experiments.

The tetracene samples (99%, Aldrich Chemical Co.) were admitted from the inlet system (thermal chamber) toward the mass spectrometer interaction region (base pressure of 2.7×10^{-9} kPa) through an electromagnetic valve (nozzle) and a skimmer. Neutral tetracene vapor (produced by heating high-purity tetracene at ~ 330 °C) was used under two experimental conditions: with argon gas as CG and without it, at typical backing pressure of 34.5 kPa. The samples passed and expanded through a 0.8 mm diameter nozzle in pulsed mode with 200 μ s of aperture, coupled synchronously with the laser pulse using a controller (Iota One, General Valve). Thus the expansion conditions were reached to form a supersonic beam which was directed perpendicularly to the pulsed laser beam.

The ion fragments were extracted by an electrode-mesh polarized to +5.0 kV and subsequently accelerated by a repulsive voltage of +3.5 kV toward a grounded grid electrode at the entrance of the 1 meter long field free flight tube. The positive ions were detected by a channel electron multiplier (Sjuts KBL 10RS), and signal was amplified by a fast preamplifier (Ortec VT120) and subsequently digitized using a multichannel scaler (Turbo-MCS, EG&G ORTEC) to reconstruct the ToF mass spectra in a ToF windows of 20 μ s, 1,000 channels, 20 ns per channel; typically 5,000 of laser shots for each spectrum were added.

The laser radiation was obtained from the third harmonic of the Nd:YAG laser corresponding to pulses of 355 nm, with a 6.5 ns duration, a 10 Hz repetition frequency and energies at about 20-100 mJ/pulse. The laser beam was focused into the interaction region, 12 cm from the nozzle of the ToF mass spectrometer using a convex lens with a 150 mm focal length producing an intensity about 1.1×10^{10} - 6.40×10^{10} W \cdot cm $^{-2}$. The intensity values in this work have been estimated by considering the energy/pulse, pulse width and the measured focal area, ~ 240 μ m 2 .

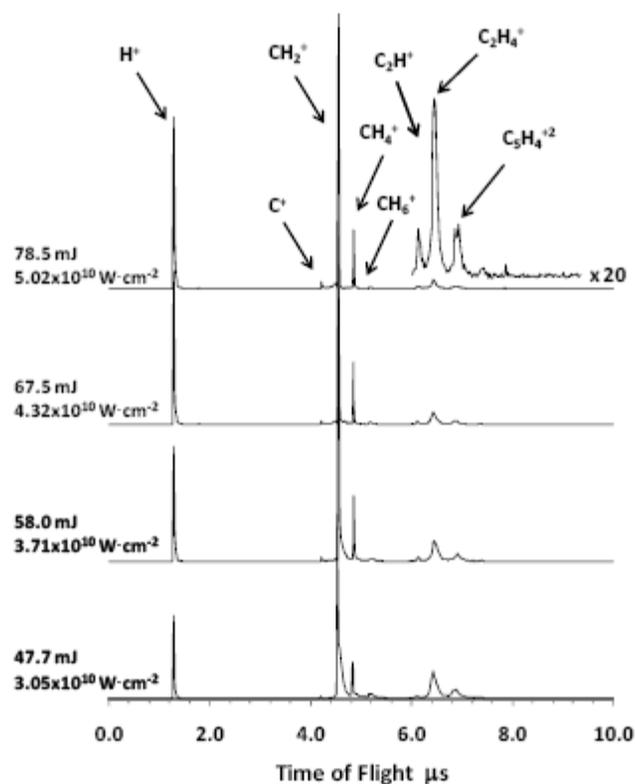
3. Results and Discussion

3.1. Photodissociation/photoionization of Tetracene without CG

The ToF mass spectra of tetracene without carrier gas that were obtained using 355 nm laser radiation in the nanosecond regime (6.5 ns pulse width) and intensities of $\sim 10^{10}$ W \cdot cm $^{-2}$ consist of ion fragments whose m/z is relatively low, $1 \leq m/z \leq 32$. The photofragmentation pathways lead to the formation of the H^+ , C^+ , CH_m^+ ($m = 2, 4, 5, 6$), $C_2H_m^+$ ($m = 1, 4$) single charged ions and $C_5H_4^{+2}$ doubly charged ion. Some of the ToF spectra as a function of the laser energy are shown in Figure 1 and the main products of the molecular fragmentation are given in Table 1. At low laser radiation intensities the relative abundances of the H^+ , CH_2^+ , CH_5^+ , $C_2H_4^+$ and $C_5H_4^{+2}$ ions represent about 90% of the total yield, while at laser energies higher than 45 mJ/pulse (2.88×10^{10} W \cdot cm $^{-2}$) the mass spectra are dominated mainly by the H^+ , CH_m^+ ($m = 2, 4$) and $C_2H_4^+$ ions, whose joint contribution to the total yield is about 90%. The most outstanding characteristics of the ToF mass spectra are an extensive molecular fragmentation; the production of doubly charged ions and absences of the parent molecular,

$C_{18}H_{12}^+$, and acetylene, $C_2H_2^+$, ions. The formation of acetylene has been previously reported in ionization and dissociation studies of tetracene carried out using ionization by electron impact [7, 18, 19] and ionization using VUV single photons [20], nevertheless its formation is not observed in typical nanosecond and femtosecond multiphoton ionization experiments [21-23].

Figure 1. Photodissociation ToF spectra at 355 nm, without carrier gas.



The extensive fragmentation of tetracene and the absence of the parent ion M^+ that were observed in the mass spectra at 355 nm agree with experimental studies carried out previously [10, 12, 24] on a wide variety of polyatomic molecules using UV, visible and infrared laser radiation pulses on the ns scale and intensities higher than 10^8 $W\cdot cm^{-2}$. Under such conditions the molecules are fragmented through a process of dissociation followed by ionization, *D-I*, which is characterized by extensive multiphoton fragmentation, so that small fragments dominate the mass spectra at the expense of parent ions. In contrast, Robson *et al.* [21-23] have studied the ionization and fragmentation of tetracene using femtosecond and nanosecond laser pulses over a wide range of intensities. The spectra obtained with 70-80 fs pulses and intensities of 10^{14-15} $W\cdot cm^{-2}$ exhibit strong parent ion peaks, doubly and triply charged parent ions and doubly charged hydrocarbon groups, $C_mH_n^{+2}$. In addition, the C_m^+ group and a strong H^+ peak are present in the mass spectra, in apparent agreement with our results; nevertheless, the ionization and fragmentation are attributed to a mechanism of field ionization and/or multiphoton

process. For the ns mass spectra, the parent ion dominates the spectra when UV photons are used at lower intensities than $10^8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, but as the intensity increases the formation of low mass fragments increases, particularly the C_m^+ , C_3H_m^+ and C_6H_m^+ groups were observed and no multiply charged ion was produced, which differs considerably with our results, however Robson *et al.* [22] have used 266 nm, 16 ns laser radiation. There is also a very recent study on multiphoton ionization of PAH's using 266 nm laser radiation [25]; after they are desorbed by laser interaction in this experiment, depending on the laser intensity, parent ions, aromatic fragments C_nH_m^+ with ($n=10-2$) and atomic carbon and hydrogen were observed and a detail discussion on the dissociation mechanisms is presented.

A relevant aspect in the ToF mass spectra reported here is the production of the ions appearing at $m/z=17$ and 18, ToF of 5.01, and 5.16 μs , respectively, which has not been observed in fragmentation processes of tetracene previously published by others authors [7, 18-23]. These ions might be generated from the methane ion, $^{13}\text{CH}_4^+$ or deuterated methane, CH_3D^+ , $^{13}\text{CH}_3\text{D}^+$, and CH_2D_2^+ , nevertheless their yields represent a large percentage of the CH_4^+ yield, approximately of 6-50%, in disagreement with contributions only from ^{13}C or deuterium, whose isotopic abundances are 1.1 and 0.01% respectively. Therefore, we have considered that the ions of $m/z = 17$ and 18 in the spectra correspond principally to protonated methane ions, CH_5^+ and CH_6^+ . Asvany *et al.* [26] proposed that the formation of CH_5^+ is through CH_6^+ , an intermediary complex, coming from the H_2 addition to CH_4^+ . The short life of CH_6^+ , is explain as the result of its fast dissociation leading to $\text{CH}_5^+ + \text{H}$. In our experiments CH_6^+ was detected and its lifetime was derived from ToF, been longer than 5.21 μs , even though its structure is still under discussion. In order to find the possible structures we carried out DFT and MP_n calculations and found three different stable geometries. *Ab-initio* calculations had been reported [27, 28] about the stability of the multiple charged ions: CH_6^{+2} , CH_6^{+3} , and CH_6^{+4} .

We propose that these ions can be formed in a plasma by a growing mechanism from the simple ions, CH^+ , H^+ , H^- and H_2 , and can be seen as follows:



and



The observed onset energy for the photoionization and photodissociation of tetracene is of $\sim 22 \text{ mJ}$ ($1.41 \times 10^{10} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$). From this energy the yield of all detected fragments undergo an increase as the laser intensity increases according to equation (1). Nevertheless, when the laser intensity is increased to values greater than $2.88 \times 10^{10} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (45 mJ/pulse), two important aspects can be noticed in the ToF mass spectra: (i) The relative yield of the ions, $m/z \geq 18$, that were observed diminish and the relative yield of the CH_m^+ ions increases; (ii) once the onset of tetracene fragmentation is attained the distribution pattern remains unaltered as the intensity increases, *i.e.* is not observed the formation of different ion fragments. Then it is probable that the larger m/z ions, $m/z \geq 17$, undergo further fragmentation processes which yield to the CH_2^+ and CH_4^+ ions in high relative abundance. The joint contribution of the larger m/z ions, $m/z \geq 17$, to the total ion yield decreases by $\sim 20\%$ to energies higher than 45 mJ/pulse, meanwhile the relative yield of the CH_2^+ and CH_4^+ ions increases by 15% and

5% respectively, and that of H^+ and C^+ ions is held almost constant, which suggest that main channels involved in the production of the CH_m^+ ($m = 2, 4$) ions might be by the dissociation of the $C_5H_4^{+2}$, $C_2H_4^+$, C_2H^+ and CH_5^+ ions. In order to get a better understanding of results we have estimated the order of the ionization process (the number of absorbed photons n to produce the ion fragments).

In accord with Equation 1, a plot of the logarithm of the photoion yield versus the logarithm of the laser energy was made for each ion and the order of the process, n , was calculated. The order of the processes multiplied by the energy of the 355 nm photons, are included, along with the results obtained with carrier gas, in columns 1 and 2 of Table 1. The $C_2H_4^+$, CH_5^+ , CH_4^+ and CH_2^+ ions result from absorption processes of 3.7, 2.5, 4.4 and 5.7 photons, respectively, these values support the interpretation of our results, mainly the fragmentation mechanisms of $C_2H_4^+$ and CH_5^+ ions to produce the CH_2^+ and CH_4^+ ions by the additional absorption of more photons, i.e.:

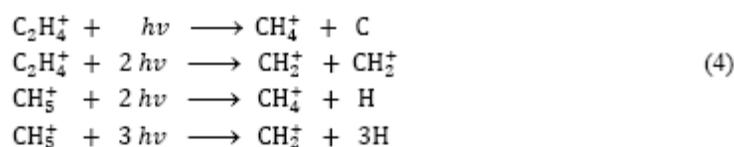


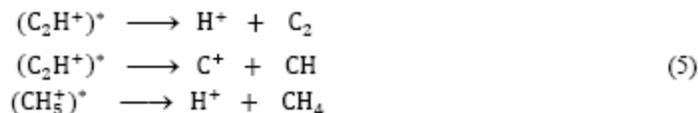
Table 1. Calculated relative ion yield of PD of Tetracene.

Ion	Without C.G.		With C.G.	
	n	n·hv, eV	n	n·hv, eV
H^+	2.23 ± 0.22	7.78	2.02 ± 0.20	7.05
C^+	2.20 ± 0.22	7.68	2.24 ± 0.22	7.82
CH_2^+	5.74 ± 0.57	20.03	3.60 ± 0.36	12.56
CH_3^+	---	---	3.50 ± 0.35	12.22
CH_4^+	4.40 ± 0.44	15.36	3.36 ± 0.34	11.73
CH_5^+	2.55 ± 0.26	8.90	4.10 ± 0.41	14.31
CH_6^+	---	---	3.02 ± 0.30	10.54
C_2H^+	1.92 ± 0.19	6.70	---	---
$C_2H_4^+$	3.72 ± 0.37	12.98	1.63 ± 0.16	5.69
C_3^+	---	---	3.11 ± 0.31	10.85
$C_3H_4^+$	---	---	4.20 ± 0.42	14.66
$C_5H_4^{+2}$	---	---	3.72 ± 0.37	12.98
$C_7H_8^{+2}$	---	---	5.10 ± 0.51	17.80

Experimental error = 10%.

It is also possible that many other dissociation channels are involved in their production. The non-integer orders, n , that we have measured (Table 1), might be taken as tentative evidence of the coexistence of multiple fragmentation channels. In addition, according to various authors [29, 30], different photoions that come from a common precursor will have the same laser intensity dependence, I^n , so that the yield of H^+ and C^+ ions, which result from a absorption of 2.2 photons, ~7.7 eV, is likely

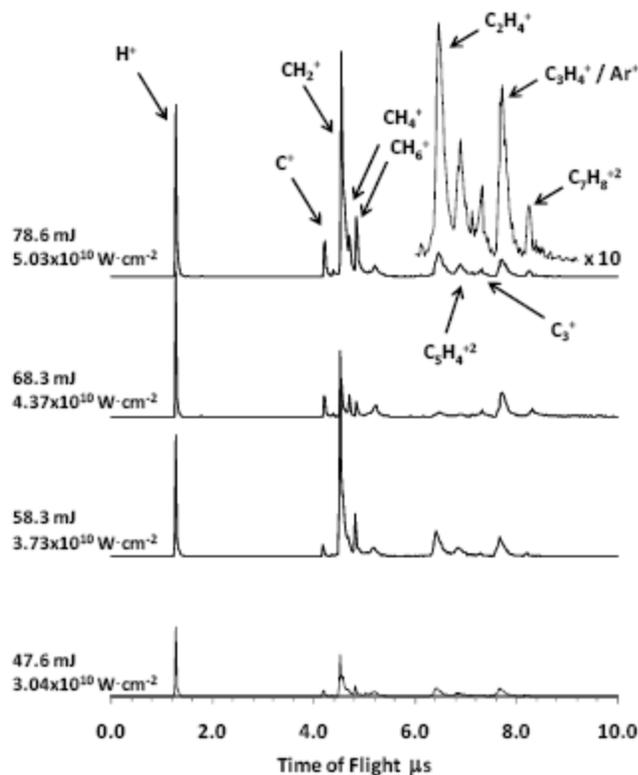
through the same precursor ion, for example the fragmentation of the C_2H^+ and CH_5^+ ions, from high excited states, could enhance the H^+ and C^+ ion yield and reduce their own relative abundances through the following processes:



3.2. Effect of the argon CG

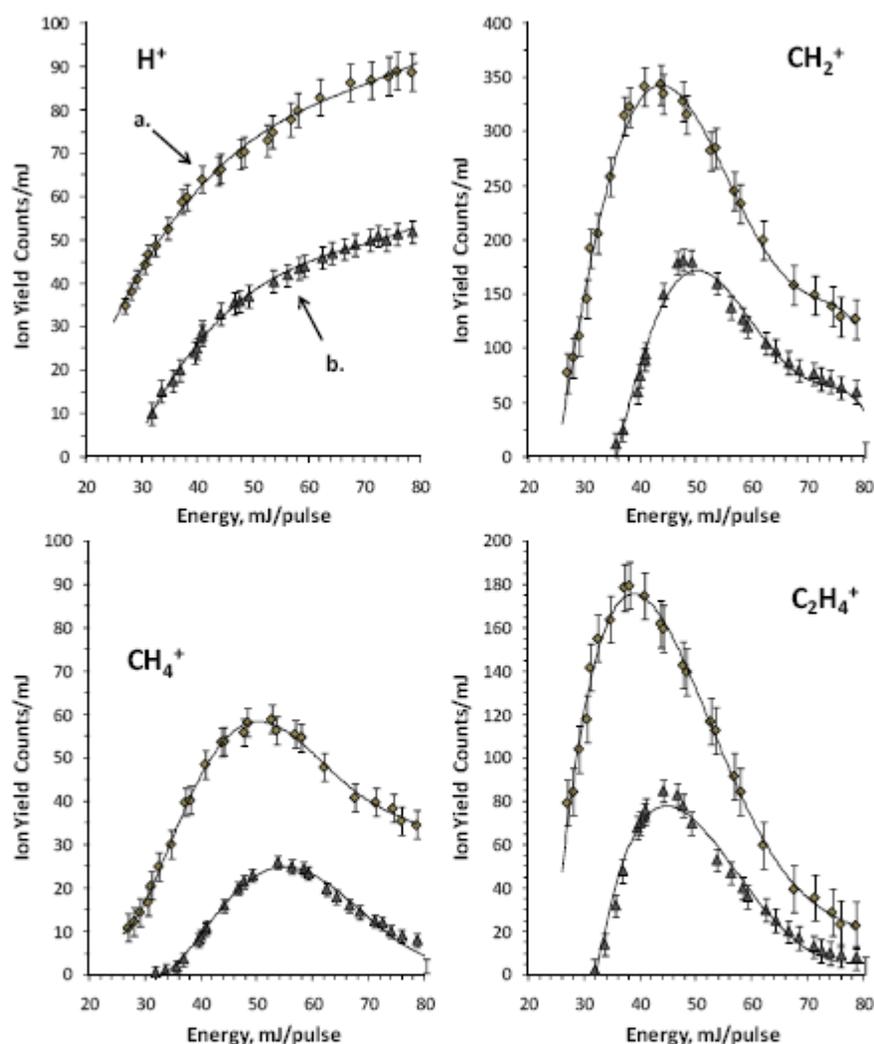
Some of the ToF mass spectra of tetracene obtained with CG under identical laser radiation conditions (355 nm and 6.5 ns laser radiation pulses) are plotted as a function of the energy (80-94 mJ/pulse) in Figure 2.

Figure 2. PD - ToF spectra at 355 nm, with carrier gas.



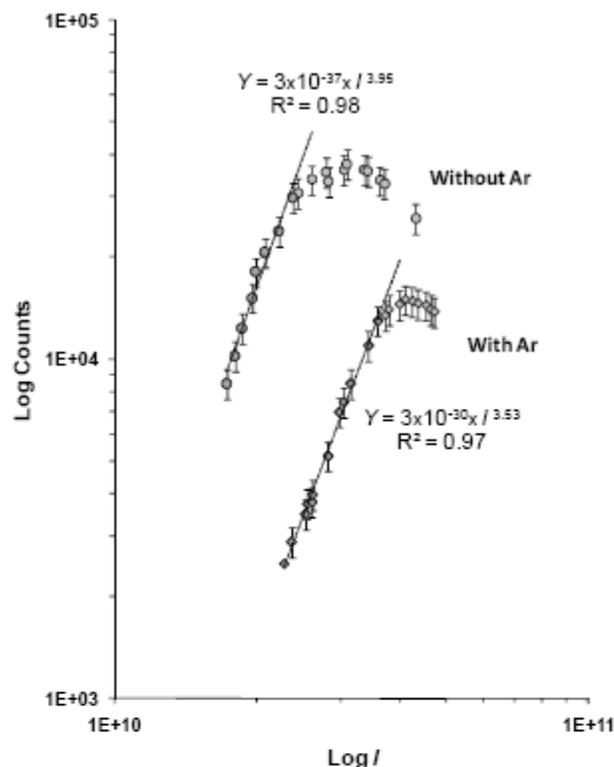
The main produced ions are H^+ and $C_3H_4^+$ or Ar^+ ; they represent about 60% of the total yield in the whole interval of energies used (74-100 mJ/pulse); the CH_6^+ , and $C_5H_4^{+2}$ and $C_7H_8^{+2}$ doubly charged ions account for about 15%; and the relative abundances of the C_m^+ ($m = 1, 3$) and CH_m^+ ($m = 1-5$) groups are of 10% and 12% respectively. The absorbed number of photons are given in Table 1, column 4.

Figure 3. Comparative carrier gas effect in *PD* of tetracene at 355 nm:
a) without carrier gas; b) with argon as carrier gas.



The ToF spectra differ from those presented in the previous section, where was observed that tetracene photodissociation channels lead mainly to the production of the CH_2^+ , CH_4^+ , C_2H_4^+ , $\text{C}_3\text{H}_4^{+2}$ and H^+ ions, and that the further fragmentation of the larger m/z detected ions enhances the production of the smaller mass ions. The joint yield of the CH_2^+ , CH_4^+ , C_2H_4^+ and $\text{C}_3\text{H}_4^{+2}$ ions represents about 11% and 76-85% of the total yield in the spectra with and without CG, respectively. In addition, the relative yield of the ions with $12 \leq m/z \leq 32$ is maintained almost constant, and the yield of the greater mass ions, $36 \leq m/z \leq 46$, is enhanced when the laser intensity is increased from 74 to 100 mJ/p, particularly the relative abundances of the C_3^+ , C_3H_4^+ and $\text{C}_7\text{H}_8^{+2}$ ions increase from 50% to almost 65%.

Figure 4. Log-Log plots of the total ion currents of tetracene with or without carrier gas.



Clearly the kind of fragmentation experienced by the tetracene as well as the intensity of the photoion yield are strongly influenced by the CG (Figures 1 and 2), which induces the formation of a wide variety of fragments, some of which are of higher m/z , doubly charged, and are not observed in the mass spectra without CG, e.g. CH^+ , CH_3^+ , C_3^+ , C_3H_4^+ and $\text{C}_7\text{H}_8^{+2}$. The normalized ion yield to the energy for some of the ion fragments as a function the laser energy are plotted in Figure 3 where a shift of the maximum towards higher energies can be observed for the formation of a particular ion and a decrease in the signal intensity as a result of the CG. The observed onset energy for the fragmentation is higher than the observed onset in the fragmentation without CG. In addition, the total yield without CG apparently tends towards a saturation level at energies higher than 45 mJ, $2.88 \times 10^{10} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, which has not been observed with CG within this energy range, see Figure 4. According to our results it is likely that the observed features at the spectra with CG are due to: (i) possible recombination processes of smaller mass neutral photoions which could reduce the intensity of the ion yield and promote the diversity not only of a wide variety of fragments, but also the production of ions larger m/z (e.g. $2\text{CH}_2 + \text{C} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4^+$; $\text{C} + \text{H} \rightarrow \text{CH} \rightarrow \text{CH}^+$); (ii) tetracene could access to new channels of molecular dissociation which enhance largely the production of the C_3^+ , C_3H_4^+ and $\text{C}_7\text{H}_8^{+2}$ photoions in the used intensity region; and (iii) collisions between photoions of tetracene and CG atoms might disable or prevent the dissociation of the heavy mass fragments (as the fragmentation that was observed in the spectra of tetracene without CG) mainly the dissociation and ionization channels

leading to the production of the CH_2^+ and CH_4^+ ions, as well as photodissociation channels involved in the production of the $\text{C}_3\text{H}_4^{+2}$ and C_2H_4^+ ions. However, it is important to mention on the need to develop a larger number of studies to understand in a more decisive manner the effects caused by the argon CG.

Finally, the measured orders of the H^+ and C^+ ions are almost exactly those calculated from the multiphoton dissociation-ionization of tetracene without CG (Table 1); in both photodissociation processes about 2.0 to 2.2 photons, ~ 7.3 eV, are absorbed for their production. This suggests that argon CG does not affect the photo-absorption processes involved in the formation of the ions before mentioned. The small difference between the measured orders from the total ion yield of tetracene with and without CG, 3.53 ± 0.07 and 3.95 ± 0.07 photons respectively (see Figure 4) is consistent with the fact that main contributions to the total yield are due to: the absorption processes of 2.0 (H^+) and 4.2 (C_3H_4^+) photons in the fragmentation with CG; and the absorption of 2.2 (H^+), 5.7 (CH_2^+), 4.4 (CH_4^+), 3.7 (C_2H_4^+) and 2.9 ($\text{C}_3\text{H}_4^{+2}$) photons in the corresponding without CG. The number of absorbed photons and the energy to produce some of the remaining ion fragments of tetracene with CG can be found Table 1. As was reported by Troxler [31, 32], the interaction of argon with PAH's, naphthalene, results in a progressive red shift in the energy of electronic levels of molecule. The very weak tetracene-argon interaction can be neglected as photons are absorbed. In our experiments the major effect was observed in the order of processes, n , of protonated carbon ions, CH_n^+ , been notably lower than that the observed without carrier gas.

4. Conclusions

The multiphoton fragmentation of tetracene at 355 nm has been carried out using a time-of-flight mass spectrometer coupled to a nanosecond Nd:YAG laser system. The ToF mass spectra were characterized by the absence of the parent molecular ion and an extensive fragmentation, with lower mass fragments, over the whole energy/pulse interval used, $\sim 10^{10}$ $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. The main fragmentation pathways lead to the formation of the H^+ , C^+ , CH_m^+ ($m = 2, 4, 5, 6$), C_2H_m^+ ($m = 1, 4$) single ions and $\text{C}_3\text{H}_4^{+2}$ doubly charged ions. The photoion yield has been measured as a function of the laser intensity. The intensity dependences, n , are different for the ion fragments indicating that tetracene dissociation followed by ionization, D-I, is the most likely mechanism. This process is due predominantly to the 1.9-5.7 photon absorption. The results presented reveal that the D-I processes is a "ladder-switching" type mechanism [33] as it has been observed before in other PHA studies [25].

The photodissociation dynamic in the laser intensity range used is strongly influenced by the CG; this one has a significant impact on the type of ion fragments formed as well as in their relative abundances. Particularly, has been observed a decrease of the relative and total ion yield and a shift of the maxim toward higher laser energies for the formation of a particular ion, the suppression of some dissociation channels related to the formation of the CH_m^+ ($m = 2, 4$), C_2H_4^+ and $\text{C}_3\text{H}_4^{+2}$ ions, the production of the CH_m^+ ($m=1,3$) ions and heavier mass ions: C_3^+ , C_3H_4^+ single ions and $\text{C}_7\text{H}_8^{+2}$ doubly charged ion, which might be result of possible recombination processes of small mass neutral and charged photoions or as a consequence of opening new molecular dissociation channels from tetracene. Finally, the measure of the photoion yield as a function of the laser energy indicated that the dissociation-ionization process is due to the absorption of 2.0 up to 5.1 photons, which does not differ

significantly with the fragmentation process of tetracene without CG. The present results shed some light on the behavior of the PAH's interacting with laser radiation, which in turn is very important for combustion and environmental studies.

Acknowledgements

This work was supported by CONACYT:PROY.24929 and DGAPA-PAPIIT: IN115406 and IN109407.

References

1. Disdier, B.; Arfi, C.; Pastor, J.; Pauli, A.M.; Portugal H. Analysis by GC-MS of monocyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons in thermolysed waste products. *Analisis* **1999**, *27*, 235-240.
2. Lesellier, E. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons by supercritical fluid chromatography (SFC). *Analisis* **1999**, *27*, 241-248.
3. van der Zwet, G.P.; Allamandola, L.J. Polycyclic aromatic hydrocarbons and the diffuse interstellar bands. *Astron. Astrophys.* **1985**, *146*, 76-80.
4. Allamandola, L.J.; Tielens, A.G.G.M.; Barker, J.R. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons: the infrared emission bands, the excitation-emission mechanism and the astrophysical implications. *Ap. J. Suppl.* **1989**, *71*, 733-775.
5. Schlemmer, S.; Cook, D.J.; Harrison, J.A.; Wurfel, B.; Chapman, W.; Saykally, R.J. The unidentified interstellar infrared bands: PAHs as carriers? *Science* **1994**, *265*, 1686-1689.
6. Hudgins, D.M.; Allamandola, L.J. Infrared spectroscopy of matrix-isolated polycyclic aromatic hydrocarbon cations 4: The tetracyclic PAH isomers chrysene and 1,2-benzanthracene. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3472-3477.
7. Ekern, S.P.; Marshall, A.G.; Szczepanski, J.; Vala, M. Photodissociation of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon cations. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3498-3504.
8. Hudgins, D.M.; Sandford, S.A. Infrared spectroscopy of matrix isolated polycyclic aromatic hydrocarbons. 1. PAHS containing two to four rings. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 329-343.
9. Ehrenfreund, P. Molecules on a Space Odyssey. *Science* **1999**, *283*, 1123-1124.
10. Ledingham, K.W.D.; Singhal, R.P. High intensity laser mass spectrometry – A review. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *163*, 149-168.
11. Castillejo, M.; Martin, M.; De Nalda, R. Nanosecond versus, picosecond molecular multiphoton fragmentation of ketene and cyclohexane. *Laser Chem.* **1998**, *18*, 51-62.
12. Ledingham, K.W.D.; Kosmidis, C.; Georgiou, S.; Couris, S.; Singhal, R.P. A comparison of the femto-, pico- and nano-second multiphoton ionization and dissociation processes of NO₂ at 248 and 496 nm. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247*, 555-563.
13. Smith, D.B.; Miller, J.C. Picosecond multiphoton ionization of molecular clusters. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5203-5205.
14. DeWitt, M.J.; Levis, R.J. Near-infrared femtosecond photoionization of cyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 8670-8673.

15. DeWitt, M.J.; Levis, R.J. Concerning the ionization of large polyatomic molecules with intense ultrafast lasers. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11368-11375.
16. Mejia-Ospino, E.; Álvarez, I.; Cisneros, C. OPO time of flight system for multiphoton ionization and dissociation studies. *Rev. Mex. Fis.* **2004**, *50*, 170-178.
17. Karas, M. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *J. Mass Spectrom.* **1997**, *32*, 1-11.
18. Kingston, R.G.; Guilhaus, M.; Brenton, A.G.; Beynon, J.H. A structural investigation of $[C_6H_6]^{2+}$ and $[C_6H_6]^+$ ions involved in charge exchange reactions. *Org. Mass Spectrom.* **1985**, *20*, 406-411.
19. Wacks, M.E. Electron-impact studies of aromatic hydrocarbons. II. Naphthacene, naphthaphene, chrysene, triphenylene, and pyrene. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1661-1667.
20. Jochims, H.W.; Rühl, E.; Baumgärtel, H.; Tobita, S.; Leach, S. VUV peaks in absorption spectra and photoion yield curves of polycyclic aromatic hydrocarbons and related compounds. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *167*, 35-53.
21. Robson, L.; Tasker, A.D.; Hankin, S.M.; Ledingham, K.W.D.; Singhal, R.P.; Fang, X.; McCanny, T.; Kosmidis, C.; Tzallas, P.; Langley, A.J.; Taday, P.F.; Divall, E.J. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using nanosecond laser desorption / femtosecond ionisation laser mass spectrometry (FLMS). In *Resonance Ionization Spectroscopy - Laser Ionization and Applications Incorporating RIS. AIP Conference Proceedings of the Tenth International Symposium on RIS and Its Applications, Knoxville, TN, USA, October 2000*; Parks, J.E., Young, J.P., Eds.; Springer: Knoxville, Tennessee, USA, 2000; Volume 584, pp. 291-296.
22. K.W.D.; McKenna, P.; McCanny, T.; Kosmidis, C.; Tzallas, P.; Jaroszynski, D.A.; Jones, D.R. Ionization and fragmentation dynamics of laser desorbed polycyclic aromatic hydrocarbons using femtosecond and nanosecond post-ionisation. *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *220*, 69-85.
23. Robson, L.; Ledingham, K.W.D.; Tasker, A.D.; McKenna, P.; McCanny, T.; Kosmidis, C.; Jaroszynski, D.A.; Jones, D.R.; Issac, R.C.; Jamieson, S. Ionisation and fragmentation of polycyclic aromatic hydrocarbons by femtosecond laser pulses at wavelengths resonant with cation transitions. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *360*, 382-389.
24. Kosmidis, C.; Ledingham, K.W.D.; Kilic, H.S.; McCanny, T.; Singhal, R.P.; Langley, A.J.; Shaikh, W. On the fragmentation of nitrobenzene and nitrotoluenes induced by a femtosecond laser at 375 nm. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2264-2270.
25. Faccineto, A.; Thomson, K.; Ziskind, M.; Focsa, C.; Coupling of desorption and photoionization processes in two-step laser mass spectrometry of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Appl. Phys. A* **2008**, *92*, 969-974.
26. Asvany, O.; Savić, I.; Schlemmer, S.; Gerlich, D. Variable temperature ion trap studies of $CH_4^+ + H_2$, HD and D₂: Negative temperature dependence and significant isotope effect. *Chem. Phys.* **2004**, *298*, 97-105.
27. Olah, G.A.; Rasul, G. Comparison and search for CH_5^{3+} and CH_6^{4+} and their isoelectronic analogues BH_5^{2+} and BH_6^{3+} . *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12922-12924.
28. Lammertsman, K.; Barzagli, M.; Olah, G.A.; Pople, J.A. Schleyer P.v.P., Simonetta M. Structure and stability of diprotonated methane, CH_6^{+2} . *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5258-5263.

29. Ledingham, K.W.D.; Smith, D.J.; Singhal, R.P.; McCanny, T.; Graham, P.; Kilic, H.S.; Peng, W.X.; Langley, A.J.; Taday, P.F.; Kosmidis, C. Multiply charged ions from aromatic molecules following irradiation in intense laser fields. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2952-2963.
30. Robin, M.B. Multiphoton fragmentation and ionization. *Appl. Optics* **1980**, *19*, 3941-3947.
31. Troxler, Th.; Leutwyler, S. Molecular dynamics and semiclassical electronic spectra of naphthalene-Ar_n clusters (n ≤ 4). *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4363-4378.
32. Troxler, Th.; Leutwyler, S. Molecular spectra of naphthalene-Ar_n solvent clusters (n = 1-30). *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 4010-4023.
33. Boesl, U.; Weinkauff, R.; Weickhardt, C.; Schalg, E.W. Laser ion sources for time-of-flight mass spectrometry. *Int. J. Mass. Spec. Ion. Proc.* **1994**, *131*, 87-124.

© 2008 by the authors; licensee Molecular Diversity Preservation International, Basel, Switzerland. This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

Aceptado Revista Mexicana de Física**Two, three and four photon absorption of Naphthalene**J. C. Poveda[&], A. Guerrero, I. Álvarez and C. Cisneros**Laboratorio de Colisiones Atómicas Moleculares**Instituto de Ciencias Físicas – Universidad Nacional Autónoma de México
Cuernavaca – Morelos – México C.P. 62210**ABSTRACT**

Se investigó el efecto de la absorción múltiple de fotones en la ionización, MPI, y disociación, MPD, del Naftaleno. Para ello se utilizó radiación láser de 266 nm con anchos de pulso de 4.5 ns, e intensidades del orden de 10^8 - 10^{10} W·cm⁻², y diferentes gases acarreadores, CGs, como helio, neón, argón, criptón y xenón. La identificación de los iones resultantes de los procesos de MPI y MPD, se realizó mediante espectrometría de tiempo de vuelo, ToF-MS. De los datos experimentales se calculó el número de fotones absorbidos en los procesos mencionados, a bajas energías por pulso, menores que 1.0 mJ, se detectó principalmente el ión molecular padre, lo cual estuvo de acuerdo con el potencial de ionización del naftaleno, 8.14 eV. Al incrementar la energía por pulso, a más de 1.0 mJ, se observó la formación de nuevos iones, como una consecuencia de la absorción de tres y cuatro fotones. Se propuso una secuencia de rutas de fragmentación para los procesos MPI y MPD, teniendo en cuenta la energía por pulso, el número de fotones absorbidos y las eficiencias iónicas normalizadas. También se investigó el efecto de los CGs, se observó que las eficiencias iónicas cambian al variar la energía por pulso y el CG.

ABSTRACT

The effects of the multiple-photon absorption on the ionization, MPI, and dissociation, MPD, of Naphthalene were investigated. Laser radiation of 266 nm at pulse widths of 4.5 ns and intensities of the order of 10^8 - 10^{10} W·cm⁻², and carrier gases, CGs, as helium, neon, argon, krypton, and xenon were used. In order to identify the produced ions, the time of flight mass spectrometry technique, ToF-MS, was employed. From the experimental data the number of photons absorbed was calculated, being two at low energies per pulse, less than 1.0 mJ, where the parent ion, C₁₀H₈⁺, was detected, in agreement, with the ionization energy of Naphthalene, 8.14 eV. Increasing the energy per pulse, to more than 1.0 mJ, new ions were observed, and three and four photons processes were identified. The effect of the CG was also investigated, the ion yields change as a function of energy per pulse and the CG. A sequence of pathways for photoionization and photodissociation was proposed taking in account as the energy per pulse, number of absorbed photons and the normalized ion yields.

Keywords: Naphthalene, PAHs, MPI, MPD, ToF-MS.**PACS:** 32.80.Rm 33.80.-b 33.80.Eh 34.50.Gb**1. Introduction**

Laboratory studies in combination with theoretical quantum computations have provided a great deal of support in understanding the nature and relation of the PAH molecules with the interstellar emission observations. It is now clear that cationic forms of PAHs dominate these emissions [1-4].

[&] E-mail: jkclimb@fis.unam.mx

In regions with higher UV photon densities, it is possible the photo-destruction of PAHs to occur. On the other hand it has been pointed out the importance of the PAHs [5-7], as carcinogenic substances and their presence in the environment as a result of combustion. These molecules can also be used as a model to understand some aspects of the interaction photon-molecule and related phenomena. However, in order to attempt a full understand of the complicated multiphoton interaction processes more information is needed. In the present investigation Naphthalene, a PAH with atomic composition $C_{10}H_8$, is used as a model molecule to carry out experimental studies on photon-PAHs interactions.

In this paper it will be discussed the experimental results of the ionization and dissociation of Naphthalene as a result of its interaction with laser pulse of 266 nm, 4.5 ns width, energies per pulse between 0.1 and 15 mJ, and repetition rate of 30 Hz, with and without CGs as helium, neon, argon, krypton, and xenon. A ToF-MS technique was employed in order to identify the resulting photo-ions.

The structures of the polyatomic molecular systems determine the photo-physical properties and process that can occur when they interact with photons in intense laser fields. Their ionization and dissociation are a result of the characteristics of laser radiation: photon energy, energies per pulse, and intensities, and also, the interaction of CGs with the molecule. In the nanosecond regimen, intensities of the order 10^9 to 10^{12} $W \cdot cm^{-2}$, ionization and dissociation are only possible by multiple-photon absorption as it is shown in the present experiments.

DeWitt *et al.* [8] have reported the ionization and dissociation of PAHs and related hydrocarbons molecules, with 780 nm ultrashort laser pulses (170 fs) and intensities of up to 3.8×10^{13} $W \cdot cm^{-2}$ in combination with ToF-MS and detected the formation of parent ions and multiple charged ions. Jochins *et al.* [9-11] had measured the photodestruction efficiency as a function of photon energy 5-25 eV using synchrotron radiation and they observed the predominance of parent ions.

In present work the molecular ion parent was mainly detected at low energies per pulse, where the two-photon absorption occurs by a resonant mechanism, (1+1) through the S_2 state.

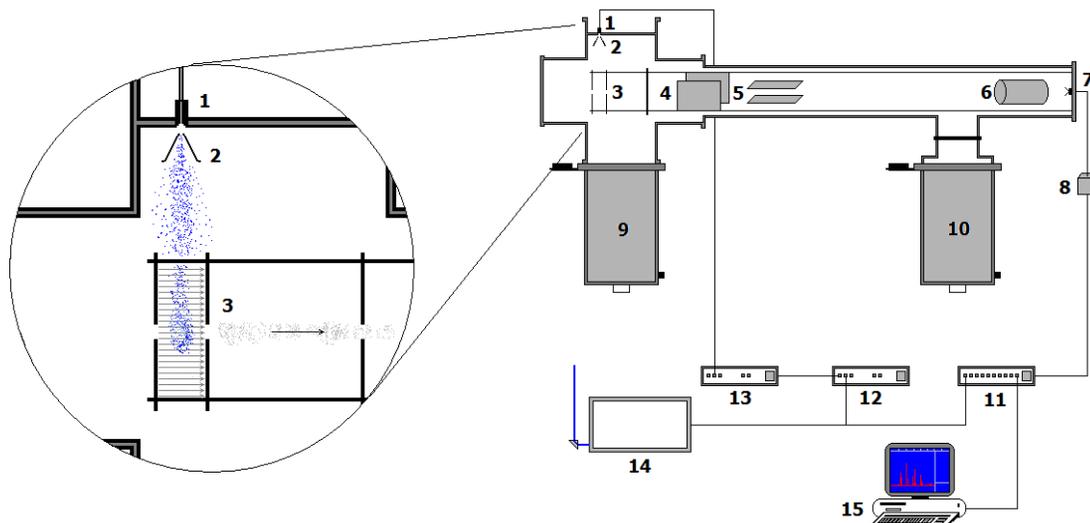
As the energy per pulse was increased the resulting photoions were identified and the possibility of more than two photon absorption from the neutral molecule is discussed, according to the previous reports on electronic structure of Naphthalene. The number of photons absorbed to ionize or dissociate the molecule has been calculated for each ion group, showing that these processes occur as a consequence of multiple photon absorption. Also the effect of different inert CGs as helium, neon, argon, krypton, and xenon on the MPI was analyzed in terms of number of absorbed photons. From these data a sequential dissociation pathways were proposed considering the relation between precursors and daughter ions, as a function of energies per pulse, number of absorbed photons, and normalized ions yields.

2. Experiment

Figure 1 shows the experimental setup which has been described in [12]. The Naphthalene sample was located in a thermal reservoir with a controller; the vapor pressure was increased by raising the temperature up to 373° K. The sample vapor was introduced into the ionization region using a pulsed valve synchronously coupled to the laser pulse. The molecular jet was generated by adiabatic expansion using a skimmer in a high vacuum region at 2×10^{-8} torr. Two conditions were considered in producing the molecular jet; first, no CG was used, only differential pressure makes possible to introduce the sample. Secondly, mentioned CGs at pressures up to 40 psi in the thermal reservoir, were used. The final pressure in the ionization chamber reaches 2×10^{-6} torr. The neutral molecules interact orthogonally with the laser radiation of 266 nm, from forth harmonic of Nd: YAG laser, with 4.5 ns pulse width, and a repetition rate of 30 Hz. The laser radiation was focused into the interaction region using a lens with a focal length of 25 cm. The ToF spectra were taken at 50

different energies per pulse energy in the interval from 0.1 to 15 mJ, up to $2.5 \times 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ equivalent intensities.

The ions resulting from MPI and MPD were extracted from the interaction region by a 5.0 keV plate, and leaving with a final energy of 3.5 keV after a second parallel plate. They entered in a drift region (field free), one meter long, and recorded using a channel electron multiplier detector. The signal from detector was pre-amplified and digitized using a multichannel analyzer Turbo MCS EG&G Ortec. 5000 laser shots were collected and added, at each energy per pulse. A ToF window from 0 to 20 μs , with 4000 channels, 5 ns per channel, was used to obtain the final ToF spectrum.



1. Pulsed valve, 2. Skimmer, 3. Extraction and acceleration plates, 4. and 5. Electrostatic lenses, 6. Einzel lens, 7. Detector, 8. Signal amplifier, 9. - 10. Vacuum system, 11. - 13. Pulsed valve control, delayer system and data acquisition system, 14. Nd:YAG laser, 15. Personal computer.

Figure 1. Experimental setup for MPI experiments.

3. Results and Discussion

Within the present experimental conditions multiple photon absorption takes place. The photo-physical properties of Naphthalene and characteristics of the radiation pertained to this work are presented in Table 1.

Table 1. Photophysical characteristics at 266 nm.

Property	value
t_{pulse} , ns	4.5
E_{pulse} , mJ	0.1 – 20.0
I , $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} / 10^9$	0.05-9.24
$\phi \times 10^{-24}$, photons $\cdot \text{s}^{-1}$	2.38
$\phi \times 10^{-16}$, photons per pulse	1.07
Effective I.P., eV	8.140
Required n for PI	2
ϕ photon flux	

The first three electronic transitions of Naphthalene, are observed in the near-UV region [13, 14]. The first is a $S_1 \leftarrow S_0$ to excited singlet state of B_{2u} symmetry, with energy at 3.96 eV and oscillator strength 0.002. The $S_2 \leftarrow S_0$ transition has been reported [15] as a transition to a state with symmetry 2^1B_{1u} , energy of 4.34 eV, oscillator strength 0.18. The strongest $S_3 \leftarrow S_0$ transition to a B_{3u} state has energy of 5.62 eV and oscillator strength of 1.3 [16]. Some of the energy levels and vibrational frequencies of the naphthalene have been collected from the available literature [14, 15, 17] and are shown in Figure 2. Bear that in mind we interpreted the experimental results as follow:

At 266 nm a photon with energy of 4.66 eV can be resonantly absorbed [18] to a vibrational level of the second excited state, S_2 ; with a second photon the molecule reaches the energy to a superexcited state which decays leaving an ionized molecule and one free electron:



In Figure 3 the ToF spectra at different energies per pulse at 266 are shown, as it has been pointed out at low energies per pulse only the parent ion was observed. As it the intensity increases new lighter ions appear as a result of the increase in the number of absorbed photons which opens new dissociative channels.

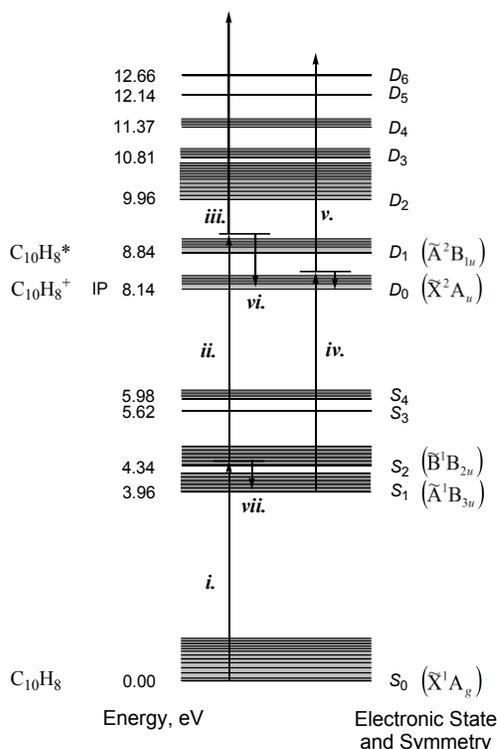


Figure 2. Electronic states and energies of Naphthalene

In order to estimate the number of photons absorbed to form a particular ion, the logarithm of the measured photoion current was plotted as a function of the logarithm of the laser intensity accordingly to the following relation:

$$C = f(\sigma_n) \cdot I^n \quad (1)$$

where C is the photoion current, $f(\sigma_n)$ is a function of the cross section for a particular process, and n is the order of the process or number of photons required to ionize the molecule or open a new dissociative channel.

Ions were grouped accordingly with number of carbon atoms, $C_nH_m^+$, n from 1 to 10. In Figure 4 relative ion currents for the formation of each observed ion group, as a function of energy per pulse are shown. From those ion currents the number of photons was calculated with and without CGs and the results are shown in Table 2.

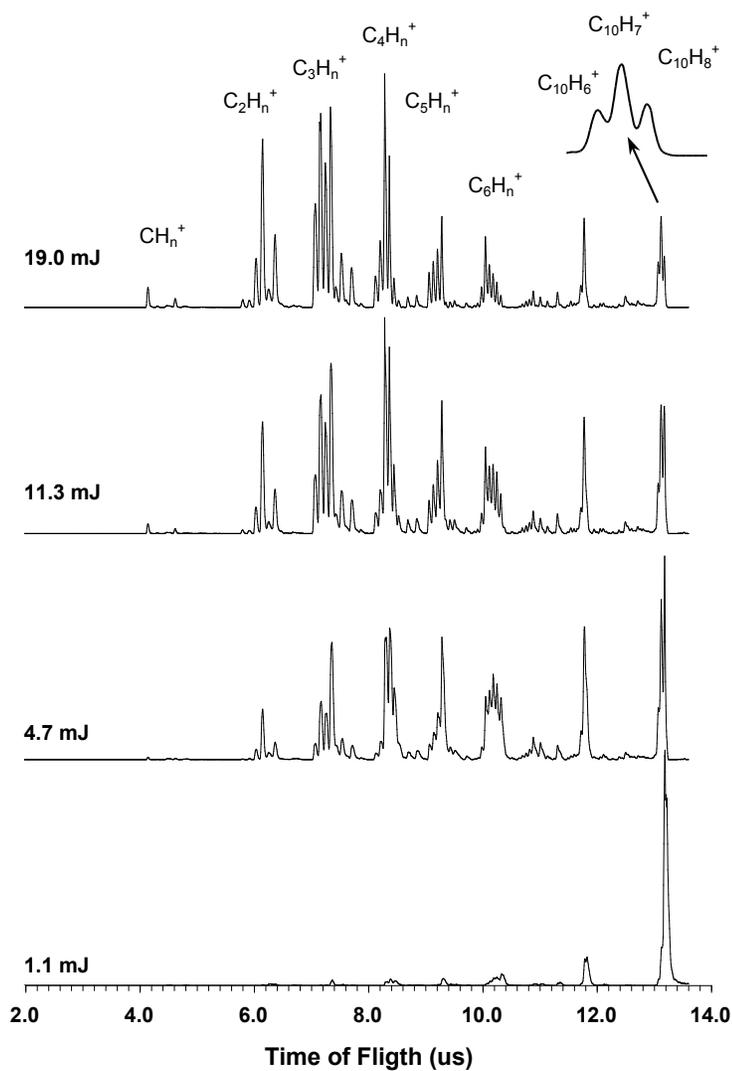


Figure 3. MPI-ToF spectra of Naphthalene at 266 nm.

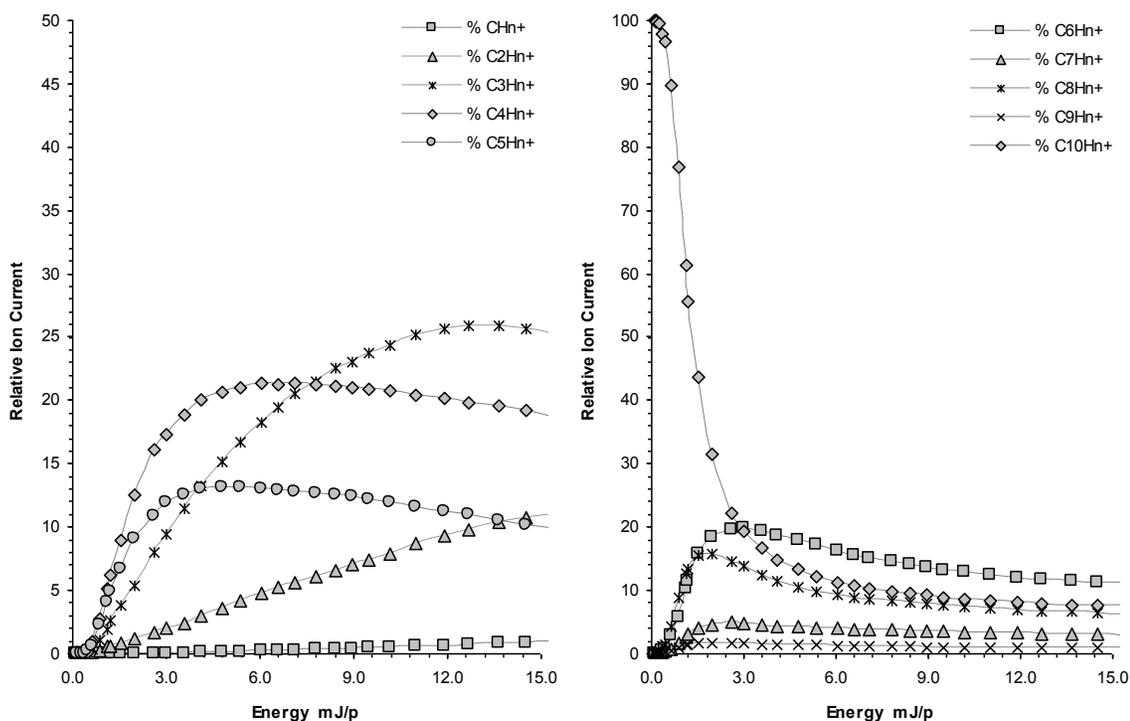


Figure 4. Relative IC as a function of energy per pulse. Neon as CG.

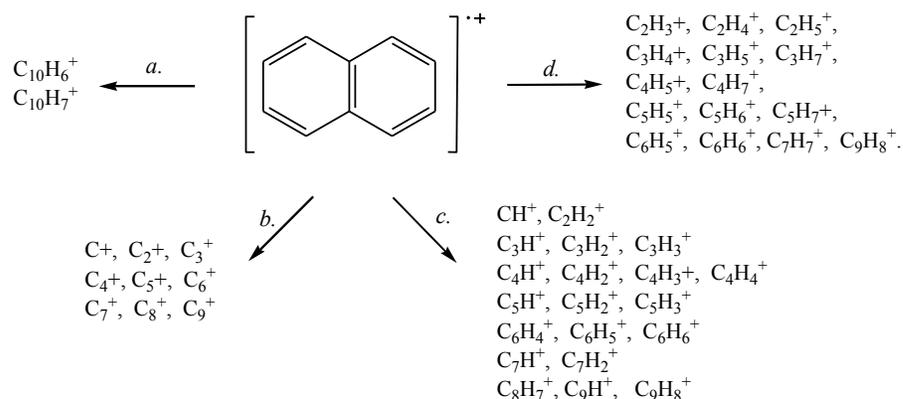
Table 2. MPI of Naphthalene at 266 nm. Number of absorbed photons.

Ion	NCG					
		He	Ne	Ar	Kr	Xe
CH _n ⁺	1.99 ±0.10	3.26 ±0.16	3.99 ±0.20	3.84 ±0.19	4.02 ±0.20	4.09 ±0.20
C ₂ H _n ⁺	2.88 ±0.14	3.57 ±0.18	3.33 ±0.17	3.18 ±0.16	3.03 ±0.15	3.78 ±0.19
C ₃ H _n ⁺	3.38 ±0.17	3.07 ±0.15	3.99 ±0.20	2.01*	3.39 ±0.17	2.89 ±0.14
C ₄ H _n ⁺	3.85 ±0.19	3.26 ±0.16	3.80 ±0.19	3.49 ±0.17	3.81 ±0.19	3.88 ±0.19
C ₅ H _n ⁺	3.06 ±0.15	3.21 ±0.16	3.17 ±0.16	3.12 ±0.16	2.96 ±0.15	3.00 ±0.15
C ₆ H _n ⁺	2.82 ±0.14	3.25 ±0.16	2.95 ±0.15	2.85 ±0.14	3.04*	2.93 ±0.15
C ₇ H _n ⁺	2.86 ±0.14	3.03 ±0.15	2.94 ±0.15	2.43 ±0.12	1.47*	3.00 ±0.15
C ₈ H _n ⁺	2.14 ±0.11	2.99 ±0.15	3.00 ±0.15	2.99 ±0.15	2.70 ±0.14	2.92 ±0.15
C ₉ H _n ⁺	2.09 ±0.10	3.03 ±0.15	2.63 ±0.13	2.95 ±0.15	3.02 ±0.15	2.69 ±0.13
C ₁₀ H ₆ ⁺	2.45 ±0.12	3.23 ±0.16	3.20 ±0.16	3.09 ±0.15	3.30 ±0.17	3.35*
C ₁₀ H ₇ ⁺	2.17 ±0.11	3.02 ±0.15	2.91 ±0.14	2.67 ±0.13	2.55 ±0.13	2.54*
C ₁₀ H ₈ ⁺	2.07 ±0.10	1.83 ±0.09	2.01 ±0.10	1.82 ±0.09	1.74 ±0.09	1.53*

* Overlapped with carrier gas ions.

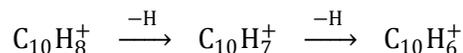
3.1. Ion products.

The detected ions have been classified according with the possible dissociation channels, and different mechanisms are proposed to interpret some of our observations. The resulting ions from the MPI and MPD of Naphthalene are display in the following scheme:

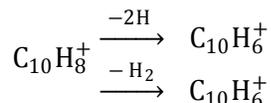


Hydrogen loss: *a*.

At 266 nm laser radiation, molecular ion and its deprotonated ions were observed as the pulse laser intensity was increased. $C_{10}H_8^+$, $C_{10}H_7^+$ and $C_{10}H_6^+$ were detected as it is shown in Figure 3. Va-Oanh [19] proposed two different deprotonation pathways for the case of fluorene which can be extended for Naphthalene: a sequential and a concerted dissociative process. In the first case, two neutral hydrogen atoms are lost in a step by step process:



in the second, two neutral hydrogen atoms or molecular hydrogen are simultaneously eliminated:



Jobilois [20] had calculated the energy for the sequentially and concerted two hydrogen lost mechanism, being of the order of 10.31 eV and 5.76 eV, respectively. In the present experiment both cases were observed. At energies per pulse less than 7 mJ the total parent ion current decreases as a consequence of the sequential mechanisms, $C_{10}H_7^+$ and $C_{10}H_6^+$ ion currents increase monotonically as a function of energy per pulse. At energies greater than 7 mJ the $C_{10}H_7^+$ ion current reaches a plateau, while the ion currents of $C_{10}H_8^+$ and $C_{10}H_6^+$ decreases and increases, respectively, this fact can be explain as the H_2 lost and the formation of $C_{10}H_6^+$. Ho [20] measured the C-H bond dissociation for proton of $C_{10}H_8^+$ and found it is of the order of 4.48 eV, while Reed [22] reported dissociation energies of 4.86 eV. In our experiments, deprotonation of $C_{10}H_8^+$ was the result of the absorption of an additional photon of energy of 4.66 eV, since H^+ , and H_2^+ were not detected, it is possible then that the hydrogen loss takes place through neutral hydrogen elimination. Measurements were also taken for the formation of, $C_{10}H_8^+$, $C_{10}H_7^+$ and $C_{10}H_6^+$ as a function of the CG and it was observed that the heavier CG acts in favor of deprotonation of $C_{10}H_8$.

Total deprotonation and formation of carbon clusters: *b*.

The formation and detection of carbon clusters C_n^+ , $n=2$ to 9, from PAH such as Naphthalene is one of the evidences of the structural stability of electronic resonant rings in PAHs. In our experiments, carbon clusters from two up to nine carbon atoms were detected; that may suggest that the cluster

formation does not occur by a simultaneous dissociative process. The carbon clusters ions are the result of a sequential dissociation.

Molecular fragmentation without hydrogen transposition: *c*.

This ion group constitutes the most abundant type of ions observed in the PD of Naphthalene, but they are not responsible for the high ion currents. They may be the result of a simple dissociation of molecular ion or the daughter ions.

Intramolecular hydrogen transposition and formation of highly protonated ions: *d*.

Several of the ions identified have H/C ratio higher than one. This fact is feasible because hydrogen transposition can occur when the molecular ions or daughter ions are dissociated. Some examples of such ions are $C_2H_n^+$, $C_3H_n^+$ and $C_4H_n^+$ series with n higher than 2, 3, and 4 respectively.

3.2. Sequence photon absorption-dissociation, connecting daughter to parent ions, pathways.

In this section the sequence of photon absorption-dissociation is analyzed. In order to estimate the maximum ion current as a function of the energy per pulse, each particular ion group, was normalized relative to the energy per pulse, the results are shown in Fig 5. Such maxima are an indication of the energy where the processes are more efficient. In Table 3 the maxima are reported for each case, with and without CG. These results together with calculated number of absorbed photons, Table 2, have been used to propose sequential dissociation pathways of Naphthalene. As it can be seen there is a sequence of maxima displaced to higher energies corresponding to lighter ions. A decrement in the normalized ion current for a particular ion indicates the opening of a new dissociative channel. From this behavior it is possible to establish a relationship between parent and daughter ions.

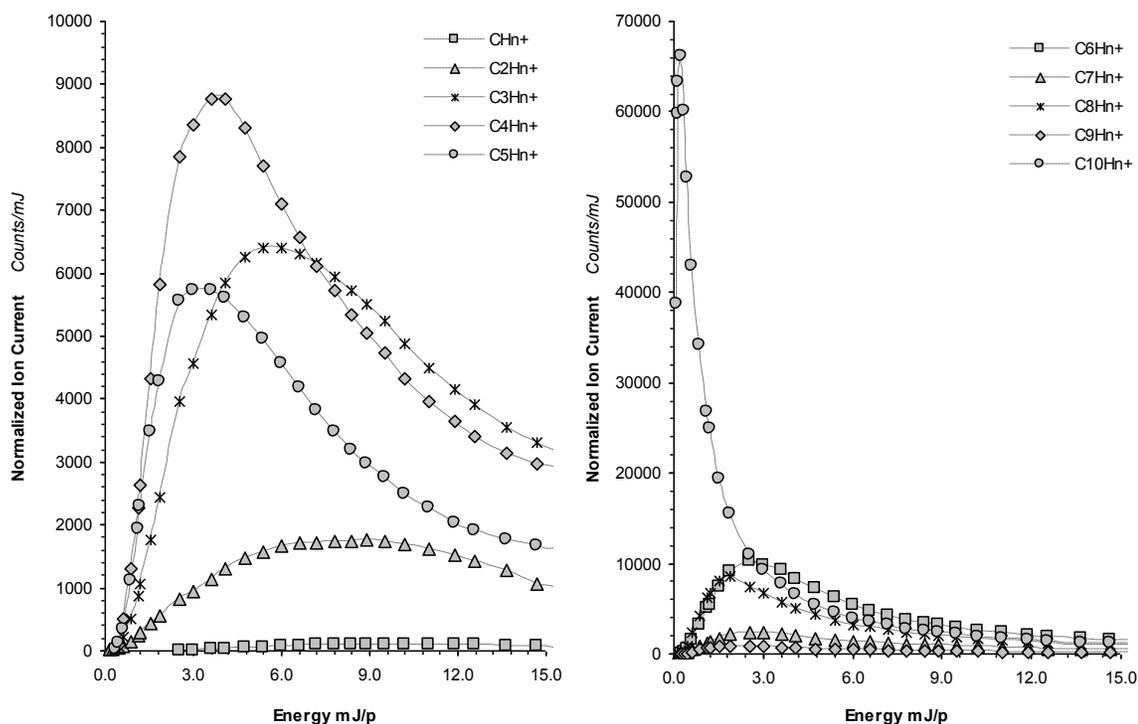


Figure 5. Normalized IC as a function of energy per pulse. Neon as CG.

The following discussion is based on the data obtained when Ne was used as CG; similar reasoning can be extended to all the cases studied.

At low energies per pulse, less than 0.24 mJ/p, Fig. 3, mainly the parent ion is observed, two-photon absorption, 9.32 eV. The energy of the two photons is enough for the electron to reach the continuum with an excess of 1.22 eV, steps *i* and *ii* or the molecular ion reach the D₁ electronic excited, Fig. 2. If C₁₀H₈⁺ ion is in D₁ state it is possible for it to absorb additional photons, step *iii* in Fig. 2, or decay to the D₀ state by a vibrational relaxation, step *vi* in Fig. 2.

As the energy per pulse increases, it is possible the absorption of more than two photons to higher excited states that can lead to fast ionization-dissociation processes. If it is the case all ions will have the maximum yield at the same energy per pulse. However our results showed different values for such maximum Table 3. Different maximum values for the energy per pulse may indicate that even if the number of photons is the same one specie can be the precursor of a next one as it will discuss below.

With the absorption of two photons the molecule may reach an ionized state with an energy excess, D₁ excited electronic state, with an additional photon the ion can be promoted to D_n electronic state with n>6 which in turn dissociate producing to the daughter ions: C₆H_{8-n}⁺, C₇H_{8-n}⁺, C₈H_{8-n}⁺, and C₉H_{8-n}⁺. Accordingly the results from Table 2 almost the same number of photons are needed for them to appear and their energy per pulse maxima are very close, Table 3.

Table 3. Energy[&] at Maximum Ion Yield in the MPI experiments of Naphthalene.

Ion	WCG	Carrier Gas				
		Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
C ₂ H _n ⁺	6.05	5.99	9.10	7.71	11.03	13.99
C ₃ H _n ⁺	5.94	5.21	6.35	5.65	8.71	12.03
C ₄ H _n ⁺	4.37	3.43	3.89	5.68	4.99	9.86
C ₅ H _n ⁺	3.58	2.95	3.57	4.33	5.09	7.88
C ₆ H _n ⁺	2.61	2.17	2.73	3.34	4.65	6.63
C ₇ H _n ⁺	2.32	2.12	2.64	4.44	3.64	6.31
C ₈ H _n ⁺	1.75	1.87	2.27	2.92	3.19	4.78
C ₉ H _n ⁺	2.18	1.90	2.32	3.86	3.63	4.85
C ₁₀ H _n ⁺	0.50	0.38	0.24	1.03	1.05	1.66

[&] values in mJ per pulse

The C₉H_{8-n}⁺ and CH_n⁺ ion currents are very low; these are non favorable energy processes and may be the result of:



or



The formation of C₈H_{8-n}⁺ can be explain by the acetylene lost from the molecular ion as: C₁₀H₈⁺ → C₈H_{8-n}⁺ + C₂H_n, and its contribution reaches a maximum of 16% from the total ion current, at 2.27 mJ per pulse, step *ii* in Fig. 6.

The C₇H_{8-n}⁺ results from the dissociation of molecular parent ion as follow: C₁₀H₈⁺ → C₇H_{8-n}⁺ + C₃H_n. C₃H_n⁺ has been detected at higher energies per pulse, and then it is produced by a different dissociation channel as it will be explain. This is a non favored process the ion yield reaches only 4 % at 2.94 mJ per pulse, step *i* in Fig. 6.

The formation of $C_6H_{8-n}^+$ can be explained as result of two different processes, first, a direct dissociation of $C_{10}H_8^+$ as follow: $C_{10}H_8^+ \rightarrow C_6H_{8-n}^+ + C_4H_n$; second, $C_6H_{8-n}^+$ could come from the lost of two acetylene fragments one from $C_{10}H_{8-n}$ as follow: $C_{10}H_8^+ \rightarrow C_8H_6^+ + C_2H_2 \rightarrow C_6H_4^+ + C_2H_2$. The formation of $C_6H_{8-n}^+$ is a processes with relatively high probability, being 21 % of the total ion current at 2.73 mJ per pulse, step *ii* Fig. 6.

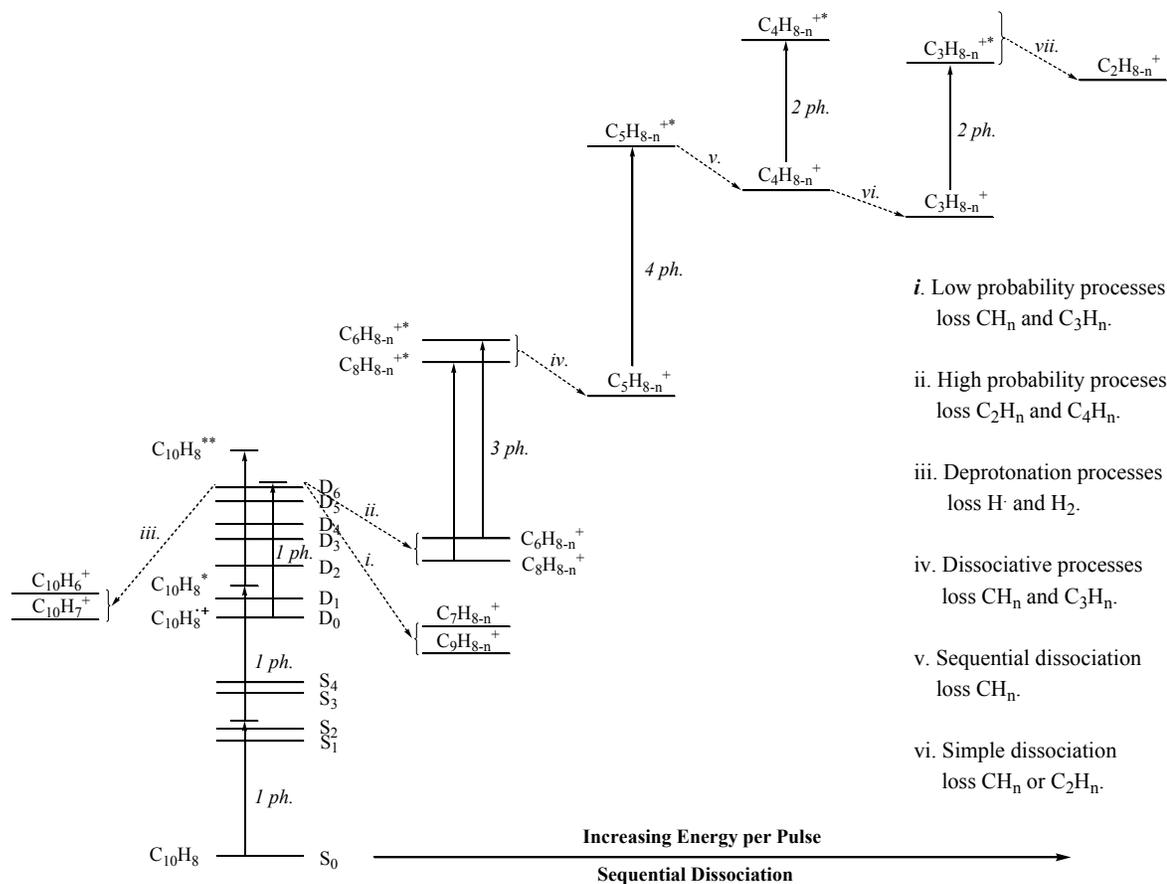
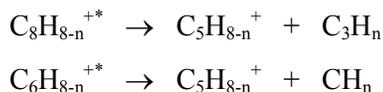


Figure 6. Dissociative pathways in MPI of Naphthalene at 266 nm. Neon as CG.

$C_5H_n^+$ ion formation reaches its maxima at 3.57 mJ per pulse, this is interpreted as that the formation of it is the result of the dissociation of $C_8H_n^+$ and $C_6H_n^+$, in high the vibrational states, step *iv*. Fig. 6:



The number of photons calculated to form $C_4H_n^+$ and $C_3H_n^+$ are almost the same, of the order of four; nevertheless their maxima appear at two different values of energy per pulse 3.89 and 6.35 mJ, respectively, Table 2, steps *v* and *vi* Fig. 6. Their formation can be explained by a sequential dissociation:



$C_2H_n^+$ is a product of different dissociative processes being its maximum at 9.10 mJ per pulse. The present results are in very good agreement with previous measurements with regard to the energies needed to form different species, reported by Gotkins [23] and Jochins [24]. Jochins classified the unimolecular decomposition of Naphthalene ion in two groups: low-energy and high-energy, in the first case up to 15 eV, where the ring structure is preserved, corresponds to three-photon processes in the present work, and accounts for the formation of ions from $C_9H_{8-n}^+$ to $C_5H_{8-n}^+$. The second regime involves processes which require more than 15 eV, and the opening of the ring structure, these correspond to the four-photon processes reported here.

3.3. Carriergas effect

In this section, a brief interpretation is given of the experimental results when inert CGs are used to improve the transport of Naphthalene vapors. Sample was combined with helium, neon, argon, krypton, and xenon individually, at a final pressure up to 40 psi. The influence of the CG was observed in two different scenarios: the number of absorbed photons required to open a specific dissociative channel, Table 2, and the total ion current, Figure 7.

In the first case, whitening the experimental error, the number of photons to induce the dissociation process is very close; changes in the energy to induce particular processes were not observed. Evidence of the formation of van der Waals complexes, *Naphthalene - CG*, was not shown in the analysis of detected ions. However it was observed that as the mass of the CG increases, the total ion current decreases and their maxima is shifted to higher energies per pulse, Fig. 7.

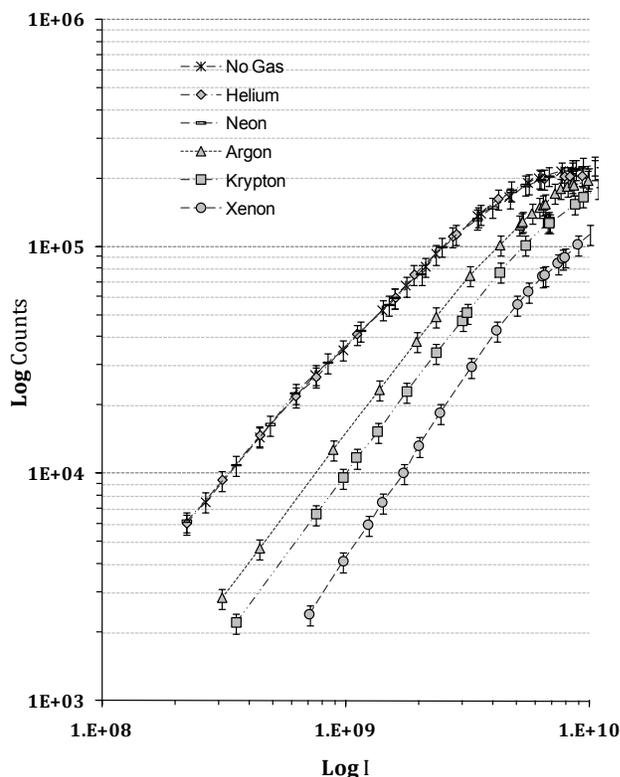


Figure 7. Log-Log plot of TICs with different CG.

Also, it is worth to mention that ions of CGs were detected at the present conditions. When argon was used as CG, isotopic composition 36 (0.336 %), 38 (0.063 %), and 40 (99.600 %), there is an overlap of the corresponding ions with $C_3H_n^+$ ions, with n equal to 0, 2 and 4. Similar situation was observed with krypton as CG, which has an isotopic composition of 78 (0.35 %), 80 (2.28 %), 82 (11.58 %), 83 (11.49 %), 84 (57.00 %) and 86 (17.30 %). The ions were separated in two groups, the first overlaps with signals from $C_6H_6^+$ (78) and $C_6H_8^+$ (80) ions; the second, with C_7^+ (84) and $C_7H_2^+$ (86) ions.

The fact that the total ion current diminishes as the mass of the CG increases can be interpreted as change on the ratio of Naphthalene to CG quantities in the interaction region. As the mass of gas increases the mean velocity decreases, for lighter atoms such velocities are higher in comparison with the mean velocity attained by the Naphthalene molecules, becoming very similar when Xe was used, as it is shown in Fig 7.

Also, it is worth to mention that ions of CGs were detected at the present conditions. When argon was used as CG, isotopic composition 36 (0.336 %), 38 (0.063 %), and 40 (99.600 %), there is an overlap of the corresponding ions with $C_3H_n^+$ ions, with n equal to 0, 2 and 4. Similar situation was observed with krypton as CG, which has an isotopic composition of 78 (0.35 %), 80 (2.28 %), 82 (11.58 %), 83 (11.49 %), 84 (57.00 %) and 86 (17.30 %). The ions were separated in two groups, the first overlaps with signals from $C_6H_6^+$ (78) and $C_6H_8^+$ (80) ions; the second, with C_7^+ (84) and $C_7H_2^+$ (86) ions.

The fact that the total ion current diminishes as the mass of the CG increases can be interpreted as change on the ratio of Naphthalene to CG quantities in the interaction region. As the mass of gas increases the mean velocity decreases, for lighter atoms such velocities are higher in comparison with the mean velocity attained by the Naphthalene molecules, becoming very similar when Xe was used, as it is shown in Fig 7.

4. Conclusions

The MPI of Naphthalene has been studied using a ToF-MS technique combined a laser along with a molecular jet, in order to investigate the effects of the wavelength, intensity and CG on the different mechanisms that lead to the wide variety of ion products. An attempt to interpret the rich and complex spectra has been made proposing different dissociation pathways. With low intensity 266 nm laser radiation a MPI-MPD process is induced by resonant two-photon absorption. An increase in the total ion currents was observed as the intensity increases, and new ions were produced as result of the opening of new dissociative channels, until Naphthalene is completely photodissociated. Sequential loss of acetylene leading to the dissociation of Naphthalene cation has been observed by Ekern [25], the present results agree with his observations. From the analysis of the ion currents of individually ion groups Eq.1 the number of absorbed photons was calculated. The ion currents were normalized, and together with the calculated number of photons were combined in order to relate a particular photon absorption-dissociation channel, with the resulting parent-daughter ions and propose an ionization-dissociation scheme. The effect of CG cannot be neglected, the total and partial ion currents change as a function of them.

Acknowledgements

The authors wish to express their thanks for the financial support of DGAPA-PAPIIT grants IN-109407, IN-10809, and CONACYT grants 24929 and 82521.

References

- [1] L. J. Allamandola, A. G. Tielens, and J. R. Barker, *Astrophys. J. Supp. Ser.* **71** (1989) 733-775
- [2] G. H. Herbig, *Annu. Rev. Astrophys.* **33** (1995) 19-73
- [3] T. W. Smith, and R. G. Sharp, *Aust. J. Chem.* **58** (2005) 69-81
- [4] G. Mula, G. Mallocci, s, and I. Porceddu *J. Phys.: Conf. Ser.* **6** (2005) 217-222
- [5] D. Rolland, A. A. Specht, M. W. Blades, J. W. Hepburn, *Chem. Phys. Lett.* **373** (2003) 292-298

-
- [6] R. S. Braga, P. M. V. B. Barone, and D. S. Galvao *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **464** (1999) 257-266
- [7] T. Pino, P. Parneix, F. Calvo, and Ph. Bréchnignac, *J. Phys. Chem. A.* **111** (2007) 4456-4463
- [8] M. J. DeWitt, and R. J. Levis, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 8670-8673, *ibid. J. Chem. Phys.* **108** (1998) 7045-7048, *ibid. J. Chem. Phys.* **110** (1999) 11368-11375
- [9] H. W. Jochims, E. Rühl, H. Baumgärtel, S. Tobita, and S. Leach, *Int. Jour. Mass Spec. and Ion Proc.* **167/168** (1997) 35-53
- [10] H. W. Jochims, H. Baumgärtel, and S. Leach, *Astron. and Astrophys. J.* **314** (1996) 1003-1009
- [11] H. W. Jochims, H. Rasekh, E. Ruhl, H. Baumgärtel, S. Leach, *Chem. Phys.* **168** (1992) 159-184
- [12] E. Mejia Ospino, I. Álvarez, and C. Cisneros, *Revista Mexicana de Física*, **50**, (2004) 170
- [13] M. R. C. Cockett, H. Ozeki, K. Okuyama, and K. Kimura, *J. Chem. Phys.* **98** (1998) 7763-7772
- [14] J. W. McConkey, S. Trajmar, K. F. Man, and J. M. Ratliff, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25** (1992) 2197-2204
- [15] H. Spooner, C. D. Cooper, *J. Phys. Chem.* **23** (1955) 646-
- [16] Y. Fujimura, M. Onda, and T. Nakajima, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46** (1973) 2034-2039
- [17] R. Pariser, *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 250-258
- [18] F. Salama, L. J. Allamandola, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 6964-6977
- [19] N.-T. Van-Oanh, P. Désesquelles, S. Douin, and Ph. Bréchnignac, *J. Phys. Chem. A.* **110** (2006) 5592-5598, *ibid.* **110** (2006) 5599-5606
- [20] F. Jabilois, A. Klotz, F. X. Gadéa, and C. Joblin, *Astronomy & Astrophysics* **444** (2005) 629-634
- [21] Y.-P. Ho, R. C. Dumbarr, Ch. Lifshitz *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 6504-6508
- [22] D. R. Reed, and S. R. Kass *J. Mass Spectrometry* **35** (2000) 534-539
- [23] Y. Gotkins, M. Oleinikova, M. Naor, and Ch. Lifshitz *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 12282-12290
- [24] Jochims H. W., Rasejh H., Rühl E., Baumgärtel H., and Leach S. J. *Phys. Chem.* **97** (1993) 1312-1317
- [25] S. P. Ekern, A. G. Marshall, J. Szczepanski, and M. Vala *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 3498-3504

ANEXO III

RESULTADOS ACADÉMICOS

Artículos Publicados

"Photoionization and dissociation pathways for naphthalene at 266 nm". J.C. Poveda, I. Álvarez, C. Cisneros. Aceptado *Revista Mexicana de Física*

"Angular distribution for Li^0 formation in single collision of Li^+ on different gases". A.L. González, A. Guerrero, J.C. Poveda, I. Álvarez and C. Cisneros. *Nuclear Instruments and methods. AIP Conf. Proc.* **1099** 195 (2009)

"The effect of the argon carrier gas in the multiphoton dissociation-ionization of tetracene". Juan Carlos Poveda, Alejandro San Román, Alfonso Guerrero, Ignacio Álvarez, and Carmen Cisneros. *International Journal of Molecular Sciences*. **9** (2008) 2003-2015

"Synthesis and Transformations of New Spiro-4-piperidines. Acetyl Migration in 1-Acetyl-1'-Benzyl-4-Methyl-3,4-Dihydrospiro[(1H)quinoline-2,4'-piperidines] Under Debenzylation Conditions". Kouznetsov, Vladimir V.; P., Basilio Díaz.; M., Clara Marcela Sanabria; M., Leonor Y. Vargas; Poveda, Juan Carlos; Stashenko, Elena E.; Bahsas, Alí; Amaro-Luis, Juan. *Letters in Organic Chemistry*, **2** (2005) 29-32 (AN 15910518)

"X-Ray Powder Data of (25R)-Spirost-5-en-3 β -ol, (Diosgenine)", Poveda J. C., Henao J. A., Delgado W., Segura R. and A. A. López *Powder Diffraction* **20** (2005) 58-61

Artículos Enviados y en Revisión

"Photoionization and photodissociation of naphthalene at 266, 355, and 532 nm". J.C. Poveda, A. Guerrero, I. Álvarez, and C. Cisneros. Enviado a *Radiation Effects and Defects in Solids*. REDS_080908_SC

"Asphaltene surface erosion in air plasma". M. Villa, A. Segundo, M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, J.C. Poveda, and P.G. Reyes. Enviado a *Plasma Source Science and Technology*. Article ID: PSST/294860/PAP

"Asphaltene erosion process in air plasma emission spectroscopy and surface analysis for air-plasma reactions" H. Martínez, O. Florez, J.C. Poveda, and B. Campillo, Enviado a: *Journal of Physics D: Applied Physics*. Submitted Article ID: D/290087/PAP.

Artículos en Preparación

"Isotopic effect in CH_xCl_y ($x+y=4$) series photodissociation at 355 nm. Resonant and non resonant dissociation" **J.C. Poveda**, J.P. Villabona, I. Álvarez, and C. Cisneros In preparation to **Chemical Physics Journal**.

"Deprotonation and acetylene loss of naphthalene cations in photoionization experiments at 266 nm. Theoretical approach and experimental evidence" **J.C. Poveda**, J.P. Villabona, I. Álvarez, and C. Cisneros. In preparation to **Chemical Physics Journal**.

"Average molecular parameters of heavy petroleum fraction by NMR spectroscopy" J.C. Poveda, D. Molina. In preparation to **Energy & Fuels**.

"Super-protonated carbon ions in photoionization experiments. Experimental and theoretical Approach". **J.C. Poveda**, J.P. Villabona, I. Álvarez, and C. Cisneros. In preparation to **Journal of Chemical Physics**.

"Photoionization of naphthalene clusters at 266 nm". J.C. Poveda, A. Guerrero, I. Álvarez, and C. Cisneros. In preparation to **International Journal of Molecular Sciences**.

"Molecular Ionization Dissociation of Fluoranthene at 266 nm. Energetic and Dissociative Pathways" **J.C. Poveda**, I. Álvarez, and C. Cisneros. In Preparation to **Molecular Physics Journal**.

Trabajos Presentados en Congresos

18th International Mass Spectrometry Conference

Bremen – Alemania Agosto 30 – Septiembre 4 de 2009

Multiphoton -ionization and -dissociation of Fluoranthene at 266 nm. Molecular stability and dissociative pathways

J.C. Poveda, I. Álvarez, C. Cisneros

XXVI International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions

Kalamozoo, Michigan 22-28 Julio de 2009

Multiphoton dissociation of CH_nCl_{4-n} compounds at 355 nm

J.C. Poveda, J.P. Villabona, A. Guerrero, I. Álvarez, C. Cisneros

Deprotonation cross sections for naphthalene molecular ion with 266 nm laser radiation

J.C. Poveda, I. Álvarez, C. Cisneros.

Petrophase 2009

Rio de Janeiro Junio 14-18 de 2009

Asphaltenes photoionization at 266 nm. Characterization of thermally desorbed compounds

J.C. Poveda, I. Álvarez, C. Cisneros

LI Congreso Nacional de Física.

II Congreso Latinoamericano de Física

Sociedad Mexicana de Física

Zacatecas, Zacatecas 20 – 24 de octubre de 2008

Fotoionización de Coroneno, $C_{24}H_{12}$, a 266 nm

J. C. Poveda, A. Guerrero, I. Álvarez, C. Cisneros

Fotoionización resonante de naftaleno con fotones de 266 nm. Rutas disociativas

J.C. Poveda, A. Guerrero, I. Álvarez, C. Cisneros

Fotoionización de fotodisociación de fluoreno a 266 nm. Estudio por espectrometría de masas de tiempo de vuelo

J.P. Villabona, **J.C. Poveda**, I. Álvarez, C. Cisneros

The 9th International Conference on Petroleum Phase Behaviour and Fouling

Victoria, British Columbia, Canada. June 15 to 19, 2008

X-Ray diffraction of asphaltenes heptol sub-fractions from a Brazilian vacuum residue.

L.C. Navarro, P.R. Seidl, **J.C. Poveda**, A. Saavedra, S.M.C.Menezes, L. Tasic, K.Z. Leal

SMALL MOLECULE NMR CONFERENCE 2007

September 16th-19th 2007, Chamonix, France,

NMR Chemical Shifts Parameterization in Substituted Quinolines

J.C. Poveda, R. Enríquez, C. Lozada, C.M. Meléndez, L. Y. Vargas, V.V. Kouznetsov

NMR Chemical Shifts and Theoretical Chemical Shifts Tensors in Substituted Quinolines

J.C. Poveda, C.M. Melendez, L.Y. Vargas, V.V. Kouznetsov

ICPEAC 2007. XXV International Conference on Photonics, Electronic and Atomic Collisions

July y 25th – 31th 2007, Freiburg, German

Photodestruction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with 266, 355, and 532 nm Laser Radiation

Poveda J.C., Guerrero A., Álvarez I., Cisneros C.

Formation, Photoionization, and Photofragmentation of Naphthalene Clusters $[(C_{10}H_8)_n]^+$ at 266 nm

Poveda J.C., Álvarez I, Cisneros C.

EUROMAR 2007. Magnetic Resonance Conference

July 1st-5th 2007, Tarragona, Spain

Assignments of chemical shifts of methylbenzo[b]thiophene sulfones using theoretical methods and 1D and 2D NMR spectroscopy

Poveda J.C., Carreño E.A.

Unambiguously theoretical assign of chemical shifts of +S-Methyl derivates of sulfides and thiophenic compounds

Poveda J.C., Carreño E.A., Enríquez R., Losada C., Reynolds W.F.

38th ANNUAL MEETING OF THE DIVISION OF ATOMIC, MOLECULAR, AND OPTICAL PHYSICS

June 5th - 9th 2007; Calgary, Alberta, Canada

Dissociative Fragmentation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons With 532 nm Laser Radiation

C. Cisneros, **J.C. Poveda**, M. Combes, A. Guerrero, I. Álvarez.

11TH NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE USERS MEETING WOORKSHOP: NMR IN SOUTHAMERICA

May 7th-11th 2007, Rio de Janeiro, Brasil

NMR Analysis of Heptol Fractions of Asphaltenes Isolated From Vacuun Residues

L. C. Navarro, P. R. Seidl, L. Tasic, K. Z. Leal, S. M. C. Menezes, E. C. A. Nunes, **J. C. Poveda**

NMR and theoretical approach to resolv stereochemical problems in ciclyc sulfites

Poveda J.C., Enríquez R., Lobato C., Lozada C., Reynolds W.

Structural changes analysis in the thermal cracking of heavy petroleum fractions using ¹H and ¹³C NMR spectroscopy

Poveda J.C., Molina D.R., Pantoja F.

X SEMINARIO LATINOAMERICANO DE ANÁLISIS POR TÉCNICAS DE RAYOS X. SARX 2006.

November 20th – 24th 2006, Arica, Chile

Mejores datos cristalográficos del dibenzofurano obtenidos por Difracción de Rayos X de muestras policristalinas

M.V. Sandoval, J.A. Henao, **J. C. Poveda**

Datos de difracción de Rayos X de muestras policristalinas del Pireno (C₁₆H₁₀)

J.A. Oviedo, N. Rueda, J.A. Henao, **J. C. Poveda**

XXII INTERAMERICAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING AND V ARGENTINIAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING

October 1 – 4th 2006, Buenos Aires, Argentina

Caracterización de Resinas y Asfaltenos Provenientes de un Petróleo Pesado Colombiano (Crudo Castilla). Efecto de las Resinas en la estabilidad de los Asfaltenos y en el proceso de Desasfaltado

Navarro Q. Lina C., **Poveda J. Juan C.**, Navarro Uriel, Grosó V. Jorge L., Álvarez C. Mario

INTERNATIONAL SYMPOSIUM

Scatering Coincidence and Absorption Studies of Molecules (SCAMS)

September 4th – 6th 2006, Rio de Janeiro, Brazil,

Photoionization, Photodissociation and cluster formation of Naphthalene at 355 and 266 nm

Poveda J.C., Guerrero A., Álvarez I., Cisneros C.

17th INTERNATIONAL MASS SPECTROMETRY CONFERENCE

August 28th – September 2, 2006, Prague, Check Republic

Photoionization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at 355 nm

Poveda J. C., Guerrero, A. Álvarez, I., Cisneros, C.

CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE FÍSICA – 2006

San Luis de Potosí - México

Efecto de gases nobles sobre la fotodisociación de naftaleno a 355 nm

J. C. Poveda, A. Guerreño, I. Álvarez y C. Cisneros

Fotodisociación de 2,3-Benzantraceno a 355 nm

A. San Román, **J. C. Poveda**, A. Guerrero, I. Álvarez, C. Cisneros

PHOTODYNAMICS

February 6th – 10th 2006, Havana, Cuba

Theoretical study of 1,4-pentadiene photo-oxidation by singlet oxygen

Daza, M. C., Lozada A., Villaveces, J. L., **Poveda, J. C.**, Dobado, J. A.

INTERNATIONAL WORKSHOP ON PHOTOIONIZATION

July 27th – 31, 2005, Campinas, Brazil

Photoionization and photodissociation of dimethyl ether at 355 nm

J. C. Poveda, A. Guerrero, I. Álvarez and C. Cisneros

Isotopic effect on photoionization and photodissociation of acetaldehyde at 355 nm

J. C. Poveda, A. Guerrero, I. Álvarez, C. Cisneros

ICPEAC 2005 XXIV INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHOTONIC, ELECTRONIC AND ATOMIC COLLISIONS

July 20th – 26th, 2005, Rosario, Argentina

Double charged molecular ions from photodissociation and photoionization of 1,4-Pentadiene

J. C. Poveda, A. Guerrero, I. Álvarez, C. Cisneros

Cursos y Talleres

- **Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido” Solid-State NMR Course**
May 14th – 16th, 2007
Associação de usuários de ressonância magnética nuclear, CRQ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- **2ª Escuela de Microscopia y Escuela Virtual de Microscopia**
August 7th-11th, 2006
Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México
- **Topics in Advanced Stereochemistry and an Introduction to Solid State NMR**
Juny 19th-23th, 2006
Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México
- **Photodynamics**
February 1th – 4th, 2006
Universidad de la Habana, La Habana, Cuba
- **Fundamental of Mass spectrometry applied to proteomic research and Mexicam simposium of mass spectrometry and celular and molecular proteomics**
October 17th - 22th, 2005
Universidad Nacional Autónoma de México, Cuernavaca, México

REFERENCIAS

- Allen J.O., Atmospheric partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (HAP) and oxygenated HAP, Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology (1997)
- Amosov M.V., Delone N.B., Krainov V.P. Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field, *Sov. Phys. JEPT* 64 (1986) 1191
- Angus J.G., Christ B.J., and Morris G.C. Absorption spectra in the vacuum ultraviolet and the ionization potentials of naphthalene and naphthalene-d₈ molecules. *Aust. J. Chem.* 21 (1968) 2153-2159
- Asvany O., Savic I., Schlemmer S., and Gerlich D. Variable temperature ion traps studies of CH_4^+ + H_2 , HD and D_2 : negative temperature dependence and significant isotope effect. *Chem. Phys.* 298 (2004) 97-105
- Asvany O., Kumar P.P., Redlick B., Hegemann I., Schlemmer S., and Marx D., Understanding the infrared spectrum of bare CH_5^+ . *Science* 309 (2005) 1219-1222
- Atkins P., de Paula J. Physical Chemistry. Chapter 20. Oxford University Press (2002) Oxford ISBN 0-19-879285-9
- Babinec P., and Leszczynsky J. An ab-initio study of the structure and properties of the XH_4^{2+} and XH_6^{2+} (X=C, Si, Ge) dications. *Int. Journal of Quan. Chem.* 72 (1999) 319-324
- Babbitt R.J., Ho C.-J., and Topp M.R. Fluorescence excitation spectroscopy of the S_2 state of coronene: Solid state, isolated molecule and van der Waals clusters. *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2422-2429
- Bark K.-M., and Forcé R.K. Observation of dual fluorescence in the vapor phase of fluoranthene. *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7985-7988
- Benfey O. T., August Kekulé and the Birth of the Structural Theory of Organic Chemistry in 1858, *Journal of Chemical Education* 35 (1958), 21-23
- Benharash P., Gleason M. J., and Felker P. M. Rotational coherence spectroscopy and structure of naphthalene trimer. *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 1442-1446
- Bermudez G., and Chan L.Y. Excitation spectra and fluorescence spectra of coronene in a jet *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 5029-5034
- Bienski L.D. Fluorescence of coronene. Ph.D. Thesis. Texas A&M University (1978)
- Boesl U., Weinkauff R., Weickhardt C., Schalg E.W., "Laser ion sources for time-of-flight mass spectrometry" *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 131 (1994) 87-124
- Cai X., Hara M., Kawai K., Tojo S., and Majima T. Properties of chrysene in the higher triplet excited state. *Chem. Phys. Letters* 368 (2003) 365-369
- Chakarova S.D., Schröder E. van der Waals interactions of polycyclic aromatic hydrocarbons dimers. *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 54102

- Chakravorty T., Lim E.C., Study of van der Waals clusters of anthracene by laser-induced fluorescence in a supersonic jet: evidence for two structurally different dimer. *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11151-11153
- Chan I.Y., and Dantus M. Spectroscopy study of jet-cooled fluoranthene. *J. Chem. Phys.* 93 (1985) 4771-4776
- Chi Z., Cullum B.M., Stokes D.L., Mobley J., Miller G.H., Hajaligol R., and Vo-Dinh T. Laser – induced fluorescence studies of polycyclic aromatic hydrocarbons (HAP) vapors at high temperatures. *Spectrochimia Acta Part A* 57 (2001) 1377-1384
- Clementi E., Corongiu G. Van der Waals interactions energies of helium, neon, and argon with naphthalene. *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 10379-10383
- Coles J.N. and Guilhaus M., Resolution limitations from detector pulse width and jitter in a linear orthogonal-acceleration time-of-flight mass spectrometer. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 5 (1994) 772-778
- Cooper D.E., Fruehols R.P., Klimcak C.M., and Wessel J.E. Resonance-Enhanced two-photon ionization spectra of naphthalene. *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 4892-4897
- Cotter R.J., Gardner B.D., Iltchenko S., and English R.D., Tandem Time-of-Flight mass spectrometry reflectron. *Anal. Chem.* 76 (2004) 1976-1981
- Crawford K.E., Campbell J.L., Fiddler M.N., Duan P., Qian K., Gorbaty M.L., and Kenttamaa Laser-induced acoustic desorption/Fourier transform, ion cyclotron resonance mass spectrometry for petroleum distillate analysis. *Anal. Chem.* 77 (2005) 7916-7923
- Dsiraju G.R., Gavezzotti A. Crystal structures of polynuclear aromatic hydrocarbons. Classification, rationalization and prediction from molecular structure, *Acta. Cryst.* B45 (1989) 473-482
- DeWitt M.J., and Levis R.J., Near-infrared femtosecond photoionization/dissociation of cyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 8670-8673
- DeWitt M.J., Levis R.J. Observing the transition from a multiphoton-dominated to a field-mediated ionization process for polyatomic molecules in intense laser fields. *Physical Review Letters* 81 (1998) 5101-5104
- DeWitt M.J., and Levis R.J., Calculating the Keldysh adiabaticity parameters for atomic, diatomic, and polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 7739-7742
- DeWitt M.J., and Levis R.J., Near-infrared femtosecond photoionization/dissociation of cyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 11368-11375
- Dinadayalane T.C., Leszczynski J. Geometries and stabilities of various configurations on benzene dimer: details of novel V-shaped structure revealed. *Struc. Chem.* 20 (2009) 11-20
- DiStasio R.A. Jr., von Helden G., Steele R.P., Head-Gordon M., On the T-shaped structures of the benzene dimer. *Chem. Phys. Let.* 437 (2007) 277-283
- Dixit S.N., and McKoy V., Theory of resonantly enhanced multiphoton processes in molecules. *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 3546-3553
- Dolgounitcheva O., Zakrzewski V.G., and Ortiz J.V. Vertical ionization energies of naphthalene. *J. Phys. Chem. A.* 104 (2000) 10032-10034

- Domin M., Herod A., Kandiyoti R., Larsen J.W., Lazaro M-J. Li S. and Rahimi P. A comparative study of bitumen molecular-weight distributions. *Energy & Fuels* 13 (1999) 552-557
- Duncan M.A., Knight A.M., Negishi Y., Nagao S., Nakamura Y., Kato A., Nakajima A., and Kaya K. Production of jet-cooled coronene and coronene cluster anions and their study with photoelectron spectroscopy. *Chemical Physics Letters* 309 (1999) 49-54
- East A.L.L., and Lim E.C. Naphthalene dimer: Electronic states, excimers, and triplet decay. *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 8981-8994
- Eide I., Zahlse K. "A novel method for chemical fingerprinting of oil and petroleum based on electrospray mass spectrometry and chemometrics" *Energy & Fuels* 19 (2005) 964-967
- Eisberg R., Resnick R. *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles, 2nd ed.* New York: Wiley (1985) 382-384
- Emberly E., Kirczenow G. Electrical conductance of molecular wires, *Nanotechnology* 10 (1999) 285-289
- Even U., Al-Hroub I., Jortner J., Small He clusters with aromatic molecules. *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 2069-
- Ferguson J., Mau A. W.-H., Morris J.M., Spectra of dimers of anthracene and its derivatives. *Aust. J. Chem.* 26 (1973) 103-110
- Fu J., Kim S., Rodgers R. P., Hendrickson Ch.L., Marshall A. G., and Qian K. Nonpolar compositional analysis of vacuum gas oil distillation fractions by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels* 20 (2006) 661-667
- Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- Gavezzotti A., Desiraju G.R. Systematic analysis of packing energies and other packing parameters for fused-ring aromatic hydrocarbons, *Acta Cryst.* B44 (1988) 427-434
- Gerlich D. Probing the structure of CH₅⁺ ions and deuterated variants via collisions *PCCP* 7 (2005) 1583-1591
- Gibson G., Luk T.S., and Rhodes C.K., Tunneling ionization in the multiphoton regime *Physical Review A.* 41 (1990) 5049-5052
- Gilliéron C. Spectroscopy and structure of the naphthalene dimer. *Boomerang Transactions* 1 (2006) 1-6

- Gonzalez C., and Lim E.C. A quantum chemistry study of the van der Waals dimer of benzene, naphthalene, and anthracene: Crossed (D_{2d}) and parallel-displaced (C_{2h}) dimers of very similar energies in the linear polyacenes. *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 2953-2957
- Gotkins Y., Oleinkikova M., Naor M., and Lifshitz Ch. Time-dependent mass spectra and breakdown graphs. 17. Naphthalene and phenanthrene. *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 12282-12290
- Goodpaster J.V., Harrison J.F., and McGuffin V.L. Ab-initio study of polycyclic aromatic hydrocarbons in their ground and excited states. *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 3372-3381
- Grundwürmer J.M., Bönisch M., Kinsel G.R., Grotemeyer J., and Schalg E.W., "High-resolution mass spectrometry in a linear time-of-flight mass spectrometer" *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 131 (1994) 139-148
- Grundwürmer J.M., Bönisch M., Kinsel G.R., Grotemeyer J., Schalg E.W., High-resolution mass spectrometry in a linear time-of-flight mass spectrometer. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. 131 (1994) 139-148
- Gubbini E., Multiple ionization of heavy atoms in super strong laser fields. Ph.D. Thesis. Technische Universität Berlin. (2005)
- Guilhaus M., Essential elements of time-of-flight mass spectrometry in combination with the inductively coupled plasma ion source. *Spectrochimica Acta Part B* 55 (2000) 1511-1525
- Guilhaus M., Principles and instrumentation in time-of-flight mass spectrometry mass spectrometry. Physical and Instrumentation Concepts. *Journal of Mass Spectrometry* 30 (1995) 1519-1532
- Guilhaus M., Selby D., and Mlynski V., Orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* 19 (2000) 65-107
- Gilliéron C., Sharma N., Nauta K., and Schmidt T.W., Structure of the naphthalene dimer from rare gas tagging. *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 4211-4214
- Güsten H., and Heinrich G. Photophysical properties of fluoranthene and its benzo analogues. *Journal of Photochemistry* 18 (1982) 9-17
- Guo X., Sievers H.L., Grützmacher H.F. Hydrogen atom elimination from polycyclic aromatic hydrocarbons with sustained off-resonance irradiation: a new approach to produce carbon/hydrogen cluster cations $C_nH_x^+$. *International Journal of Mass Spectrometry* 185/186/187 (1999) 1-10
- Haefliger O.P., and Zenobi R. Laser mass spectrometry analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons with wide wavelength range laser multiphoton ionization spectrometry. *Anal. Chem.* 70 (1998) 2660-2665
- Harrison A.G., Chemical Ionization Mass Spectrometry, 2nd Ed. CRC Press (1992)
- Hayes J.M., Analytical spectroscopy in supersonic expansions, *Chem. Rev.*, 87 (1987) 745-760
- Herbig G.H., The diffuse interstellar bands, *Annu. Rev. Astrophys.* 33 (1995) 19-73
- Hill J.G., Platts J.A., Werner H.-J., Calculation of intermolecular interactions in the benzene dimer using coupled-cluster and local electron correlations methods, *PCCP* 8 (2006) 4072-4078

- Hirata S., Lee T.J., and Head-Gordon M. Time-dependent density functional study on the electronic excitation energies of polycyclic aromatic hydrocarbons radical cations of naphthalene, anthracene, pyrene, and perylene. *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 8904-8912
- Hiraya A., Achiba Y., Mikami N., and Kimura K. Vibrationally resolved photoelectronspectra of jet-cooled naphthalene: Intramolecular relaxation processes in S_1 and S_2 states. *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 1810-1817
- Ho C.-J., Babbitt R.J., and Topp M.R. Spectroscopy of a picosecond excited state: The $S_2(B_{1u}) \leftrightarrow S_0(A_{1g})$ transition of Coronene. *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5599-5607
- Ho Y.-P., Dunbar R.C., and Lifshitz Ch. C-H bond strength of naphthalene ion. A reevaluation using new time-resolved photodissociation results. *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 6504-6508
- Hortal A.R., Hurtado P., Matínrz-Haya B., and Mullins O. Molecular weight distributions of coal and petroleum asphaltenes from laser Desorption/Ionization experiments. *Energy & Fuels* 21 (2007) 2863-2868
- Huang X., McCoy A.B., Bowman J.M., Johnson L.M., Savage Ch., Dong F., and Nesbitt D.J., Quantum deconstruction of the infrared spectrum of CH_5^+ . *Science* 311 (2006) 60-64
- Huneycutt A.J., Casaes R. N., McCall B.J., Chung C.-Y., Lee Y.-P. and Saykally R.J., Infrared cavity ringdown spectroscopy of jet-cooled polycyclic aromatic hydrocarbons. *ChemPhysChem* 5 (2004) 321-326
- Imasaka T., Moore D.S., and Vo.Dinh T., Critical assessment: Use of supersonic jet spectrometry for complex mixture analysis, *Pure Appl. Chem.*, 75 (2003) 975-998
- Ioanovicu D., Ion-optical properties of time-of-flight mass spectrometer. *International Journal of Mass Spectrometry* 206 (2001) 211-229
- Itoh T. Multiple fluorescence and the electronic relaxation processes of coronene vapor: The fluorescence from the S_1 , S_2 , and S_3 states. *J. Mol. Spec.* 252 (2008) 115-120
- Jablońsky A. Über den mechanisms des photolumineszenz von farbstoffphosphoren, *Z. Phys.* 94 (1935) 38-46
- Joachin_H.A., Ulrich D., Computer Methods for Sampling from Gamma, Beta, Poisson and Binomial Distributions, *Computing* 12 (1974) 223-246
- Jochims H.W., Rasekh H., Rühl E., Baumgärtel H., and Leach S. Deuterium isotope effects in the photofragmentation of naphthalene monocations. *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 1312-1317
- Johnson P.M., Molecular multiphoton ionization spectroscopy. *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 20-26
- Jolibois F., Klotz A., Gadea F.X., and Joblin C. Hydrogen dissociation of naphthalene cations: a theoretical study. *Astronomy & Astrophysics* 444 (2005) 629-634
- Jones R.O., Density functional study of carbon clusters C_{2n} $.2 < n < 16$.. I. Structure and bonding in the neutral clusters, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 5189-5200
- Kadantsev E.S., St ott M.J., and Rubio A. Electronic structure and excitations in oligoacenes from ab initio calculations. *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 134901

- Kantrowitz A., and Greey J., A high intensity source for the molecular beams. Part I. Theoretical, *The Review of Scientific Instruments*, 22 (1951) 328-332
- Kantrowitz A., and Slichter W., A high intensity source for the molecular beam. II. Experimental, *The Review of Scientific Instruments*, 22 (1951) 333-337
- Kasha M., Characterization of electronic transitions in complex molecules, *Disc. Faraday Soc.* 9 (1950) 14-19
- Kekulé A., Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 104 (1857) 129-150
- Keldysh L.V., Ionization in the field of a strong electromagnetic wave, *Sov. Phys. JEPT* 20 (1965) 1370
- Kimura Y., Abe D., and Terazima M. Vibrational energy relaxation of naphthalene in the S1 state in various gases. *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 5794-5800
- Kjeldsen T.K., Ionization dynamics of molecules in intense laser fields Department of Physics And Astronomy University of Aarhus (2005)
- Kjeldsen Th.K., Ionization Dynamics of Molecules in Intense Laser Fields Department of Physics and Astronomy. University of Aarhus, Progress report (2005)
- Kolc J., Thulstrup E.W., and Michl J. Excited singlet states of fluoranthene. I. Absorption, linear and magnetic circular dichroism, and polarized fluorescence excitation of the fluorofluoranthenes. *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7188-7202
- Kramer G.M., CH₅⁺ Stability and Mass Spectrometry, *Science* 286 (1999) 1051
- Krasnokutski, Rouillé G., and Huisken F. Electronic spectroscopy of anthracene molecules trapped in helium nanodroplets. *Chem. Phys. Letters* 406 (2005) 386-392
- Lammertsma K., Barzaghi M., Olah G.A., Pople J.A., Schleryer P.v.R., and Simonetta M. Structure and stability of diprotonated methane, CH₆²⁺. *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5258-5263
- Ledingham K.W.D., Singhal R.P., Smith D.J., McCanny T., Graham P., Killic H.S., Peng W.X., Wang S.L., Langley A.J., Taday P.F., and Kosmidis C., Behaviour of polyatomic molecules in intense infrared laser beams. *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 3002-3005
- Lee N.K., Park S., and Kim S.K. Ab initio studies on the van der Waals complexes of polycyclic aromatic hydrocarbons. II. Naphthalene dimer and naphthalene-anthracene complex. *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 7910-7917
- Leiby C.C. Jr., and Besse A.L., Molecular beams and effusive flows, *Am. J. Phys.* 47 (1979) 791-796
- Lim E.C. Aromatic excimers as electron donors in photoinduced charge transfer processes. *Res. Chem. Intermed.* 28 (2002) 779-794
- Lineman D.N., Somayajula K.V., Sharkey A.G., Hercules D.M., High mass carbon clusters from aromatic hydrocarbons observed by laser mass spectrometry. *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 5025-5026
- Ling Y., and Lifshitz Ch. Time-dependent mass spectra and breakdown graphs. 19. Fluoranthene. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 11074-11080

- Ling Y., Jan M.L.M., and Lifshitz Ch., Energetics of Acetylene Loss from C₁₄H₁₀⁺⁺ Cations: A Density Functional Calculation *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997) 219–226
- Ling Y., and Lifshitz Ch. Time-dependent mass spectra and breakdown graphs. 21. C₁₄H₁₀ isomers. *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 708-716
- Lovas F.J., McMahon R.J., GRabow J.-U., Schnell M., Mack J., Scott L.T., Kuczkowski R.L. Interstellar Chemistry: A strategy for detecting polycyclic aromatic hydrocarbons in space, *JACS* 127 (2005) 4345-4349
- Lubman D.M., Naaman R., and Zare R.N. Multiphoton ionization of azulene and naphthalene. *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 3034-3040
- Lubman D.M., Rettner Ch.T., and Zare R.N., How isolated are molecules in a molecular beam?, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 1129-1135
- Mamyrin B.A., Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects). *International Journal of Mass Spectrometry* 206 (2001) 251-266
- Mamyrin B.A. "Laser assisted reflectron time-of-flight mass spectrometry" *International Journal of Mass Spectrometry* 131 (1994) 1-19
- Man K.F., Trajmar S., McConkey J.W., Ratliff J.M. and Khakoo M., Excitation of anthracene (C₁₄H₁₀) by electron impact. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* 25 (1992) 5245-5256
- March, J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 3rd ed., New York: Wiley (1985)
- Marx D., Savin A., Topological bifurcation analysis: Electronic structure of CH⁺⁺. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 2077-2080
- Marx D., Parrinello M., CH₅⁺: the Chesshire Cat Smiles *Science* 284 (1999) 59-61
- Matsuoka T., Kosugi K., Hino K., Nishiguchi M., Ohashi K., Nishi N., Sekiya H., Electronic spectra of Jet-Cooled anthracene dimer: Evidence of two isomers in the electronic ground state. *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 7598-7602
- Maxwell E., Brahm N., deCarvalho R., Helton J., Nguyen S.V., Patterson D., Doyle J.M., Glenn D.R., Petricka, and DeMille D., High-Flux beam source for cold, slow atoms or molecules, *Physical Review Letters* 95 (2005) 173201-173204
- McConkey J.W., Trajmar S., Man K.F., and Ratliff J.M. Excitation of naphthalene by electron impact. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 25 (1992) 2197-2204
- McLafferty F.W, Turecek F. Interpretation of Mass Spectra. Fourth Edition. Chapter 9. University Science Books (1993) California ISBN 0-935702-25-3
- Mishima K., Hayashi M., and Lin S.H., Keldysh-type photoionization rate of large polyatomic molecules in the tunneling region. *Physical Review A* 71 (2005) 53411
- Moss G.P., IUPAC Recommendations Nomenclature of Fused and Bridged Fused Ring Systems. *Pure Appl. Chem.* 70 (1998) 143-216
- Mullins O., Rodger R.P., Weinheber P. *et al.* Oil reservoir characterization via crude oil analysis by downhole fluid analysis in oil wells with visible-near-infrared spectroscopy and by laboratory analysis with electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels* 20 (2006) 2448-2456

- Nijegorodov N., Mabbs R., and Downey W.S. Evolution of absorption, fluorescence, laser and chemical properties in the series of compounds perylene, benzo(*ghi*)perylene and coronene. *Spectrochimia Acta Part A* 57 (2001) 2673-2685
- Nitzan A., Ratner M.A., Electron transport in molecular wire junctions, *Science* 300 (2003) 1384-1389
- Nyquist H., Certain topics in telegraph transmission theory. *Trans AIEE* 47 (1928) 617-644
- Obolensky O.I., Semenikhina V.V., Solovyov A.V. and Greiner W. Interplay of electrostatic and van der Waals forces in coronene dimer. *International Journal of Quantum Chemistry* 107 (2007) 1335-1343
- Ogawa T., Tenkyuu Y., and Nakashima K., Two-photon ionization efficiency of pyrene and several aromatic compounds at 245, 266 and 299 nm and its analytical applications. *Analytical Sciences* 16 (2000) 913-917
- Olah G.A., and Rasul G. Triprotonated methane, CH_7^{3+} : The parent heptacoordinated carbonium ion. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 8503-8504
- Olah G.A., and Rasul G. Comparison and search for CH_5^{3+} and CH_6^{4+} and their isoelectronic boron analogues BH_5^{2+} and BH_6^{3+} . *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 12922-12924
- Olah G.A., and Rasul G. From kekule's tetravalent methane to five-, six-, and seven-coordinate protonated methanes. *Accounts of Chemical Research* 30 (1997) 245-250
- Pauly H., Atom, Molecule, and Cluster Beams I. Basic theory, Production and Detection of Thermal Energy Beams, Springer, Germany (2000)
- Pierce C.R., Porter R.F., Low-temperature chemical ionization mass spectrometry of methane-hydrogen mixtures *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 93-97
- Piest J.A., Omens J., Bakker J., von Helden G., and Meijer G. Vibrational spectroscopy of gas-phase neutral and cationic phenanthrene in their electronic groundstates. *Spectrochimia Acta Part A* 57 (2001) 717-735
- Pino Th., Boudin N., and Bréchnignac Ph., Electronic absorption spectrum of cold naphthalene cation in the gas phase by photodissociation of its van der Waals complexes. *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 7337-7347
- Pino T., Parneix P., Calvo F., and Bréchnignac Ph. Theoretical rates for the emission of atomic hydrogen from a naphthalene cation. *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 4456-4463
- Piuzzi F., Dimicoli I., Mons M., Millié P., Brenner V., Zhao Q., Soep B., and Tramer A. Spectroscopy, dynamics and structures of jet formed anthracene clusters. *Chem. Phys.* 275 (2002) 123-147
- Pomerantz A.E., Hammond M.R., Morrow A.L., Müllins O.C., and Zare R.N. Two-step laser mass spectrometry of asphaltenes *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 7216-7217
- Pukhov A., Strong field interaction of laser radiation. *Rep. Prog. Phys.* 65 (2002) R1-R55
- Rapacioli M., Calco F., Spiegelman F., Joblin C., and Wales D.J. Stacked clusters of polycyclic aromatic hydrocarbons molecules *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 2487-2497

- Rasul G., Surya Prakash G.J., and Olah G.A. Comparison of structures and energies of CH_5^{2+} with CH_4^+ and their possible role on superacidic methane activation. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 94 (1997) 11159-11162
- Reed D.R., and Kass S.R. Experimental determination of the α and β C-H bond dissociation energies in naphthalene. *Journal of Mass Spectrometry* 35 (2000) 534-539
- Requena A., and Zúñiga J., Espectroscopía Edt. Pearson Prentice Hall Madrid (2004)
- Reylé C., and Bréchnac P. Fluorescence of jet-cooled naphthalene: Emission spectra, lifetimes and quantum yields. *Eur. Phys. J. D.*, 8 (2000) 205-210
- Robin M.B., Multiphoton fragmentation and ionization. *Applied Optics* 19 (1980) 3941-3947
- Robson L., Tasker A.D., Ledingham K.W.D., McJenna P., McCanny T., Kosmidis C., Tzallas P., Jaroszynski D.A., and Jones D.R. Ionization and fragmentation dynamics of laser desorbed polycyclic aromatic hydrocarbons using femtosecond and nanosecond post-ionization. *International Journal of Mass Spectrometry* 220 (2002) 69-85
- Rouillé G., Krasnokutski S., Huisken F., Henning Th., Sukhorukov O., and Staicu A. Ultraviolet spectroscopy of pyrene in a supersonic jet and in liquid helium droplets. *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 6028-6034
- Roussis S.G., and Prouix R. Molecular weight distributions of heavy aromatic petroleum fractions by Ag^+ electrospray ionization mass *Anal. Chem.* 74 (2002) 1406-1414
- Rudati J.I., A study of strong field double ionization of rare gases. Ph.D. Thesis. State University of New York (2003)
- Ruth A.A., Wick M.T. The $S_0 \rightarrow S_4$ transition of jet-cooled fluoranthene: vibronic coupling of S_4 with S_3 . *Chemical Physics letters* 266 (1997) 206-216
- Saigusa H., and Lim E.C. Photodissociation spectra of naphthalene clusters ions $(C_{10}H_8)_n^+$, $n=2-7$: Evidence for dimer core structure and comparison with neutral clusters. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13470-13475
- Saigua H., and Lim E.C. Photochemistry of naphthalene cluster ions $(C_{10}H_8)_n^+$, $n=2-7$: Formation of $C_{11}H_9^+$ ion via intervalence band excitation. *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 3862-3868
- Saigusa H., and Lim E.C. Excimer formation in van der Waals dimers and clusters of aromatic molecules. *Accounts of Chemical Research* 29 (1996) 171-178
- Salama F., Allamandola L.J. Electronic absorption spectroscopy of matrix-isolated polycyclic aromatic hydrocarbons cations. I. The naphthalene cation $(C_{10}H_8^+)$. *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 6964-6977
- Sallamie N., and Shaw J.M., Heat capacity prediction for polynuclear aromatic solids using vibrational spectra, *Fluid Phase Equilibria* 237 (2005) 100-110
- Schaefer M.W., Kim W., Maxton P.M., Romascan J., and Felker P.M. Raman spectroscopy of naphthalene clusters. Evidence for a symmetrical trimer and an unsymmetrical tetramer. *Chem. Phys. Letters* 242 (1995) 632-638
- Schlang E.W. Time-of-Flight mass spectrometry and its applications Elsevier Amsterdam (1994)

- Schmidt M., Masson A., Bréchnignac C. Coronene clusters experiments: Stability and thermodynamics. *International Journal of Mass Spectrometry* 252 (2006) 173-179
- Schreiner P.R. Does CH_5^+ have (a) "Structure?" A tough test for experiment and theory. *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 3239-3241
- Schroeter K. Schroöder D.F., and Schwarz H. Structures of the $C_8H_6^+$ cation formed upon loss of acetylene from ionized naphthalene. *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 4174-4181
- Schwarz F.P., and Wasik S.P., Fluorescence measurements of benzene, naphthalene, anthracene, pyrene, fluoranthene, and benzo[e]pyrene in water. *Anal. Chem.* 48 (1976) 524-530
- Selgren S.F., and Gellene G.L. Observations and characterization of the CH_5 radical by neutralization ion beam techniques. *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 5804-5808
- Shannon C.E. Communication in the presence of noise. *Proc. Institute of Radio Engineers* 37 (1949) 10-21
- Skinner A.R., and Chandler D.W. Spectroscopy with supersonic jets. *Am. J. Phys.* 48 (1980) 8-13
- Smaley R.E., Wharton L., and Levy D.H., Molecular optical spectroscopy with supersonic beams and jets, *Accounts of Chemical Research*, 10 (1977) 139-145
- Smith D.J., Ledingham K.W.D., Singhal R.P., Kilic H.S., McCanny T., Langley A.J., Taday P.F., and Kosmidis C., Time-of-flight mass spectrometry of aromatic molecules subjected to high intensity laser beams. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 12 (1998) 813-820
- Smith D.J., Ledingham K.W.D., Kilic H.S., McCanny T., Peng W.X., Singhal R.P., Langley A.J., Taday P.F., and Kosmidis C., Ionization and dissociation of benzaldehyde using short intense laser pulses. *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 2519-2526
- Smith S.W. The Scientist and Engineer's Guide to Digital Signal Processing. Chapter 3. California Technical Publishing (1997) California ISBN 0-9660176-3-3
- Sonnefeld W.J., Zoller W.H. and May W.E. Dynamic coupled-column liquid chromatographic determination of ambient temperature vapor pressures of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Anal. Chem.* 55 (1983) 275-280
- Sotoyama W., Sato H., Matsuura A., and Sawatari N. Ab initio configuration interactions singles (CIS) study on polycyclic aromatic molecules (I): Correlation between calculated and observed excitation energies. *Journal of Molecular Structure THEOCHEM* 759 (2006) 165-169
- Staicu A., Rouille G., Sukhorukov O., Henning Th., and Huisken F., Cavity ring-down absorption spectroscopy of jet-cooled anthracene. *Molecular Physics* 102 (2004) 1777-1783
- Staicu A., Krasnokuski S., Rouillé G., Henning Th., and Huisken F. Electronic spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons (HAPs) at low temperature in the gas phase and in helium droplets. *Journal of Molecular Structure* 786 (2006) 105-111
- Stunault A., Andersen K.H., Blanc Y., Fak B., Godfrin H., Guckelsberg K., and Scherm R., Time-of-flight spectroscopy: energy calibration and consistency check, *Physica B* 180 & 181 (1992) 926-928

- Svanberg S., Atomic and Molecular Spectroscopy Fourth Edition Edt. Springer (2004)
- Talebpourt A., Laroche S., and Chin S. L., Multiphoton ionization of saturated hydrocarbons. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 31 (1998) 2769-2776
- Tan X., and Salama F. cavity ring-down spectroscopy and theoretical calculations of the $S_1(^1B_{3u}) \leftarrow S_0(^1A_g)$ transition of jet-cooled perylene. *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 84318
- Tanaka R., Sato Sh., Takanohashi T., Hunt J.E., Winans R.E. Analysis of the molecular weight distribution of petroleum asphaltenes using laser desorption-mass spectrometry *Energy & Fuels* 18 (2004) 1405-1413
- Thorne A., Listen U., Johanson S., Spectrophysics Principles and Applications. Springer (1999)
- Troxler Th., and Leutwyler S. Molecular spectra of naphthalene- Ar_n solvent clusters ($n=1-30$). *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 4010-4023
- Troxler Th., and Leutwyler S. Molecular dynamics and semiclassical electronic spectra of naphthalene- Ar_n clusters ($n \leq 4$). *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 4363-4378
- Tschurl M., and Boesl U. Photodetachment-photoelectron spectroscopy of jet-cooled chrysene. *International Journal of Mass Spectrometry* 249-250 (2006) 364-369
- Tsuzuki S., Honda K., Uchimary T., and Mikami M. High-level ab initio computations of structures and interactions energies of naphthalene dimers: Origin of attraction and its directionality. *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 647-658
- van der Hart W.J. Density functional calculations on the loss of acetylene from the naphthalene radical cation. *International Journal of Mass Spectrometry* 214 (2002) 269-275
- Wakayama N., Inojuchi H. Heats of sublimation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular packings. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 40 (1967) 2267-2271
- Walsh T.R. An ab initio study of the low energy structures of the naphthalene dimer. *Chem. Phys. Letters* 363 (2002) 45-51
- Wharton L., Levy D. jet supercooling and molecular jet spectroscopy, Rarefied gas dynamics; Proceedings of the Eleventh International Symposium, Cannes, France, July 3-8, 1978. Paris, Commissariat a l'Energie Atomique 2 (1979) 1009-1028.
- Wessel J.E., Biexcitonic Autoionization in Naphthalene Trimer Clusters *Physical Review Letters* 64 (1990) 2046-2049
- Wessel J.E., and Syage J.A. Excitonic interactions in naphthalene clusters. *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 737-747
- White E.T., Tang J., and Oka T. CH_5^+ : The infrared spectrum observed. *Science* 284 (1999) 135-137
- White F.A., and Word G.M., Mass Spectrometry: Applications in science and engineering. Edt. John Wiley & Sons (1986)
- Wiley W.C., and McLaren I.H., Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution, *The Review of Scientific Instruments* 26 (1955) 1150-1157
- Williams D.E., and Xiao Y. Benzene, naphthalene, and anthracene dimers and their relation to the observed crystal structures. *Acta Cryst A* 49 (1993) 1-10

Yu J., Sumathi R., and Green W.H. Jr. Accurate and efficient method for predicting thermochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons *J. Am. Chem. Soc.* 126 (**2004**) 12685-12700

Zgierski M.Z., Herzberg-Teller interactions and spectra of dimers: Stable anthracene dimer. *J. Chem. Phys.* 59 (**1973**) 3319-3322