



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Fotodisociación de Pentadieno con radiación láser de 266
nm.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

P R E S E N T A :

César David Fuentes Cruz



**DIRECTOR DE TESIS:
Dra. Maria del Carmen Cisneros Gudiño
2010**



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.

Act. Mauricio Aguilar González

**Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente**

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
“Fotodisociación de Pentadieno con radiación láser de 266 nm”

Realizado por Fuentes Cruz César David

Con número de cuenta 09818241-1, quien cubrió los créditos de la carrera de: Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio

Atentamente

Director de Tesis

Propietario Dra. María del Carmen Cisneros Gudiño

Propietario Dr. Ramiro García García

Propietario Dr. Andrés Valentín Porta

Suplente Dr. Raúl Herrera Becerra

Suplente M. en C. Alfonso Eleazar Guerrero Tapia

AGRADECIMIENTOS

Por supuesto quiero agradecer a mis padres, quienes no solo han sido mis guías y entrenadores personales y hasta fans principales, también mis mejores amigos.

A mis eternos hermanos, Tochtli Cuauhtli Yepez Martínez y Yanet Romero Nava, mis compañeros de risas y lágrimas. A Clauzzen Hernández y la guerrilla del Scary Witches, me ofrecieron un refugio y un lugar donde hacer la mayoría de los análisis de esta tesis justo cuando más lo necesitaba.

Por segunda vez consecutiva al sujeto que descompuso la fuente de alto voltaje del laboratorio de Física Moderna, aún sigo padeciendo su incompetencia.

Particularmente al profesor Andrés Valentín Porta Contreras, el destino siempre me ha permitido gozar de su ayuda y consejos al igual que al M. en C. Ricardo Martín Hernández Flores quien siempre me ayudó hasta donde le fue posible.

En especial a la Dra. María del Carmen Cisneros Gudiño, quien soportó mis desapariciones, traumas y boberias para darme la oportunidad de obtener el grado de físico bajo su tutela.

Al Dr. Juan Carlos Poveda Jaramllo, al maestro Alfonso Eleazar Guerrero Tapia y a CONACYT UNAM Proyecto 82521 INI108-009 e IN107-310.

DEDICATORIA

A Brigitte y a Mariana Cano; las dos figuras más representativas de mi vida

ÍNDICE

Lista de tablas		xi
1	Introducción	1
	1.0.1 Espectroscopía electrónica de moléculas poliatómicas	2
1.1	Ionización	3
	1.1.1 Métodos de ionización	4
	1.1.1.1 Ionización por impactos de electrones	5
	1.1.1.2 Ionización química	6
	1.1.1.3 Ionización por pulsos láser	7
	1.1.2 Ionización multifotónica	7
	1.1.3 Disociación/Ionización	10
2	Espectroscopía de masas	12
	2.1 Espectrómetros de masas	12
	2.1.1 Espectroscopía de absorción multifotónica	19
	2.1.2. Espectrometría de masas de Tiempo de vuelo	23
	2.1.2.1 Resolución	27
	2.1.2.2 Velocidad inicial de los iones	29

5 CONCLUSIONES	77
5.1 Estudios previos del pentadieno	79
APÉNDICES	82

RESUMEN

El propósito de este trabajo es el estudio de la fragmentación molecular del 1,4-Pentadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), como dependencia de las corrientes iónicas con la energía por pulso cuando interacciona con un láser de 266 nm, e intensidades en el intervalo de 4.46 a 19.33 mJ/pulso, usando la espectroscopía de masas tipo tiempo de vuelo (TOF).

El Pentadieno puede usarse como un modelo para estudiar la reacción inicial de peroxidación de lípidos que toma lugar en el doble enlace de la membrana celular. Esto es importante en la formación de radicales libres en presencia de O_2 , los cuales son responsables del envejecimiento y muerte celular. Lo que hace importante conocer la estructura y la respuesta a la radiación de una molécula de Pentadieno.

Para tal fin utilizamos la ionización por láser y un sistema de TOF. El primer paso fue la obtención de los espectros iónicos del Pentadieno y la identificación de los diferentes iones obtenidos mediante la interacción del láser de diferentes intensidades, con la molécula de Pentadieno.

Una vez que se tienen los espectros de tiempo de vuelo se identificaron los iones que dan origen a los máximos de corriente; se determinaron las corrientes iónicas (CI), corrientes iónicas relativas (CIR) y corrientes iónicas totales (CIT) en función de la energía/pulso del láser. Se analizaron los procesos de ionización y disociación moleculares dentro del marco de la teoría de procesos multifotónicos, que predice que la corriente iónica es proporcional a I^n en donde I es la intensidad del láser y n el número de fotones absorbidos.

Los resultados obtenidos mostraron la formación de los iones: H^+ , H_2^+ , C^+ , CH^+ , C_2^+ , C_2H^+ , C_2H_2^+ , C_3H_2^+ , C_3H_3^+ y C_3H_4^+ que corresponden a la absorción de 5.48, 2.35,

4.81, 2.56, 5.89, 2.69, 1.97, 2.99, 2.57, 1.9 Y 2.16 fotones respectivamente. Se identificaron otros iones en los espectros; pero sólo aparecen a ciertos valores de energía por pulso del láser, además de que sus abundancias relativas representaron en conjunto menos del 0.6% de la corriente iónica total. Los resultados fueron comparados con datos obtenidos por Juan Carlos Poveda con un láser de 355 nm.

Introducción

[12] Los orígenes de la espectrometría de masas se remontan a los trabajos realizados en los laboratorios Cavendish en Cambridge por J. J. Thomson y sus colaboradores a principios del siglo veinte. En dichos trabajos proponen, las ideas principales subyacentes al análisis de masas de una sustancia. E. W. Aston [13] construyó un prototipo de un moderno espectrómetro de masas magnético estático en 1919. Así pues, Thomson y Aston son los primeros en proponer a través de la espectrometría de masas la existencia de isótopos en los elementos estables así como el hecho de que diferentes compuestos no se ionizan de la misma manera por lo que no habrá compuestos que tengan el mismo espectro de masas. El espectro de masa es una huella química que caracteriza cada compuesto.

La idea básica consiste en que iones monoenergéticos con diferentes razones m/q que tienen diferentes velocidades, les toma diferente tiempo recorrer un camino dado en el instrumento.

[16]El concepto de espectrometría de masas es relativamente simple: Un compuesto se ioniza, los iones se separan con base en su razón masa/carga y el número de iones representando cada proporción masa/carga se almacena como un espectro. El método comúnmente usado para ionizar es el de impacto de electrones, en el cual se bombardean moléculas en estado de vapor con pulsos de electrones energéticos, se analizan los iones producidos en el espectrómetro de masas y se graba el resultado como un espectro de iones positivos que han sido separados con

base en su razón masa/carga (m/q). Con la aparición del láser, se ha encontrado una manera más eficiente de ionizar, ya sean átomos o moléculas complejas. En particular la ionización multifotónica se emplea tanto para estudiar procesos de ionización simple como procesos de disociación con alta eficiencia y selectividad.

Espectroscopía electrónica de moléculas poliatómicas

[4] Los principios que rigen la espectroscopia electrónica de moléculas poliatómicas son básicamente los mismos que se estudian en moléculas diatómicas. Lo que marca la diferencia es el mayor tamaño y complejidad de las moléculas poliatómicas, dando lugar a un aumento considerable de los niveles de energía, de las transiciones permitidas entre ellos y desde luego a los productos de la disociación. El número de niveles de energía vibracionales dentro de cada estado electrónico aumenta exponencialmente con el número de grados de libertad o modos vibracionales.

También aumentan con el tamaño de la molécula los momentos de inercia, las constantes rotacionales disminuyen y con ello también el espaciado entre los niveles de energía rotacionales. Salvo las moléculas pequeñas, la estructura rotacional de las bandas vibracionales no se resuelve quedando solapadas entre si, lo que da lugar a una banda electrónica prácticamente continua.

Una forma habitual para obtener información acerca de los niveles energéticos de un átomo o molécula es a partir de la radiación emitida cuando éstos realizan transición desde un estado excitado a otro de energía inferior. Sin embargo, a par-

tir de la interacción con fotones también se obtiene información sobre la estructura molecular cuando se disocian o ionizan.

Una de estas situaciones es el llamado fenómeno de absorción resonante en el cual se alcanza un valor específico de la energía característica de un estado de la molécula. En este proceso se pueden absorber de manera muy eficiente, uno o más fotones y hay una transición a un estado excitado, a partir de la cual la molécula se ioniza o disocia.

Ionización

Llamamos ionización a la formación de moléculas o átomos con carga eléctrica. Los átomos en condiciones normales son eléctricamente neutros ya que los electrones con carga negativa son iguales en número a los protones de carga positiva en los núcleos.

Cuando un átomo o una molécula se ioniza, se emiten uno o más electrones de acuerdo a la energía que se deposite en el sistema. Esto es posible calentando hasta una elevada temperatura (se suele formar un plasma), mediante radiación ionizante (por ejemplo electrones, luz ultravioleta, rayos-X o radiación radiactiva tipo alfa, beta o gama), aplicando campos eléctricos fuertes o bombardeando una muestra con partículas generándose así una partícula con carga positiva.

En general en los llamados procesos multifotónicos, el número de fotones absorbidos se incrementa en varias unidades, estos procesos se habían observado sólo en la región de microondas, sin embargo, a partir de la invención del láser

es posible hacer uso de una amplia gama de intensidades de luz y así observar procesos en los cuales cada transición electrónica involucra la absorción, emisión o dispersión de más de un tipo de fotón [29]

Métodos de ionización

Existen un gran número de métodos de ionización, algunos de ellos con más alto nivel de especialización, describiremos a continuación con grandes rasgos los más utilizados.

Los métodos de estado gaseoso para generar iones se aplican en general para compuestos que tienen una presión de vapor mínima de 10^{-6} Torr a la temperatura en la que el compuesto es estable; este criterio funciona para varios tipos de moléculas orgánicas.

El principio de ionización de gases mediante diversas formas de radiación se emplea en la detección y medición de la radiación y en la separación y análisis de isótopos en el espectrómetro de masas.

Una de las razones relevantes para llevar a cabo este tipo de investigación es que en la atmósfera podemos encontrar siempre iones producidos por la radiación cósmica y la luz ultravioleta.

En particular en el presente trabajo la muestra trabajada, 1,4-pentadieno, se encuentra en estado gaseoso en condiciones normales de presión y temperatura.

Ionización por impacto de electrones

Este método es el más utilizado en la generación de iones para espectrometría

de masas. Aquí, muestras de moléculas en forma de vapor se bombardean con electrones altamente energéticos (generalmente 70 eV) que desprenden un electrón de la muestra molecular para producir un ión molecular. Debido a que el potencial de ionización de los compuestos orgánicos típicos es generalmente menor a 15 eV, el bombardeo de electrones provee 50 eV (o más) de energía en exceso al ión molecular creado, energía que se disipa en parte por el rompimiento de amarres covalentes, cuyas intensidades se encuentran entre los 3 y los 10 eV.

El rompimiento de amarres es altamente reproducible y característico del compuesto. Aún más, el proceso de fragmentación es predecible y es la fuente de la poderosa aplicación de espectroscopia de masas.

A menudo, el exceso de energía impartida al ión molecular es demasiado grande, lo que provoca que en el espectro de masas no se observe el ion de la molécula original. La reducción del voltaje de ionización es una estrategia comúnmente utilizada para evitar esto, dando lugar a espectros diferentes.

Ionización química

Como se mencionó, la ionización por impacto de electrones comúnmente induce una fragmentación donde no se observan iones moleculares. Un camino para abordar esto es el uso de "técnicas de ionización suaves", de las cuales la ionización química (IQ) es la más importante. En IQ tenemos que muestras moleculares (en estado de vapor) no están sujetas al bombardeo de electrones altamente energéticos, en su lugar gases reactivos (usualmente metano, isobutano) se introducen en

una celda y son ionizados provocando que las moléculas de la muestra choquen con las moléculas del gas activo ionizado.

La energía transferida durante la fase de ionización es pequeña, comúnmente menor a 5 eV, así que tiene lugar una fragmentación mucho menor, lo que a su vez trae como consecuencia por ejemplo la abundancia de iones y una alta sensibilidad debido a que la producción de iones ligeros es menor. Los iones cuasi-moleculares son usualmente estables y detectables.

La espectroscopía de masas con IQ no es muy usual para el análisis de procesos de disociación, ni para la predicción de estructuras en la ruta disociativa; su uso se aprovecha mejor en la detección de iones moleculares y pesos moleculares.

Ionización por pulsos láser

Con la invención del láser en 1960, no sólo se obtuvo una herramienta muy útil en cuanto a física y química se refiere, también es una herramienta muy utilizada en ramas como la medicina, la ingeniería, la biología, y las artes. En este estudio en particular, el uso del láser para la fotodisociación molecular ha sido fundamental debido a sus características de alta monocromaticidad, coherencia y una gama de diferentes energías. La difusión del uso de láseres capaces de producir pulsos de radiación de elevadas intensidades dio inicio al estudio de los procesos fotoquímicos inducidos por absorción multifotónica[30].

Se puede utilizar un haz de láser pulsado para ionizar muestras y posteriormente analizarlas por espectrometría de masas. Debido a que este método de

ionización es pulsado, se puede usar por ejemplo en espectroscopía de tiempo de vuelo o con un espectrómetro de masas de transformada de Fourier. Los tipos de láser que han encontrado amplio uso son el láser de CO₂, que emite radiación cerca de la región infrarroja y el de neodimio-ytrio que emite en la región UV así como otros tipos de láseres.

Ionización Multifotónica

[1]El término ionización multifotónica se aplica a cualquier proceso en el que la absorción de un número de fotones mayor que uno, lleva al sistema atómico o molecular a un estado por encima de su primer potencial de ionización con la consecuente formación del ión.

En estos procesos el sistema se excita y se lleva a cabo una transición de un estado inicial a un estado de mayor energía igual a la suma de los fotones absorbidos.

Este proceso tiene diferentes características dependiendo del sistema que se esté estudiando. Los potenciales de ionización de moléculas poliatómicas usualmente están en el intervalo de 8 - 10 eV, por lo que para lograr su fotoionización eficiente, es necesaria la absorción de más de un fotón si se emplea un láser de Nd:YAG en uno de sus armónicos.

La ionización de un sistema atómico o molecular puede ocurrir a través de dos procesos, ambos involucrando más de un fotón: la ionización multifotónica no resonante y la ionización multifotónica resonante (REMPI).

Para lograr la ionización multifotónica se pueden utilizar fotones de energía menor que la necesaria a fin de poder ionizar o disociar a la molécula. De manera que son necesarios varios fotones que proporcionen la energía requerida. Es posible estimar la probabilidad de excitación o de ionización por n fotones utilizando la teoría de perturbaciones de donde se desprende una relación entre el número de iones y la intensidad del láser I .

$$C_i \sim I^n \quad (1)$$

Donde C_i es la corriente iónica y n es el número de fotones absorbidos en el proceso. El factor que da la proporcionalidad es una función de probabilidad de que se produzca el ión. La ecuación 1 es un resultado de la teoría de los procesos multifotónicos y para este trabajo se tomará como base para hacer una estimación del número de fotones absorbidos en el proceso de ionización multifotónica.

En los primeros estudios de procesos multifotónicos, los datos no se ajustaban a una línea recta debido principalmente a intensidades de láser altas, lo cual se explicó gracias a la coherencia temporal de los pulsos de radiación láser, así que las transiciones multifotónicas no sólo dependen del flujo promedio de fotones, sino también de su correlación, es decir, de la forma en la que arriban al sistema atómico o molecular en el intervalo de tiempo que tiene lugar el proceso de absorción multifotónico.

El físico ruso L. V. Keldysh propuso en 1964 un criterio cualitativo para

determinar el mecanismo de interacción entre átomos y pulsos láser [32], en esta aproximación se utiliza la razón frecuencia láser (ω_0) y frecuencia de tunelaje (ω_t) del sistema perturbado para estimar la razón entre ellas.

$$\gamma = \frac{\omega_0}{\omega_t} = \left(\frac{IP}{1.87 \times 10^{-13} I \lambda^2} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Donde P es el potencial de ionización del átomo o molécula (eV), I la intensidad del láser (W/cm^2) y λ la longitud de onda (μm). Si el parámetro de Keldysh γ es menor que la unidad, el mecanismo se encuentra en la región de tunelaje. Si γ es mayor que uno, la interacción está en el límite de ionización multifotónica.

Disociación/Ionización

[2]Disociación - Ionización (D-I)

En este proceso la molécula puede absorber un número de fotones hasta alcanzar un estado excitado debajo del nivel de ionización. Si el ancho temporal del pulso láser empleado para la Disociación/Ionización es más largo que la vida media del estado excitado, la molécula se fragmenta en especies neutras. Dependiendo de la intensidad, los fragmentos pueden absorber más fotones dentro del pulso láser hasta ionizarse y/o fragmentarse nuevamente.

Ionización - Disociación (I-D)

La absorción eficiente de fotones puede suprimir los canales de fragmentación, en el sentido de que un rápido bombardeo de la molécula al nivel de ionización puede sobrepasar los estados pre-disociativos. Usualmente se requieren pulsos de

láser más cortos que la vida media de los estados intermedios alcanzados.

La disociación puede ocurrir de dos maneras distintas: El ion molecular puede fragmentarse al absorber más fotones. pero también es posible que se fragmente directamente siempre y cuando haya alcanzado un estado altamente excitado. Lo anterior es función de la diversidad de estados de la molécula, la intensidad del láser, el ancho de pulso y la longitud de onda.

La combinación secuencial y/o simultánea de los procesos I-D y D-I es posible, sin embargo, el primer proceso prevalece conforme el ancho temporal del pulso láser disminuye.

Las moléculas aromáticas irradiadas con fotones UV de láseres en el régimen de nanosegundos e intensidades de 10^7 W/cm² producen, casi exclusivamente, al ión molecular padre, intensidades superiores a los 10^9 W/cm² producen una fragmentación tan severa que fragmentos de pequeña masa son los de mayor abundancia en los espectros de masas.

El proceso ID es común en pulsos de pico y femtosegundos. La investigación de moléculas en este régimen de pulsos tiene aplicaciones analíticas muy importantes, ya que induce la formación del ión molecular padre; además es posible controlar el grado de fragmentación molecular, lo que simplifica considerablemente la interpretación de los espectros de masas y proporciona información muy importante sobre las rutas de disociación.

Espectroscopía de masas

Espectrómetros de masas.

Los métodos para separación de iones son variados, pero el empleo del tiempo de vuelo (TOF) es uno de los que provee mayores ventajas. En contraste con los instrumentos de detección paralelos a los TOF, muchos otros espectrómetros de masas operan como filtros de masas, en ellos, el espectro se obtiene por escaneo de un intervalo de masas, una masa a la vez.

[2] En general, el objetivo en la espectrometría de masas, es generar iones de compuestos orgánicos o inorgánicos por medio de un método adecuado de ionización, permitiendo separar los iones de acuerdo a su razón masa/carga (m/q). Como se mencionó la sustancia por analizar puede ionizarse térmicamente, por campos eléctricos, con fotones, impactos de electrones, de iones o inclusive con átomos neutros y arreglos (clusters) de iones energéticos. La separación de los fragmentos iónicos se efectúa a través de campos eléctricos, los cuales pueden ser estáticos o variables; además es posible la separación iónica en regiones libres de campos, como se ha demostrado con gran éxito empleando analizadores de masas de tiempo de vuelo.

[1] La espectroscopía de masas (MS) es una herramienta analítica versátil e indispensable en numerosas áreas de investigación dentro de la ciencia y la industria. Desde sus inicios y hasta nuestros días ha evolucionado considerablemente y continúa haciéndolo. Conjuntamente se han desarrollado y combinado un gran

número de métodos de ionización y analizadores de masas de diversas maneras, posibilitando obtener información amplia sobre la composición cualitativa y cuantitativa de sustancias orgánicas e inorgánicas en muestras complejas. Dependiendo de los objetos e intereses en el estudio de un sistema atómico o molecular, tanto el sistema de introducción de la muestra, como el método de ionización pueden elegirse de tal manera que sea posible producir casi exclusivamente iones padre; controlar la fragmentación molecular para producir tan sólo pocas especies iónicas, generar iones múltiplemente cargados, y un sin fin de opciones más. El analizador de masas puede seleccionarse para examinar iones positivos o negativos, además es posible estudiar especies metaestables. Los analizadores pueden contener inclusive celdas de colisión en las cuales los iones seleccionados experimentan excitación o fragmentación adicional, para así estudiar sus estructuras.

[16] La década pasada fue una época de rápido crecimiento y cambio en la instrumentación para espectrometría de masas. Para facilitar la comprensión de estos es conveniente separarlos en (1) métodos de ionización y (2) métodos de separación de iones. En general, el método de ionización es independiente del método de separación de iones y viceversa, aunque hay algunas excepciones.

[18] Los espectrómetros de masas (MS) son aparatos utilizados para medir masas y con ello el peso molecular (MW) de una molécula. Además, es posible obtener información estructural sobre la molécula al conseguir las masas de los fragmentos producidos cuando la molécula se disocia.

Todos los espectrómetros de masas comparten propiedades comunes las cuales son brevemente mostradas en la figura 1. Una configuración simple que presentan sin excepción los espectrómetros de masas consta de un sistema de introducción de muestras, la región de interacción, el analizador de masas, el sistema de vacío y el sistema de detección de iones. El sistema de introducción permite ingresar una muestra representativa (átomos o moléculas neutros) en la región de interacción con la mínima pérdida de vacío, donde sus componentes se ionizan y generalmente se fragmentan en su interacción con haces de electrones, iones, o fotones de alta energía. Actualmente existen equipos en los cuales la muestra se introduce en una sola región, donde se evapora y posteriormente se ioniza. Dependiendo de la técnica de ionización que se emplee, es posible imprimir suficiente energía a los átomos o moléculas de manera que los iones formados alcancen estados vibracionales y rotacionales altamente excitados. La eventual relajación no radiativa de los iones produce una considerable fragmentación, dando como resultado espectros de masas relativamente complejos. Si se producen iones débilmente excitados la fragmentación es menos intensa y los espectros son simples, aunque cabe destacar que ambos tipos de espectros son útiles y complementarios.

La siguiente parte consiste en acelerar los iones producidos en la zona de interacción hacia el analizador de masas, en el cual se separan de acuerdo a su valor m/q . En la actualidad existen diferentes tipos de analizadores de masas, como los de Tiempo de Vuelo (TOF), los cuadrupolares, los de trampa iónica, de

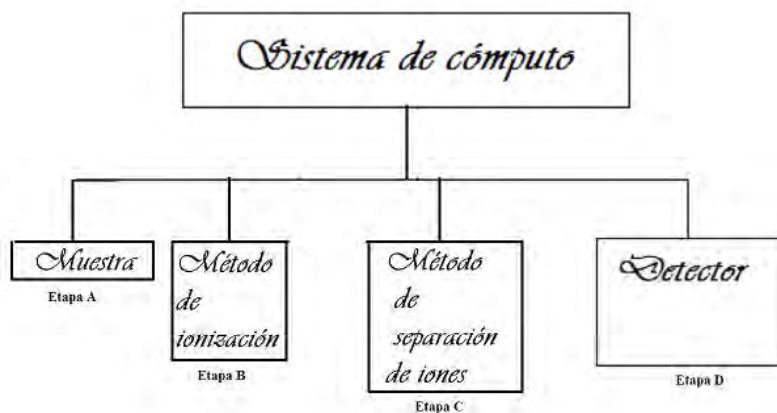


Figure 1: Diagrama de bloques de analizador de masas típico

sector magnético y eléctrico, sin embargo, cada uno de ellos tiene la misma función, separar iones en función de su valor m/q . Posteriormente los iones llegan a un detector que se encuentra a la salida del analizador de masas. Un típico colector de iones consiste de unas aberturas colimadoras que permiten pasar únicamente un conjunto de iones a la vez dentro del colector, donde se detectan y amplifican con un multiplicador de electrones. Recientemente todos los espectrómetros de masas tienen una interfaz a una computadora, normalmente, ésta controla la operación de los instrumentos incluyendo la adquisición de datos, y provee una salida gráfica o una tabla con los datos del espectro.

Existen más de 20 tipos diferentes de espectrómetros y la elección de éstos depende de la aplicación requerida, pero todos constan básicamente de los tres elementos antes mencionados: Un sistema para la producción de iones en donde

se le proporciona a la muestra una carga eléctrica que como ya se mencionó puede usar electrones o fuentes láser para ionizar; un analizador de masas en donde los iones se separan en función de su razón carga-masa, en la tabla 2.1 se puede apreciar una comparación entre algunos de los principales analizadores de masas, y un detector en donde los iones separados se cuentan, éste es el componente que hace la diferencia entre un espectrógrafo y un espectrómetro, a diferencia de un espectrómetro de masas, en un espectrógrafo el espectro se registra en una placa fotográfica.

Entre los detectores podemos destacar los de placas fotográficas, que debido a que integran los iones recibidos, permiten eliminar errores como fluctuaciones de intensidad y otras inestabilidades del detector, además de realizar medidas precisas; la caja de Faraday, que utilizó Thomson detrás de la rendija parabólica para detectar las intensidades de los haces de iones positivos y los multiplicadores electrónicos, que operan bajo el principio de que los iones energéticos al incidir sobre la superficie metálica del cátodo generan la emisión de un número considerable de electrones secundarios, los cuales se aceleran hacia otro electrodo, causando una emisión de electrones adicional, este proceso se repite varias veces, hasta que los electrones se colectan en un ánodo, de este modo, se obtiene una corriente por cada ion positivo colectado[27]. como los llamados Channeltrones.

[18]El espectro de masas de un compuesto es típicamente como un gráfico de barras con masas (valores m/q) en el eje x y la intensidad o abundancia relativa

Analizador de masas	Intervalo de masas	Resolución	Sensitividad	Ventaja	Desventaja
Sector Magnético	1-15,000m/z	0.0001	Baja	Alta resolución	Baja sensibilidad, Costoso, Técnicos muy especializados
Cuadrupolo	1-5,000m/z	unidad	Alta	Fácil de usar, Barato, Alta sensibilidad	Baja resolución, Bajo intervalo de masa
Trampa de iones	1-5,000m/z	unidad	Alta	Fácil de usar, Alta sensibilidad	Baja resolución, Bajo intervalo de masa
Tiempo de vuelo	Ilimitado	0.0001	Alta	Alto intervalo de masas, Dispositivo sencillo	Muy alta resolución
Transformada de Fourier	arriba de 70 kDa	0.0001	Alta	Muy alta resolución e intervalo de masas	Costoso, tecnicos muy especializados

Table 1: Tabla comparativa de analizadores de masas

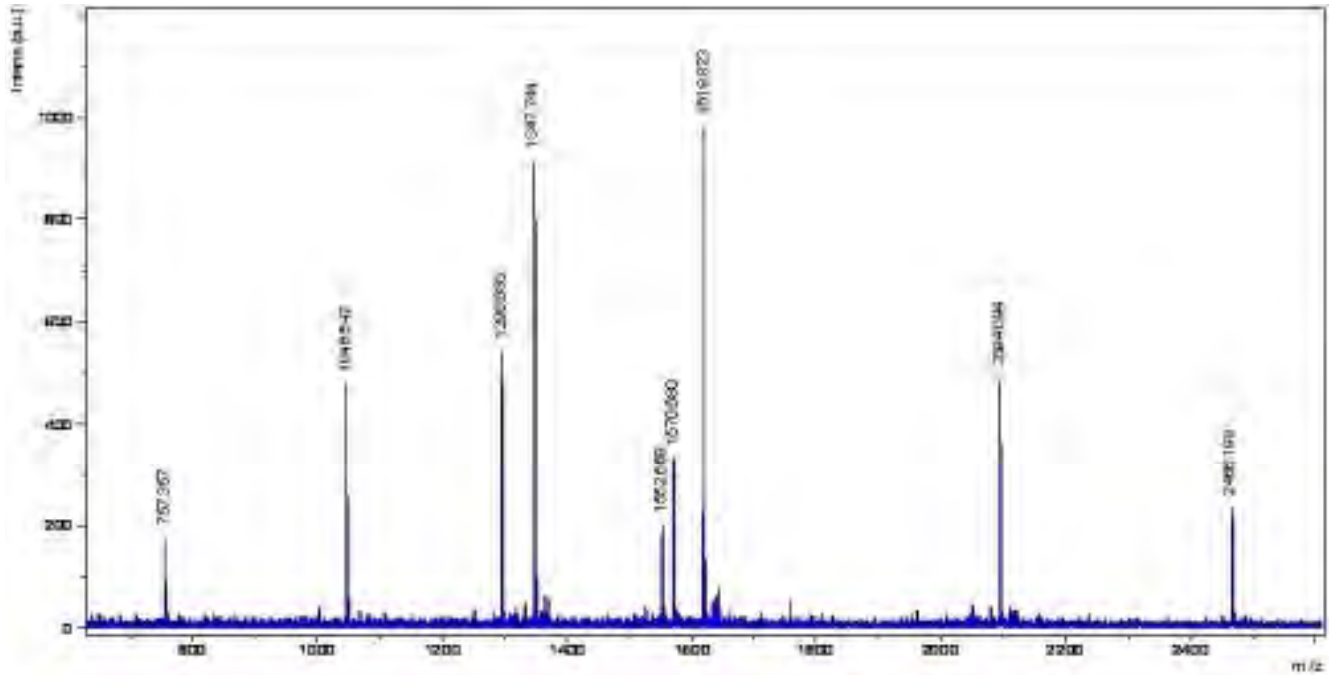


Figure 2: Ejemplo de un espectro de masas. En este caso de un péptido

de los iones que llegaron al detector en el eje y (figura 2).

Aunque los espectrómetros de masas de tiempo de vuelo (TOF por sus siglas en inglés) tiene una resolución de tan sólo unos cuantos cientos, se han encontrado aplicaciones interesantes a partir de 1950, ya que fue posible la obtención del espectro de masa de los iones producidos.

Para identificar los iones resultantes una vez que la molécula se ha ionizado o disociado, necesitamos discernir entre dos picos del espectro muy cercanos. Por ejemplo, si el espectro mostrara un pico correspondiente a la masa 400, que podría ser indistinguible de un pico correspondiente a las masas 399 o 401, arbitrariamente se ha elegido que el valle entre dos picos no pueda ser más grande que el

10% del pico más alto. A este grado de resolución se le llama "resolución unitaria".

$$R = \frac{M_n}{M_n - M_m} \quad (3)$$

En general la resolución (R) es dada por la ecuación 3 donde M_n es el más alto número de masa de los dos picos adyacentes y M_m es el más bajo número de masa.

Como se mostró en la tabla 2.1 Los instrumentos de baja resolución pueden definirse como aquellos que separan masas unitarias mayores a $m/z=3000$ [$R=3000/(3000-2999)=3000$]. Mientras que un instrumento de alta resolución (digamos $R=20,000$) puede distinguir entre $C_{16}H_{26}O_2$ y $C_{15}H_{24}NO_2$ [$R=250.1933/(250.1933-250.1807)=19857$]. La importante clase de espectrómetros de masa, que tienen una R mayor a 10,000 pueden medir la masa de un ion con suficiente precisión como para determinar la composición atómica (fórmula molecular).

Espectroscopía de absorción multifotónica

[1] Como se ha mencionado, la aparición del láser fue un hecho que trajo consigo muchas innovaciones técnicas, los primeros trabajos sobre láseres fueron los de Tormes, A. Prokhorov y N. Basov quienes recibieron el premio Nobel por el desarrollo del principio maser-láser. El estudio de la interacción de la materia (especialmente átomos y moléculas) con la radiación electromagnética proveniente de una fuente láser de potencias medias y altas ha dado paso a un gran número de investigaciones en diferentes campos tanto en la física y química como en la

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

Algunos de los fenómenos que se han observado en la interacción de la radiación electromagnética con la materia son la fluorescencia inducida, la ionización por tunelaje, la generación de armónicos de muy alto orden, así como los procesos de absorción, ionización y disociación multifotónica. En particular la absorción, ionización y disociación multifotónica son procesos proporcionales a I^n , donde I es la potencia del láser por unidad de área y n el número de fotones absorbidos en el proceso.

[15] El balance energético, cuando en un proceso intervienen más de dos fotones es el que se muestra en la ecuación 4, donde n_f es un número generalmente entero que corresponde al número de fotones.

$$\Delta E = n_f h\nu \quad (4)$$

Comúnmente se emplea un haz que proporciona los n_f fotones. Las reglas de selección son distintas de las de absorción convencional para procesos unifotónicos. Cabe hacer notar que los espectros de más de tres o cuatro fotones no son fáciles de obtener.

La *ionización multifotónica (MPI)* produce la ionización o disociación de una molécula como consecuencia de la absorción de más de un fotón.

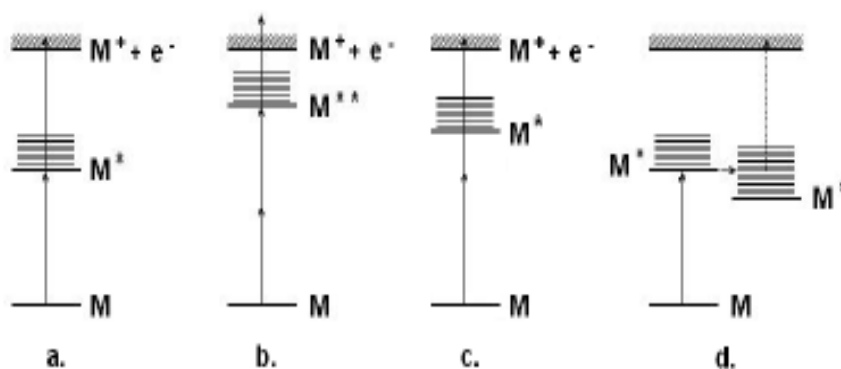
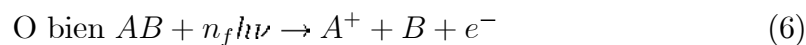


Figure 3: Absorción multifotónica resonante y no resonante



Hay variantes de la espectroscopía de ionización multifotónica que permiten obtener diferente información. Un par de variantes muy comunes son, la denominada *ionización multifotónica potenciada por resonancia (REMPI)* muy aplicada en fase gaseosa, y la *ionización multifotónica resonante combinada con la espectroscopía electrónica (REMPI-PES)*. Tanto la ionización multifotónica resonante como la no resonante se ilustran en la figura 2.3.

En el caso de espectroscopía de ionización multifotónica, el láser sintonizable se focaliza en una celda que contiene la muestra a baja presión o bien se hace interaccionar el láser con un jet de moléculas.

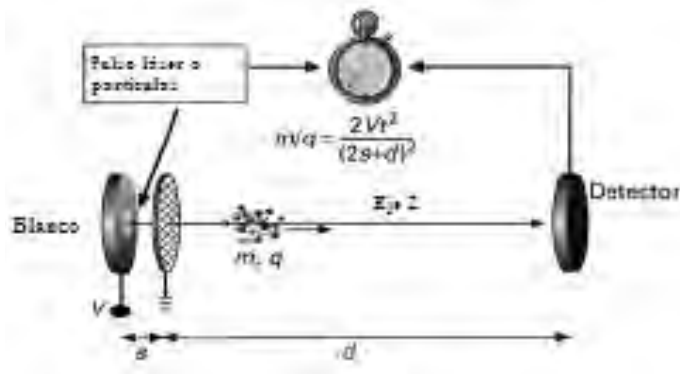


Figure 4: Diagrama esquemático de un dispositivo simple e idealizado de un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo

[25] Esquemáticamente el TOF se ilustra en la figura 4. Aquí un pulso láser, produce un ion de masa m y carga $+q$ al tiempo $t=0$ a partir de una muestra depositada en una superficie plana conductora ($z=0$) y mantenida a un potencial $+V$. Una rejilla paralela localizada en $z=s$ se mantiene aterrizada a fin de conseguir un campo electrostático uniforme a lo largo del eje z en la región entre el blanco y la placa aterrizada. Consideremos que el ion inicia su recorrido con una velocidad cero, y se acelera por el campo eléctrico provocando que arribe a la rejilla conectada a tierra con una energía cinética $1/2 m v_z^2 = qV$. El ion pasa entonces por la región libre hasta el detector recorriendo una distancia $z=s+d$. Así pues, como todos los parámetros son conocidos, la medida del tiempo de vuelo con un reloj "muy rápido" permite obtener la masa m ya que el único parámetro que influirá en la velocidad de los iones en la región libre de campos es su masa y carga.

En la figura 4 se puede ver un esquema de un espectrómetro de masas láser con detección de tiempo de vuelo. Como fuente láser se puede emplear un láser pulsado generalmente de Nd:YAG Y las muestras pueden tratarse en fase gaseosa, con presiones de vapor no inferiores a 10^{-6} atm. o bien, otra alternativa consiste en utilizar haces supersónicos.

Espectrometría de masas de Tiempo de Vuelo

[16]El concepto de espectrómetro de masas de tiempo de vuelo es simple. Los iones se aceleran a través de un potencial (V) y se conducen hasta el detector. Si hacemos la suposición de que todos los iones que arriban al tubo de vuelo tienen la misma energía dada por $zqV=mv^2/2$, entonces los iones de diferentes masas tendrán diferentes velocidades.

$$v = (2zqV/m)^{1/2} \quad (7)$$

Si un espectrómetro de masas cuenta con un tubo de vuelo de longitud D, el tiempo que recorrerá en dicho trayecto un ion está dado por la ecuación 8 donde podemos ver que la masa para un ion puede calcularse fácilmente.

$$t = (D^2m/2zqV)^{1/2} \quad (8)$$

El aspecto crítico de este simple arreglo experimental es la necesidad de producir iones en un tiempo y posición conocidos con precisión. Esto generalmente limita los espectrómetros por tiempo de vuelo para el uso de técnicas de láser

pulsados.

La diferencia en los tiempos de arribo al detector pueden ser menores $10^{-7}s$ y el intervalo de masas de estos dispositivos es ilimitado y tienen excelente sensibilidad, lo que hace de esta técnica una de las más empleadas para el estudio de biomoléculas grandes.

Los TOFMS usan como principio esencial que un grupo de iones moviéndose en la misma dirección, con una energía cinética constante tendrán una distribución de velocidades, siendo esta velocidad inversamente proporcional a la raíz cuadrada de m/q . Como ejemplo podemos considerar una situación en la que los iones, bajo la influencia de un campo eléctrico externo, se aceleran desde cero, al mismo tiempo y desde la misma posición. Su arribo al detector (plano paralelo a la placa origen) va a ser distribuido de acuerdo a la raíz de m/q . En caso de velocidades sub-relativistas (como ocurre en el régimen de energías de keV) una buena descripción de experimentos TOFMS se puede ver con las siguientes ecuaciones.

Tenemos que la fuerza que experimenta una carga q en un campo eléctrico esta dada por

$$F = Eq \tag{9}$$

Pero también

$$F = ma \tag{10}$$

Sustituyendo una en la otra y despejando obtenemos la aceleración de una carga debida a un campo eléctrico

$$a = Eq/m \quad (11)$$

Por otra parte la velocidad y el tiempo para alcanzarla viene dado por

$$a = dv/dt \quad (12)$$

Luego entonces

$$v = \int_{-}^{ta} Eq/mdt \quad (13)$$

$$v = v_0 + (Eq/m) t_a \quad (14)$$

donde v es la velocidad de una carga sometida a un campo eléctrico, así pues el tiempo que le toma recorrer la región en presencia de un campo eléctrico E es:

$$t_a = \frac{v - v_0}{E} \left(\frac{m}{q} \right) \quad (15)$$

Ahora la posición se obtiene con

$$s = \int_{-}^t v dt \quad (16)$$

$$s = s_0 + v_0 t + \frac{1}{2} (Eq/m) t^2 \quad (17)$$

Ahora bien, calculemos la energía que tiene ese ion inmediatamente al salir de la región de interacción

$$qV = qEs_a \quad (18)$$

Donde E es el campo eléctrico y s_a la longitud de la región de interacción. Eso en términos de la energía cinética E_k se puede escribir como

$$qEs_a = \frac{1}{2} m v_D^2 \quad (19)$$

Aquí se ha utilizado v_D para referirnos a la velocidad de deriva, es decir, la velocidad que tendrá el ion en la región libre de campos

lo que da:

$$v_D = \sqrt{\frac{2qEs_a}{m}} \quad (20)$$

Y para una distancia D en la que se van a separar los iones de acuerdo a su masa, el tiempo de deriva es

$$t_D = D/v_D \quad (21)$$

$$t_D = \frac{D}{\sqrt{2qEs_a/m}} \quad (22)$$

$$t_D = \frac{D}{\sqrt{2qV/m}} \quad (23)$$

Así que el TOF observado puede expresarse como

$$TOF = t_0 + t_a + t_d + t_D \quad (24)$$

Donde t_0 representa el ancho temporal de los pulsos láser, t_a el tiempo que le toma estar en la región de interacción, t_D el tiempo que le toma recorrer la región libre de campos y t_d el tiempo de respuesta del detector.

Resolución.

En la mayoría de los arreglos experimentales, los iones se transportan por energías traslacionales de keV una distancia de algunos milímetros, mientras que el tiempo que los iones permanecen en la región libre de campos es mayor que el tiempo de aceleración. La ecuación 23 permite en una buena aproximación determinar el tiempo de vuelo de un ion (dentro del intervalo de 100 μs en condiciones típicas).

En espectrometría de masas es usual medir el poder de resolución a través de la razón $m/\Delta m$ donde Δm es la diferencia de masa discernible. Pero en TOFMS es más conveniente trabajar en términos temporales así que el poder de resolución puede obtenerse de la siguiente manera:

Como

$$m \propto t^2$$

$$m = At^2$$

y

$$dm/dt = 2At$$

donde A es una constante;

$$dm/m = 2dt/t$$

, entonces:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (25)$$

El intervalo de tiempo finito, Δt , es usualmente el ancho completo a la mitad del pico (FWHM por sus siglas en inglés Full-Width at Half-Maximum). Definiendo resolución de esta manera, obtenemos valores que son aproximadamente el doble de los definidos por el 10% de valle, definición que es muy familiar en el sector de espectrómetros de masas.

El poder de resolución está limitado por una pequeña diferencia en las medidas del tiempo de vuelo para iones de una misma masa (típicamente de orden de 100 ns en el marco temporal).

Esto tiene sus orígenes en la distribución de energías iniciales (es decir, velocidad molecular), posición y tiempo de la formación antes de la aceleración.

El tiempo de respuesta del sistema detector, al igual que las incertidumbre en el cronómetro y en el detector de eventos contribuyen a la distribución temporal adicional. La suma de los efectos puede obtenerse por convolución de los tiempos de arriba no correlacionados individuales y esto puede compararse con los picos observados.

Así pues, es importante entender la dependencia entre el ancho de las distribuciones temporales resultantes y los factores experimentales claves como son, el voltaje de aceleración de iones o la longitud óptima de deriva, para poder obtener la resolución.

Velocidad inicial de los iones

Iones Formados en estado Base.- Los iones tendrán velocidades iniciales (v_0). Los iones inicialmente moviéndose hacia el detector, llegan antes que aquellos que se mueven en dirección opuesta, estos son desacelerados primero, antes de ser re-acelerados y llevados a su posición original. El tiempo durante el cual ocurre esto es comúnmente llamado " tiempo de vuelta (Turn-around time) t_{-+} ".

Asumiendo que todos los iones se forman al mismo tiempo, en el mismo sitio, haciendo $v_0 = -v$ en la ecuación 15, tenemos:

$$t_{-+} = \frac{2|v_0|m}{Eq} \quad (26)$$

Y la energía cinética es

$$E_k = \frac{1}{2}mv_0^2 \quad (27)$$

Despejando la velocidad y sustituyendo en 26:

$$t_{-+} = \frac{2\sqrt{2mE_k}}{Eq} \quad (28)$$

Dos iones moviéndose que originalmente se movían en direcciones opuestas permanecen separados por el tiempo de vuelta hasta que alcanzan el detector. Si la región de vuelo *Drift* es demasiado larga, la separación temporal se vuelve pequeña en relación con el tiempo total de vuelo. Tal como se puede observar en la ecuación 28, el tiempo de vuelta puede disminuir al incrementarse la intensidad del campo.

El tiempo para que un ion atraviese una distancia s a partir de su posición inicial S_0 puede obtenerse de la ecuación 17. Con las raíces de esta ecuación y nuevamente usando $\sqrt{2U_0/m}$ para v_0 obtenemos:

$$t = \frac{-\sqrt{2mU_0}}{Eq} \pm \frac{\sqrt{2m[U_0 + Eqs]}}{Eq} \quad (29)$$

Finalmente un convertidor transforma la señal analógica del detector para almacenar los datos en una computadora y procesarlos. Los espectros de masas que se obtienen representan la corriente que se genera en el detector en función del TOF de los iones, con tiempos generalmente entre 1-30 μs .

Ambahartzumian y Letpkhov [3], en 1972 fueron los primeros en conjuntar los métodos para la detección e identificación de moléculas complejas con técnicas de fotoionización molecular selectiva.

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

-Los estados electrónicos de las moléculas poliatómicas son mucho más complejos en su naturaleza y el espectro molecular de absorción a veces tiene pequeñas estructuras.

-En contraste con los átomos, las moléculas tienen más grados de libertad, esto es, pueden rotar y vibrar. La excitación multifotónica podría darle a la molécula una energía tal que, si el estado intermedio al que excita no tiene una configuración muy estable la molécula se disocia.

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

-La sección transversal de fotoionización molecular, como una regla general, es varios órdenes de magnitud más pequeña que la sección transversal atómica, lo cual hace necesario el uso de fuentes de radiación más poderosas y sistemas para

la producción de moléculas originales.

Sistema Experimental

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

El sistema está constituido por un láser Nd:YAG, un espectrómetro de masas tipo tiempo de vuelo, el dispositivo de vacío e introducción del gas y el sistema de detección.

En el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo se distinguen cuatro etapas, la de introducción y ionización de la muestra, la de aceleración de los iones, la región de deriva y la de detección de iones de acuerdo a su masa.

Sistema de Introducción de Muestra: Haz Molecular Supersónico

Cuando se desea estudiar los estados mecánico-cuánticos de las moléculas con muy alta resolución, aparecen dos problemas que dificultan el estudio, uno de ellos es la obtención de una muestra de moléculas a una temperatura lo suficientemente baja para prevenir la disociación térmica y además producir preferentemente en su estado base de manera que solamente presente pocos estados rotacionales y vibracionales. La segunda dificultad tiene que ver con el medio que será capaz de soportar el sistema molecular sin introducir en él cambios indeseables y

complicaciones en el espectro por ejemplo el uso de gas portador. Una muestra espectroscópica adecuada podría ser un ensamble de moléculas, todas en un estado cuántico particular bien definido (usualmente el estado de menor energía), viajando en el espacio libre con una distribución de velocidad estrecha y una densidad suficientemente baja de tal forma que las interacciones intermoleculares sean despreciables.

El haz molecular es un cúmulo de gas en expansión extraído desde un reservorio de alta presión (P_0) hacia un ambiente de baja presión (P_f) a través de una o varias aperturas colimadoras.

En 1953, Kantrowitz y Grey propusieron el jet supersónico como una fuente de haces moleculares. Aunque su motivación parece haber sido el mejoramiento en la intensidad del haz, también encontraron que la fuente sugerida por ellos podía producir un enfriamiento de los grados de libertad traslacional e internos de las moléculas en el haz.

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

Para la obtención de bajas temperaturas se utilizan más frecuentemente gases atómicos debido a que ellos no almacenan energía en grados de libertad rotacional y vibracional. Para una expansión dada, los gases atómicos alcanzarán una temperatura más baja que los gases moleculares.

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

El sistema de introducción de la muestra (válvula pulsada) se opera mediante un control (IOTA-ONE) que tiene tres módulos, dos de ellos son en modo interno, en el cual el sistema permite la apertura de la válvula a través de opciones que el mismo control opera, y uno en modo externo (un solo pulso) en el que la apertura de la válvula se realiza a través de un pulso proveniente de otros sistema

cualquiera. Este último, es el modo de trabajo conveniente para la sincronía de los pulsos láser con los pulsos del haz molecular. Adicionalmente, este dispositivo controla en forma separada el tiempo de apertura y el tiempo de cerrado de la válvula. El valor mínimo para el tiempo de apertura es de $5\mu s$ y para el tiempo de cerrado es de 0.1 ms. En este trabajo el control de la válvula se realiza en modo externo, utilizando la señal de disparo del láser. El tiempo de apertura puede optimizarse en cada experimento, dependiendo esto de la volatilidad de las especies moleculares estudiadas. La muestra, en condiciones normales, puede estar en cualquiera de los estados de agregación (gas, líquido y sólido) y por lo tanto en cada caso es necesario un procedimiento diferente para su introducción al tubo de vuelo.

En el caso del pentadieno, en condiciones normales de presión y temperatura, su estado es gaseoso, pero su presentación comercial es empaquetado con la presión necesaria para que esté en estado líquido. De tal manera que al introducirlo en el experimento solamente fué necesario ajustar una compuerta que permitiera la introducción del pentadieno en forma gaseosa para llevar a cabo el experimento.

Sistema Láser Nd:YAG

Láser Nd:YAG

El láser de Granate de Aluminio e Ytrio dopado con Neodimio (Nd: YAG) tiene una importancia particular por sus características de potencia y estabilidad. El ancho temporal del láser es bastante largo, por lo que normalmente se usa un

Q-Switch para acortar el pulso y aumentar su potencia. El pulso resultante es menor de 10 ns y su potencia es de varias decenas de megawatts [24]. La línea fundamental del láser es de 1064 nm, pero la intensidad con la que se obtiene permite realizar conversiones de frecuencia al hacerle incidir sobre cristales no lineales, tales como: Fosfato de dideuterio y potasio (KDP). De esta forma es posible obtener una línea secundaria de 532 nm y hacer pasar ésta por un segundo cristal se obtiene una línea de 266nm. Para producir la longitud de onda de 355nm, se mezcla en un cristal no-lineal la línea de 532nm, variando las razones Energía/pulso de 0-50mJ con duración por pulso de 8ns. Se puede variar la energía por pulso entre 0-200mJ con una duración por pulso de 8ns, lo cual genera potencias de $0-2.5 \times 10^7 \frac{J}{s}$ e intensidades de $0-2 \times 10^{10} \frac{W}{cm^2}$.

Tubo de tiempo de vuelo

El espectrómetro de masas de tiempo de vuelo empleado en este trabajo puede esquematizarse como en la figura 5. El sistema consiste básicamente de tres regiones de alto vacío alineadas sobre un mismo eje; región de interacción, región de aceleración y región de vuelo libre.[20]. La función de cada una de estas etapas ya ha sido expuesta con anterioridad.

La región de interacción está delimitada por un par de placas paralelas de acero inoxidable separadas por una distancia de $7 - 9mm$. Ambas placas tienen una perforación en el centro de aproximadamente 1 cm de diámetro que ha sido cubierta con una malla reticular de 95% de transmisión. A cada una de estas

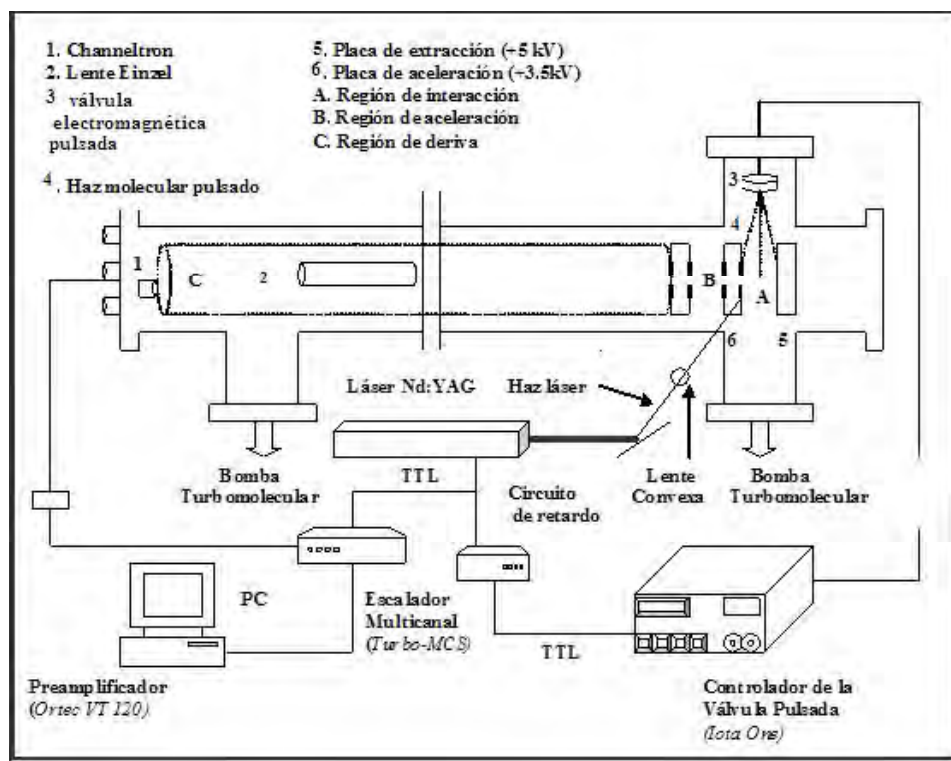


Figure 5: Diagrama del dispositivo experimental

placas se les aplica una diferencia de potencial generándose un campo eléctrico constante entre ellas, que se encarga de separar los iones de los electrones en sentidos opuestos. Los iones pasan a través de la malla a la segunda región denominada de aceleración. Esta parte se encuentra delimitada por la placa polarizada a 3.5 kV y una tercera placa aterrizada ($V=0$), separadas por una distancia de 10 mm.

La región de vuelo libre tiene una longitud de un metro y empieza en la tercera placa y termina en el detector de partículas. En esta región ocurre la mayor separación de los iones. Se llama región de vuelo libre debido a que dentro de ella no hay campos eléctricos o magnéticos que cambien la energía cinética de

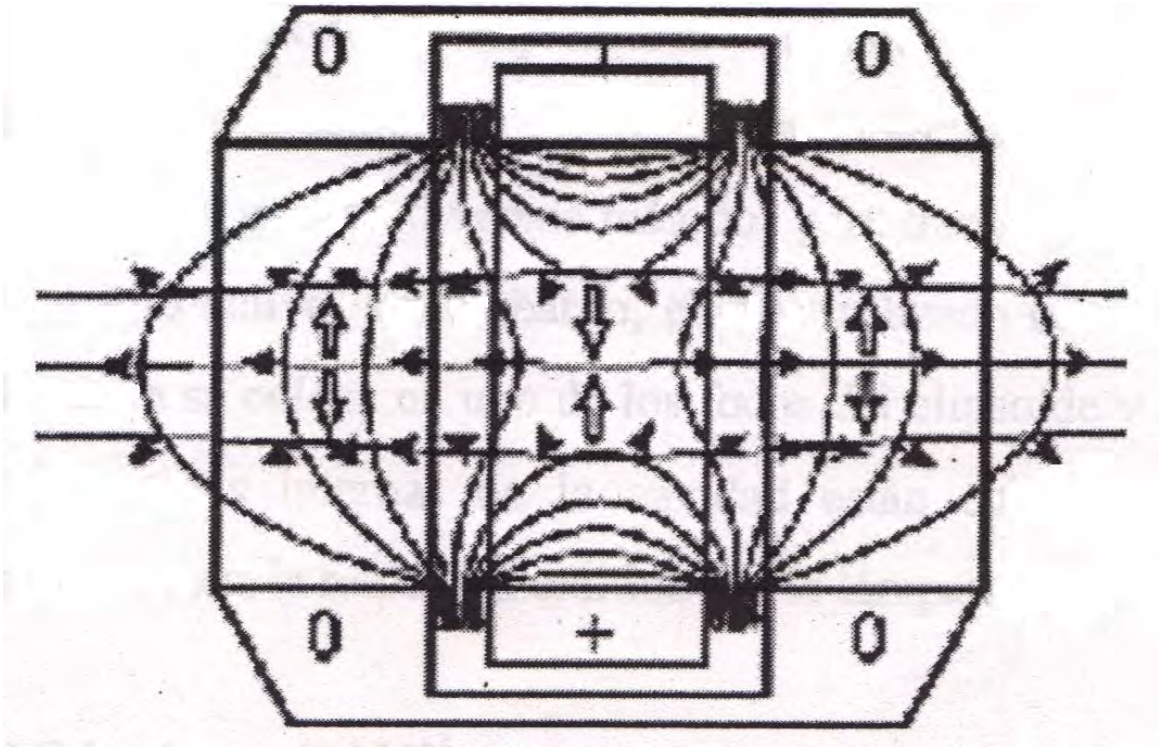


Figure 6: Lente Einzel Las fuerzas aceleradoras y desaceleradoras se indican con flechas negras. El efecto total de las fuerzas es representado con flechas blancas

los iones. Consiste de un tubo de acero inoxidable conectado a tierra, de un metro de longitud y 6 cm de diámetro.

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

El segundo elemento es una lente Einzel, este dispositivo es un sistema óptico

electrostático que permite enfocar partículas cargadas en una región del espacio bien determinada, su funcionamiento se asemeja al mostrado por los lentes ópticos.

Polarización del tubo de tiempo de vuelo

La parte interna del tubo de tiempo de vuelo se encuentra constituida por las placas de aceleración, las placas deflectoras, la lente Einzel y el detector, mientras que la parte externa está relacionada con las fuentes de voltaje que polarizan cada uno de los elementos internos. Para la polarización de las placas de extracción se utiliza una fuente de alto voltaje de 0-5 kV. El detector, multiplicador de electrones (Channeltron), se polariza con una fuente que tiene varias salidas, para el detector se usó un voltaje de 3.5 kV negativo colocado en la cabeza del detector para alimentar el sistema de multiplicación de electrones por emisión de secundarios, las placas se polarizan con salidas de ± 390 V. La selección de estos voltajes se realizó teniendo en cuenta las posibilidades del laboratorio y considerando los potenciales utilizados en sistemas similares al empleado en este trabajo.

Sistema de Vacío

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

La primera bomba turbomolecular se encuentra inmediatamente debajo de la

región de interacción, mientras que la otra se encuentra debajo del detector Channeltron. Mediante una bomba seca se respalda a las turbomoleculares a través de una "T". Con este arreglo se alcanza un vacío del orden de 10^{-8} Torr, que resulta suficiente para este tipo de experimentos. Finalmente, es importante mencionar que la medición de la presión se realiza cerca de la región de interacción con un medidor de filamento incandescente. La presión que se menciona anteriormente se mide cuando el sistema de inyección de la muestra está cerrado (presión base) dando un valor de 10^{-5} Torr en el momento en que se pone en funcionamiento el sistema de inyección de la muestra.

Sincronía

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

La sincronía se lleva a cabo utilizando un circuito de retardo (Multivibrador-

Monoestable SN74LS123). Con este circuito podemos controlar el tiempo en que el haz molecular se dispara al interior de la cámara de interacción. La interacción entre el haz láser y el haz molecular se lleva a cabo mediante la siguiente secuencia:

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

Para lograr la sincronización es importante estimar la velocidad de la muestra a la salida de la válvula y de allí el tiempo que tarda la muestra en alcanzar la región de interacción. En las condiciones de nuestro experimento la velocidad del gas a la salida de la válvula es del orden de 500 m/s. Con base en este valor hemos determinado experimentalmente el valor óptimo de retraso entre el disparo del haz láser y la apertura de la válvula. El láser interacciona con el gas a una frecuencia de 10 Hz (un pulso cada 100 ms). El primer pulso láser no interacciona con la muestra, pero permite abrir la válvula 99.2 ms después para que el pulso de gas interaccione con el segundo láser.

Detectores de iones

El detector de iones utilizado (channeltron, Sjets-KBL-10RS) se encuentra al final del tubo de tiempo de vuelo, bajo condiciones de alto vacío. Los extremos del detector están sometidos a una diferencia de potencial lo que permite que cuando una partícula de cierta energía toca la superficie del detector, el recubrimiento semiconductor de éste desprende electrones secundarios, éstos son acelerados hacia el extremo opuesto del detector y conducidos por el voltaje empleado en dirección del ánodo ubicado al centro del detector. En su tránsito desde cátodo al ánodo, se producen más y más electrones por efecto avalancha, obteniéndose así un pulso de corriente medible con mayor facilidad a la salida del detector[34].

Es necesario aplicarle un voltaje negativo de 2.5 kV en la entrada del detector a fin de obtener una ganancia del orden de 1×10^8 . Conjuntamente se utiliza un preamplificador de pulsos Ortec-VT120 a fin de asegurar la detección de pulsos.

Para contar el número de eventos (pulsos detectados) se utiliza un escalador multicanal (Turbo-MCS EG&G Ortec). Este dispositivo hace conteos por canales en función del tiempo; cuando se inicia un registro, el escalador multicanal (MCS) comienza a contar eventos de entrada asignándole el primer canal, al final del intervalo de tiempo elegido, el MCS comienza a asignar los siguientes eventos en el siguiente canal haciendo de este un proceso reiterativo. En el MCS es posible hacer registros múltiples, los cuales se almacenan en su memoria para disminuir la dispersión estadística en el patrón registrado.

Registro y procesamiento de los datos

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

Entre los aspectos más notables del Turbo-MCS, se encuentra un manejo excepcional de extensiones de tiempo, utilizando electrónica analógica y digital de alta velocidad. El tiempo de residencia por canal se puede seleccionar desde 5 ns hasta 65535 segundos y la longitud de registro se puede variar desde 4 hasta 16384 canales. También, presenta otras características como: un discriminador de entrada versátil que acepta señales entre -5V y +5V, con umbral discriminador ajustable desde la computadora de -2.5V a +2.5V, con una resolución de 12-bits. El escalador se conecta a una PC a través de una interfase donde su programa opera en ambiente Windows.

Calibración del Sistema

Es importante contar con una buena calibración del sistema para tener certeza de las mediciones que se realicen. Dos aspectos muy importantes a determinar son el poder de resolución del tubo de tiempo de vuelo y la relación $\frac{m}{q}$ en función del tiempo de vuelo que se discutirá en el siguiente capítulo.

Poder de resolución

En espectroscopía de masas la manera de obtener el poder de resolución es mediante la relación $m/\Delta m$ donde Δm es una diferencia de masas discernible. En TOF-MS es más conveniente trabajar en el dominio del tiempo. Por lo tanto, el poder de resolución puede definirse en términos de $t/\Delta t$.

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

Incertidumbre en las mediciones

Error sistemático

En principio cada pulso debería generar un espectro idéntico, sin embargo, teniendo en cuenta la aleatoriedad de la orientación de las moléculas en el haz molecular, el espectro generado con cada pulso no es igual en cuanto a su intensidad relativa, e incluso muchos pulsos podrían no generar espectro alguno. La suma de un gran número de pulsos, en este caso 5000, permite entonces mejorar

la estadística del experimento y obtener datos más reproducibles. Esta situación es adecuada en experimentos en los cuales se desea hacer análisis cuantitativo de una sustancia dentro de una mezcla o cuando se desea medir la intensidad de la corriente iónica versus la potencia del haz láser, a fin de conocer el número de fotones involucrados en el proceso.

Para lograr una identificación adecuada de los fragmentos iónicos originados en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia (moléculas estudiadas) es necesaria una buena medida del tiempo de vuelo de las partículas cargadas desde la región de interacción hasta el detector. Los parámetros que intervienen en la medida del tiempo de vuelo, según la ecuación 24, y que pueden propagar errores al valor de la relación m/e del fragmento ionizado en forma sistemática, son el voltaje V aplicado a las placas de aceleración, la posición en que ocurre la interacción s_0 , la longitud de la región de aceleración s_a y la longitud de la región de separación D .

En el experimento todos los parámetros, a excepción del voltaje, se pueden considerar constantes en el tiempo, esto quiere decir que en principio, el único parámetro que puede introducir una incertidumbre en la determinación de la masa de los fragmentos es el voltaje, V . De acuerdo con la ecuación 30 el error $\frac{dT_{OF}}{T_{OF}}$ está determinado por:

$$\frac{dT_{OF}}{T_{OF}} = \pm \frac{dV}{2V} \quad (30)$$

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

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de la fragmentación molecular del 1,4-Pentadieno inducida con radiación láser de 266 nm, con intensidades en el intervalo de 5.83 a 19.33 mJ/pulso, usando la espectroscopía de masas tipo tiempo de vuelo.

A partir de los espectros de tiempo de vuelo se identificaron los iones provenientes del pentadieno que dan origen a los máximos de corriente; se determinan las corrientes iónicas (CI), corrientes iónicas relativas (CIR) y corrientes iónicas totales (CIT) en función de la razón energía/pulso del láser.

Se analizaron los procesos de disociación molecular dentro del marco de la teoría de procesos multifotónicos, que propone que el número de iones absorbidos se puede calcular mediante la relación

$$C_i \sim I^n$$

en donde C_i es la corriente iónica, I es la intensidad del láser y n el número de fotones absorbidos.

Para iniciar el análisis es preciso determinar la relación que permite obtener los valores de masa/número de carga (m/z) en función de los tiempos de vuelo para los que se generan máximos de corriente en cada espectro.

Haciendo uso del software comercial Powder X (Apéndice B) fue posible obtener de una manera semi-automática datos como el máximo correspondiente a cada

TOF, el área bajo éstos, así como el ancho a la altura media (FWHM).

Cualitativamente resalta la dependencia en la producción de los diferentes iones y su intensidad (abundancia) como función de la energía de los pulsos del láser.

Curva de calibración

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

$$\begin{aligned}qV &= \frac{1}{2}m_1v_1^2 \\qV &= \frac{1}{2}m_2v_2^2\end{aligned}\tag{31}$$

por tanto, tenemos la siguiente igualdad

$$m_1v_1^2 = m_2v_2^2\tag{32}$$

En la región de vuelo libre tenemos que las velocidades están dadas por

$$\begin{aligned}v_1 &= \frac{1}{t_1} \\v_2 &= \frac{1}{t_2}\end{aligned}\tag{33}$$

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

$$\frac{t_1}{\sqrt{m_1}} = \frac{t_2}{\sqrt{m_2}} \quad (34)$$

Teniendo en cuenta la complejidad del proceso de ionización que se investigó en este trabajo, se procedió a la elaboración de una curva de calibración de tiempo de vuelo en función de la relación m/q , de esta forma es posible identificar en el espectro de tiempos de vuelo el fragmento ionizado que da origen a un máximo de corriente iónica y entonces analizar los posibles mecanismos de fragmentación de una especie molecular que ha sido sometida a la interacción con un campo de radiación electromagnética intensa.

En este caso, usamos como referencia los valores del tiempo de vuelo y el cociente m/z para obtener una gráfica TOF v.s. m/z a partir de los datos teóricos correspondientes a los iones H^+ , C^+ y el origen (0,0). De acuerdo a la relación 35 se hizo un ajuste cuadrático con los tres pares ordenados (TOF, m/z) Figura 7. A partir de la función cuadrática que se obtiene es posible identificar al ion que da origen al siguiente máximo en un espectro, simplemente sustituyendo el valor de TOF en el cual está centrado.

$$TOF \propto (m/z)^{1/2} \quad (35)$$

Para identificar cada uno de los iones resultantes se utiliza la curva de calibración generada de tal manera que si se tienen dos iones con diferente m/z , en este caso por ejemplo los iones H^+ , H_2^+ . El ión H^+ llega al detector en el tiempo

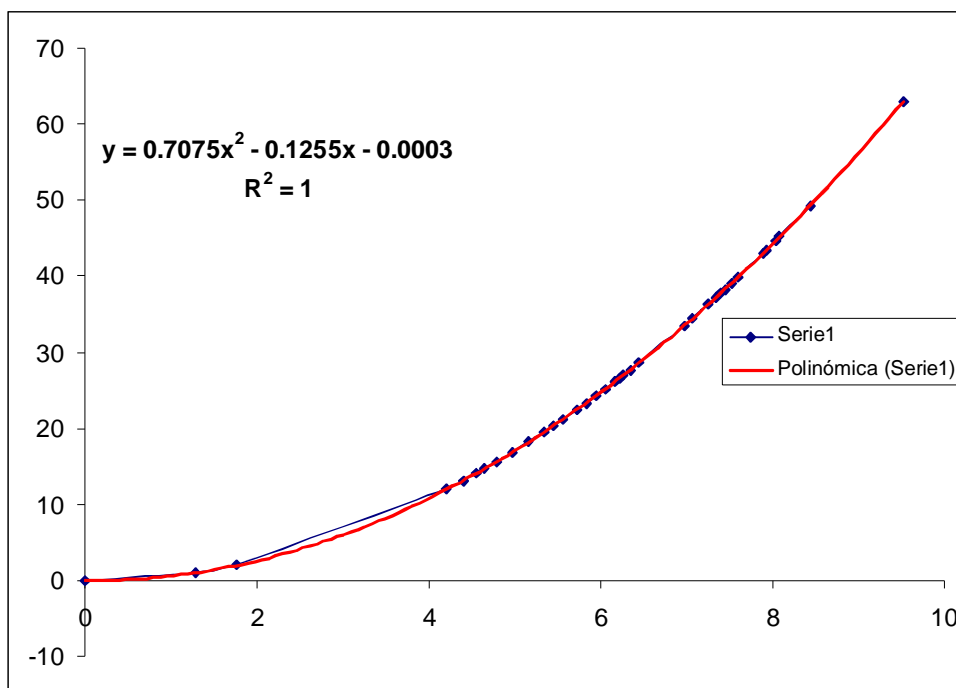


Figure 7: Curva de calibración

$t_1 = 1,32\mu s$ y tiene una masa de 1,00783 uma, por tanto usando la ecuación 34, el pico centrado en el tiempo $t_2 = 1.82\mu s$ corresponde a un ion de masa 2,01566 uma, que coincide con el ión H_2^+ . De la misma manera puede hacerse el cálculo para identificar cualquier otro ion con diferente m/z obtenido en las mismas condiciones experimentales.

En la tabla 4-1 se muestran los iones más abundantes, producto de la disociación multifotónica del pentadieno

En el apéndice A se presentan todos los iones encontrados con base en esta curva de calibración y sus posibles asignaciones. Las incertidumbres porcentuales de los valores m/z son menores al 2% con excepción del ion H_2^+ en la fragmentación

Ion	Tiempo de vuelo	Experimento	Teoría	Incertidumbre porcentual (%)
H ⁺	1.286	1.007	1.007	No aplicable
H ₂ ⁺	1.762	1.97510463	2.01565	2.05
C ⁺	4.2	12	12	No aplicable
C ₂ ⁺	5.946	24.26	24	1.1
C ₂ H ⁺	6.057	25.19587517	25	0.746
C ₂ H ₂ ⁺	6.17	26.15	26.01	0.54
C ₃ H ₃ ⁺	7.524	39.1	39.02	0.32
C ₃ H ₄ ⁺	7.59	39.88	40.03	1.35

Table 2: Tiempos de vuelo y masas de los iones reportados

del pentadieno (su desviación porcentual es de 1.25 %).

En los espectros aparecen los iones H⁺, H₂⁺, C⁺, CH_n⁺ (n = 1, ..., 8), C₂H_n⁺ (n = 0, ..., 5), C₃H_n⁺ (n = 0, ..., 8), C₄H⁺ y C₅H₃⁺, lo cual indica una fragmentación del pentadieno al ser expuesto el sistema a las características de la radiación de láser empleada.

Las figuras 9, 8 y 10 muestran tres diferentes etapas en la dinámica de disociación del pentadieno a 4.46 mJ 11 mJ y 19.33 mJ respectivamente. Se puede observar que conforme la energía va incrementándose en cada pulso, las características de los espectros van cambiando, aparecen otros iones y las intensidades relativas se modifican.

Puede apreciarse que los fragmentos iónicos H_m⁺, C_n⁺ y CH_m⁺ aparecen en los

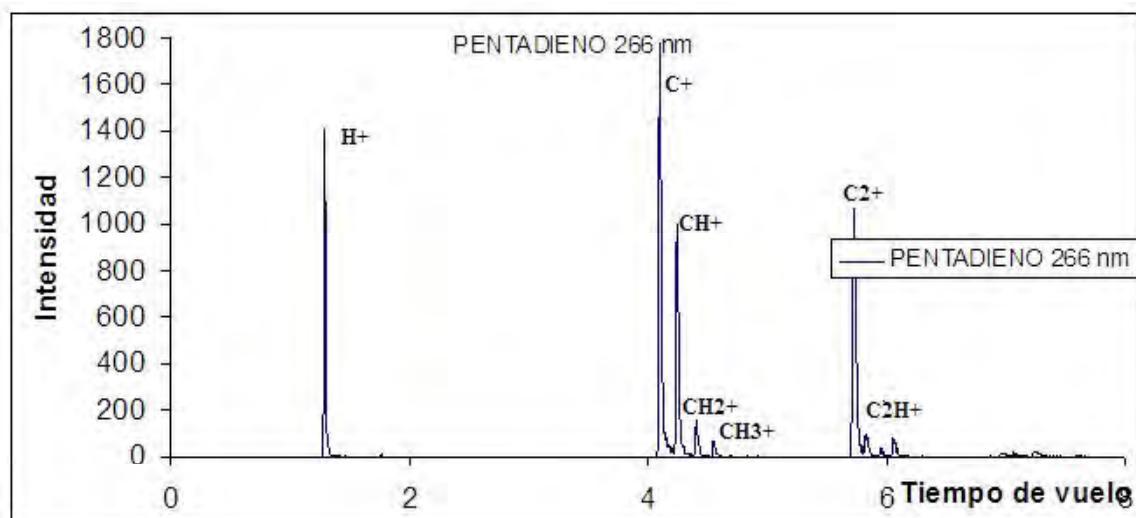


Figure 8: Espectro del 1-4 Pentadieno a 4.46 mJ

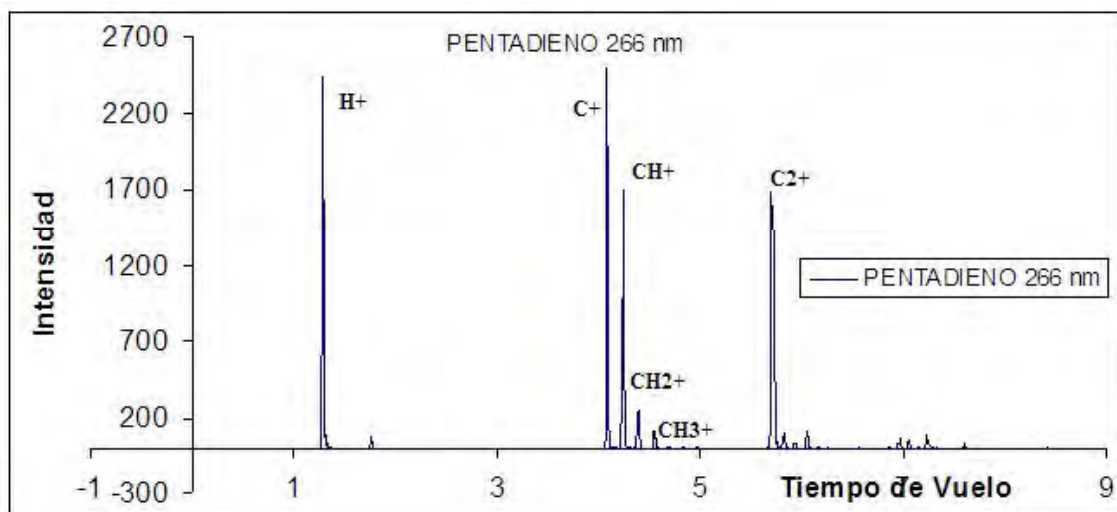


Figure 9: Espectro de 1,4 Pentadieno a 11 mJ

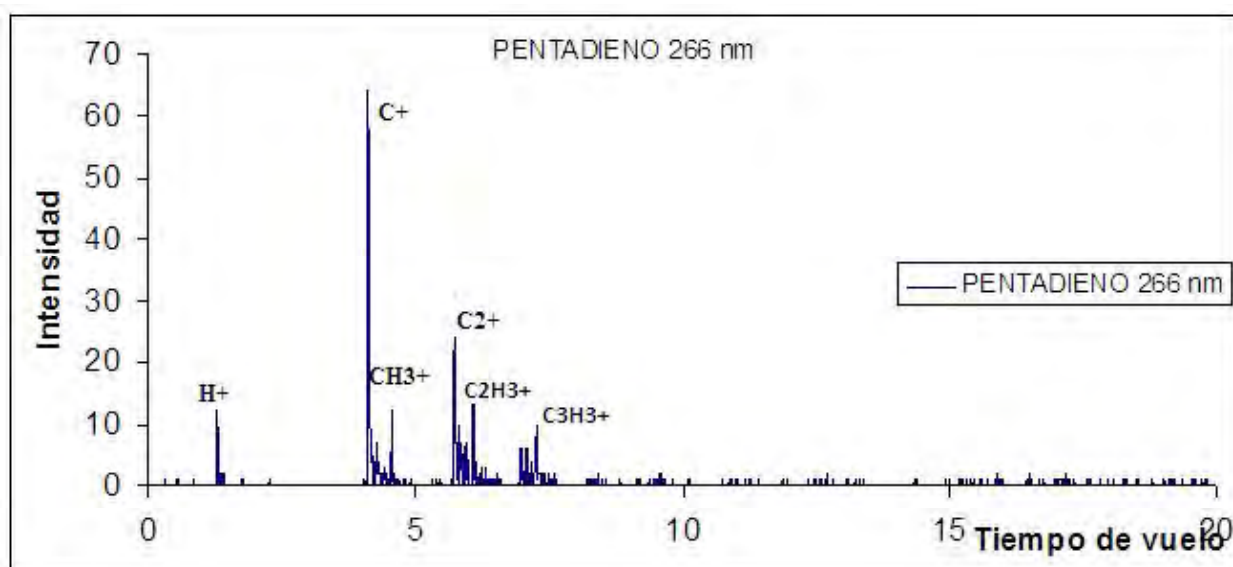


Figure 10: Espectro del 1,4 Pentadieno a 19.3 mJ

espectros de TOF en todo el intervalo de energías empleado.

Además de los principales fragmentos de la disociación molecular, se identificaron otros iones en los espectros; estos últimos no fueron considerados en el análisis ya que muchos de ellos sólo aparecen a ciertos valores de energía por pulso del láser, además de que sus abundancias relativas representan en conjunto menos del 0.6% de la corriente ionica total posiblemente debido a la dificultad para deshacer los enlaces involucrados haciendo inadecuado el uso de la ecuación 1.

Aquí es pertinente hacer una pequeña aclaración respecto al programa utilizado para el análisis de los datos. El programa empleado detecta únicamente máximos de corriente ionica cuya intensidad sea mayor a la intensidad umbral definida por el usuario, la cual fue elegida en 0.3% de la intensidad del pico base de cada espectro.

La ionización y disociación multifotónicas que pueden alcanzarse con láseres de gran potencia dependen de su intensidad, ancho temporal y longitud de onda. Con radiación UV en el régimen de nanosegundos e intensidades mayores de 10^9 W/cm² la fragmentación molecular que se ha estudiado es extensa y sus espectros consisten de iones de pequeña masa/carga. La duración relativamente grande de los pulsos de láser en el régimen de nanosegundos favorece ampliamente la fragmentación a través de un proceso de Disociación-Ionización (DI). A partir de estas consideraciones los resultados del presente trabajo con radiación de 266

nm son consistentes con los procesos de absorción multifotónicos a través del mecanismo DI y nos permiten observar la fragmentación extensa del pentadieno en iones de masa/carga relativamente baja ($1 \leq m/z \leq 40$).

Procesos de fragmentación

La fragmentación extensiva del pentadieno observada se lleva a cabo mediante la absorción de varios fotones, dando principalmente como resultado los iones H^+ , C^+ , C_2^+ , C_2H^+ , y $C_3H_4^+$. La aparición de estos iones $C_2H_n^+$ ($N = 0, \dots, 5$), $C_3H_n^+$ ($n = 0, \dots, 8$), C_4H^+ y $C_5H_3^+$ puede atribuirse a un proceso en el cual los fragmentos de mayor masa pueden absorber más fotones para ser disociados nuevamente o bien ionizados.

Es importante hacer notar la presencia de los iones C^+ , C_2^+ y C_3^+ sin enlace con algún hidrógeno que nos indica una ruptura de enlaces C-H y C-C en el proceso multifotónico, debido principalmente a la pérdida de hidrógenos. Cabe mencionar que no se observó el ion de la molécula de pentadieno, probablemente por que se trata de absorción no resonante.

Corrientes Iónicas

Las corrientes iónicas muestran el comportamiento de cada ion conforme se incrementa la energía/pulso, de aquí, es posible obtener el número de iones producidos como función de la corriente elevada a algún exponente (I^n) (ecuación 1) donde n es el número de fotones necesarios para la fragmentación.

Para el cálculo de las corrientes iónicas es necesario determinar el área bajo

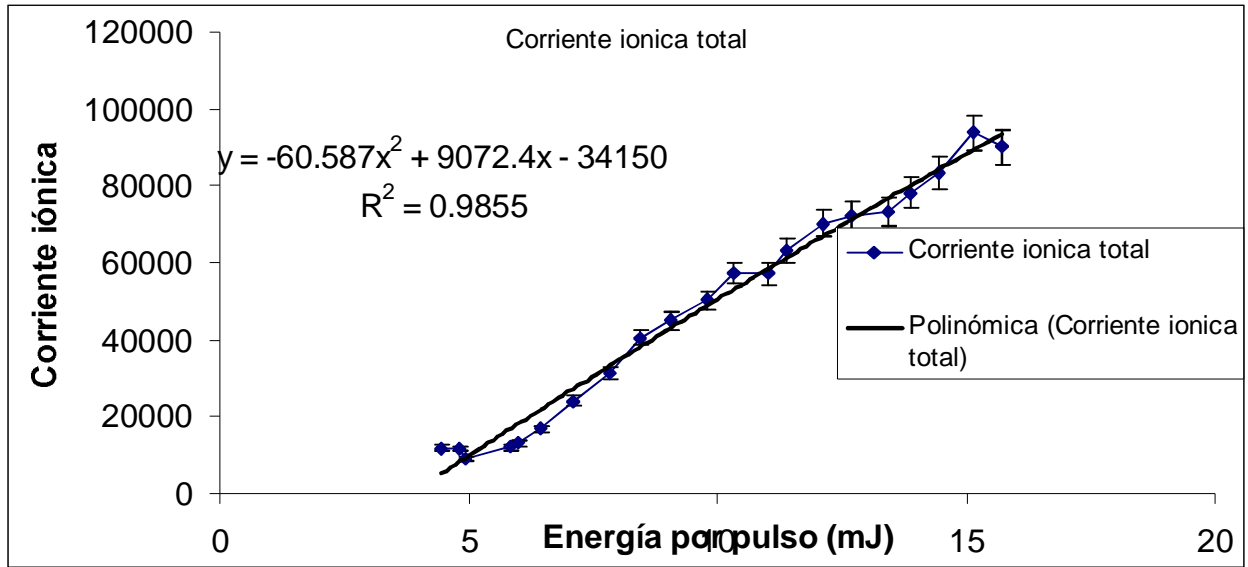


Figure 11: Corriente iónica total

cada pico del espectro obtenido. En este caso se integraron del orden de 25 espectros del tipo mostrado en las figuras 9, 8 y 10. El espectro presenta una serie de máximos distribuidos alrededor de diferentes valores de t , a cada una de estas distribuciones se le ajustó una función gaussiana a fin de tener un criterio para determinar de forma más precisa el tiempo de vuelo al que se producen máximos de corriente y poder calcular de forma adecuada su área, así como determinar su anchura a la altura media (FWHM) y estimar su resolución.

Una vez que se cuenta con estos datos podemos obtener la corriente iónica total haciendo la suma de las áreas para cada energía por pulso Figura11

De igual manera, es posible obtener una relación de la corriente iónica con la energía por pulso para cada ion obtenido como se muestra por ejemplo en las

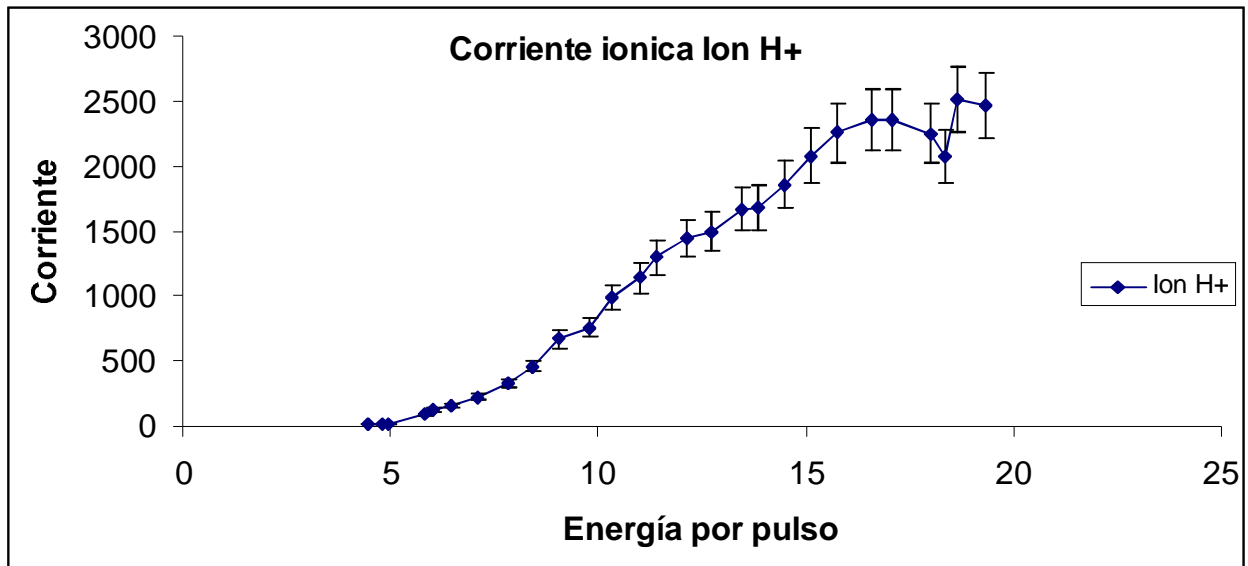


Figure 12: Corriente ionica del ion H+

figuras 12 y 13

Corrientes iónicas relativas

Con base en los espectros de Tiempo de vuelo que se obtuvieron en este trabajo, se consiguió información parcial acerca del canal a través del cual se formó un fragmento iónico. Debido principalmente a que sólo se cuenta con los productos finales de la fragmentación, es posible determinar a partir de las corrientes iónicas, cuáles son los fragmentos iónicos más estables, estimar la energía necesaria para su formación y algunos aspectos sobre la dinámica de fragmentación al variar la intensidad láser una vez que se han obtenido las corrientes iónicas relativas, es decir, normalizando las corrientes iónicas individuales a la corriente ionica total y el número de fotones absorbidos.

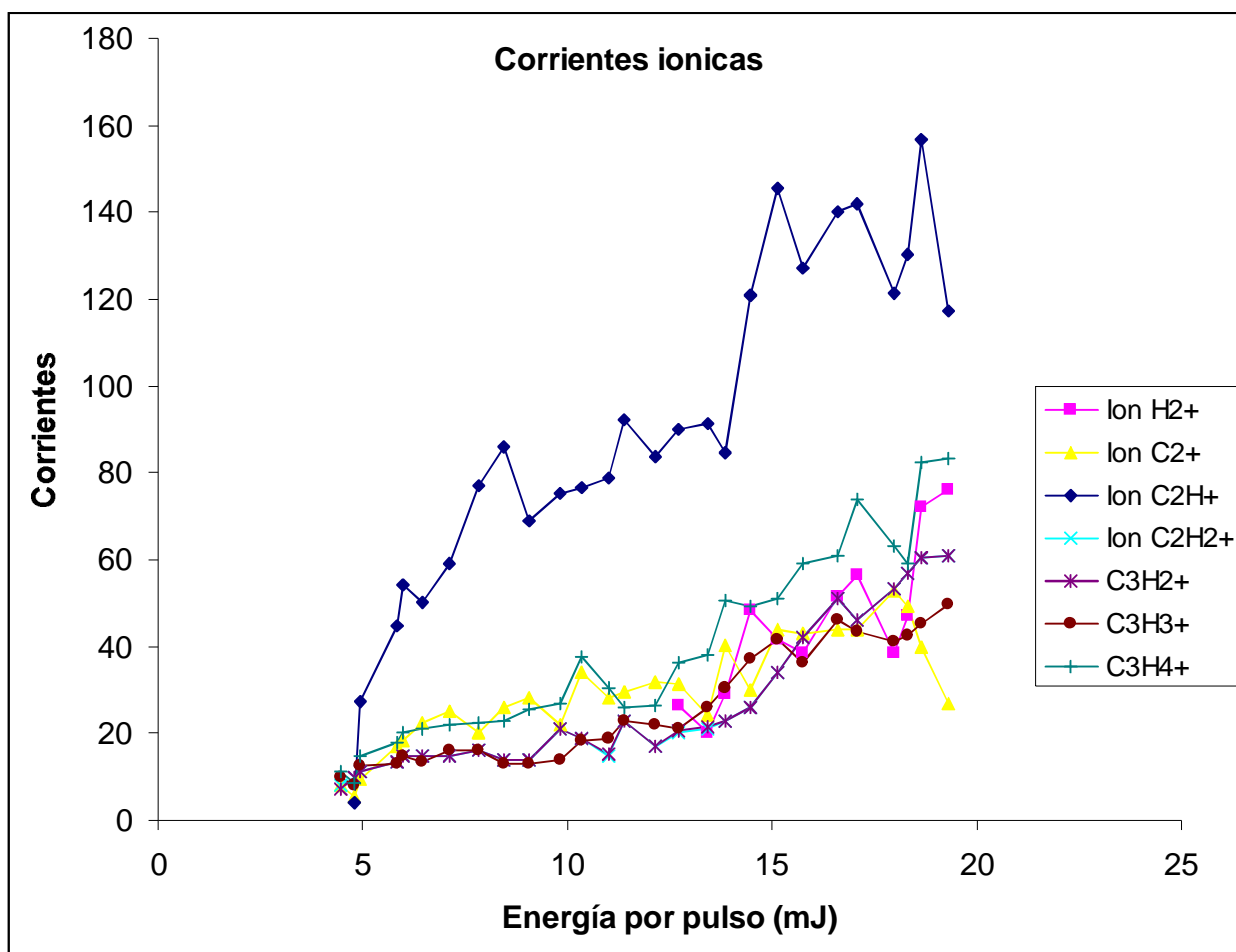


Figure 13: Corrientes ionicas de diferentes productos

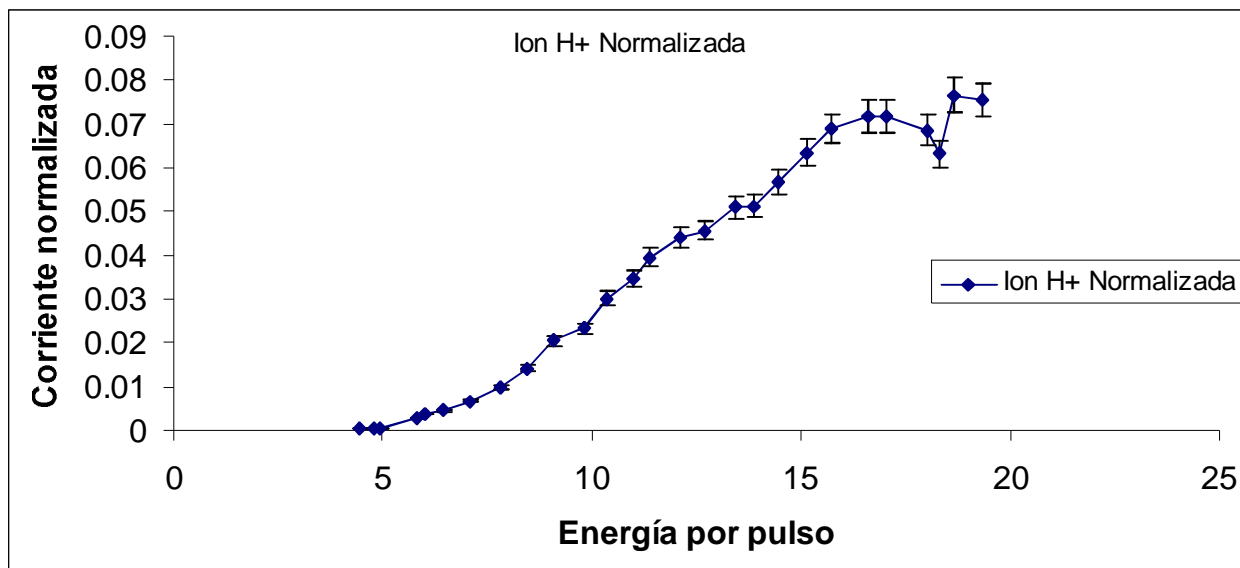


Figure 14: Corriente ionica relativa del ion H+

La producción de los iones más abundantes y por ende los que tienen un mayor aporte a la corriente iónica total, resultaron ser H^+ , C^+ , C_2^+ , C_2H^+ y $C_3H_4^+$, representando aproximadamente el 52.7% de la ionización total en el intervalo de energía entre 4.43 y 19.33mJ/pulso. Los resultados de corrientes iónicas relativas que corresponden a diferentes fragmentos se muestran en las figuras 4.8-4.14.

La tabla 4.2 muestra las contribuciones a la corriente iónica total, y se identifican cuáles son los fragmentos más abundantes. El ion hidrógeno contribuye con un 27.1% , como era de esperarse es el que presenta un comportamiento más estable y una aportación a la corriente iónica total mayor mostrando la facilidad que se tiene para poder desprenderlo de la molécula para producir hidrógeno.

Los iones H_2^+ , $C_2H_2^+$, C_2^+ y $C_3H_3^+$ son los que presentan una menor contribución

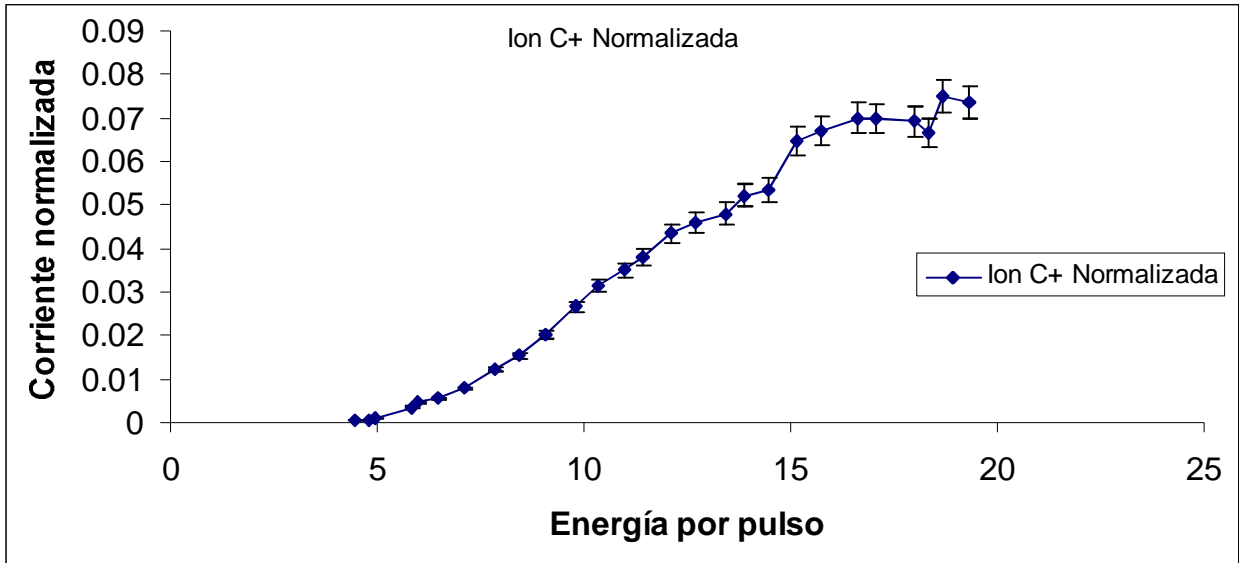


Figure 15: Corriente ionica relativa del ion C+

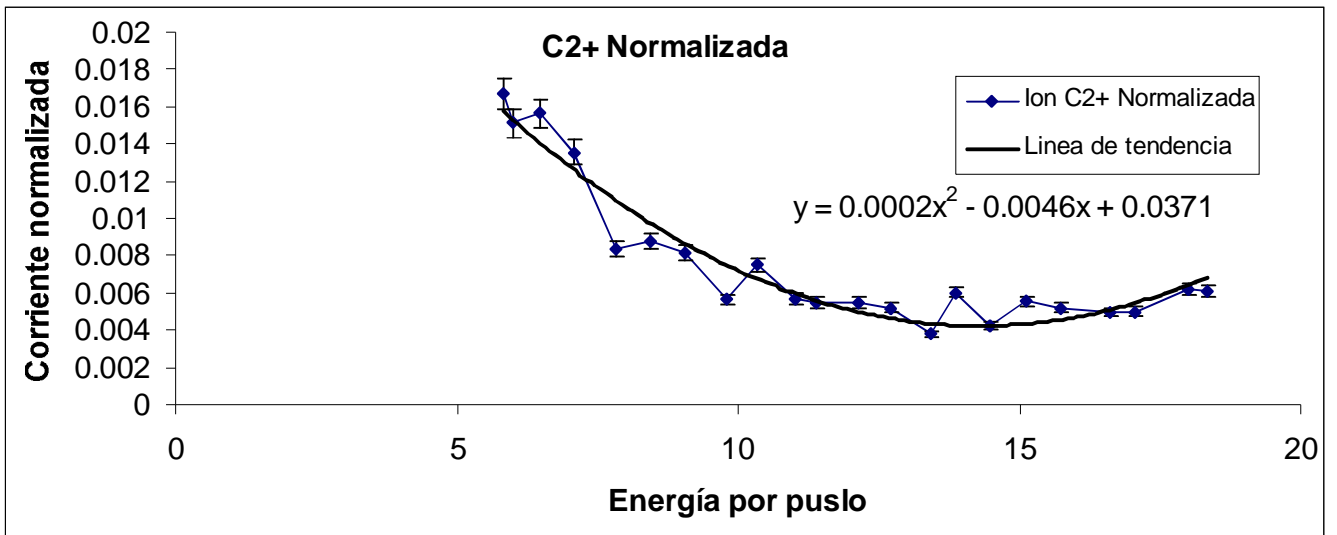


Figure 16: Corriente ionica relativa del ion C2+

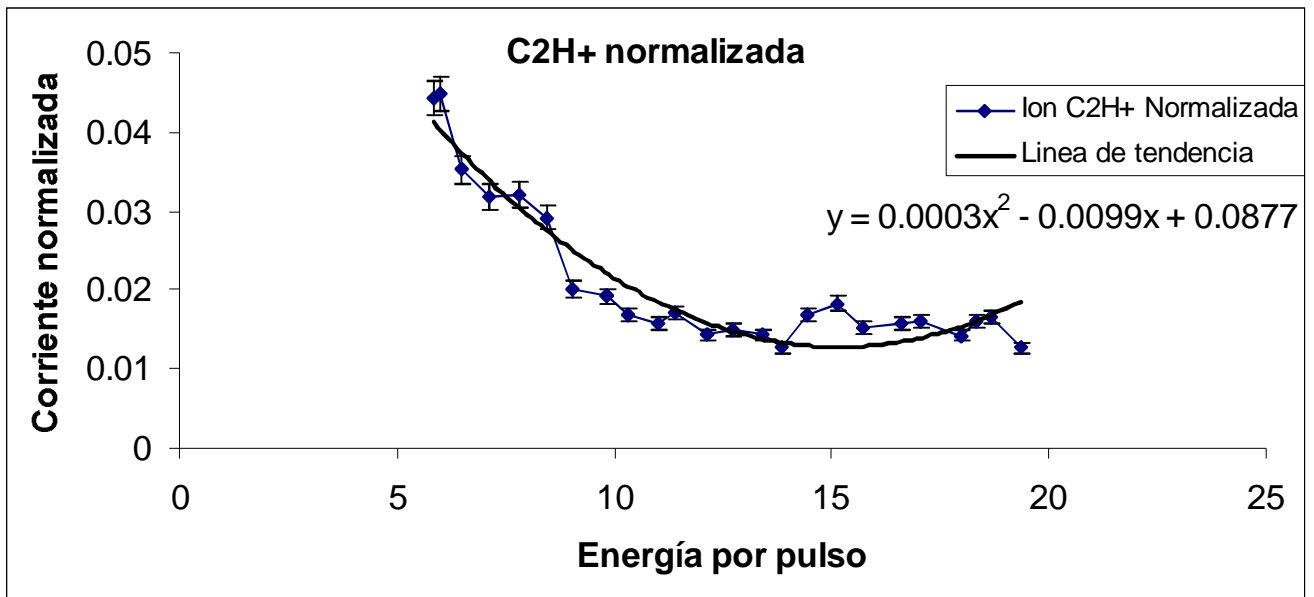


Figure 17: Corriente ionica relativa del ion C2H+

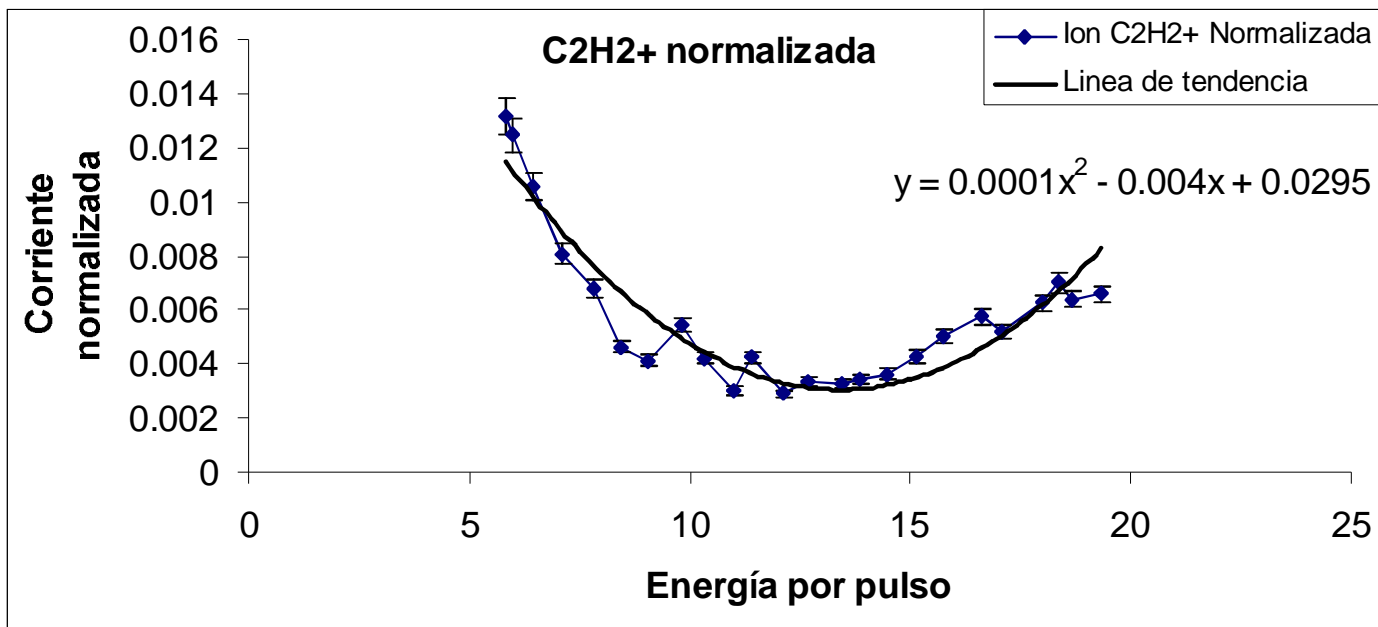


Figure 18: Corriente ionica C2H2+ normalizada

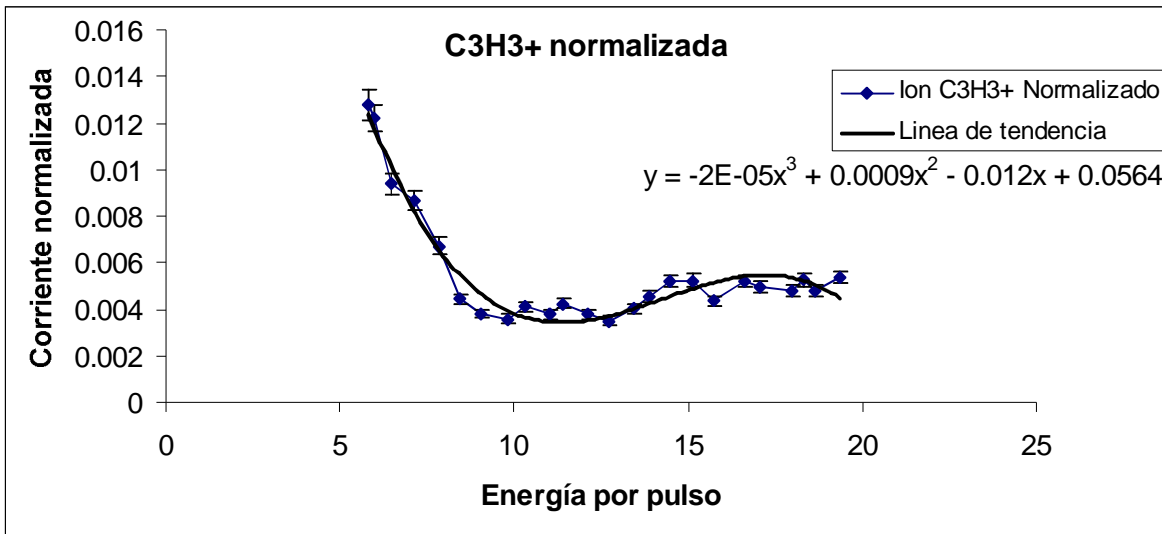


Figure 19: Corriente ionica C3H3+ normalizada

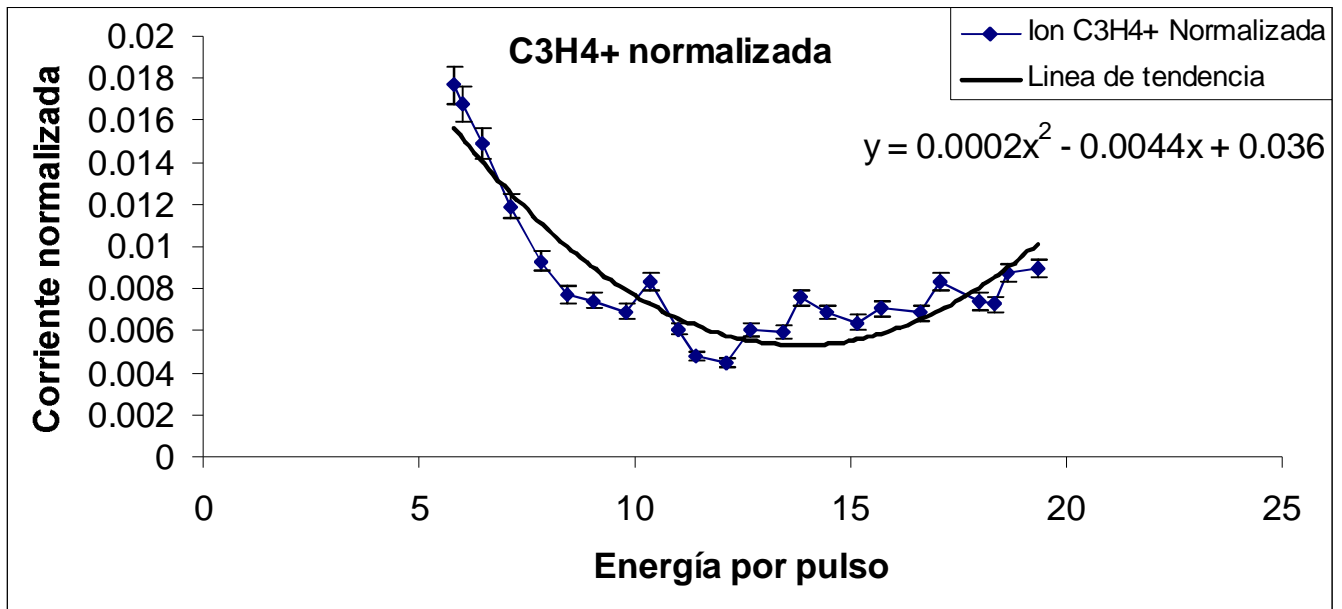


Figure 20: Corriente ionica relativa del ion C3H4+

m/z	Ion	*Región de análisis (mJ)	Contribución máxima (%)
1	H ⁺	4.46-19.33	27
2	H ₂ ⁺	12.7-19.33	0.82
12	C ⁺	4.46-19.33	18.91
14	C ₂ ⁺	5.83-18.33	1.66
	C ₂ H ⁺	5.83-19.33	4.48
24	C ₂ H ₂ ⁺	5.83-18.259	1.31
25	C ₃ H ₃ ⁺	5.83-19.33	1.27
36	C ₃ H ₄ ⁺	5.83-19.33	1.76

Table 3: Aporte promedio a la CIT de los fragmentos del pentadieno *Las energías corresponden antes de la saturación

a la corriente iónica total. Más adelante se analiza si esto repercute en el análisis para obtener el número de fotones absorbidos. De aquí se puede ver claramente la razón de excluir del análisis los iones con contribución menor al 1.5% de la corriente iónica total.

La corriente iónica relativa del ion H^+ muestra un comportamiento casi lineal hasta los 13.43 mJ con una intensidad porcentual que inicia en los 3.21% y termina en 26.14% donde inicia una curva que sugiere una fase de saturación. El ion H_2^+ presenta un comportamiento mucho más errático. Puede apreciarse que su intensidad es muy baja haciendo complicado diferenciar un máximo real del ruido alrededor de dicho máximo.

El ion C^+ sigue un comportamiento muy parecido al ion H^+ , casi lineal desde intensidades 7.9% hasta 18.12 % que corresponden al intervalo de 5.83 a 18.12 mJ por pulso, a partir de esta energía y hasta los 19.33 mJ presenta una saturación.

A partir de el ion C_2^+ se encuentra un comportamiento totalmente distinto a los tres iones anteriores .

En el caso de la corriente iónica relativa del ion C_2^+ inicia a una intensidad de 1.6% y de ahí comienza la disminución hasta los 0.56% correspondiente a 9.8 mJ por pulso. Desde este punto la corriente sigue un comportamiento casi lineal como se refleja al ver que para la última energía por pulso tiene una intensidad relativa de 0.6%.

La corriente iónica del ion C_2H^+ inicia con una intensidad relativa de 4.4% y

termina en los 1.5% manteniéndose casi horizontal en el intervalo de 11 mJ hasta los 19.33 mJ.

El ion $C_2H_2^+$ hace una curva con un valle de intensidad 0.2% a los 12.13 mJ por pulso. En los 19.33 mJ la intensidad es de 0.6% y al inicio de la corriente iónica su intensidad es de 1.3%.

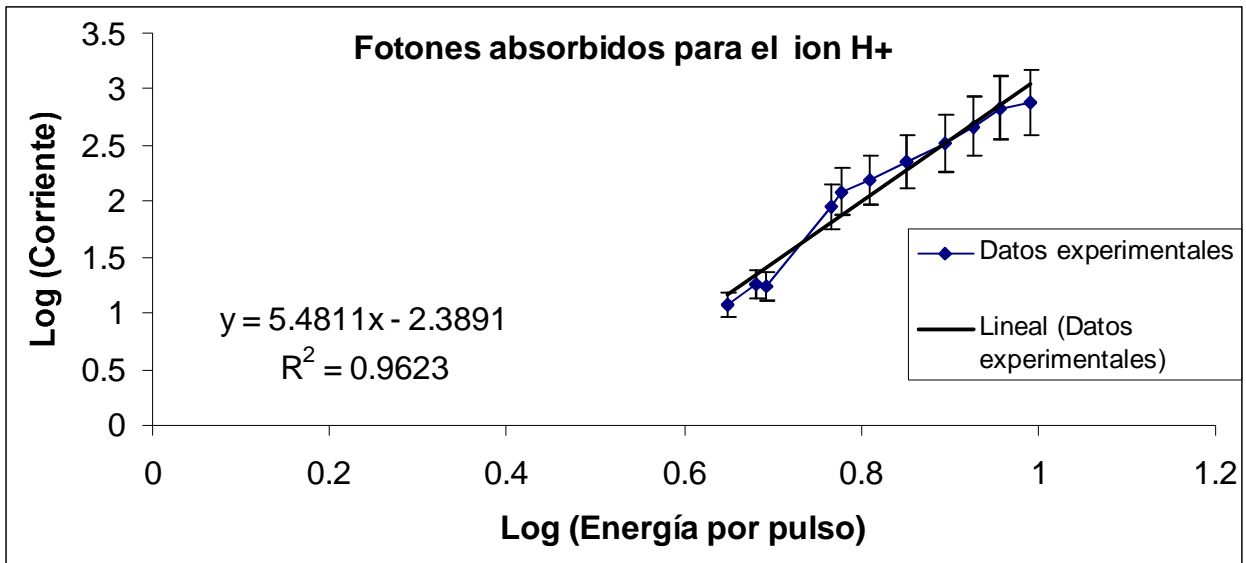
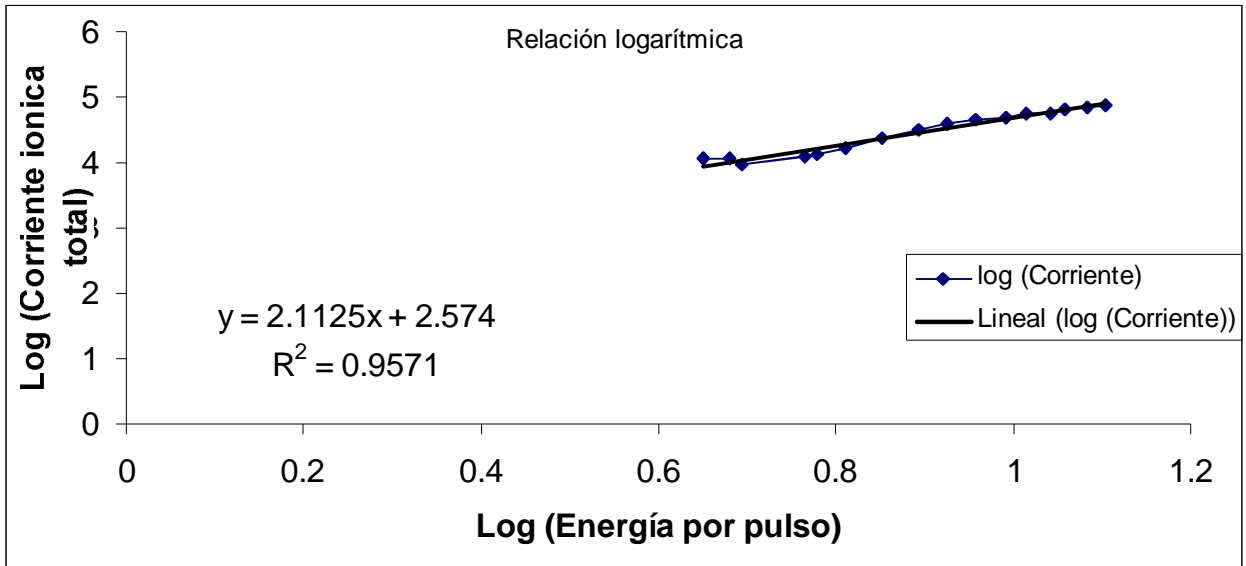
Los iones $C_3H_3^+$ y $C_3H_4^+$ vuelven a mostrar una disminución en la corriente para después estancarse respectivamente en 0.45% y 0.66% en promedio.

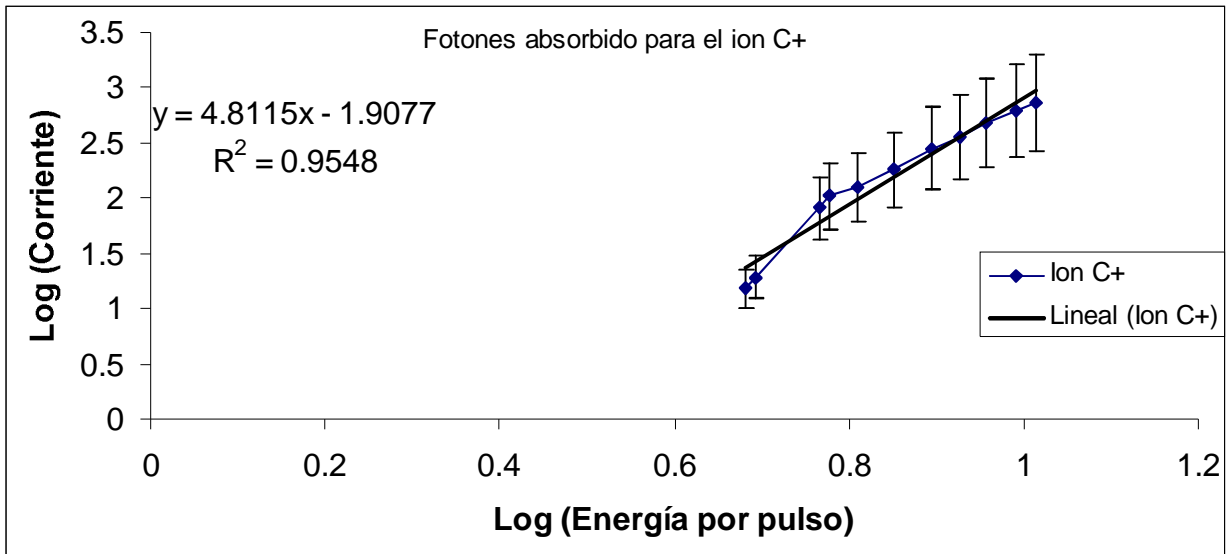
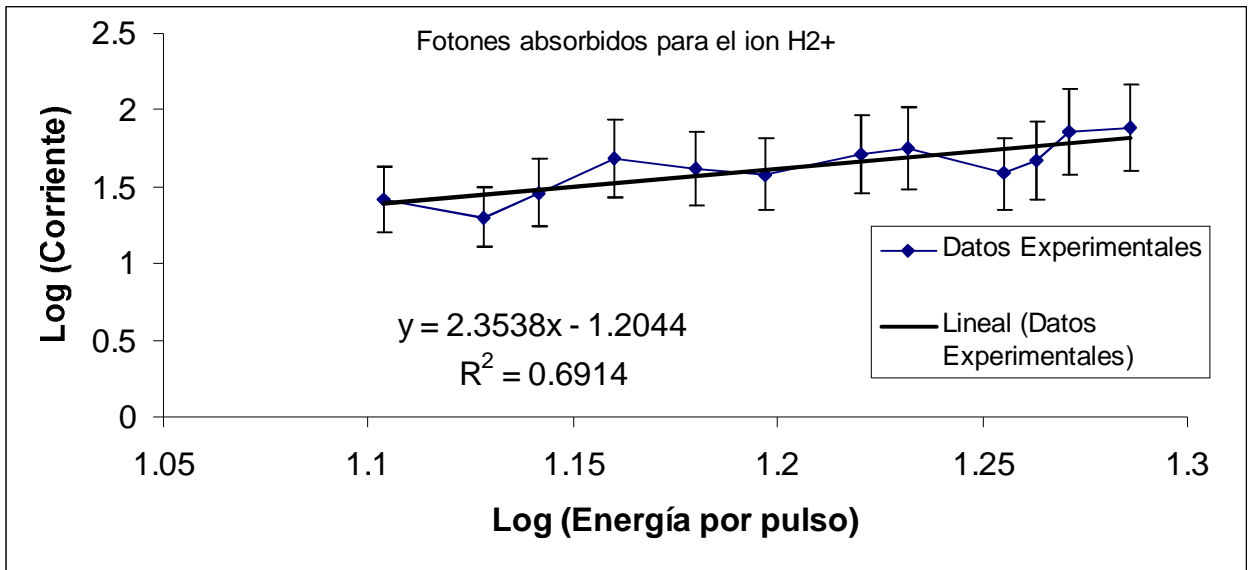
Fotones absorbidos que inducen la fragmentacion molecular

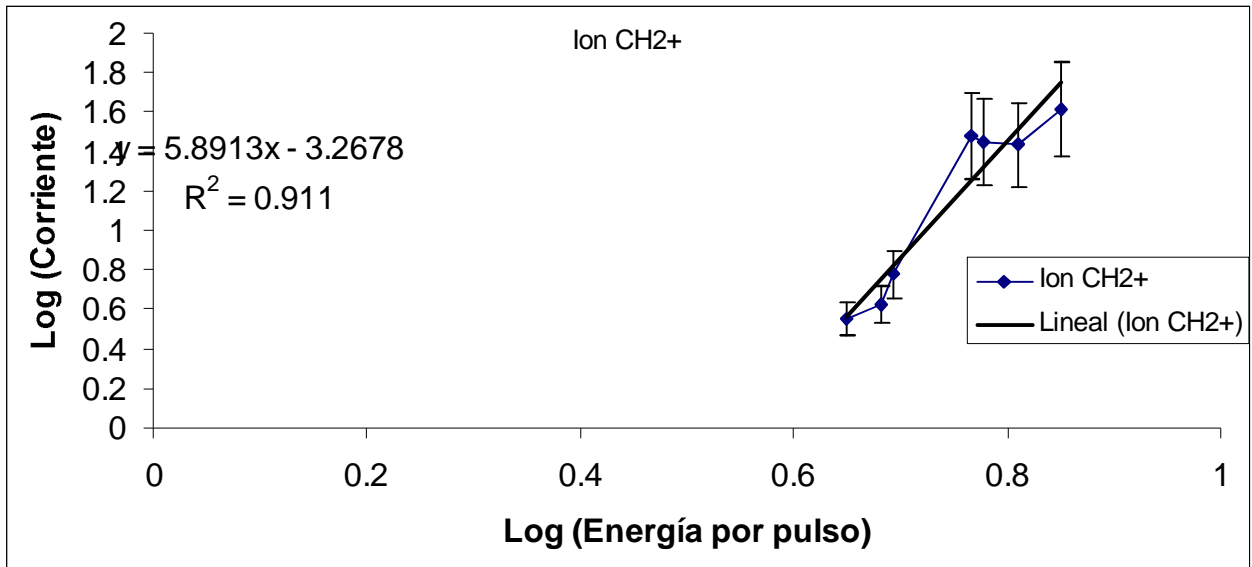
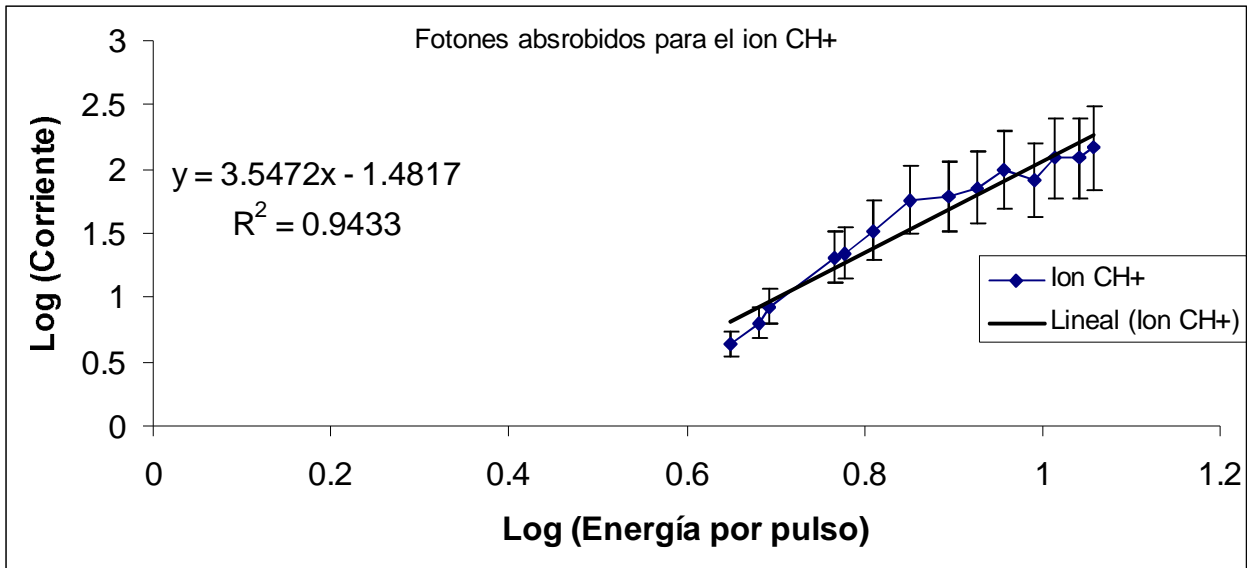
La saturación y fluctuación de las corrientes ionicas del pentadieno dificultan la interpretación del orden del proceso (número de fotones absorbidos) a intensidades de láser muy altas.¹

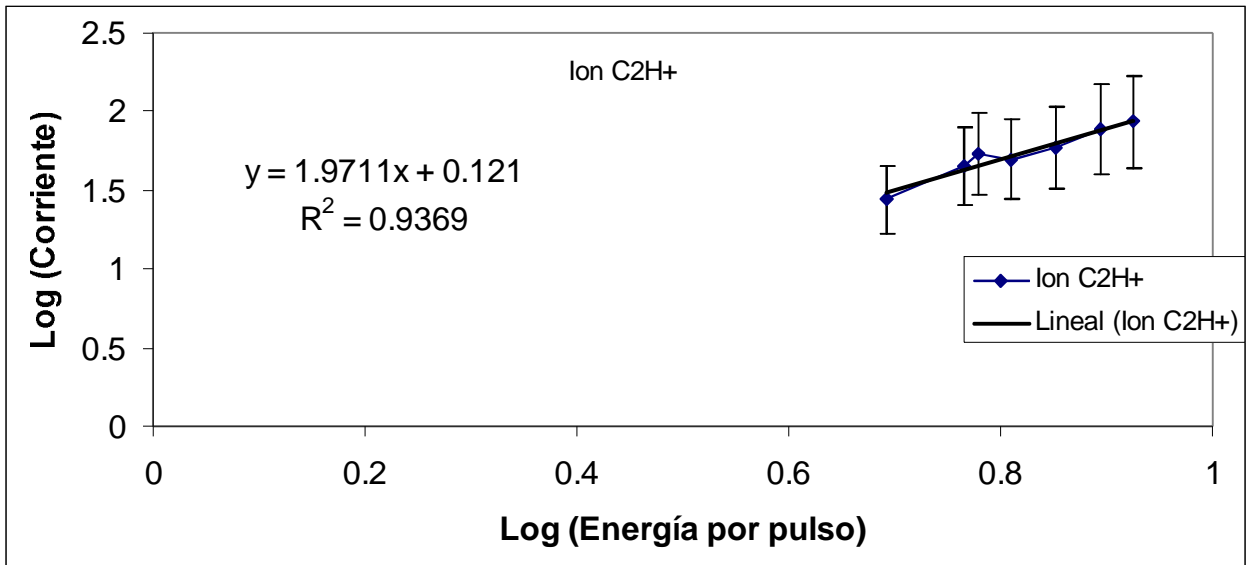
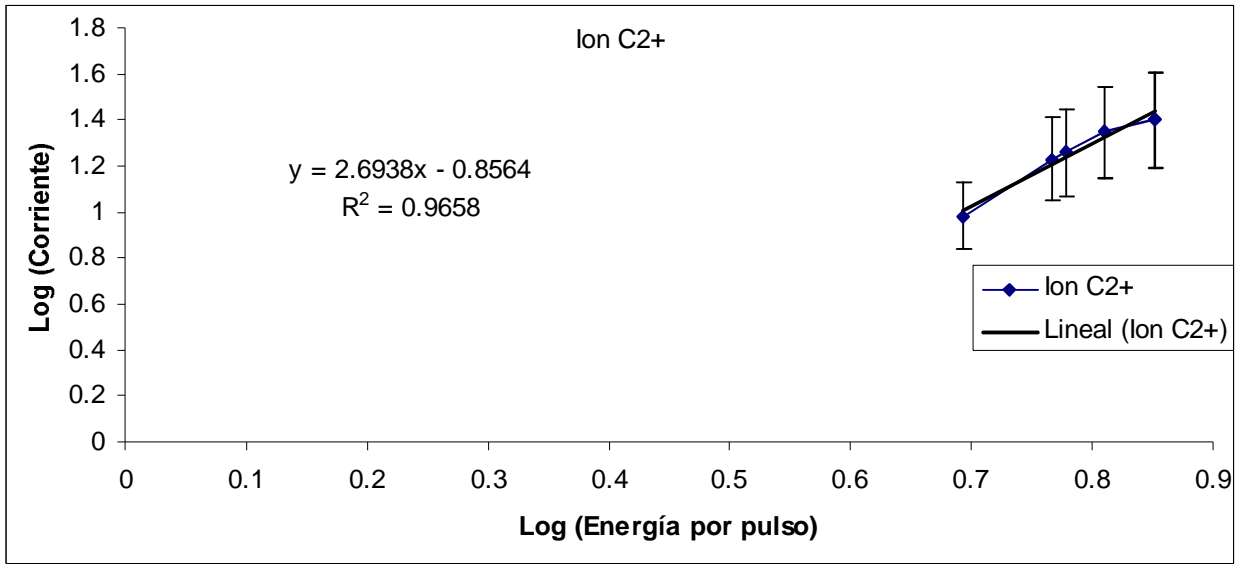
Como era de esperarse, de acuerdo con la teoría de procesos multifotónicos la corriente ionica es proporcional a la n-ésima potencia de la intensidad I (o energía E) de la radiación láser ($CI=\sigma I^n$), el análisis se limitó a los intervalos de energía/pulso en los que se puede usar esta aproximación. Al graficar el logaritmo de las corrientes ionicas totales en función del logaritmo de las energías del láser se observa el comportamiento lineal entre 5.83 y 16.6 mJ/pulso, es decir, en el intervalo de energías más bajas utilizadas. Las pendientes de las rectas corresponden al número de fotones necesarios para inducir la fragmentación molecular.

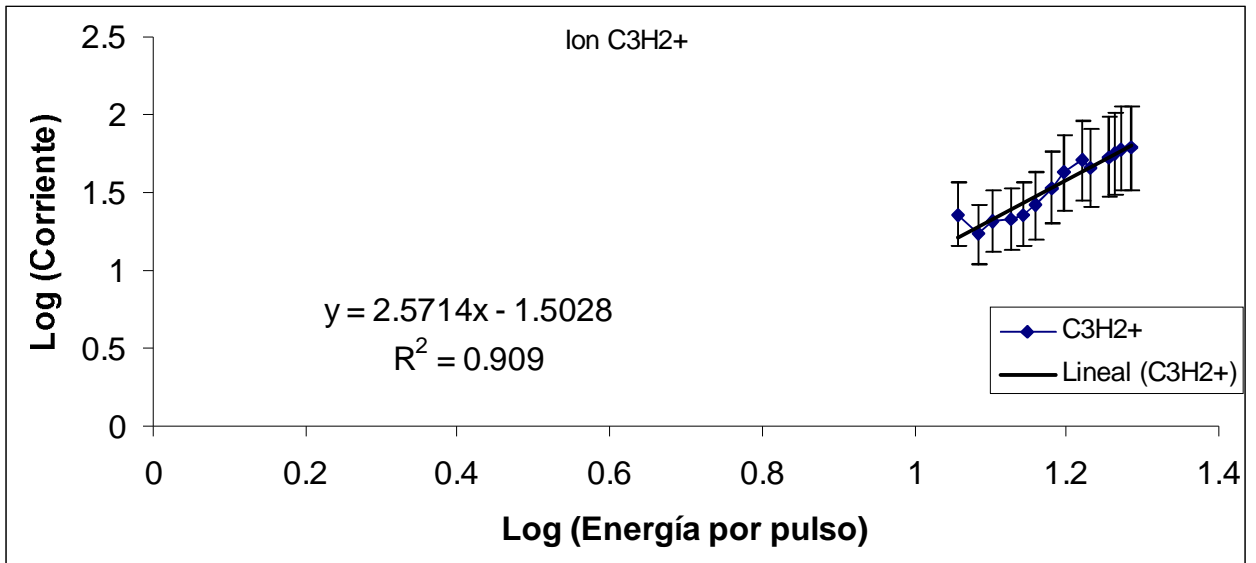
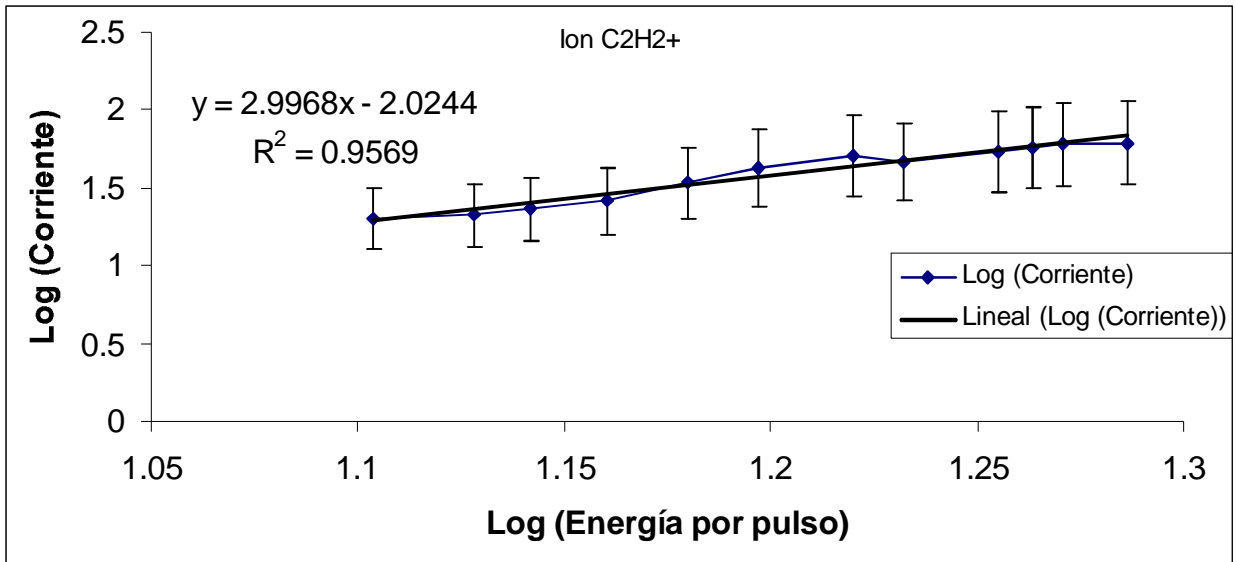
¹En la sección anterior se dicutió que la mayoría de las veces las corrientes se saturaban alrededor de los 14mJ

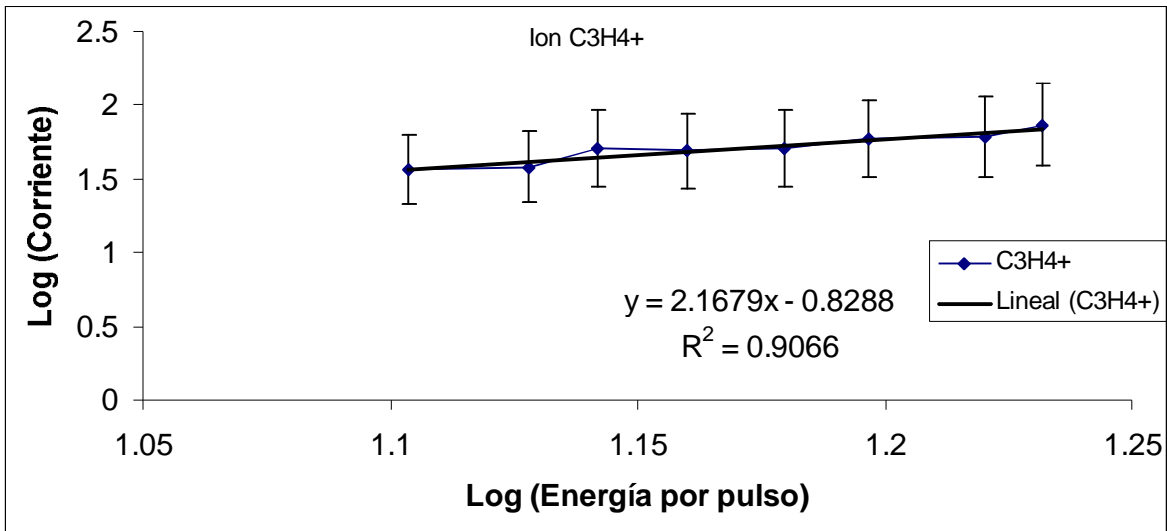
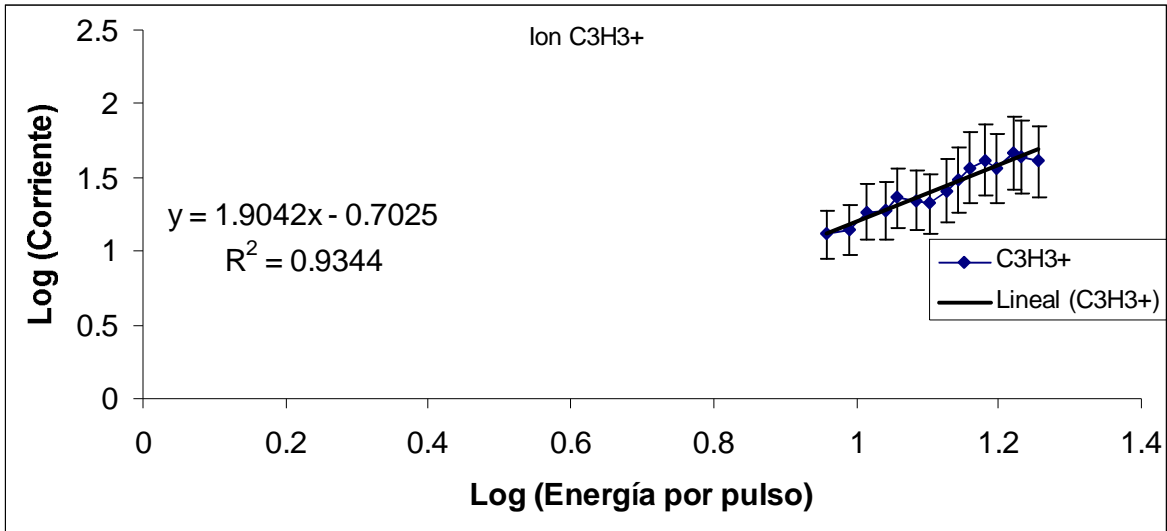












Ion	Fotones absorbidos	Energía $nh\nu$ (eV)
H^+	5.48	25.56
H_2^+	2.35	10.96
C^+	4.81	22.43
CH^+	2.56	11.94
CH_2^+	5.89	27.47
C_2^+	4.81	22.43
C_2H^+	1.97	9.18
$C_2H_2^+$	2.99	13.94
$C_3H_2^+$	2.57	11.98
$C_3H_4^+$	2.16	10.07

Table 4: Fotones absorbidos para la fragmentación

Los resultados se muestran en la tabla 4-4

El análisis hecho al graficar el logaritmo de las energías por pulso contra el logaritmo de la intensidad muestra el comportamiento esperado de acuerdo a la ecuación 1. De donde se aprecia un comportamiento lineal así como una pendiente asociada que oscila en el intervalo de 2 a 5, en clara referencia al número de fotones que contribuyen con cada reacción.

Puede apreciarse que fue necesaria la absorción de cuando mucho 5 fotones para fragmentar al pentadieno, pero si durante el proceso [2] los iones se frag-

mentan extensivamente, cabe la posibilidad de que el número de fotones calculado a partir de las corrientes iónicas disminuya apreciablemente respecto a los que correspondería a una energía calculada teóricamente, sin embargo, no hay cálculos teóricos para comparar nuestros resultados experimentales.

Evidentemente el número de fotones absorbidos para la fragmentación es menor en el caso de los iones C_2^+ y C_2H^+ . En el caso del Ion C_2^+ la corriente iónica mostró un comportamiento muy irregular a partir de los 8 mJ.

Allamandola *et al* (1989) señalan que la energía de ruptura para los enlaces C-H es del orden de 3.2 a 3.7 eV. y mayor de 6.8 eV. para los enlaces C-C. Considerando estos valores, se requiere la absorción de al menos un fotón de 266 nm para la ruptura de los enlaces C-H y la absorción simultánea de un mínimo de dos fotones para la ruptura de los enlaces C-C. De acuerdo al número de fotones calculados, a partir de nuestros datos experimentales, de 2 a 5, es posible que los fragmentos se hayan formado por el hecho de que dentro del ancho temporal del pulso láser es posible la absorción de por lo menos un fotón adicional hasta ionizarse o fragmentarse nuevamente.

Por último, el hecho de que los fotones absorbidos reportados en el presente trabajo no sean valores enteros puede explicarse si consideramos que esos valores decimales son el resultado de la energía retenida por el ion al quedarse en estado excitado.

Conclusiones

En este trabajo hemos estudiado la fragmentación molecular del 4,1-Pentadieno así como la dependencia de las corrientes iónicas con la energía por pulso del láser. Es de resaltar que el comportamiento encontrado sugiere la formación de nuevos canales de fragmentación con la subsiguiente formación de iones, siendo los principales H^+ y el C^+ , a un menor grado encontramos una contribución de los iones CH^+ , CH_2^+ y C_2H^+ .

Los espectros de tiempo de vuelo del pentadieno que se estudiaron consisten fundamentalmente de iones cuya masa/carga es baja.

El análisis de las corrientes iónicas a intensidades láser del orden de decenas de miliJoules muestra que la fragmentación molecular ocurre principalmente debido a la absorción de entre tres y cinco fotones con una energía propia de $4.66eV$ por cada uno.

Dado que la energía de ionización del pentadieno es $9.58eV$ son necesarios por lo menos dos fotones de $4.66eV$ para ionizarlos. Sin embargo en este experimento no se observó el ion padre.

Como se mencionó anteriormente, la energía de ruptura para los enlaces C-H se encuentra en el intervalo de energías correspondientes a la absorción de más de dos fotones de ahí la necesidad de que los fragmentos iónicos o neutros del pentadieno absorban, dentro del ancho temporal del pulso laser al menos un fotón adicional hasta ionizarse o disociarse nuevamente.

La fragmentación molecular ocurre principalmente a través de un mecanismo de disociación-ionización. Como se mencionó en la sección anterior, en cuanto al comportamiento de las corrientes normalizadas, los iones $C_2H_2^+$ y $C_3H_4^+$ presentan un ligero incremento a partir de los 12.3 mJ por pulso, mientras que en el resto de los iones masivos muestran la corriente decreciente hasta llegar a una meseta.

[33]Poveda et al. reportaron un estudio previo para la molécula del 1-4 pentadieno por medio de espectrometría de masas de tiempo de vuelo, a diferencia del presente trabajo en aquel se utilizó radiación láser 355 nm. En dicho trabajo reportan la formación de los iones doblemente cargados $C_3H_4^{+2}$, C_3^{+2} y C_5^{+2} así como la aparición de un incremento en la cantidad de iones para el H^+ y el C^+ con su consabido decremento para altas energías por pulso.

Comparando los datos obtenidos en el presente trabajo con los resultados analizados por Poveda et al con radiación láser de 355 nm. Vemos que el comportamiento presenta características diferentes.

Las curvas de corrientes relativas mostradas en el referido trabajo difieren notablemente de las de este estudio ya que [33] presentan un comportamiento regular observándose un incremento en la formación de iones en función de las energías. En la tabla 5.1 se muestra una comparación entre el número de fotones absorbidos a 266 y 355 nm para la formación de un producto dado.

²Datos reportados por Poveda J.C. et al

Ion	Fotones absorbidos a 266	Fotones absorbidos a 355
H ⁺	5.48	4.36
H ₂ ⁺	2.35	2.19
C ⁺	4.81	3.79
CH ⁺	2.56	4.25
CH ₂ ⁺	5.89	3.59
C ₂ H ⁺	1.97	
C ₂ H ₂ ⁺	2.99	3.94
C ₃ H ₂ ⁺	2.57	

Table 5: Fotones absorbidos para la fragmentación a 266 y a 355

Estudios previos del pentadieno

Los hidrocarburos son compuestos de carbono e hidrógeno y constituyen la base de la mayoría de los compuestos orgánicos. En el estudio de los procesos de multifotoionización y multifotodisociación la presencia de isótopos juega un papel muy importante sobre todo en la técnica de espectroscopía de tiempo de vuelo usada en este trabajo.

El Pentadieno puede usarse como un modelo para estudiar la reacción inicial de peroxidación de lípidos que toma lugar en el doble enlace de la membrana celular. Esto es importante en la formación de radicales libres en presencia de O₂, los cuales son responsables del envejecimiento y muerte celular. Lo que hace importante conocer su estructura eléctrica cuando interactúa con radiación ion-

Propiedades	266 nm
T_{pulso}	4.5
E_{pulso} (mJ)	20
I ($W \cdot cm^{-2}$)	9.24×10^9
I.P Efectivo (eV)	1.65
$E_{fotón}$ (eV)	4.66
Energía de ionización del pentadieno	9.06

Table 6: Características fotofísicas y variables consideradas en el experimento izante o disociante. La figura 21 muestra la estructura química del PDE en su configuración de menor energía.

En la figura 22 se muestra el espectro obtenido via TOF para un pulso láser de 4.9 mJ

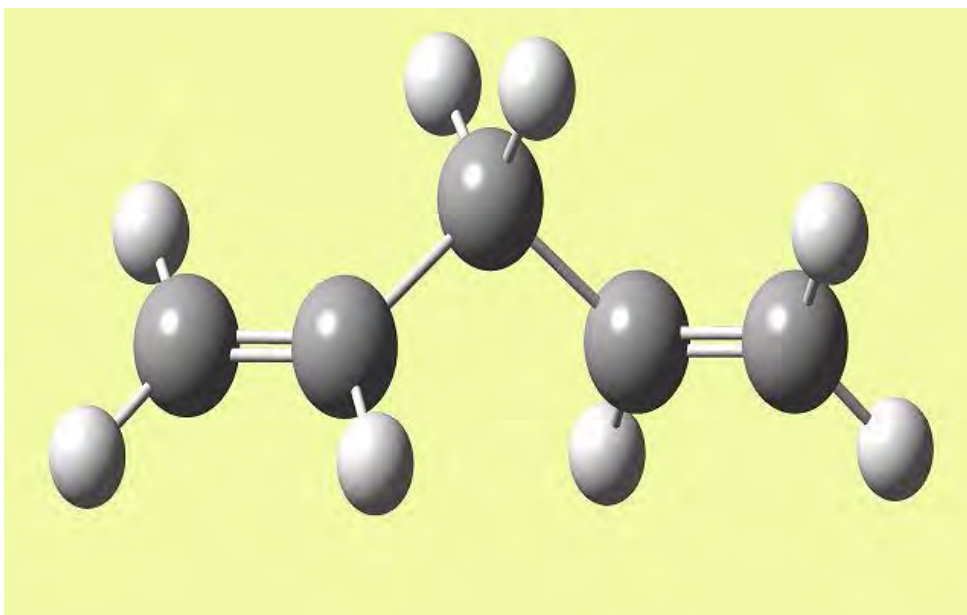


Figure 21: Molécula de 1,4-pentadieno en su configuración de mínima energía

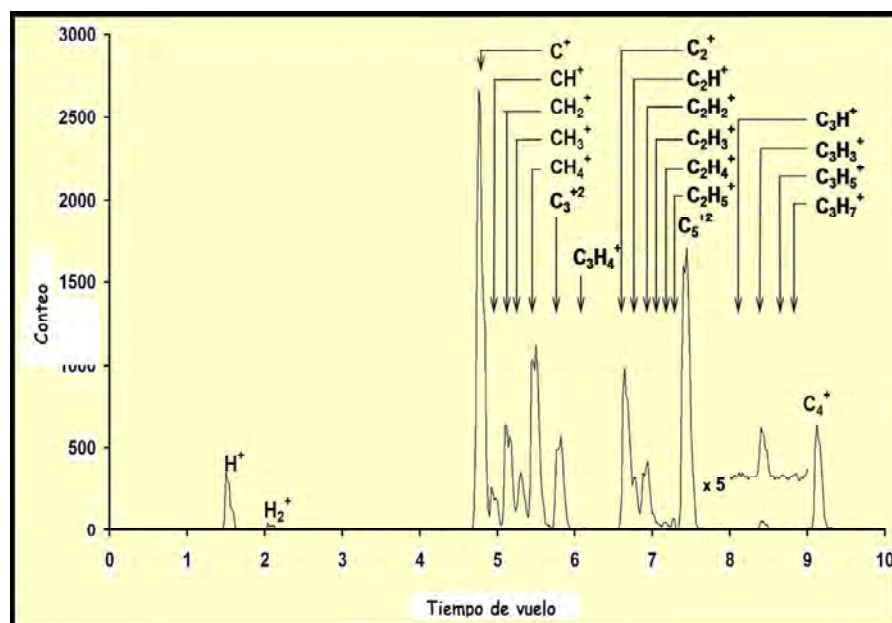


Figure 22: Espectro de masas reportado por Poveda J.C.

APÉNDICES

APÉNDICE A

Datos de la curva de calibración del tubo de tiempo de vuelo

Tiempo de vuelo	Valor experimental	Valor teórico	Ion correspondiente
0	0	0	
1.286	1.007825	1.007825	H+
1.762	1.97510463	2.01565	H2+
4.208	12	12	C+
4.403	13.1623418	13.007825	CH+
4.555	14.1071698	14.01565	CH2+
4.64	14.649161	15.023475	CH3+
4.794	15.6582277	16.0313	CH4+
4.967	16.8308339	17.039125	CH5+
5.16	18.1905306	18.04695	CH6+
5.34	19.5031666	19.054775	CH7+
5.442	20.2691548	20.0626	CH8+
5.568	21.2352725		
5.719	22.4215685		
5.83	23.3151818		
5.946	24.2670801	24	C2+
6.057	25.1958752	25.007825	C2H+
6.17	26.1579778	26.01565	C2H2+
6.223	26.6171668	27.023475	C2H3+
6.262	26.9567646	27.023475	C2H3+
6.343	27.6683259	28.0313	C2H4+
6.448	28.6053493	29.039125	C2H5+
6.966	33.4570149		
7.063	34.4069103		
7.247	36.2474004	36	C3+
7.346	37.2563715	37.007825	C3H+
7.402	37.8343938	38.01565	C3H2+
7.441	38.2390548	38.01565	C3H2+
7.524	39.1066681	39.023475	C3H3+
7.598	39.8898458	40.0313	C3H4+
7.888	43.0300021	43.054775	C3H7+
7.924	43.4290045	44.0626	C3H8+
8.034	44.6563275	44.0626	C3H8+
8.082	45.1984062		
8.434	49.2665315	49.007825	C4H+
9.517	62.8849668	63.023475	C5H3+

APÉNDICE B

Powder X

Este programa fue escrito por Doung C. en 1998 basándose en los estudios con el método de difracción de rayos-x ante la necesidad de una herramienta para procesar los datos obtenidos. El software tiene la habilidad de leer en total 11 formatos de datos, entre los que se encuentra el “X-Y” (*.xrd) es cual es precisamente en el que se recopilan los resultados del experimento. Dicho formato consiste en archivos de datos en código ASCII presentados como sigue:

Primera línea: Información sobre el nombre de la muestra o condiciones experimentales (al menos 80 caracteres).

Con ayuda de la función *peack search/2nd Derivative* de dicho programa se hizo posible obtener los picos a partir de los datos recaudados. Este es el método más popular para análisis de rayos-x. Su principio consiste en el hecho de que la segunda derivada muestra un mínimo en la posición de un pico. Este método trabaja muy bien cuando se trata de picos afilados y sus posiciones satisfacen las siguientes condiciones.

- 1.- Intensidad mayor que la umbral definida por el usuario
- 2.- Un mínimo en la derivada de segundo orden de la curva
- 3.- Valor absoluto del mínimo mayor que la derivada umbral

El valor que se eligió como intensidad umbral fue de 0.3 (% de la intensidad máxima en cada espectro) y el límite umbral de la derivada se tomó como cero. Los cálculos que lleva a cabo el PowderX se despliegan en una ventana secundaria, donde se incluyen los valores de TOF, Altura del pico, Área y FWHM y se presentan en el Apéndice C. Adicionalmente se proporciona una forma de identificar los picos gráficamente como se aprecia en las gráficas presentadas en los resultados de esta tesis.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Tochtli Cuauhtli Yopez Martinez Aplicaciones del láser: ionización y disociación multifotónica de fluoreno Tesis para obtener el título de físico.
- [2] Alejandro San Román Rodriguez Fragmentación del 2,3-Benzantraceno ($C_{18}H_{12}$) con radiación láser de 355 nm Tesis para obtener el título de físico.
- [3] Letokhov, V. S., Laser, Photoionization Spectroscopy, Academic Press, 1987
- [4] <http://html.rincondelvago.com/espectroscopia-electronica-de-moleculas-poliatomicas.html>
- [5] Auto didáctica Oceano Color Volumen 4 Página 1133
- [6] J.C. Poveda, A. Guerrero, I Álvarez y C. Cisneros "Molecular Ionization-Dissociation of Fluoranthene: at 266 nm Energetic and Dissociative Pathways"
- [7] M. M. Mestechkin, L. S. Gutyrya, and V. N. Poltavets, Opt. Spectrosc. (USSR), 30, 547, (1971)
- [8] Jaroslav Kolc, et al., Excited Single States of Fluoranthene. I. Absorption, Linear and Magnetic Circular Dichroism, and Polarized Fluorescence Excitation of the Fluorofluoranthenes. Contribution from the Departments of Chemistry, University of Utah

- [9] D. L. Philen and R. M. Hedges, *Chem. Phys. Lett.* 43, 358, (1976), and earlier references cited therein
- [10] "Essential elements of time-flight mass spectrometry in combination with the inductively coupled plasma ion source de Michael Guilhaus
- [11] Michael Guilhaus "Principles and Instrumentation in Time-of-flight Mass Spectroscopy Physical and Instrumental Concepts" *Journal of mass spectrometry*, Vol. 30, 1519-1532 (1995)
- [12] Allan Maccoll, Claygate, Surrey, *Mass Spectrometry, Historical Perspective* 1999 Academic Press.
- [13] F. M. Aston, *Philos. Mag* 38 (1919) 707
- [14] <http://dta.usalca.cl/quimica/profesor/astudillo/Capitulos/capitulo03.htm>
- [15] Alberto Requena Rodríguez, José Zúñiga Román *Espectroscopía Departamento de Química Física Universidad de Murcia* Pearson Prentice Hall, pp536
- [16] *Spectrometric identification of organic compounds* 7th ed. Silverstein 2005
- [17] Allinger "Química orgánica"
- [18] McMurray "Organic Chemistry"
- [19] Enrique Mejía "Estudio de la estructura, fotoionización y fotodisociación molecular por absorción múltiple de fotones" Tesis para obtener grado de doctor en ciencias químicas
- [20] W.C. Wiley y I. H. McLaren *Rev. Sci. Instrum.* 26 1150 (1955)

- [21] R.N. Compton, et al. Chem Phys. Lett 71, 87 (1980)
- [22] S. J. Bajic, et al. Phys. Rev. A. 44, 2102 (1991)
- [23] S. T. Pratt, P. M. Dehmer y J. L. Dehmer. Phys. Rev. A. 35, 3793 (1987)
- [24] Pulsed Nd:YAG Laser, Quanta Ray, Series PRO-210, User's Manual. Spectra-Physics, INC. Mountain View 1995
- [25] Enciclopedia of Spectroscopy and Scpectrometry (Vols. 1-3)
- [26] Sawyer R. A. Experimental Spectroscopy, Dover Publications, 1963, 18-29
- [27] Kiser, R., Introduction to Mass Spectrometry and its applications, Pretince-Hall Inc, 1965
- [28] C., Dupont-Roc J., Grynberg G., Atom-Photon Interactions: Basic Process and Applications, Jhon Wiley & Sons Inc, 1992. 78-85, 102-108.
- [29] H., McDowell M.R.C., Electron and photon interactions with atoms, Plenum Press, 1976. 525-546
- [30] Siegman, A.E. An introduction to Lasers and Masers, McGrawHill, 1971
- [31] Requena A. and Zuñiga J., Espectroscopía, Prentince Hall, 2004. 536-540
- [32] DeWitt M.J. and Levis R.J., Concerning the Ionization of Large Polyatomic Molecules with Intense Ultrafast Lasers, Jounal of Chemical Physicis, 1999. 110 (23), 11378-11375.

- [33] J.C. Poveda, J.C. Guerrero, A. Álvarez, Cisneros C. Double Charged Molecular Ions from photodissociation and photoionization of 1-4 pentadiene.
- [34] Cummings H.Z. and Pike E.R., Photon Correlation Spectroscopy and Velocimetry Plenum Press, 1977, 7-9