



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO



FACULTAD DE CIENCIAS

LICENCIATURA EN FÍSICA

TESIS

**DISOCIACIÓN DE LA MOLÉCULA DE NITROMETANO POR LA INTERACCIÓN
MULTIFOTÓNICA DE LÁSER A 266 NM.**

PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE LICENCIADO EN FÍSICA

PRESENTA:

JAIR MIGUEL ZARZA ROQUE

DIRECTORES DE TESIS

DRA. MARÍA DEL CARMEN CISNEROS GUDIÑO

DR. PEDRO GUILLERMO REYES ROMERO

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO 2017

ÍNDICE

Introducción.....1

Objetivos.....4

Capítulo 1

Experimento.....5

1.1 Sistema de vacío.....7

1.2 Engranaje y condiciones de inducción de la muestra.....9

1.3 Radiación láser.....12

1.4 Generación de un haz láser.....13

1.5 Sistema Láser Nd:YAG.....15

1.6 Sincronía de eventos.....16

1.7 Aceleración en la región de fuente de iones17

1.8 Tubo de vuelo lineal.19

1.9 Sistema de adquisición de datos.....20

1.10 Analizador multicanal.....22

Capítulo 2

Espectrometría de masas.....23

2.1 Espectrometría de masas por tiempo de vuelo.....25

2.2 Velocidad de tiempo de deriva.....26

2.3 Resolución del espectro TOF.....28

2.4 Tiempo de vuelo (TOF).....30

2.5 Calibración del espectro de masas en función del TOF	31
2.6 Corriente iónica.....	33

Capítulo 3

Fotoionización y Fotodisociación.....	34
3.1 Fotoionización.....	35
3.2 Fotodisociación.....	38
3.3 Procesos Multifotónicos.....	40
3.4 Ionización y disociación multifotónica.....	41
3.5 Mecánica de reacción en procesos multifotónicos.....	44
3.6 Efecto de la intensidad en la radiación.....	48
3.7 Calculo del número de fotones absorbidos.....	51

Capítulo 4

Resultados experimentales de Nitrometano (CH_3NO_2) cuando interactúa con radiación laser a la longitud de onda de 266 nm.....	52
4.1 Fragmentación multifotónica del Nitrometano.....	61
4.2 Corriente iónica total.....	70
4.3 Porcentaje de corriente iónica.....	71
4.4 Número de fotones absorbidos que inducen la fragmentación molecular.....	72
4.5 Rutas de disociación.....	79
4.6 Análisis de rutas de disociación.....	87

Conclusiones	112
Referencias	115
Apéndice	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del montaje experimental.....	6
Figura 2a. Conexión “T”.....	8
Figura 2b. Bomba turbomolecular de la región de interacción.....	8
Figura 2c. Bomba turbomolecular de la zona de detección.....	9
Figura 2d. Bombas turbomoleculares y bomba mecánica conectadas con la conexión “T”.....	9
Figura 3. Bosquejo del engranaje y condiciones de inducción de la muestra.....	12
Figura 4. Ejemplo de un sistema láser.....	14
Figura 5. Región de producción de iones y su correspondiente aceleración.....	18
Figura 6. Lente Einzel y placas deflectoras.....	20
Figura 7. Esquema de lo que sucede en las placas MicroChanelPlate.....	22
Figura 8. Espectrómetro de masas en forma general.....	24
Figura 9. Generalización de un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo.....	28
Figura 10. Diagrama representativo de los respectivos tiempos que se pueden presentar en el TOF.....	31
Figura 11. Señal ideal en un espectro TOF	33
Figura 12. Un ejemplo del diagrama de Javlozky.....	37

Figura 13. Bosquejo de los posibles resultados de disociación de una molécula.....	39
Figura 14. Muestra un ejemplo de cómo es posible una disociación.....	43
Figura 15a. Ionización resonante REMPI.....	45
Figura 15b. Ionización no resonante NRMPI.....	45
Figura 16. Mecanismo ladder switching.....	46
Figura 17. Mecanismo ladder climbing.....	47
Figura 18 a. Proceso por absorción multifotónica.....	49
Figura 18 b. Parámetro de Keldysh por efecto túnel.....	50
Figura 19. Gráfica de espectro de tiempo de vuelo de Nitrometano ($1.48 \times 10^{10} \frac{W}{cm^2} \sin GP$).....	53
Figura 20a. Comportamiento usual de la señal de carbono sin GP a la intensidad de $1.48 \times 10^{10} \frac{W}{cm^2}$	54
Figura 20b. Pico de carbono con correspondiente ajuste gaussiano.....	55
Figura 21. Gráfica de relación TOF-Masa ($1.48 \times 10^{10} \frac{W}{cm^2} \sin GP$).....	57
Figura 22. Curva de calibración ($1.48 \times 10^{10} \frac{W}{cm^2} \sin GP$).....	57
Figura 23. Primeras tres masas (Intensidad $1.56 \times 10^{10} \frac{W}{cm^2} \sin GP$).....	59
Figura 24. Curva de calibración generada con todas las masas observadas (Intensidad $1.56 \times 10^{10} \frac{W}{cm^2} \sin GP$).....	59
Figura 25. Ejemplo de espectros de tiempo de vuelo de CH_3NO_2 a las intensidades más grandes.....	62

Figura 26. Gráfica de ejemplo de espectros de tiempo de vuelo del CH_3NO_2 sin GP.....	63
Figura 27a. Curva de calibración a la energía de 9.3 mJ/Pulso.....	64
Figura 27b. Curva de calibrada a la energía de 5.7 mJ/Pulso.....	65
Figura 27c. Curva de calibración a la energía de 2.3 mJ/Pulso.....	65
Figura 28a. Identificación de los iones $H^+, H_2^+, C^+, CH_3^+, H_3O^+, CN^+, CHNO^+, H_3NO_2^+, CH_3NO_2^+$	67
Figura 28b. Identificación de los iones $OH^+, H_2O^+, CHN^+, HNO^+ - CH_3O^+, CH_2NO^+, HNO_2^+, CHNO_2^+ - CHNOO^+$	68
Figura 28c. Identificación de los iones $CH_2^+, O^+, CH_2N^+, O_2^+, CON^+, CH_3NO^+, H_2NO_2^+$	68
Figura 28d. Identificación de los iones $CH_3N^+, NO^+ - CH_2O^+, CHNOO^+ - CHNO_2^+$	69
Figura 29. Fotofragmentos más abundantes.....	70
Figura 30. Corrientes iónicas totales a distintas intensidades.....	71
Figura 31. Gráfica de %CIT con los tres productos más abundantes.....	72
Figura 32a. Gráfica del número de fotones de H^+	73
Figura 32b. Gráfica del número de fotones de H_2^+	74
Figura 32c. Gráfica del número de fotones de C^+	74
Figura 32d. Gráfica del número de fotones de CH_2^+	75
Figura 32e. Gráfica del número de fotones de CH_3^+	75
Figura 32f. Gráfica del número de fotones de CH_3N^+	76

Figura 32g. Gráfica del número de fotones de $\text{CH}_3\text{O}^+ - \text{HNO}^+$	76
Figura 33a. Gráfica de CI vs Intensidad de CH_3NO y O	88
Figura 33b. Gráfica de %CIT vs Intensidad de CH_3NO y O	88
Figura 34a. Gráfica de CI vs Intensidad de CH_3O y NO	90
Figura 34b. Gráfica de %CIT vs Intensidad de CH_3O y NO	90
Figura 35a. Gráfica de CI vs Intensidad de CH_3, O y NO	92
Figura 35b. Gráfica de %CIT vs Intensidad de CH_3, O y NO	92
Figura 36a. Gráfica de CI vs Intensidad de $\text{CH}_2\text{O}, \text{NO}$ y H	94
Figura 36b. Gráfica de %CIT vs Intensidad de $\text{CH}_2\text{O}, \text{NO}$ y H	94
Figura 37a. Gráfica de CI vs Intensidad de NO y O	96
Figura 37b. Gráfica de %CIT vs Intensidad de NO y O	96
Figura 38a. Gráfica de CI vs Intensidad de CH_2O y HNO	98
Figura 38b. Gráfica de %CIT vs Intensidad de CH_2O y HNO	98

Figura 39a. Gráfica de Cl vs Intensidad de H y CH ₂ N ₂ O.....	100
Figura 39b. Gráfica de %CIT vs Intensidad de H y CH ₂ N ₂ O.....	100
Figura 40a. Gráfica de Cl vs Intensidad de H ₂ y CHN ₂ O	102
Figura 40b. Grafica de %CIT vs Intensidad de H ₂ y CHN ₂ O.....	102
Figura 41a. Gráfica de Cl vs Intensidad de CH ₃ N y O ₂	104
Figura 41b. Gráfica de %CIT vs Intensidad de CH ₃ N y O ₂	104
Figura 42a. Gráfica de Cl vs Intensidad de CH ₂ NO y OH	106
Figura 42b. Gráfica de %CIT vs Intensidad de CH ₂ NO y OH	106
Figura 43a. Gráfica de Cl vs Intensidad de CH ₂ y ONOH	108
Figura 43b. Gráfica de %CIT vs Intensidad de CH ₂ y ONOH.....	108
Figura 44a. Gráfica de Cl vs Intensidad de CH ₃ , NO y CH ₃ NO	109
Figura 44b. Gráfica de %CIT vs Intensidad de CH ₃ , NO y CH ₃ NO.....	110
Figura 45a. Gráfica de Cl vs Intensidad de H, C, CH ₂ y CH ₃	111
Figura 45b. Gráfica de %CIT vs Intensidad de H, C, CH ₂ y CH ₃	111

INTRODUCCIÓN

La molécula de Nitrometano es una molécula orgánica ampliamente usada en procesos de combustión. Es un combustible altamente eficiente y limpio, gracias a su contenido de 52.5 % oxígeno, quema mucho menos oxígeno atmosférico en comparación con hidrocarburos como la gasolina. También es usado como disolvente de limpieza, y en la fabricación de productos farmacéuticos. Es también una sustancia contaminante presente en la atmósfera [Skinner [1]] que interactúa con radiación, lo que provoca que se formen diferentes productos.

El proceso factible de estudio es la combustión, donde se presentan una amplia variedad de fenómenos. A fin de estudiar este comportamiento se analizaron procesos de ionización y disociación. Los cuales consisten en: absorción de varios fotones por la molécula para el arranque de uno o más electrones y en la absorción de fotones que llevan al rompimiento de enlaces moleculares. Tanto la ionización como la fragmentación del Nitrometano se encuentran presente en general en todas sus aplicaciones.

Una última consideración para entender los procesos donde interviene el Nitrometano (CH_3NO_2) es que es el nitrocompuesto más sencillo, con una estructura electrónica muy compleja. Los nitrocompuestos se distinguen por ser solubles en agua, tienen elevados puntos de fusión y ebullición, y son ampliamente usados en explosiones controladas.

La presente tesis se centra en el estudio de 27 fotofragmentos, de los cuales 12 fueron incluidos en 10 rutas de disociación analizadas y propuestas. Para obtenerlos se llevó a cabo un experimento que consistió en la interacción de radiación laser de 266 nm con un haz molecular pulsado de Nitrometano. Bajo el proceso de absorción multifotónica con intensidades de radiación del orden de $(10^9 - 10^{10}) \frac{W}{cm^2}$ lo que aseguro altas densidades fotónicas por consecuencia

fueron factibles los procesos multifotónicos. Se confirmó que el experimento se realizó en el régimen de absorción multifotónica mediante el parámetro de Keldysh γ el cual señala que si $\gamma > 1$ efectivamente se tendrá el régimen de absorción multifotónica.

Para el estudio de la fotoionización y fotodisociación del Nitrometano mediante la interacción láser se utilizó la técnica de espectrometría de masas por tiempo de vuelo en modo lineal (MS-TOF), con la interacción de luz ultravioleta de longitud de onda de 266 nm. Las características de esta técnica son: la producción de iones, la aceleración simultánea de los mismos a la misma energía cinética, la precisión de la medida del tiempo al recorrer la distancia del tubo de deriva y la rapidez del registro de su llegada al detector.

Las bandas de absorción características son 198 y 270 nm, es por ello que en esta investigación se presentan resultados de los procesos de fotoionización y fotodisociación con radiación láser de 266 nm, la longitud de onda más se cercana a una de sus bandas de absorción.

La tesis se encuentra organizada en cuatro capítulos:

Capítulo 1 Experimento: Se detalla el montaje experimental utilizado, describiendo a groso modo cada una de sus partes.

Capítulo 2 Espectrometría de masas: Se describe (TOF-L) la espectrometría de masas por tiempo de vuelo, cada uno de sus componentes, y como éstos influyen en las características del espectro de masas.

Capítulo 3 Fotoionización y fotodisociación: Donde primero se da una breve explicación de interacción de radiación electromagnética con la materia y sus posibles efectos. Después se describen los procesos de fotoionización y fotodisociación. En seguida se explican algunos aspectos relacionados con los procesos multifotónicos.

Capítulo 4: Resultados experimentales de Nitrometano (CH_3NO_2) cuando interactúa con radiación láser a la longitud de onda de 266 nm: Se da una

explicación de cómo trataron los datos, con teoría ya establecida, se encuentran los fotofragmentos, se evalúan estos conforme a intensidades y sus correspondientes corrientes iónicas, se proponen cálculos para poder manipular tales corrientes iónicas, se describen ampliamente las posibles rutas de disociación en base a resultados previos, esto se compara con lo obtenido experimentalmente y se indican las nuevas observaciones.

Apéndice 1: Se muestra como mediante el programa Origin 8.0 se puede analizar un espectro de masas en poco tiempo.

OBJETIVOS

Objetivo general

El objetivo general del trabajo fue la obtención de datos experimentales de la fragmentación del Nitrometano mediante la absorción múltiple de fotones ya que con ello se realizó el análisis de los productos generados por la fragmentación del mismo, utilizando un espectro de masas de tubo de tiempo de vuelo lineal y radiación laser de 266 nm.

Objetivos particulares

- Determinar cuáles son los productos iónicos más abundantes.
- Sugerir vías de disociación que conduzcan a la formación de iones identificados a partir de la molécula original a través de absorción múltiple de fotones.
- Determinar el número de fotones necesario para obtener los productos iónicos más abundantes.
- Determinar la aportación de fragmentos iónicos a la corriente iónica total, relacionándolo directamente con la intensidad.
- Comparar con trabajos previos.

Capítulo 1

Experimento

El interés del presente trabajo fue estudiar el comportamiento del Nitrometano (CH_3NO_2) cuando interactúa con la longitud de onda de 266 nm, bajo el fenómeno de absorción múltiple de fotones con energías de 1.33 a 9.33 eV que dan como resultado intensidades del orden de $2.23 \times 10^9 - 1.56 \times 10^{10} \frac{W}{cm^2}$.

La absorción de fotones en procesos de ionización y disociación nos ayuda en el entendimiento de procesos físicos y químicos que suceden en las moléculas, lo que ayuda a plantear las siguientes preguntas: ¿Qué sucede en el proceso cuando la radiación interactúa con la molécula?, ¿Qué proceso sucede primero ionización o disociación y a que se debe?, ¿Cuáles son las posibles rutas de disociación?

Estas preguntas se intentaron contestar para el caso del Nitrometano con cierta profundidad en el siguiente experimento, el cual consistió de un haz molecular pulsado que sufrió condiciones de dispersión adiabática, para acercarlo a condiciones que se pueden presentar en la atmósfera donde interactúa con radiación electromagnética, se utilizó un láser en el intervalo del ultravioleta.

La fotoionización y fotodisociación de la molécula de Nitrometano (CH_3NO_2) se llevó en el régimen de absorción multifotónica, mediante el siguiente montaje experimental de la figura (1).

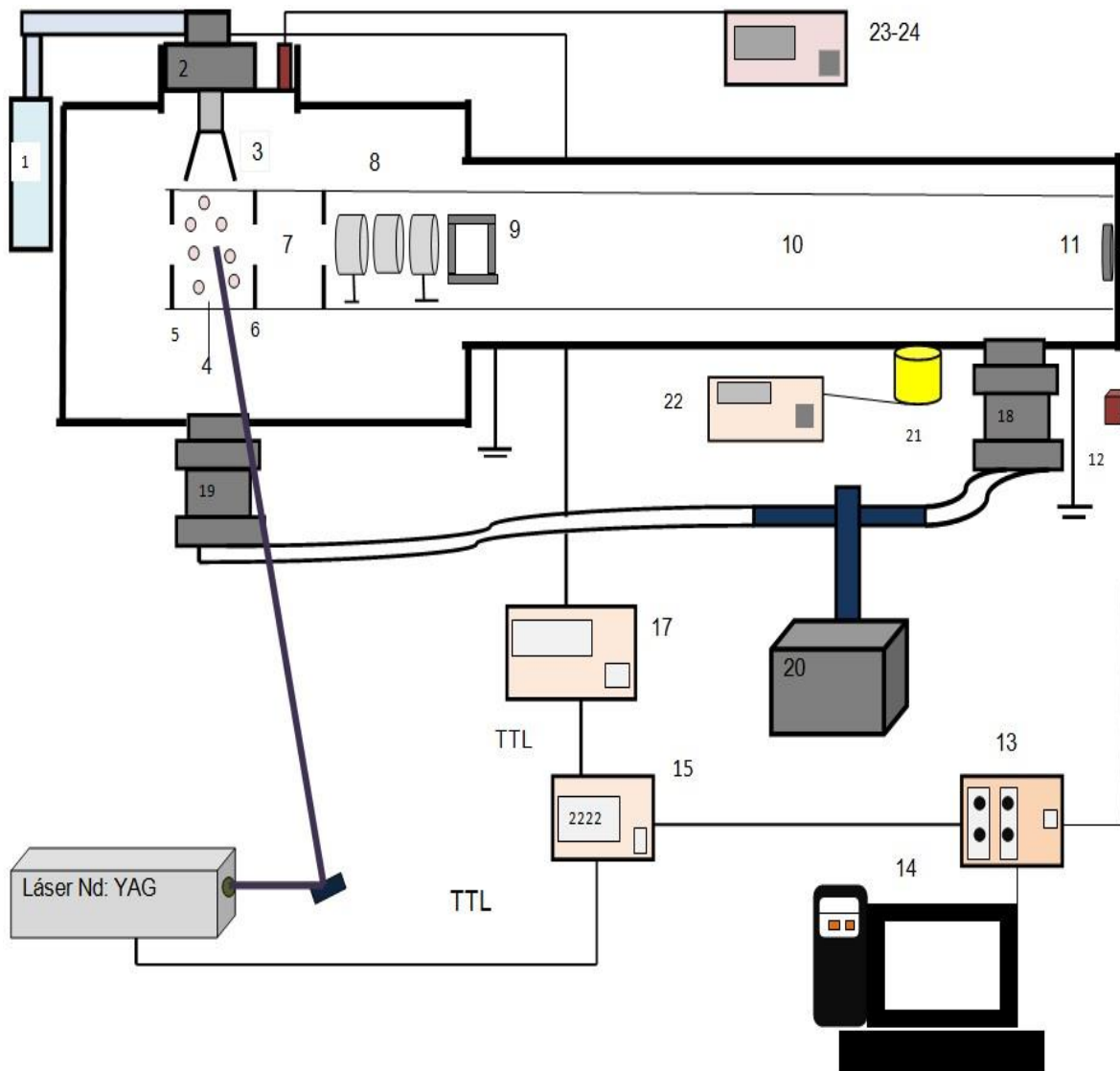


Figura (1) Esquema del montaje experimental

1-Depósito de la muestra	12-Preamplificador (Ortec VT 120)
2- Válvula pulsada	13- Analizador de Tiempo de picosegundos
3-Skimmer	14- Sistema de adquisición de datos
4-Region de Interacción	15-Circuito de retardo ACTECH
5-Placa de extracción V_{A1}	16-Láser
6-Placa de extracción V_{A2}	17- Control de válvula pulsada (IOTA ONE),

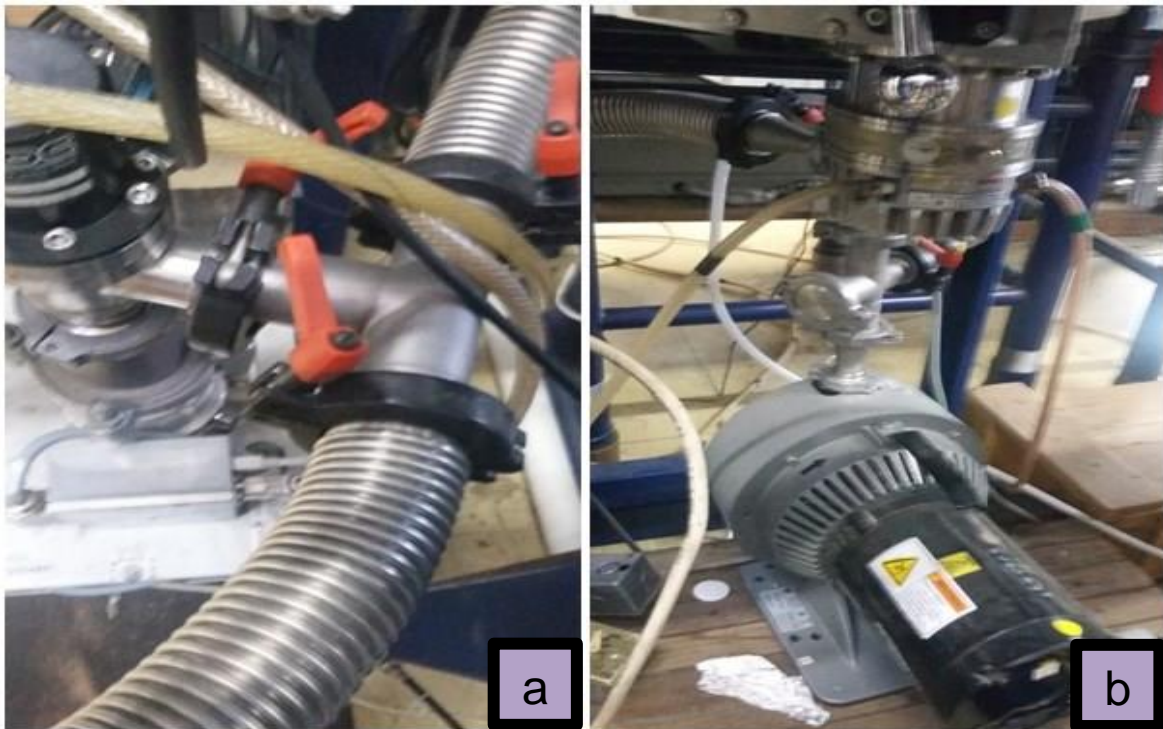
7- Placas de aceleración	18-19 Bombas turbomoleculares
8-Lente Einzel	20-Bomba mecánica
9- Placas deflectoras V_{xy}	21-22 Medidor de presión (Ion Gauge) y su panel de registro
10- tubo de deriva o de tiempo de vuelo	23-24 Medidor de presión Pirani y su panel de registro
11-Detector (Microcanal)	

A continuación se describirá las partes de este experimento.

1.1 Sistema de vacío

En el experimento se necesitó una alta pureza en la muestra gaseosa, para ello se usa un sistema de vacío que garantizó un vacío libre de contaminantes. Para lograr esto se usan dos bombas mecánicas de la cual una es opcional y dos bombas turbomoleculares. La primera bomba mecánica, que es opcional, se conectó a la válvula que dejó pasar la muestra debido a que se tiene que limpiar constantemente para que se encuentre libre de contaminantes. Otra bomba mecánica se usa para limpiar la cámara y el tubo de tiempo de vuelo, llegando a alcanzar un vacío de 10^{-3} torr. Después de generar este vacío se ponen a funcionar las dos bombas turbomoleculares una directamente abajo de la región de interacción y otra posicionada en el tubo de deriva, estas bombas que poseen una velocidad rotatoria de 42000 r.p.m. y una velocidad de bombeo del orden de 550 l/s, con las cuales se alcanzan vacíos del orden 10^{-8} torr. Las bombas turbomoleculares se acoplan a la bomba de respaldo mediante una conexión en "T".

El montaje experimental cuenta con tres medidores de presión posicionados en puntos específicos del arreglo experimental. Un medidor Pirani¹ y uno de cátodo frío colocados sobre la región de interacción. Un medidor de filamento incandescente (cold cathode ion gauge²) colocado sobre el tubo de tiempo de vuelo.



¹ Su principio de operación se basa en los cambios de temperatura que sufre un termistor en contacto con el gas residual, cuando la presión en la cámara se reduce, el efecto de enfriamiento disminuye y la temperatura del alambre se eleva. Estas variaciones de temperatura se traducen en variaciones de voltaje entre las terminales del alambre. De esta manera una vez conocidos el voltaje característico del alambre y la corriente que circula sobre este, la resistencia y presión en el interior de la cámara quedan determinados.

² Consta de un filamento de emisión, una red de extracción de electrones y un colector, los electrones emitidos por el filamento, son acelerados hacia la rejilla y chocan con cualquier molécula gaseosa presente, estas colisiones producen iones positivos que son atraídos por el colector generando una señal proporcional a la densidad de iones detectados, este medidor tiene un intervalo dinámico de medición de $10^{-5} - 10^{-8}$ torr.



Figura. (2a) representa la conexión “T” que conecta la bomba mecánica con la bomba turbomolecular posicionada debajo de la zona de detección. (2b) representa la bomba turbomolecular destinada únicamente para la región de interacción directamente conectada a la bomba para vacío base. (2c) Muestra la bomba turbomolecular localizada directamente por debajo de la zona de detección. (2d) Éxpone la bomba turbomolecular previamente citada, conectada a una bomba mecánica para un vacío base, este sistema tiene la conexión “T” previamente citada.

1.2 Engranaje y condiciones de inducción de la muestra

Cuando se introdujo el haz molecular, se cumplieron las condiciones: que este no fuera contaminado y se enfrió para reducir su energía traslacional, rotacional y vibracional, llevando a la mayoría de las moléculas a su estado base, su energía

vibracional ν_0 , y su energía electrónica S_0 [Skinner [1]]. Ya que esto simplifica la estructura del espectro y facilita la interpretación de resultados [Smaley [2]].

El enfriamiento molecular se consigue, cuando el gas se encuentra confinado en un reservorio de cuarzo a una presión P_0 , las características termodinámicas del gas estan dadas por la temperatura interna del sistema y las masas atómicas y moleculares del mismo. El gas escapa efusivamente a través de un orificio a una región de presión P_1 siendo $P_1 < P_0$, donde se cumple la condición que el diámetro del orificio es mayor que la longitud del camino libre medio de las moléculas del gas en el reservorio, las moléculas transitan por el orificio experimentando un proceso de enfriamiento adiabático³ [Sebastian [3]], solo cambia la densidad del gas. Durante el proceso de expansión del haz molecular se le hizo pasar a través de un skimmer que sirve como colimador ya que solo da paso a moléculas que presenten componentes paralelas a la propagación del haz molecular, es posible aumentar su velocidad de expansión alcanzando el régimen de haz supersónico.

En el presente experimento, el Nitrometano se obtuvo comercialmente (97% pureza, Sigma-Aldrich). Para su inserción se colocó 1 ml en un contenedor de vidrio a una presión de 258 torr. Como la muestra estaba en estado líquido se vaporizo. Se calculó que la presión de vapor de Nitrometano fue de 3.7 kPa (27.75 Torr) a 20°C, así que el contenedor se calentó a 28°C. La expansión hacia el interior de la cámara de ionización se realizó a través de una tubería conectada a una bomba de vacío que permitió mantener un vacío de 10^{-3} torr, en estas conexiones se aseguró que la muestra estuviera libre de contaminantes. Esta tubería terminaba en una válvula electromagnética pulsada (nozzle) y un skimmer colimador (colimador cónico) a la región de interacción (cámara de alto vacío que se mantuvo a una presión de 2×10^{-6} torr) del espectrómetro de masas, bajo la condición experimental sin gas portador. La válvula se abrió durante un tiempo determinado del orden de los μ s durante el cual entro una cantidad deseada de muestra a la región de alto vacío, alcanzando la presión P_1 del espectrómetro de

³ En esta parte el haz tiene una densidad de $10^{13} \frac{\text{moléculas}}{\text{cm}^3}$ con temperaturas traslacionales menores a 1K, la temperatura rotacional es cercana a la traslacional, y también se ve reducida la temperatura vibracional.

masas, durante el tiempo que permaneció cerrado el sistema de vacío evacuó el gas y restableció su presión P_0 . El orificio por el que paso la muestra tiene un diámetro de 0.5 mm. La válvula está formada por un pistón de cerámica acoplado a un resorte que se mueve electromagnéticamente, contrayéndose o expandiéndose en periodos determinados, para obtener un haz pulsado, el orificio se cerraba cuando el resorte se expandía.

El cambio de presiones permitió la generación del haz molecular. También en esta expansión se dio un flujo unidireccional que suprimió colisiones intermoleculares o interatómicas ocasionando un enfriamiento traslacional. A la válvula se le adaptó una extensión de 10 cm de largo con terminación de punta cónica de 2 mm de diámetro, para disminuir la distancia entre la salida del haz molecular y la entrada al colimador cónico (skimmer) dentro de la cámara del espectrómetro. El skimmer es usado como un colimador posicionado antes de llegar a la zona de interacción con la radiación ubicado a una distancia de 10 mm por debajo de la salida del tubo por donde salen las moléculas, teniendo un diámetro de 0.5 mm de punta y uno de 25 mm de base.

El tiempo de apertura de la válvula determino cuantas partículas entraron al sistema y la presión final, para tal experimento se utilizó un tiempo de apertura de 200 μ s que permitió que la presión de fondo de 9×10^{-2} torr se elevara a 2×10^{-6} torr. La densidad de partículas puede cambiar variando el tiempo de apertura de la válvula y por lo tanto cambiara la presión final.

Los periodos de apertura de la válvula pulsada son controlados con un manipulador Iota One que permite generar pulsos moleculares del orden de 200 μ s. Esta válvula estuvo sincronizada con el arribo de la señal del pulso laser por medio de un retardador temporal de 26 ms que posibilita la interacción de la radiación del láser con el haz molecular de manera eficiente. En el modo externo la apertura de la válvula es dictada por un pulso TTL, generado en el experimento cada vez que el láser emite un pulso, lo que proporciona una perfecta sincronía entre los pulsos laser y el haz molecular pulsado. Los valores mínimos de apertura

y cerrado son de 5 μ s y 0.1 μ s respectivamente. La siguiente figura muestra el sistema de admisión de gas.

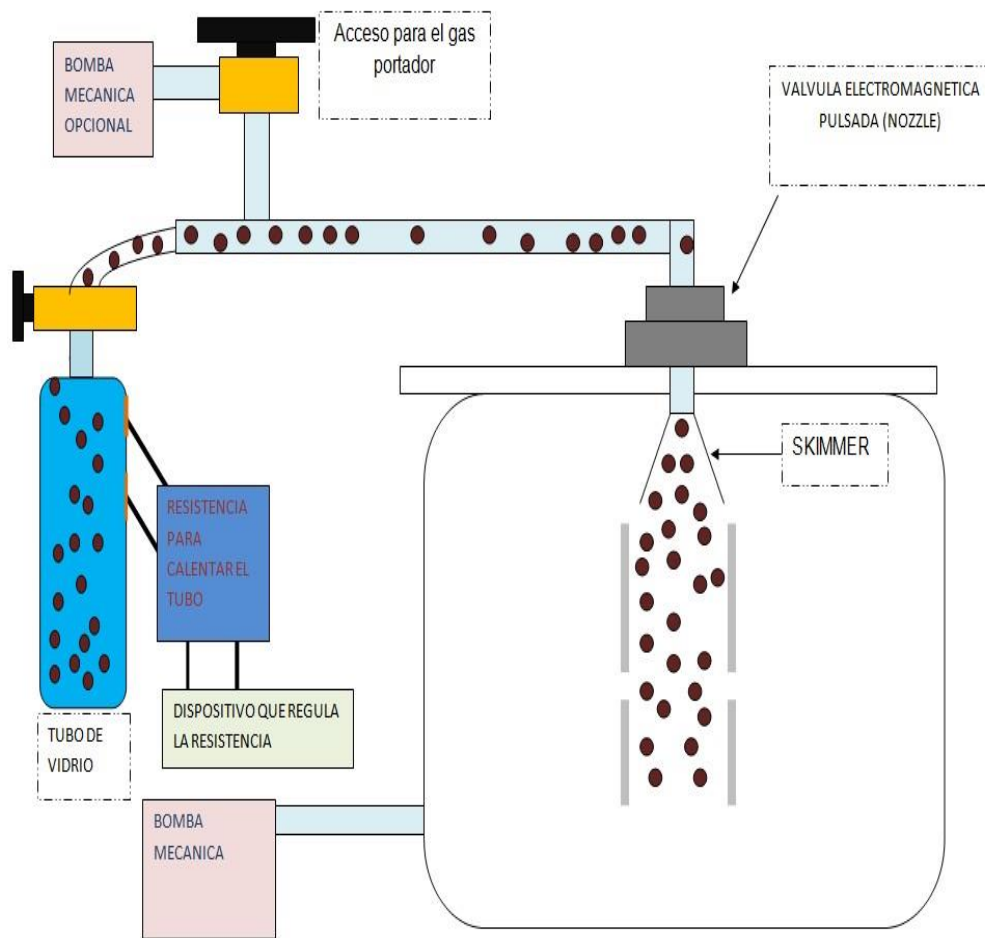


Figura 3. Bosquejo del engranaje y condiciones de introducción de la muestra.

1.3 Radiación láser

Láser es el acrónimo Light Amplification by Stimulated Emission Radiation – amplificación de luz por emisión estimulada de radiación, es un dispositivo que emplea de la mecánica cuántica el efecto de la emisión estimulada para generar

un haz de luz coherente, tanto espacial como temporalmente. La coherencia espacial corresponde con la capacidad de un haz para permanecer con un pequeño tamaño al transmitirse por el vacío en largas distancias y la coherencia temporal se relaciona con la capacidad de concentrar la emisión en un rango espectral muy estrecho.

La radiación láser se distingue por su mono cromaticidad, direccionalidad y coherencia temporal. A continuación, se define cada uno:

Mono cromaticidad: se emite una radiación electromagnética con un perfil gaussiano muy bien definido que ronda alrededor de una longitud de onda específica, es decir con un color específico.

Coherencia espacial o direccionalidad: en el haz láser la radiación esta colimada y viaja en una sección de área transversal reducida. También se debe tomar en cuenta que el haz tiene una desviación casi imperceptible, es decir se proyecta el haz a grandes distancias sin que el haz se abra o disemine.

Coherencia temporal: La luz láser se transmite de modo paralelo en un único camino debido a su naturaleza de radiación estimulada, el haz láser se constituye de ondas luminosas con fase coherente y que por tanto conservan una relación de fase constante.

1.4 Generación de un haz láser

La figura (4) muestra el bosquejo de un láser⁴, el medio activo se elige de tal manera que sus niveles de energía proporcionen la radiación en la frecuencia que se necesite. En los medios activos se tienen desde dopados con iones de tierras

⁴ Este dispositivo funciona bajo el mecanismo de emisión estimulada en el cual un electrón se encuentra en un estado excitado, este es impactado por un fotón el cual estimula su desexcitación, produciendo un fotón con la misma energía que el fotón incidente, y también con la misma frecuencia, dirección y fase.

raras o con iones de metales de transición, algunos vidrios solos o dopados con iones activos, gases solos o mezclados, semiconductores o soluciones líquidas. La inversión de población se logra utilizando una fuente de energía externa algunos lo llaman excitador externo⁵.

Para lograr fotones de la misma fase en el láser: en cada extremo de la cavidad óptica se coloca un espejo, si hay espejos que tengan una diferencia de fase no nula, cuando interfieren dan lugar a radiación de intensidad menor. A medida que los fotones se van reflejando esta radiación va interfiriendo una con otra, desfasada, hasta que después su intensidad es nula. Así solo quedan fotones en fase.

Cuando los átomos emiten por inducción, la intensidad de la radiación aumenta, porque solo se tendrán fotones de la misma fase. Los espejos reflejan para que la intensidad de radiación sea mayor, y así aumenta la probabilidad de emisión estimulada. De esta manera la luz emitida del láser alcanza grandes intensidades.

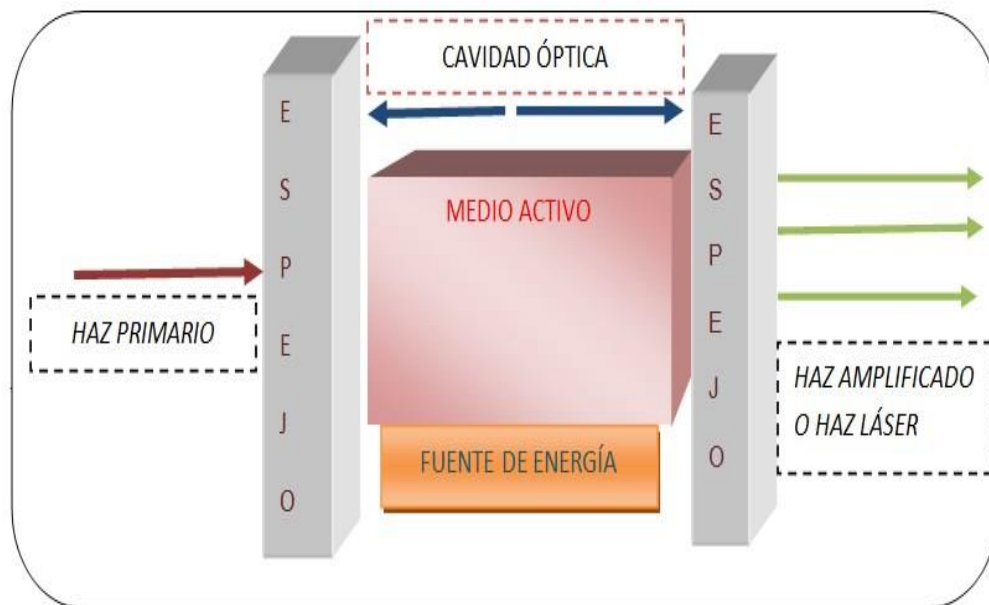


Figura 4. Bosquejo de un sistema láser

⁵ En este proceso los componentes del medio activo del material se encuentran en su estado fundamental, y son excitados con una fuente de energía, los electrones excitados se desexcitan de forma no radiativa hacia un nivel metaestable, donde permanecen un tiempo relativamente grande. Desde el nivel metaestable se desexcitan espontáneamente los electrones produciendo una emisión de luz a una longitud característica. A mayor inversión de población mayor efecto de amplificación.

1.5 Sistema Láser Nd: YAG

Los láseres se caracterizan por tres elementos fundamentales: un medio activo, un sistema de bombeo, y una cavidad resonante. En el medio activo se sitúan una gran cantidad de átomos en un estado excitado, debido a que ahí es donde se lleva a cabo la inversión de población. En el presente trabajo se utilizó radiación láser de 266 nm, con rango de repetición de 30 Hz (rango establecido desde fábrica), con ancho temporal de ns, generada por un láser sintonizable de estado sólido granate de aluminio e itrio dopado con neodimio (Spectra Physics Lab Series) Nd: YAG. El medio activo es neodimio triplemente ionizado el cual se bombea ópticamente con lámparas de descarga de Xenón, cuyas bandas principales se encuentran en el infrarrojo, esto debido a que sin importar el tiempo de relajación del cristal, siempre se encuentre en un estado altamente excitado, para que se pueda producir la inversión de población.

La emisión natural del láser Nd: YAG, es en 1064 nm, también conocido como primer armónico. La interacción de esta radiación con un láser KD*P (Fosfato Dideuterio de Potasio) que se comporta como doblador de frecuencias producirá radiación láser de 532 nm considerado el segundo armónico, al pasar esta radiación resultante por otro cristal igual producirá radiación láser de 266 nm la cual sería el cuarto armónico. Para la producción de radiación láser de 355 nm, se necesita la mezcla de la radiación láser de 532 nm con la de 1064 nm.

Trabajando a una velocidad de repetición de 30 Hz, las energías obtenidas por pulso alcanzan valores de 275 mJ, con la longitud de onda de 532 nm el proceso de doblado solo permite obtener 100 mJ, el proceso de mezclado que permite la aparición de la longitud de 355 nm ocasiona pérdidas que limitan la energía por pulso a 40 mJ, mientras que la energía máxima que puede ser alcanzada con la longitud de onda de 266 nm es de 25 mJ. En nuestro experimento se utilizó la longitud de onda de 266 nm con energías de 2.3 a 9.3 mJ/Pulso, con intensidades

de $(2.23 \times 10^9 - 1.56 \times 10^{10}) \frac{W}{cm^2}$. Estas intensidades se calcularon tomando en cuenta la máxima energía por pulso alcanzada en el cuarto armónico, aunque también es válida para los demás armónicos, el ancho temporal y el área del punto focal para esta longitud de onda. La energía por pulso se relaciona con su potencia promedio, que fue medida por un medidor de potencia NOVA-OPHIR OPTRONICS LTD, y tal potencia promedio nos ayuda a determinar la intensidad mediante la siguiente ecuación:

$$Energia_{pulso} \left(\frac{J}{Pulso} \right) = \frac{Potencia_{promedio} (W) * s}{30 Pulsos} \quad (1.1)$$

$$I \left(\frac{W}{cm^2} \right) = \frac{Energia_{pulso} \left(\frac{J}{Pulso} \right)}{\Delta t_{pulsolaser} \left(\frac{s}{Pulso} \right) * A_{puntofocal} (cm^2)} \quad (1.2)$$

De tal expresión $\Delta t_{pulsolaser} \left(\frac{s}{Pulso} \right)$ es el ancho temporal del pulso láser y $A_{puntofocal} (cm^2)$ es el área del punto focal del láser a la longitud de 266 nm, se calcula conociendo el diámetro del pulso laser.

1.6 Sincronía de eventos

La interacción de los pulsos láser y el haz molecular se logra coincidiéndolos simultáneamente en la región de interacción. Necesariamente el sistema de detección y el sistema de procesamiento de datos estuvieron listos para contar los iones a la llegada al detector.

Se necesita conocer el tiempo que le toma a las moléculas recorrer el trayecto desde la salida de la válvula hasta la región de interacción, para poder determinar el tiempo de apertura de la válvula y permitirle a las moléculas llegar a la región de interacción instantes antes de que llegue un pulso láser y puedan interactuar. El

tiempo que les tomo a las moléculas arribar a la región de interacción fue de aproximadamente 26 ms.

El láser emitió pulsos luminosos a 30 Hz y simultáneamente se emitió una señal electrónica de TTL también de 30 Hz. En ambos casos se obtuvo una separación entre pulsos de 33.3 ms.

La primera señal era recibida por un circuito de retardo (AVTECH, AVX-DD-A2-PS-TC-HR Delay Generator) configurado para retener la señal 25 ms 846 μ s y enviarla al controlador IOTA ONE indicándole que debería abrir la válvula para que entraran las moléculas, esto les dio el tiempo necesario para llegar a la región de interacción y coincidir con el siguiente pulso del láser.

La señal emitida del pulso láser fue admitida simultáneamente por un analizador de tiempo de picosegundos. Esto dio comienzo a la secuencia de detección. Esta señal indicaba al dispositivo multicanal que debía barrer los 65530 canales. Durante el barrido el software indicaba una permanencia en cada canal por un tiempo en el que era registrado el valor de la señal y lo guardaba enseguida para continuar con el siguiente canal donde realizaba el registro y guardaba el valor de la señal hasta terminar todos los canales. En cada escaneo se repitió el proceso sumando los valores previamente guardados. El total de escaneos fue fijado en el experimento. Los datos registrados por el multicanal fueron representados por el programa PTA 32 previamente instalado en la computadora. La presente secuencia se repitió en cada uno de los 10000 pulsos emitidos por el láser.

1.7 Aceleración en la región de fuente de iones

En la región de fuente de iones se introdujo la muestra y se realizó la interacción de ésta con el láser. Esta interacción se dio en ángulo recto. Tal región se encuentra situada por debajo del skimmer en un espacio delimitado por dos placas paralelas de acero inoxidable separadas una distancia de 1.25 cm. Las placas

miden 4.4 cm por lado, cada placa cuenta con una perforación en el centro de 1.25 cm de diámetro cubierta por una malla reticular de 95% de transmisión (rejilla). Las placas fueron polarizadas, la primera a +3 kV (V_{A1}) y la segunda a +1 kV (V_{A2}) con el propósito de separar y extraer los iones positivos y electrones en sentidos opuestos. En este punto fueron elegidos estos valores, pero lo que se recomienda es que se mantenga una diferencia entre (1.5-2) kV. Por lo tanto los iones positivos fueron acelerados debido a la diferencia de potencial entre V_{A1} y V_{A2} . Los iones al atravesar la placa V_{A2} pasaron a la región de aceleración, en este proceso se concluye que los iones llevan una energía cinética extra y una velocidad determinada por su correspondiente masa/carga.

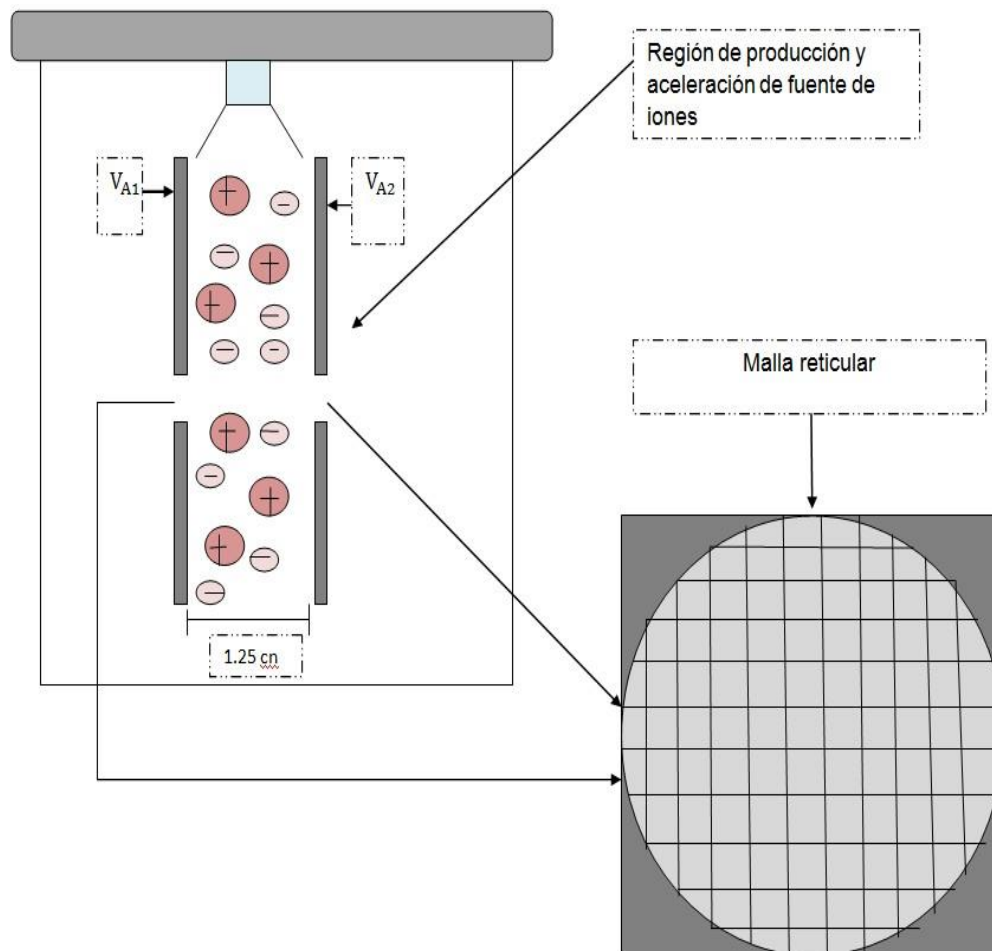


Figura 5. Bosquejo de la región de producción de iones y su correspondiente aceleración.

1.8 Tubo de vuelo lineal

Esta región es una región libre de campos⁶ conocida como región de deriva donde sucede la dispersión espacial resultado de la diferencia de masa entre iones, pero antes de este tubo se encuentra posicionada la región de producción de iones ya antes mencionada. Los iones al salir de la región de aceleración, pasan por una lente electrostática FOC o lente Einzel, esta lente tiene la finalidad de enfocar los iones generados, los mismos al pasar por esta lente no ven alterada su velocidad. Esta lente está compuesta de tres cilindros, los dos externos conectados a tierra y el de en medio conectados a un potencial de 80 V.

Inmediatamente después de la lente se posicionan las placas de deflexión XY. La placa deflectora V_{XY2} estuvo polarizada a 121 V y otra V_{xy1} conectada a tierra, estas son cuadradas midiendo 4.5 cm por lado. Pasando estas placas se localiza una rejilla conectada tierra que marca el inicio de la región de deriva. En esta última región los iones viajan libres de perturbaciones hechas por campos eléctricos y magnéticos. Este tubo tiene una longitud de un metro, es de acero inoxidable conectado a tierra y de 6 cm de diámetro, aquí los iones son separados de acuerdo a su relación masa carga.

⁶ Esto se logró primero porque el tubo estaba conectado a tierra obteniendo un potencial 0, y también debido al material del cual está hecho.

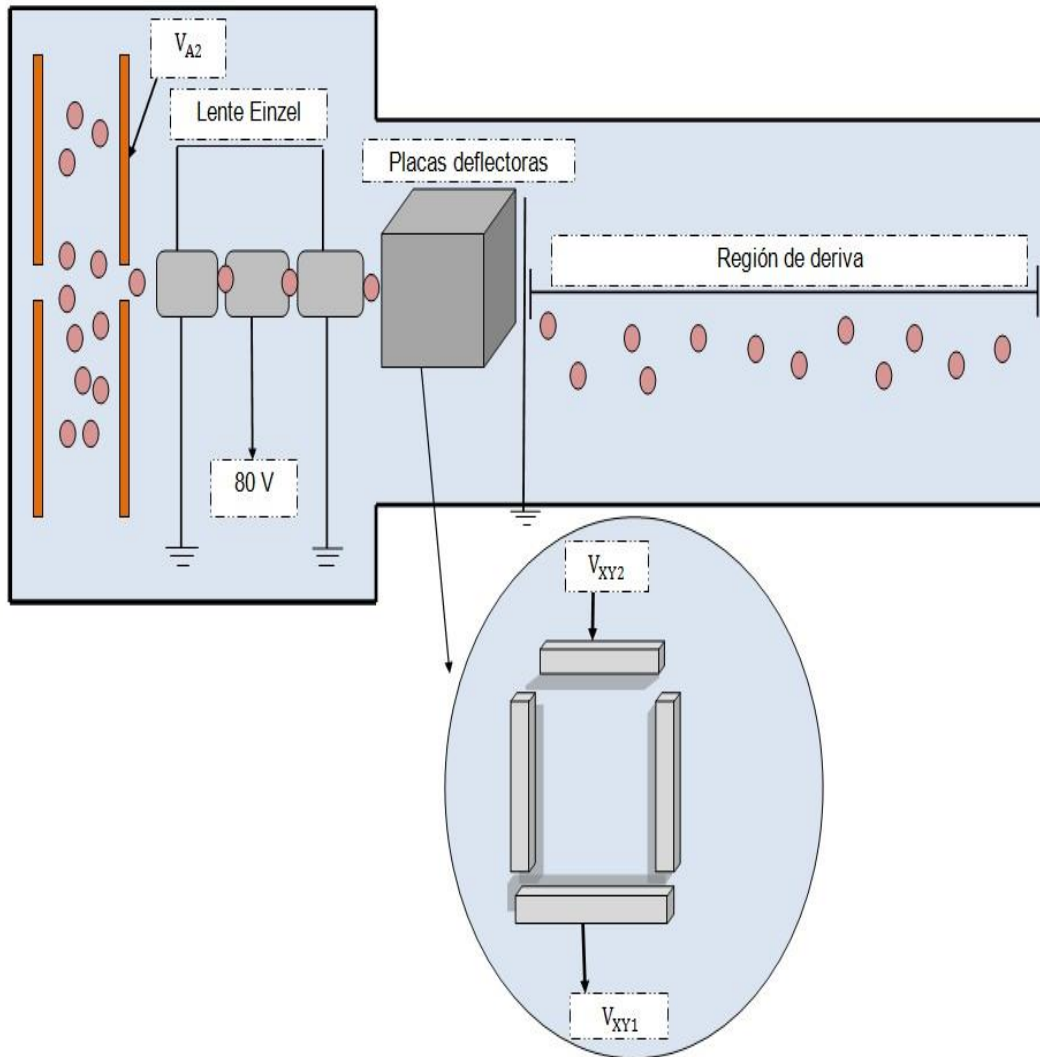


Figura 6. Bosquejo de la Lente Einzel y placas deflectoras descritas previamente.

1.9 Sistema de adquisición de datos

Los dispositivos usados para la detección de partículas cargadas son placas de microcanal (channelplates) conectadas a un analizador multicanal y a una computadora. Las placas de microcanal trabajan de la siguiente manera: las partículas que incidan en su superficie (en nuestro caso iones positivos), generan

electrones, multiplicándose sucesivamente por innumerables choques a través de los canales produciendo pulsos de corriente que se hacen pasar por un preamplificador que los transforma en pulsos de voltaje para ser detectados. Las placas de microcanal (MicroChannelPlate) son detectores de partículas compuestas por una gran cantidad de tubos (canales). Las placas microcanal poseen tubos de 25 μm de diámetro y una longitud aproximada de 1 mm, la distancia de separación entre los centros de los tubos (de centro a centro) es de 32 μm . La placa de microcanal del experimento tiene las proporciones de 5 cm de diámetro y un grosor de 1 mm. Cada tubo de la placa contiene una cubierta interna protectora, recubierta con dióxido de silicio (SiO_2), al impactar iones con esta producían un pulso de corriente que se iba multiplicando hasta arribar al colector. Los tiempos característicos de detección de la placa microcanal son del orden de nanosegundos, lo cual garantiza la detección de todos los iones, ya que el tiempo de arribo de los mismos es en microsegundos.

El funcionamiento básico en un tubo es que un ion que impacta en un canal específicamente en su pared provoca que sean liberados de 2-3 electrones, a los cuales se les imprime energía cinética debido a una diferencia de potencial positiva y viajan por distintas trayectorias en su mayoría parabólicas, golpeando la superficie y provocando electrones secundarios. Este proceso se produce en cascada muchas veces a lo largo del canal llegando a producir un pulso de aproximadamente 10^6 electrones.

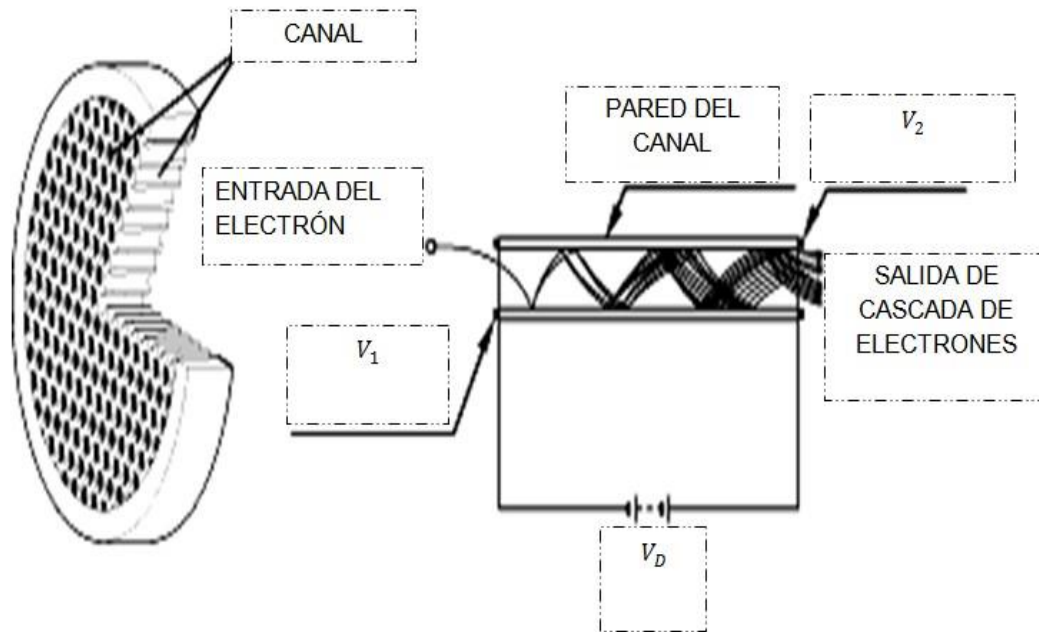


Figura 7. Esquema de lo que sucede en las placas MicroChannelPlate

1.10 Analizador multicanal

La señal producida por la cascada de electrones se hizo pasar por un preamplificador ORTEC-VT120 que la convirtió en un pulso de voltaje de alrededor de unos cuantos milivolts, la cual fue digitalizada por un analizador de tiempo de picosegundos (picotime analyzer) ORTEC MODELO 9308-PCI, variable hasta 65536 canales con una resolución digital de 1.25 ns/canal. El tiempo de muestreo requirió tener valores lo suficientemente pequeños para reconstruir el espectro de tiempo de vuelo adecuadamente.

En la lectura de datos se utilizó el programa PTA32 instalado previamente adecuado para registrar eventos temporales en un intervalo de 0-325 ms con una precisión de picosegundos. Los archivos salieron con una extensión propia. Posterior a la obtención del espectro completo se utilizó un código de Matlab para modificar la extensión a una más manipulable.

Capítulo 2

Espectrometría de Masas

La espectrometría de masas (MS) es un proceso analítico, versátil e indispensable en numerosas áreas dentro de la ciencia y la industria. La MS se basa en la obtención de iones a partir de diferentes átomos o moléculas incluyendo moléculas orgánicas en fase gaseosa producidas por interacción de radiación electromagnética, colisión de electrones u otros átomos o moléculas con la misma, estos iones son separados de acuerdo a su masa y carga, y detectados por medio de un dispositivo adecuado. Un espectrómetro de masas en consecuencia proporcionará al menos una información bidimensional que representa un parámetro relacionado con la abundancia de los diferentes tipos de iones en función de la relación masa/carga de cada uno de ellos.

Actualmente se cuenta con un gran número de métodos de ionización y analizadores de masa, combinados de distintas maneras. Dependiendo de los objetivos e intereses en el estudio del átomo o molécula, se debe elegir un adecuado sistema de introducción de muestra y método de ionización, ya que esto permite solo producir exclusivamente iones moleculares padre, gobernar la fragmentación, siendo extensa o corta, la generación de iones múltiplemente cargados, entre otros.

Existen diferentes tipos de espectrómetros de masas pueden ser: de sector magnético, de cuádruplo, trampa de iones o de tiempo de vuelo lineales o del tipo reflectrón (TOF por sus siglas en inglés). También se debe tomar en cuenta el analizador de masas el cual se selecciona para medir iones positivos o negativos.

El principio base de un espectrómetro de masas es ionizar una muestra de compuestos orgánicos e inorgánicos mediante un adecuado método de ionización (el cual puede ser con campos eléctricos, fotones, electrones, iones o átomos,

aceleración de los iones por medio de un campo eléctrico (los cuales pueden ser estáticos o variables)), después de esto se dará naturalmente una dispersión de iones de acuerdo a su razón masa-número de carga (m/z) (este proceso ocurre en una región libre de campos, llamada tubo de tiempo de vuelo) y se deben detectar cualitativamente y cuantitativamente de acuerdo a sus valores m/z y sus abundancias relativas.

Los espectrómetros de masas constan de sistemas de inserción de muestras, una región de interacción, un analizador de masas, sistema de vacío y un sistema de detección de iones. Un punto esencial en los espectros de masas es garantizar un alto vacío. El sistema de inserción permite inducir una muestra (átomos o moléculas neutras) en la región de interacción donde sus componentes son ionizados o fragmentados. Después de la región de interacción los iones fragmentados son acelerados hacia un analizador de masas (donde los más ligeros tendrán mayor velocidad) y son detectados de acuerdo a su m/z . Subsiguientemente los iones arribarán a un detector localizado al final del analizador de masas. Los detectores multicanal.

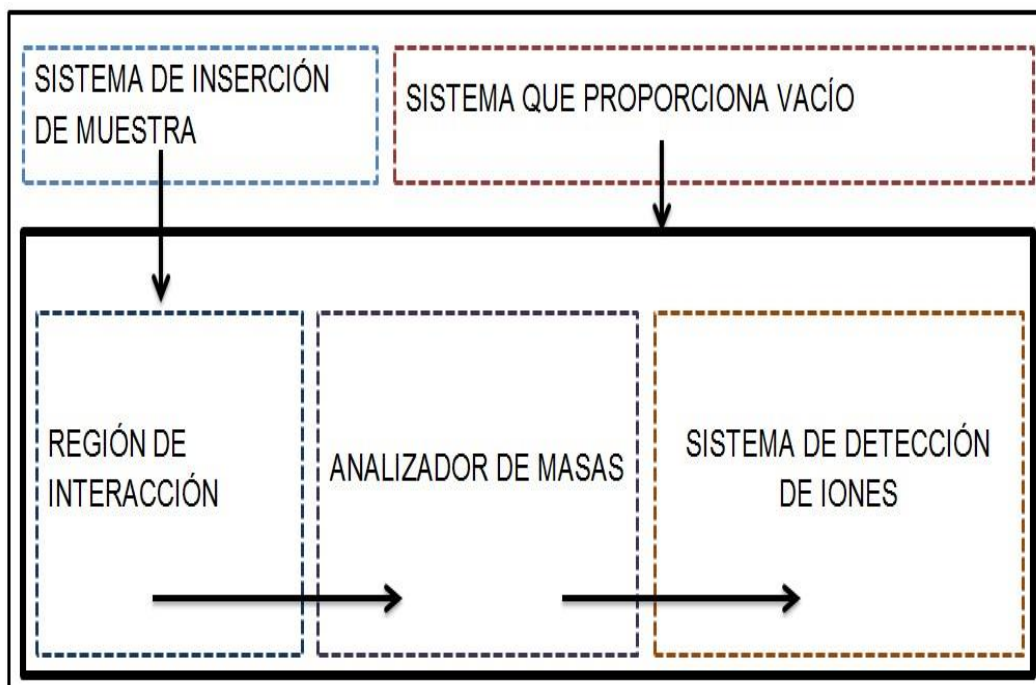


Figura 8. Bosquejo en general de un espectrómetro de masas.

Por último la intensidad recolectada y amplificada es registrada en una computadora para obtener el espectro de masas. La intensidad de la señal del detector, altura del pico o línea es una medida del número de iones⁷ con su correspondiente valor m/z en función del tiempo de vuelo.

2.1 Espectrometría de masas por tiempo de vuelo

La espectrometría de masas por tiempo de vuelo se usa en el estudio de la interacción de radiación con materia, el primer prototipo de espectros tipo TOF fue desarrollado por [Wiley y McLaren [4]] ellos acoplaron a un espectrómetro TOF una fuente de iones con dos regiones de aceleración, lo que mejoro la resolución de espectros, también generaron espectros de masas en pocos minutos y demostraron que no existen limitaciones en las masas/iones a analizar. A pesar de esto el desarrollo de espectro de masas por TOF, tuvo carencias de carácter técnico, como instrumentación de alto rendimiento y velocidad de procesamiento de datos, aunado a falta de métodos de ionización efectivos. Pero al pasar las décadas se han mejorado y adaptado los métodos de ionización y extracción de iones.

El MS-TOF se utiliza para estudiar sustancias complejas, analiza mayor número de iones por segundo que otros como los de sector magnético.

En el experimento analizado el espectrómetro de masas por tiempo de vuelo consto: (1) una fuente de iones constituida por un haz molecular enfriado y producido por una expansión adiabática y un láser de nanosegundos ajustado sincrónicamente, los iones son el resultado final de procesos de ionización y disociación molecular producidos en la interacción láser-haz molecular, se utilizó un láser con ancho temporal de nanosegundos y una frecuencia aproximada de 30

⁷ El principio básico de interacción laser-molécula es que a mayor intensidad del láser mayor producción de iones.

Hz, (2) un dispositivo de aceleración de iones el cual suministro un potencial fijo a los iones, imprimiéndoles energía cinética, (3) una región de deriva o tubo de tiempo de vuelo de longitud aproximada de 1m, en el cual los m/z de diferentes masas⁸, se separaron a medida que recorrían la distancia fija del tiempo de vuelo, (4) un detector tipo microcanal que genero una señal analógica que fue amplificada y digitalizada en una computadora. Los espectros de masas que se obtuvieron representan la corriente que se generó en el detector en función del TOF de los m/z, con tiempos generalmente entre 1-30 μ s.

El cálculo del tiempo de vuelo se consideró desde la ionización hasta la detección y está en función de la relación masa/carga.

2.2 Velocidad del tiempo de deriva

Analizando la situación en la cual se tiene un ion al que se le imprime energía cinética por medio de un potencial eléctrico, para que viaje a través de una región de deriva libre de campos eléctricos y magnéticos. Independientemente del método de ionización, la carga eléctrica (q) de un ion de masa “m” es igual a un número entero (Z) de cargas del electrón “e”:

$$q = Z e \quad (2.1)$$

La energía cinética que adquiriera un ion será proporcional a la diferencia de potencial eléctrico (V_s) por la que pase el mismo, teniendo la expresión de energía potencial del campo eléctrico que imprime energía cinética y la de energía cinética del ion, siendo “m” la masa del ion:

$$E_p = Z e V_s \quad (2.2)$$

$$E_c = \frac{m v^2}{2} \quad (2.3)$$

$$E_p = E_c \quad (2.4)$$

⁸ Aquí se debe tomar en cuenta que a todos los m/z se les imprime la misma cantidad de energía cinética, pero debido a la masa distinta, unos serán más veloces que otros, por lo tanto los más ligeros llegarán primero

Aquí el factor a encontrar es “v” la velocidad que adquirió el ion en la región de deriva, para ello se despeja la incógnita “v”, suponiendo de manera ideal que el ion parte del reposo con $v=0$, lo cual es correcto en primera aproximación:

$$v = \sqrt{\frac{2ZeV_s}{m}} \quad (2.5)$$

Conociendo la longitud del tubo de tiempo de vuelo libre de campo eléctrico y magnético, se puede calcular el tiempo que le toma a un ion recorrer esta distancia, partiendo de la ecuación normal de cinemática $v = \frac{d}{t}$:

$$t = d \sqrt{\frac{m}{2ZeV_s}} \quad (2.6)$$

Considerando el caso de dos iones de masa m_1 y m_2 ($m_1 < m_2$). A ambos iones se les imprimió la misma energía cinética, pero debido a que uno es más pesado que otro, cada uno tendrá tiempos distintos de vuelo, por lo tanto, uno llegará antes que otro, a continuación, la ecuación que representaría la diferencia de tiempos de ambas:

$$\Delta t = D \left(\sqrt{\frac{m_2}{2ZeV_s}} - \sqrt{\frac{m_1}{2ZeV_s}} \right) \quad (2.7)$$

La diferencia de tiempo entre iones es la esencia de la espectrometría de masas por tiempo de vuelo. Ya que esta diferencia en tiempos permite la detección de distintos iones producidos desde la molécula inicial.

Experimentalmente, la información de iones detectados, en la que van involucrados el tiempo de producción de la señal y la cantidad de veces que esta se genera es organizada por un dispositivo multicanal proporciona la información en un plano bidimensional (espectro de tiempo de vuelo.) Las señales asociadas a cada ion se asemejan a una curva de Gauss por ello es factible ajustarla a una distribución de Gauss.

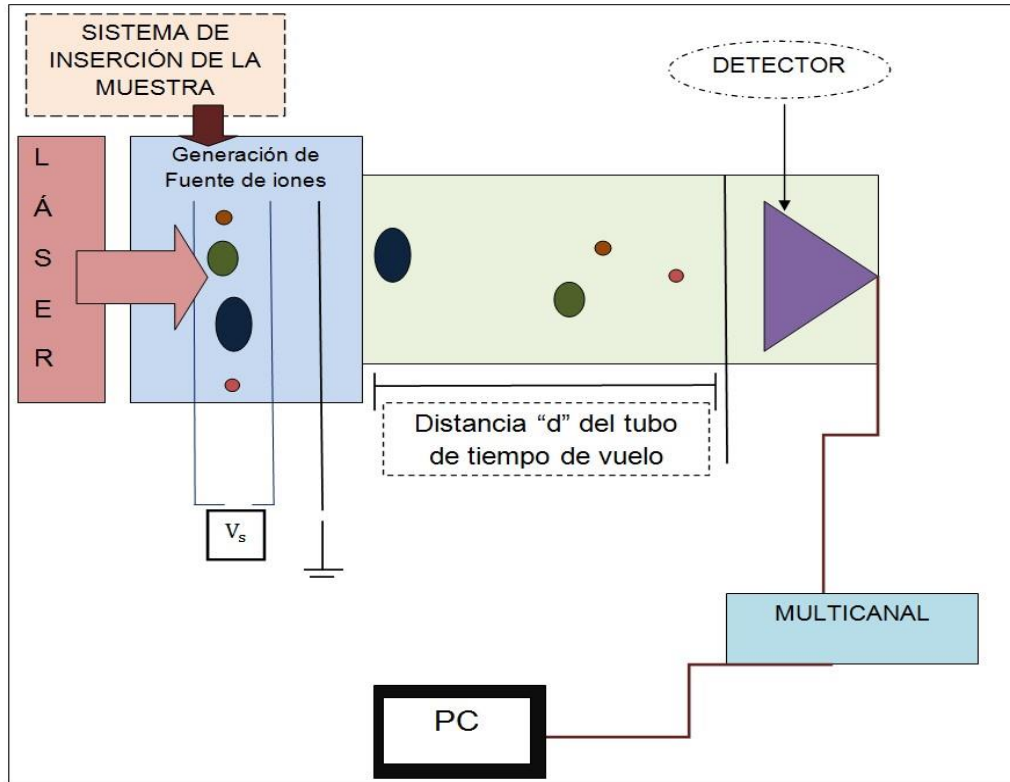


Figura 9. Bosquejo en general del espectrómetro de masas por tiempo de vuelo.

Teóricamente esta propuesto que los iones deben partir del reposo teniendo $v=0$, pero experimentalmente los iones no siempre parten del reposo, incluso los de una misma especie están distribuidos de manera azarosa en la fuente de iones, por lo cual ingresarán iones de la misma especie al tubo de tiempo de vuelo con pequeñas diferencias en la energía cinética, este fenómeno generará una variedad de velocidades, que influye en la resolución del espectro de tiempo de vuelo.

2.3 Resolución del espectro TOF

En los experimentos los iones nunca se van a formar en un mismo plano, tampoco tendrán la misma velocidad inicial, aunado a que la distribución espacial genera una distribución de energías cinéticas. La resolución del espectro TOF por tanto

dependerá de su capacidad de reducir la dispersión de energía cinética de los iones. Algo que también afecta significativamente pero no se analizó, es la diferencia de potencial usada para acelerar los iones, ya que afecta la energía cinética, ruido en el espectro, corriente iónica que se ven manifestadas directamente en la resolución R del analizador y por lo tanto en el espectro TOF, la resolución fue:

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

Donde Δm corresponde al ancho de la curva a la mitad de la altura (FWHM, por sus siglas en inglés) de la distribución normal para una señal a un ion de masa m. Dos picos adyacentes están separados si la altura del valle no es más que un porcentaje de sus alturas usualmente el 10%.

En MS-TOF es beneficioso trabajar con el dominio temporal, por lo cual la resolución también se debe expresar en términos del tiempo. Existe una relación de proporcionalidad entre la masa y el tiempo de vuelo la cual viene del tiempo de vuelo el tubo de deriva:

$$m \sim t_v^2 \quad (2.9)$$

A esta expresión se le realizó un correspondiente tratamiento matemático, primero se introdujo una constante de proporcionalidad:

$$m = Bt_v^2 \quad (2.10)$$

Luego se analizó las razones de cambio de la masa respecto del tiempo:

$$\frac{dm}{dt} = 2Bt_v \rightarrow \frac{dm}{m} = \frac{2dt}{t_v} \quad (2.11)$$

Se cambió esta última expresión por pequeños cambios de masa y tiempo de vuelo obteniendo:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t_v}{2\Delta t_v} \quad (2.12)$$

Aquí t_v es el tiempo de vuelo en el que están centrados los picos y Δt_v es usualmente el ancho de la señal a la mitad de su altura (FWHM por sus siglas en inglés), el poder de resolución está limitado por pequeñas diferencias de medidas TOF de iones de la misma masa generadas por la dispersión de energía cinética.

2.4 Tiempo de vuelo (TOF)

El tiempo de deriva t_D se calculó por medio de la expresión (2.6) sin embargo esta no representa el TOF de los iones. El TOF está compuesto del tiempo t_a necesario para acelerar los iones, además del tiempo t_0 atribuido al ancho temporal del pulso láser y al proceso de ionización del mismo, el cual fue del orden de nanosegundos y finalmente un tiempo t_r vinculado con un tiempo de respuesta del sistema de detección. Por lo tanto el TOF fue:

$$\text{TOF} = t_0 + t_a + t_D + t_r \quad (2.13)$$

En los espectros de masas se tienen “dos etapas” de aceleración las cuales se diferencian en tres regiones: la región de interacción, región de aceleración, y región de libre vuelo o deriva. El tiempo t_a es la suma de un tiempo t_s el cuál es el tiempo que permanecerían los productos iónicos en la región de interacción después de pasar por la fotoionización y fotodisociación, y un tiempo t_d durante el cual serían acelerados [Guilhaus [5,6]].

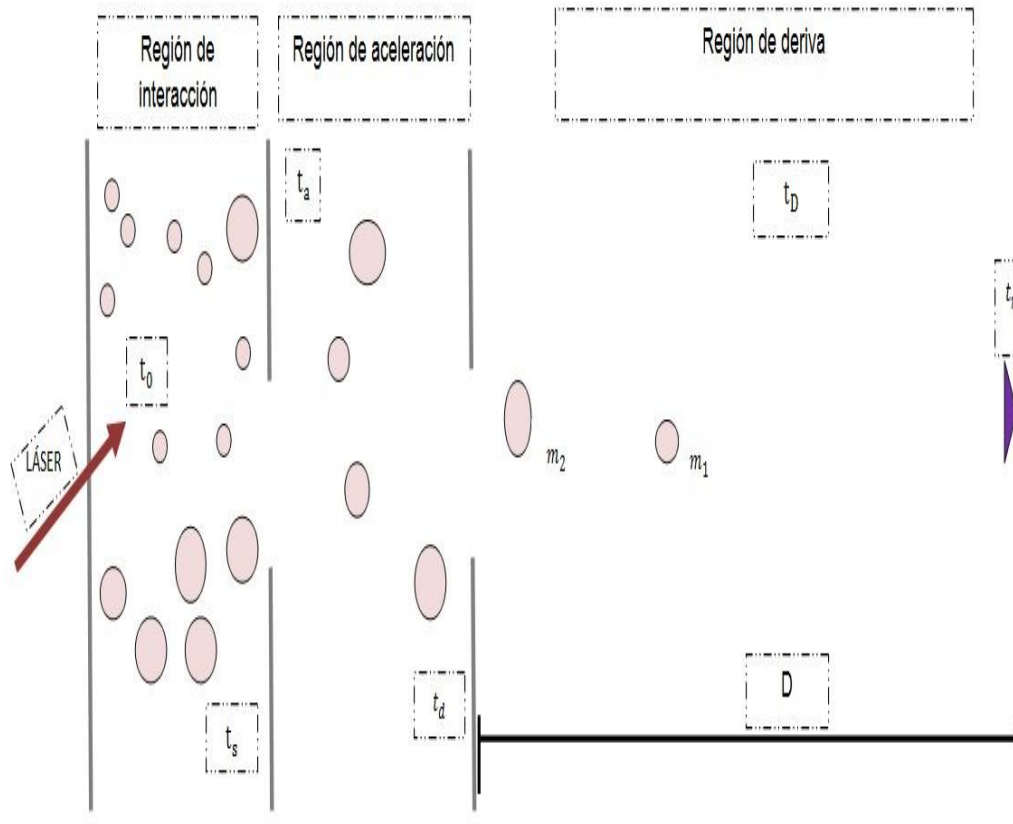


Figura 10. Diagrama representativo de donde se presentan los respectivos tiempos del TOF.

2.5 Calibración del espectro de masas en función del TOF

La esencia de la espectrometría de masas TOF, es identificar cada uno de los fragmentos iónicos. Cada señal en un espectro representa a un fragmento iónico detectado. Se debe recordar que existe una relación entre tiempo de vuelo y la masa/carga. Considerando dos iones de carga igual a uno, diferente masa, pero con la misma energía cinética.

$$U_c = \frac{m_1 v_1^2}{2} \quad (2.14)$$

$$U_c = \frac{m_2 v_2^2}{2} \quad (2.15)$$

Igualando ambas expresiones debido a que son la misma energía cinética imprimida se obtuvo:

$$m_1 v_1^2 = m_2 v_2^2 \quad (2.16)$$

La consideración básica es que ambos recorrerán la misma región en el tubo de tiempo de vuelo, la cual tiene una distancia d , libre de campos eléctricos y magnéticos, por lo tanto la velocidad de ambas sería:

$$v_1 = \frac{d}{t_1} \quad (2.17)$$

$$v_2 = \frac{d}{t_2} \quad (2.18)$$

Sustituyendo los valores de las velocidades en la ecuación (2.22):

$$m_1 \left(\frac{d}{t_1}\right)^2 = m_2 \left(\frac{d}{t_2}\right)^2 \quad (2.19)$$

De esta expresión se despejaron tiempos y masas, obteniendo:

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

Cuando se conoce el tiempo de vuelo t_1 de un pico y se le asocia un valor m_1 conocido, usualmente el valor de la masa más pequeña de la molécula en estudio, se puede conocer el valor de la masa (m) de todos los picos que sean señales apropiadas y no sean ruido.

Aunque hay que tomar en cuenta que esta relación será válida siempre y cuando todos los iones posean energía inicial $U_0 = 0$ o cuando sea despreciable comparándola con la energía que adquieren los iones en la etapa de aceleración del espectrómetro TOF.

2.6 Corriente iónica

La producción de fragmentos iónicos en este experimento de TOF, fue bajo el régimen de absorción multifotónica sobre la molécula de Nitrometano. La producción de los fotofragmentos ocurrió en la región llamada fuente de iones. Las moléculas y la radiación láser interactúan, después los iones positivos resultantes fueron extraídos. El conjunto de fragmentos iónicos positivos entró a la región del tubo de deriva en la que cada ion con determinada masa/carga arribó al detector con un correspondiente tiempo. Una gráfica bidimensional registro la relación masa/carga contra su tiempo de llegada al detector. Cada señal en el espectro reprodujo la aparición de un ion determinado, todo esto generó una altura representativa del pico, que también representó una abundancia de un fragmento iónico al absorber radiación láser. La aportación de un fragmento iónico a la corriente iónica total es el área bajo la curva de cada señal. La corriente iónica total engendrada por la absorción multifotónica es la suma de todos los picos.

Algo que se observó en este caso es que conforme aumento la intensidad de radiación de láser aumentó la altura de las señales y por tanto la corriente iónica total.

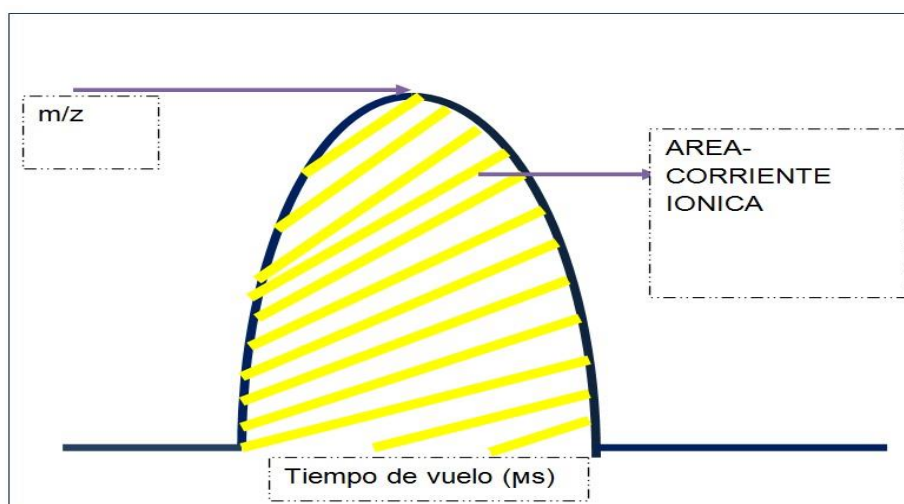


Figura 11. Bosquejo de una señal

Capítulo 3

Fotoionización y Fotodisociación.

La interacción de radiación electromagnética en la materia puede inducir la excitación de transiciones electrónicas, vibracionales o rotacionales, el efecto dependerá de la energía e intensidad de la radiación incidente. También la molécula podría disociarse o perder electrones.

Los tiempos característicos de cada proceso son: relajación vibracional $10^{-12}s$, transición electrónica $10^{-18}s$, ionización $10^{-9} - 10^{-11}s$ y disociación $10^{-13} - 10^{-14}s$. Sus energías correspondientes son aproximadamente para las transiciones vibracionales $1.2 \times 10^{-4} - 1.2$ eV, para la disociación se necesitaran energías entre 1.5 – 6.5 eV, para el proceso de ionización de 7 – 15 eV, para las transiciones electrónicas se pueden usar energías de 1.3 – 120 eV.

En el espectro de radiación electromagnética se encuentran los fotones los cuales se pueden comportar como ondas o como partículas. Tomando el comportamiento ondulatorio, a la onda se le asocian los parámetros físicos de longitud de onda, amplitud y frecuencia. Cuando interactúa con la materia su energía será:

$$E = h\nu \quad (3.1)$$

Donde “ h ” es la constante de Planck, donde “ ν ” es la frecuencia de radiación la cual también es “ $\frac{c}{\lambda}$ ” donde “ λ ” es la longitud de onda y “ c ” es la velocidad de propagación de la luz en el vacío:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.2)$$

La longitud de onda puede variar desde angstrom hasta metros, es decir el espectro electromagnético está formado por un amplio intervalo de energías y

frecuencias. Por lo tanto, el espectro se ha dividido en regiones cada una con efecto particular en la materia.

3.1 Fotoionización

La fotoionización de un átomo o molécula ocurre cuando la energía de fotones suministrada al sistema, es igual o mayor que la energía de ionización de la molécula o átomo, formalmente la energía de ionización es el potencial de ionización.

“La energía de ionización es el mínimo de energía que debe ser absorbido por un átomo o molécula en su estado electrónico, vibracional y rotacional base para perder un electrón y así formar un ion en estado base” [Gross [7]].

Los gases nobles tienen capas cerradas lo cual les da el mayor potencial de ionización, luego siguen las moléculas diatómicas y al último átomos con muchos electrones. La energía de ionización de moléculas se encuentra en el intervalo de 7 a 15 eV.

Esto se puede ilustrar como:



La energía cinética del electrón expulsado sería:

$$E_c = h\nu - PI \quad (3.4)$$

Se dan casos en los que la energía del fotón absorbido es mucho menor que el potencial de ionización. En este tipo de eventos la energía suministrada a la molécula estimularía transiciones electrónicas, vibracionales y/o rotacionales. Las bandas de absorción en las regiones de ultravioleta y visible que presentan los compuestos orgánicos se asocian con transiciones en la capa de valencia. Los electrones involucrados en dichas transiciones corresponden a aquellos

débilmente ligados, estos estados pueden ser descritos a través de orbitales moleculares que se expresan como combinaciones lineales de orbitales atómicos. En otras palabras, cuando un sistema recibe energía de luz ultravioleta o visible se excita hasta alcanzar un nivel electrónico de mayor energía. Como la luz infrarroja tiene asociada una menor energía comparada con la ultravioleta; la espectroscopia de absorción en infrarrojo generalmente está asociada a excitaciones vibracionales y rotacionales en moléculas. Y por último energía en microondas para las excitaciones rotacionales.

La expansión adiabática supersónica, utilizada en este experimento generalmente asegura que las moléculas se encuentren en el estado base S_0 , así como su nivel vibracional fundamental al interactuar con los fotones.

El uso de radiación láser garantiza una fuente monocromática para la ionización. El proceso de ionización es una forma de cuantificar las propiedades eléctricas.

Una estructura molecular en un estado electrónico excitado S_n o T_n tiende a regresar a su estado fundamental a través de diversos mecanismos de tipo radiativo y no radiativo. La secuencia de procesos que se pueden llevar a cabo se puede detallar utilizando el diagrama de Javlozky figura (1):

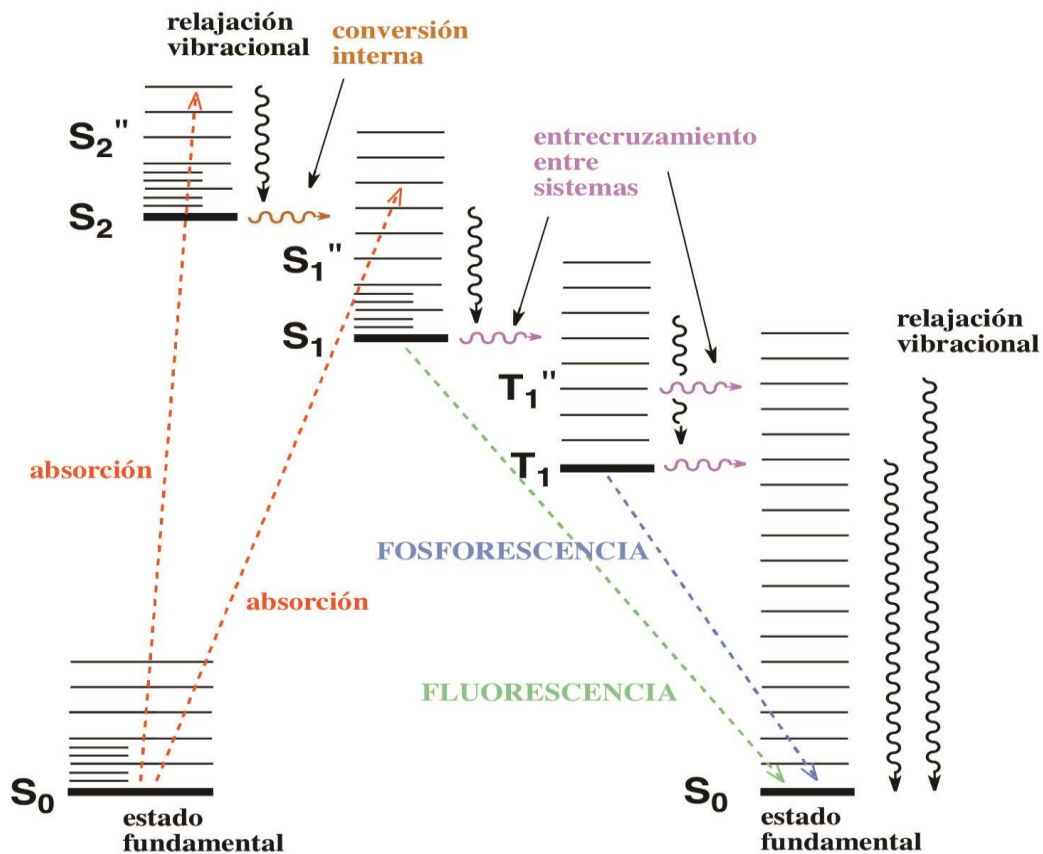


Figura 12. Un ejemplo del diagrama de Javlozky

Este diagrama muestra los estados electrónicos de una molécula y las transiciones que pueden ocurrir entre estos estados. Los estados se encuentran agrupados verticalmente de acuerdo a su energía relativa y horizontalmente de acuerdo a la diversidad de spin. Las transiciones no radiativas son señaladas con flechas onduladas y las radiativas con flechas punteadas.

Las transiciones radiativas implican la absorción de un fotón. Las transiciones no radiativas se producen por varios mecanismos diferentes. Relajación desde un estado excitado vibracional hacia uno menor, en el cual se da la disipación de la energía de la molécula a sus alrededores. Un segundo tipo de transición no radiativa es la conversión interna que acontece cuando un estado vibracional de un estado excitado se puede ajustar a un estado vibracional alto de un nivel electrónico más bajo. Un tercer tipo es el cruce intersistemas que es una transición a un estado con diversidad de spin.

La transición radiativa desde el estado T_n a un estado S_0 es llamada fosforescencia tiene la particularidad de tener tiempos grandes de vida media.

La desexcitación desde un estado S_n a un estado S_0 por medio de una relajación electrónica o vibracional, en el cual la transición es radiativa se conoce como fluorescencia, la que corresponde a este proceso se encuentra entre el ultravioleta y el visible, el cual es caracterizado por un corto tiempo de vida media.

La ionización adiabática se da desde el estado vibracional más bajo del estado base de la molécula neutra al estado vibracional más bajo del ion, es decir se tiene una transición $0 \rightarrow 0$.

La ionización produce una atenuación de los enlaces del ion comparados con la molécula neutra. Este debilitamiento provoca que las longitudes de los enlaces en la molécula se alarguen y por tanto hay una inclinación hacia procesos disociativos.

3.2 Fotodisociación

Es la disociación de una molécula provocada por la colisión de uno o varios fotones que fracturan un enlace molecular. Existen varios tipos de procesos disociativos:

Disociación de una molécula en fragmentos neutros en el estado electrónico base:



Disociación de una molécula en fragmentos neutros y excitado electrónicamente:



Disociación de un ion molecular:



Ionización disociativa de la molécula

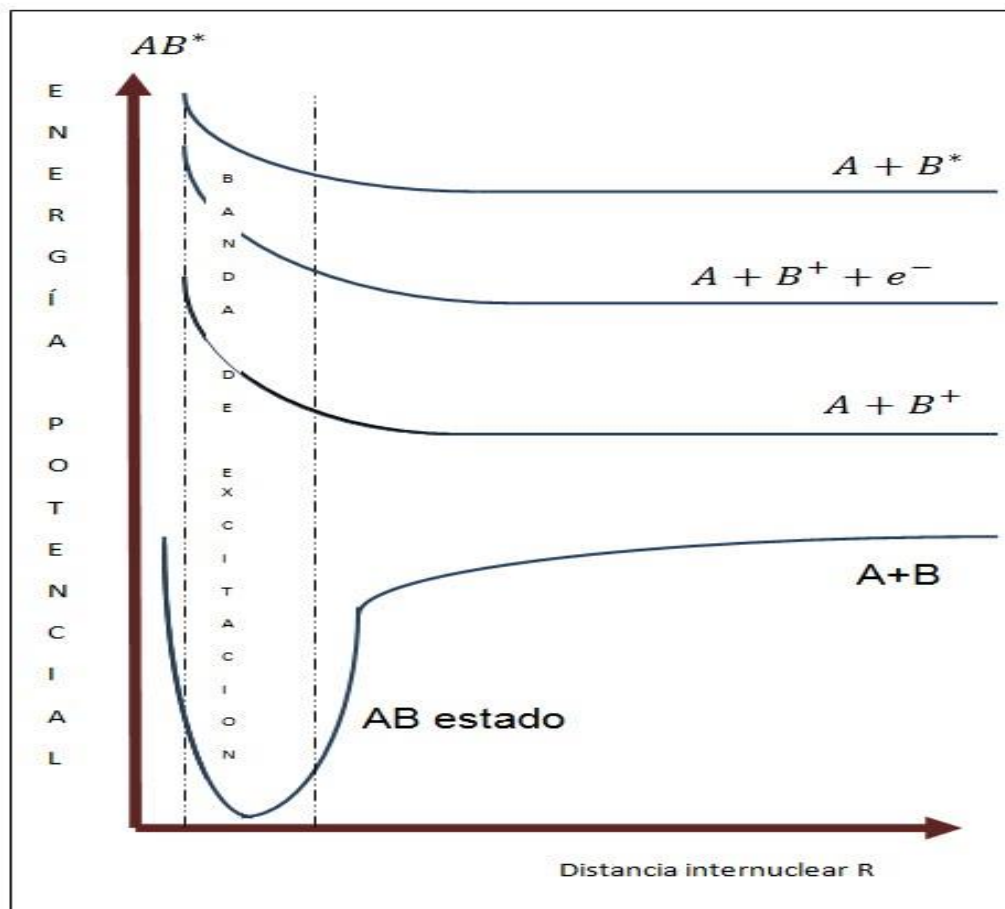
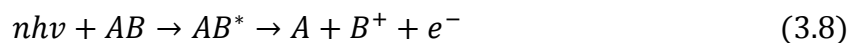


Figura 13. Bosquejo de los posibles resultados de disociación una molécula.

Si el ion molecular inicial tiene suficiente energía, el fragmento puede conservar parte de esa energía y sufrir nuevos procesos disociativos.

La energía de disociación es una manera de medir la fuerza de enlace químico, depende de la estructura molecular, la cual a su vez está relacionada con la geometría molecular y configuración electrónica.

La absorción multifotónica es uno de los fenómenos que se presenta por la interacción de radiación láser con la materia, y la espectroscopia se encarga de

estudiar las posibles transiciones, ionizaciones y disociaciones que se presenten en la molécula en estudio.

3.3 Procesos Multifotónicos

De acuerdo a la mecánica cuántica los estados propios de un átomo o molécula son un conjunto de estados de energía discretos. Cuando el átomo o molécula se somete a un haz intenso de fotones, que puede provenir de un láser es probable que alcance estados excitados por la absorción secuencial o “simultánea” de fotones.

Dando lugar a procesos multifotónicos que pueden llevar al átomo o molécula a un estado excitado, ionizado o disociativo en el caso de la molécula.

La ionización de un sistema molecular se produce cuando este absorbe suficiente energía para expulsar uno o más electrones que lo constituyan, la cantidad de energía absorbida por el sistema debe ser mayor al potencial de ionización⁹ del sistema (PI).

La disociación de un sistema sucede cuando la energía absorbida es superior a la energía de alguno de sus enlaces moleculares. Durante la disociación el sistema se separa en dos fragmentos. La molécula inicial se conoce como “padre” y los fragmentos se consideran como “productos”.

La absorción multifotónica por parte de moléculas las puede llevar a la fragmentación por dos distintos mecanismos. Primero la molécula puede absorber un número de fotones para alcanzar un estado disociativo antes de un nivel ionizado. Si la longitud del láser pulsado es más grande que el tiempo de vida media del estado entonces la molécula se fragmenta en partes neutras.

⁹ Energía que hay que suministrar a un átomo o molécula neutra en fase gaseosa para quitarle el electrón más débil retenido.

Dependiendo de la intensidad del láser, estos fragmentos pueden absorber fotones adicionales para ser ionizados o seguir siendo fragmentados. Este proceso es disociación seguido de ionización (DI) ladder switching. Otra manera es si el pulso es mucho más corto que el tiempo de vida media del estado disociativo entonces la relación de bombeo del láser es más grande y se puede alcanzar el nivel de ionización. Ya las moléculas ionizadas pueden absorber fotones adicionales y fragmentarse. Este proceso es ionización seguido de disociación (ID) o ladder climbing. De manera que los procesos de ionización y disociación están relacionados con la intensidad a altas potencias, la energía y el ancho del pulso láser.

En los procesos multifotónicos la energía de un fotón es pequeña comparada con el potencial de ionización o la energía necesaria para la disociación, por lo cual para observar estos procesos es necesaria la absorción de 2 o más fotones.

3.4 Ionización y disociación multifotónica

El fenómeno de ionización multifotónica ocurre cuando dos o más fotones son absorbidos para ionizar un sistema. Lo cual puede ser descrito partiendo de que el átomo o molécula ionizado por medio de radiación electromagnética ocurre cuando se cumple que $nh\nu > PI$ donde $nh\nu$ es la energía de fotones incidentes y PI es la energía de enlace entre un electrón débil y el resto de la molécula, en este caso se habla de un electrón débil, pero pueden llegar a ser electrones unidos más fuertemente en este caso hablamos de PI de capas internas

La radiación que se utilizó en el experimento provino de pulsos láser del orden de ns, lo cual produjo ionización multifotónica. El balance de energía en este proceso se puede ver como:

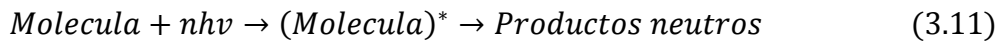
$$E_K + E_{int} = nh\nu - E_i \quad (3.9)$$

Donde E_K es la energía cinética del electrón expulsado y E_{int} es la energía interna (rotacional y vibracional) del sistema después del proceso de ionización y n el número de fotones involucrado en el proceso MPI. El balance de energía será:

$$nh\nu \geq E_i \geq (n - 1)h\nu \quad (3.10)$$

Los procesos de disociación multifotónica requieren campos de radiación intensa para asegurar la absorción múltiple de fotones, antes de que suceda el fenómeno de relajación vibracional del nivel anteriormente excitado. Si la molécula es excitada a un estado de energía en el cual no se ioniza, pero con la suficiente energía para disociarse, la molécula se fragmenta.

Por lo tanto la disociación es entendida como el mecanismo en el cual mediante multiabsorción fotónica es excitado un sistema molecular, y como se le siguen induciendo fotones después de ser excitado sin ser ionizado este será disociado:



El balance energético en este proceso será:

$$M_{ef} + nh\nu \rightarrow M_e = E_{enlace} + \epsilon^* + \epsilon \quad (3.12)$$

Donde M_{ef} es la molécula en su estado fundamental, después de esto queda excitada, lo que da paso a M_e pero en este punto se toma en cuenta la energía interna (rotacional y vibracional), y también se toman en cuenta E_{enlace} la energía de enlace entre átomos que constituyen a la molécula, ϵ^* energía interna que se llevarán los fragmentos, y ϵ energía cinética que lleven los fragmentos.

Un requisito natural que se debe cumplir para la fragmentación es que la energía que absorba la molécula debe exceder la energía de enlace del fragmento a extraer. La energía cinética liberada durante el proceso se distribuye entre los fragmentos de acuerdo a la conservación del momento y energía [Engelkin [8]].

El mecanismo Disociación-ionización (D-I) ocurre cuando la molécula presenta previamente excitación y por lo tanto se disocia antes de ionizarse. El mecanismo Ionización-disociación (I-D) es en el cual la molécula se ioniza previamente y luego

se disocia. El primero ayuda a una detección menor del ion padre, por el contrario el segundo facilita la abundancia del ion padre.

También están las condiciones: Si el pulso láser es más grande que el tiempo de vida media del estado, entonces la molécula se fragmenta en partes neutras, dependiendo de la intensidad del láser, estos fragmentos pueden absorber fotones adicionales para ionizar o dar más fragmentos. Este proceso es disociación seguido por ionización (DI) o ladder switching, en este caso hablamos de pulsos de nanosegundos. Por el contrario si el pulso es más corto que el tiempo de vida media del estado disociativo, entonces se tiene un proceso dominante de ionización por encima de disociación, ya la molécula ionizada puede absorber fotones adicionales y fragmentarse. Este proceso es ionización seguido de disociación (ID) o ladder climbing, para estos casos se suele hablar de pulsos de femtosegundos.

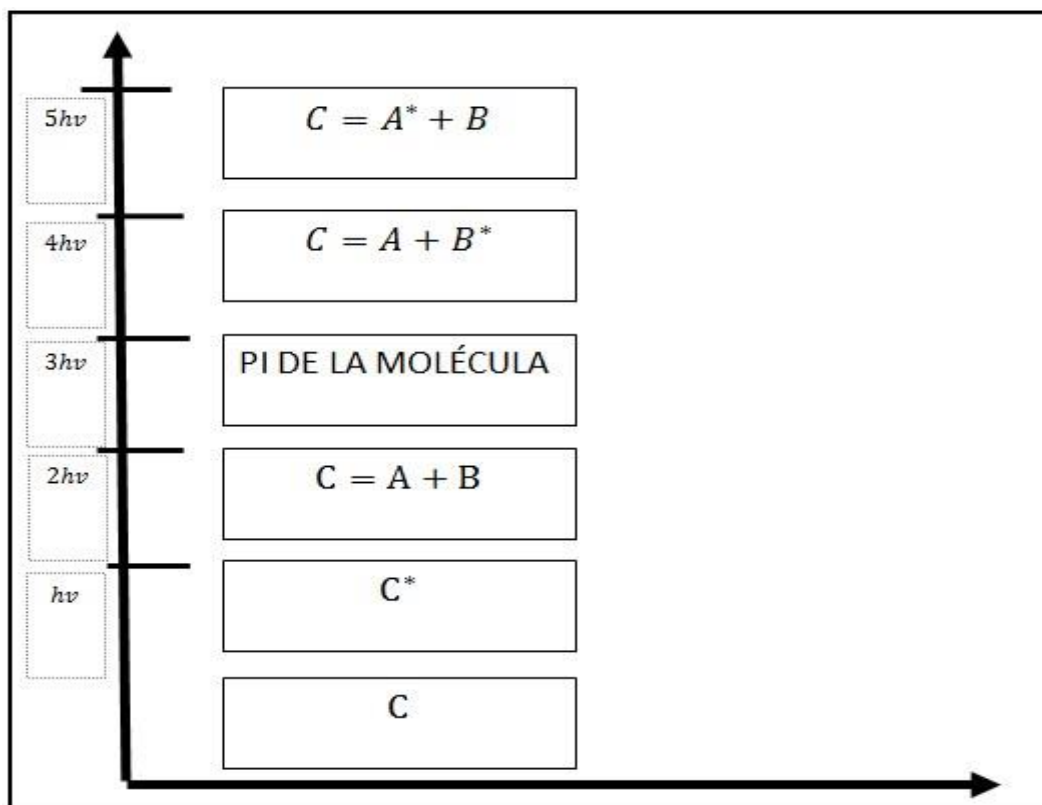


Figura 14. Muestra un ejemplo de cómo es posible una disociación, mediante fotones de alguna longitud de onda, primero se excita a la molécula, luego es

posible que se disocie, o se puede dar el caso en el que debido a la absorción multifotónica esta se ionice y luego se fragmente.

3.5 Mecánica de reacción en procesos multifotónicos

Un proceso de multifotoionización involucra un átomo o molécula con una estructura electrónica, estados ligados¹⁰, entre otros, también se debe tomar en cuenta las características de la radiación con las que está interaccionando: longitud de onda, tipo de polarización, intensidad, ancho temporal y demás aspectos.

Los procesos de multifotoionización son de dos tipos absorción: ionización resonante REMPI (siglas en ingles). La segunda no resonante NRMPI (siglas en ingles).

El proceso REMPI ocurre en dos pasos: excitación a estados intermedios propios de la molécula y después absorción hasta alcanzar el potencial de ionización. Sea “n” el número de fotones necesarios para alcanzar un nivel resonante y “m” el subsecuente número de fotones requeridos para alcanzar el potencial de ionización del átomo o molécula en tratamiento, la notación (n+m) es la notación que describirá el proceso REMPI. Si esto no involucra un proceso resonante, implica que se accede a estados virtuales y entonces este proceso es llamado solamente ionización multifotónica MFI.

Como ya se había mencionado el PI de moléculas está entre 7-15 eV por ello generalmente se usa $n > 1$. La probabilidad de alcanzar un nivel resonante es muy baja sin embargo se puede caracterizar y calcular n.

¹⁰ Condición física en el que una partícula está confinada a una o unas barreras de potencial.

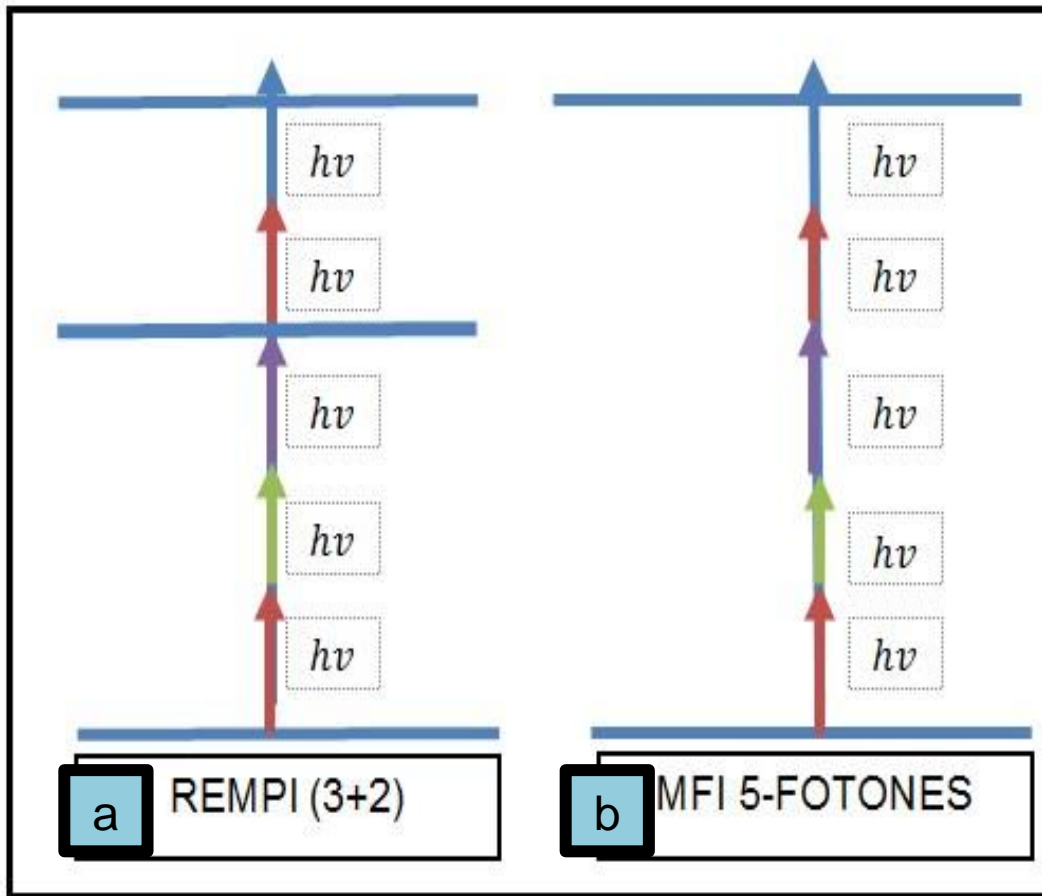


Figura. (15a) es un ejemplo del bosquejo de ionización resonante REMPI. (15b) es un bosquejo de ionización no resonante NRMPI.

En el proceso REMPI se lleva a la molécula a estados propios de la misma, antes de alcanzar la ionización, cuando esto sucede los estados propios del sistema coinciden con la energía uno o más fotones, los estados resonantes intermedios tienen una vida media larga que en algunas ocasiones es del orden del pulso del láser, lo que favorece la absorción secuencial de fotones.

Para explicar la formación de iones por absorción multifotónica, se puede usar el modelo ladder switching, que implica excitación, disociación y ionización, mecanismo que depende de la densidad fotónica y su tiempo de interacción con el sistema.

El modelo ladder switching favorece la disociación sobre la ionización [Gobeli [9]].

El mecanismo ladder switching es más factible con pulsos láser del orden de nanosegundos. Si la molécula neutra posee bajos niveles disociativos, entonces primero se disocia, se absorben fotones y se ionizan los fragmentos.

En los fragmentos ionizados se puede repetir el mecanismo ladder switching. La frontera de este mecanismo estará dada por la duración del pulso láser y tiempo de interacción entre fotones y sistema cuántico.

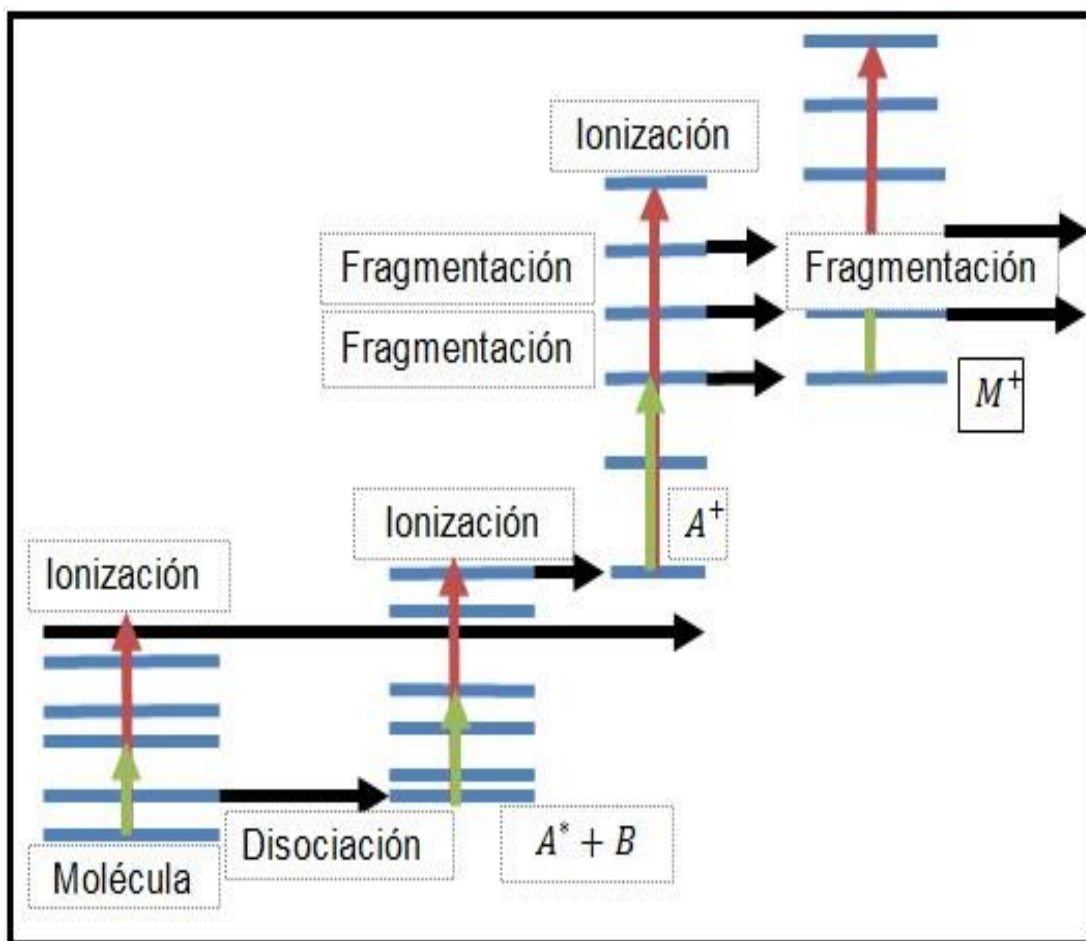


Figura 16. Bosquejo de un mecanismo ladder switching

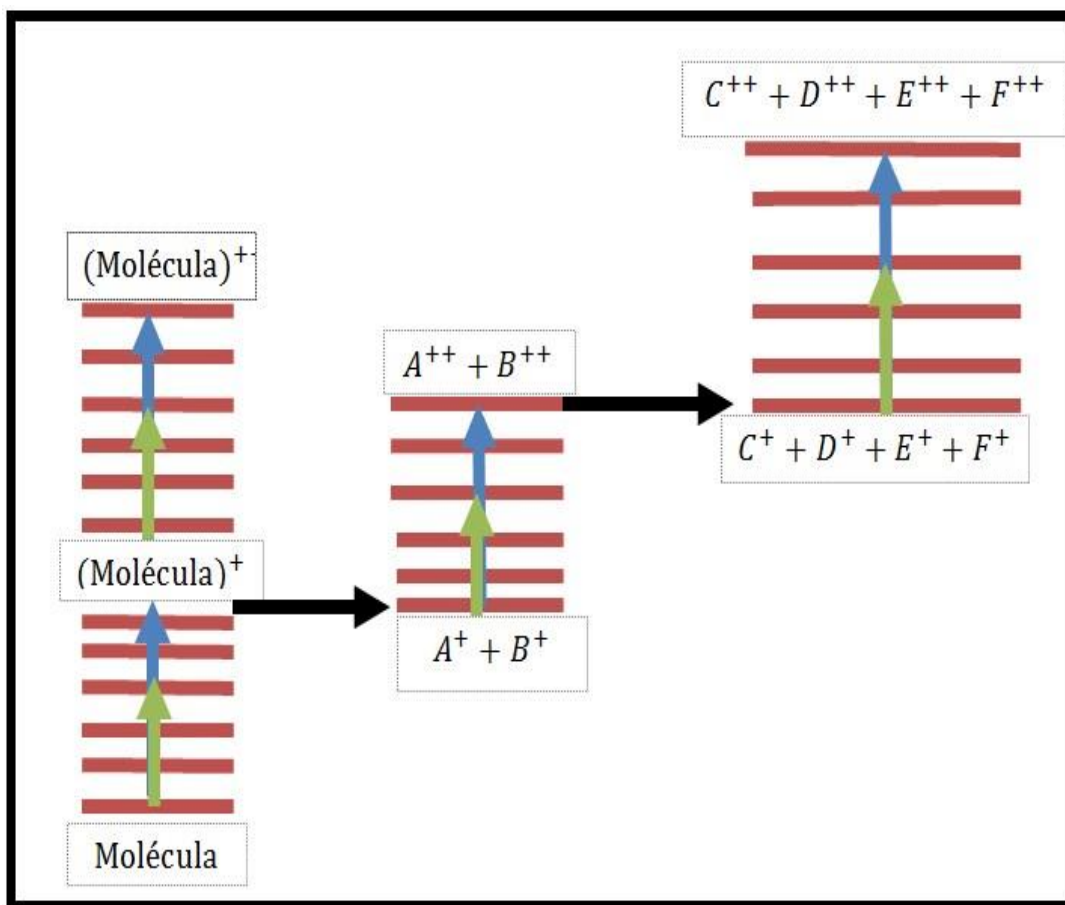


Figura 17. Bosquejo de un mecanismo ladder climbing.

Otro mecanismo es el ladder climbing en el que se tiene una molécula y absorbe fotones, la molécula ionizada, puede disociarse o seguir absorbiendo un gran número de fotones, produciendo una primera serie de iones fragmento. Estos iones seguirán absorbiendo fotones alcanzando altos niveles energéticos que abrirán nuevos canales disociativos, dando origen posibles fragmentos monoatómicos.

Como conclusiones: Si el pulso láser es más grande (pulsos de nanosegundos) que el tiempo de vida media del estado disociativo, entonces la molécula se fragmenta en partes neutras, dependiendo de la intensidad del láser, estos fragmentos pueden absorber fotones adicionales para ionizar o dar más fragmentos. Este proceso es disociación seguido por ionización (DI) o ladder switching, por lo cual se puede decir involucra un proceso de disociación-

ionización en etapas. Por el contrario si el pulso es más corto (pulsos de femtosegundos) que el tiempo de vida media del estado disociativo entonces se tiene un proceso dominante de ionización por encima de disociación, ya la molécula ionizada puede absorber fotones adicionales y fragmentarse. Este proceso es ionización seguido de disociación (ID) o ladder climbing, por lo cual se dice que esto involucra un proceso ionización-disociación ascendente en etapas [Killic [31]].

3.6 Efecto de la intensidad en la radiación

Cuando interacciona radiación electromagnética con la materia pueden ocurrir distintos procesos, cada uno de ellos inducido a diferentes intensidades de la radiación [Kjeldensen [10]].

A intervalos de $10^8 - 10^{11} \frac{W}{cm^2}$ el aumento en la densidad de fotones permite que la luz del láser de origen a los procesos multifotónicos [Johnson [11]], [Robinson [12]].

La radiación de láser necesaria en átomos y moléculas para llevar a cabo procesos de multifotoionización está en el intervalo de intensidades de $(10^8 - 10^{11}) \frac{W}{cm^2}$, la cual proporciona las condiciones ideales para formar iones. Estas intensidades corresponden al régimen de absorción multifotónica de acuerdo al parámetro de Keldysh $\gamma \gg 1$ [Keldysh [13]]. Con este parámetro se caracterizan dos regímenes en los cuales puede ocurrir la ionización: multifotónica (MF) o por efecto túnel¹¹ [August [14]]. Este parámetro propuesto por el autor del mismo nombre, se expresa como:

$$\gamma = \left(\frac{PI}{2\phi_{pond}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

¹¹ Los electrones superan la atracción del núcleo atómico por un túnel a través de una pared de potencial.

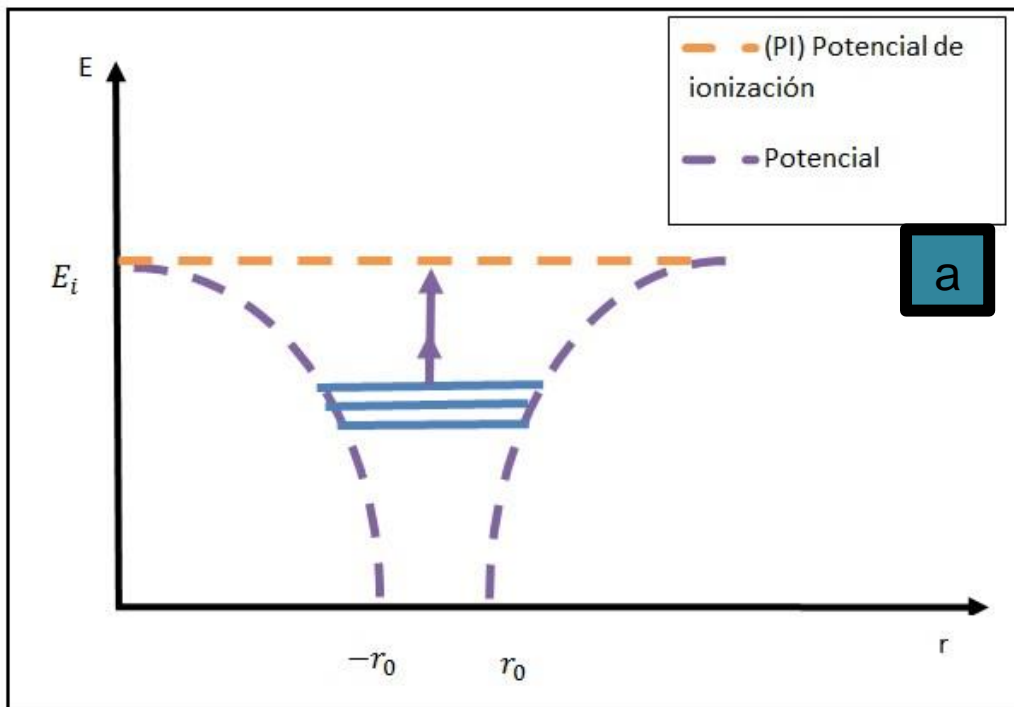
Donde PI es el potencial de ionización de la molécula, y ϕ_{pond} es el potencial ponderomotivo del láser del átomo, molécula o ion. El potencial ponderomotivo del láser es el promedio de la energía cinética de un electrón en el campo del láser dada por:

$$\phi_{pond}(ev) = \frac{e^2 \epsilon^2}{4mw^2} = 9.33 \times 10^{-14} I \lambda^2 \quad (3.14)$$

Donde “ e ” es la carga del electrón, ϵ es la fuerza del campo eléctrico del láser, “ m ” la masa del electrón y “ w ” es la frecuencia del láser. En la segunda parte de la ecuación “ I ” es la intensidad del campo eléctrico y está dada en $\frac{W}{cm^2}$ y λ^2 es la longitud de onda de nuestro haz. Por lo tanto nuestro parámetro de Keldysh será:

$$\gamma = \left(\frac{PI}{1.87 \times 10^{-13} I \lambda^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.15)$$

Cuando $\gamma > 1$ se lleva a cabo un proceso multifotónico con intensidades del orden de $(10^8 - 10^{11}) \frac{W}{cm^2}$, y cuando $\gamma < 1$ se tiene efecto túnel mediante intensidades del orden de $(10^{13} - 10^{15}) \frac{W}{cm^2}$.



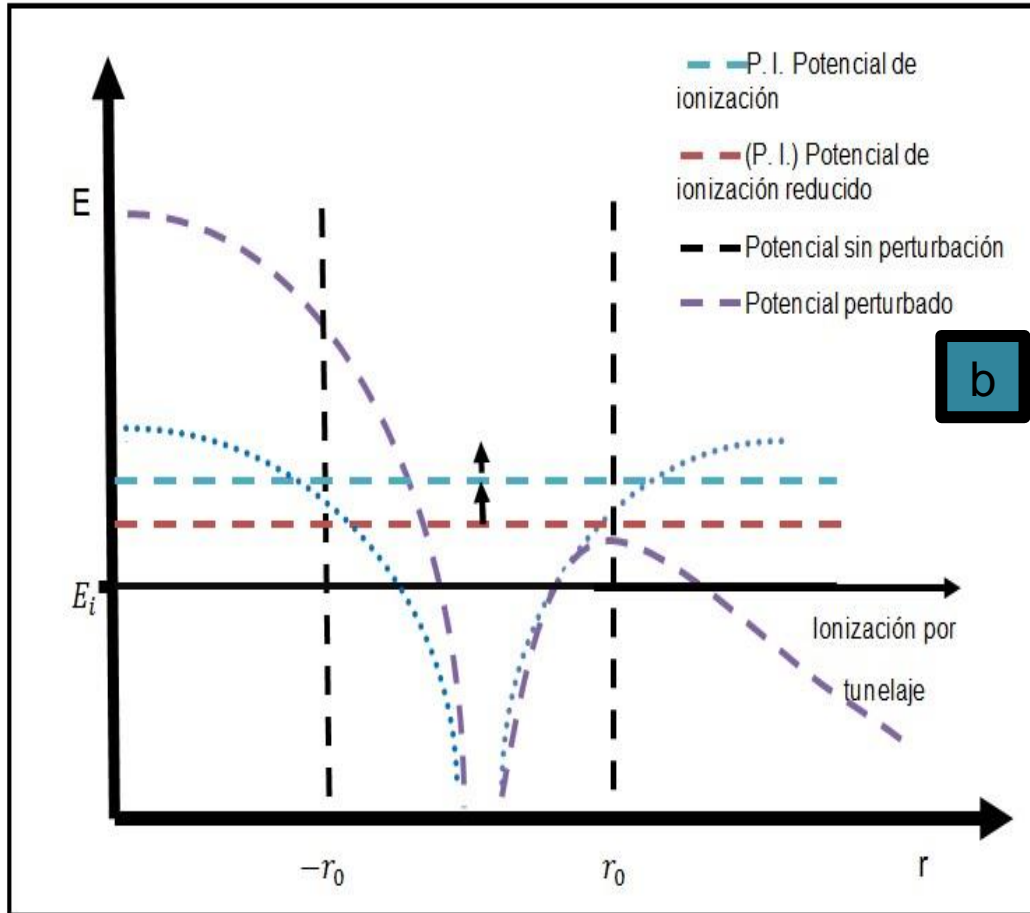


Figura. (18a) Representa un proceso multifotónico, (18b) Representa un proceso por tunelaje.

Basándose en la teoría de Keldysh y de acuerdo a la relación entre la intensidad y la longitud de onda se tienen tres regímenes: a baja intensidad (10^9-10^{12}) $\frac{W}{cm^2}$ se tiene un proceso de absorción multifotónica ionizante perturbativo, superando un poco estas intensidades se tienen procesos multifotónicos ionizantes no perturbativos [Mainfray [15]], esto es debido a que en este rango el proceso de ionización no se comporta conforme a la teoría de perturbaciones. Si la frecuencia del láser es pequeña pero la intensidad es moderadamente grande en el orden de $(10^{13} - 10^{15}) \frac{W}{cm^2}$, la ionización ocurre por efecto túnel. La ionización del campo de la molécula sucede con láseres altamente intensos del orden de $(10^{15} - 10^{18}) \frac{W}{cm^2}$, entonces la barrera de potencial es totalmente suprimida, pero a pesar de esto se

puede lograr la estabilización de un régimen de fotoionización [Reiss [16]]. Por último la radiación con valores $(10^{18} - 10^{20}) \frac{W}{cm^2}$, ya descubierto tiempo atrás abre un nuevo dominio en la física atómica, nuclear y de plasmas, aquí ya se habla de efectos relativistas [Joachain [17], [Reiss [18]]].

3.7 Calculo del número de fotones absorbidos

En el caso de la absorción multifotónica se obtiene, a partir de la teoría de perturbaciones, la relación entre la corriente iónica, la intensidad de la radiación y el número de fotones absorbidos.

$$CI = \alpha * I^n \quad (3.16)$$

Donde CI representa la corriente iónica obtenida experimentalmente, en función de α que representa la sección transversal generalizada (en la cual van involucrados tanto fotones absorbidos, como dispersados el número de moléculas y sus características), "I" es la intensidad de la radiación sobre las moléculas, "n" es el número de posibles fotones absorbidos.

Capítulo 4

Resultados experimentales sobre Nitrometano (CH_3NO_2) cuando interactúa con radiación láser a la longitud de onda de 266 nm.

En el presente capítulo se presenta primero, una manera de tratar los resultados experimentales, posteriormente se realiza un breve análisis de trabajos ya reportados, se analizan las rutas de disociación obtenidas en el experimento y por último se hace una comparación de los resultados obtenidos con lo reportado por otros autores.

La estructura electrónica de moléculas poliatómicas es muy compleja, incluye movimientos y traslapes nucleares, traslape de estados, entre otros. El efecto de la interacción de fotones provenientes de campos de radiación coherente intensos sistema molecular nos ayuda a describir su estructura y propiedades físicas y químicas.

En el presente experimento se utilizó radiación láser de 266 nm, pulsos de 4.5 ns e intensidad láser en el intervalo de 2.23×10^9 a $1.56 \times 10^{10} \frac{W}{cm^2}$ ($1.3 - 9.3 \frac{mJ}{pulso}$). Se analizó la fotofragmentación que se obtiene de los espectros de tiempo de vuelo a 21 diferentes intensidades con 27 fragmentos, se identificaron los fragmentos iónicos de acuerdo a su masa y conforme a los átomos constituyentes del Nitrometano. Posteriormente se realizó el cálculo del número de fotones necesarios para la formación de un ion en particular.

Los espectros de tiempo de vuelo fueron el resultado de la adquisición de datos a través del programa Ortec PTA 32, el cual guardo los datos en un formato propio y el que se convirtió en un formato .txt, para su manipulación mediante distintos programas. Ya realizado esto, los datos de los espectros fueron enviados a Origin 8.0 donde se les organizo en una gráfica de tiempo de vuelo (μs) contra número de cuentas para su posterior análisis (Fig.19) Cada espectro está compuesto de un conjunto de señales, las señales pronunciadas tienden a ser ajustadas mediante una distribución normal para el estudio del ion/masa de cada fragmento. Este análisis en todas las señales pronunciadas da los datos de: el centro de distribución del pico asociado con el tiempo de vuelo (t) del ion que produce tal señal, el área bajo la curva y el ancho de distribución a la mitad de su altura (FMHW), este es el método seguido en Origin 8.0, en el apéndice (1) se describe como se programó tal software para realizar más rápido este proceso.

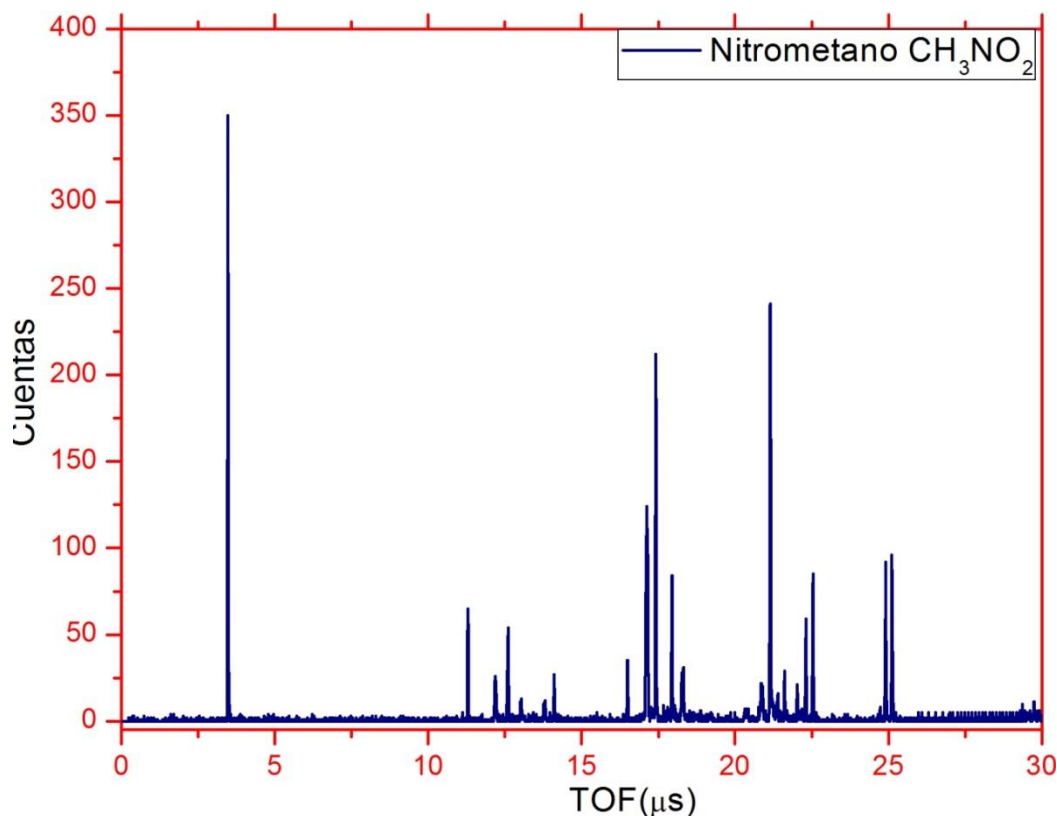
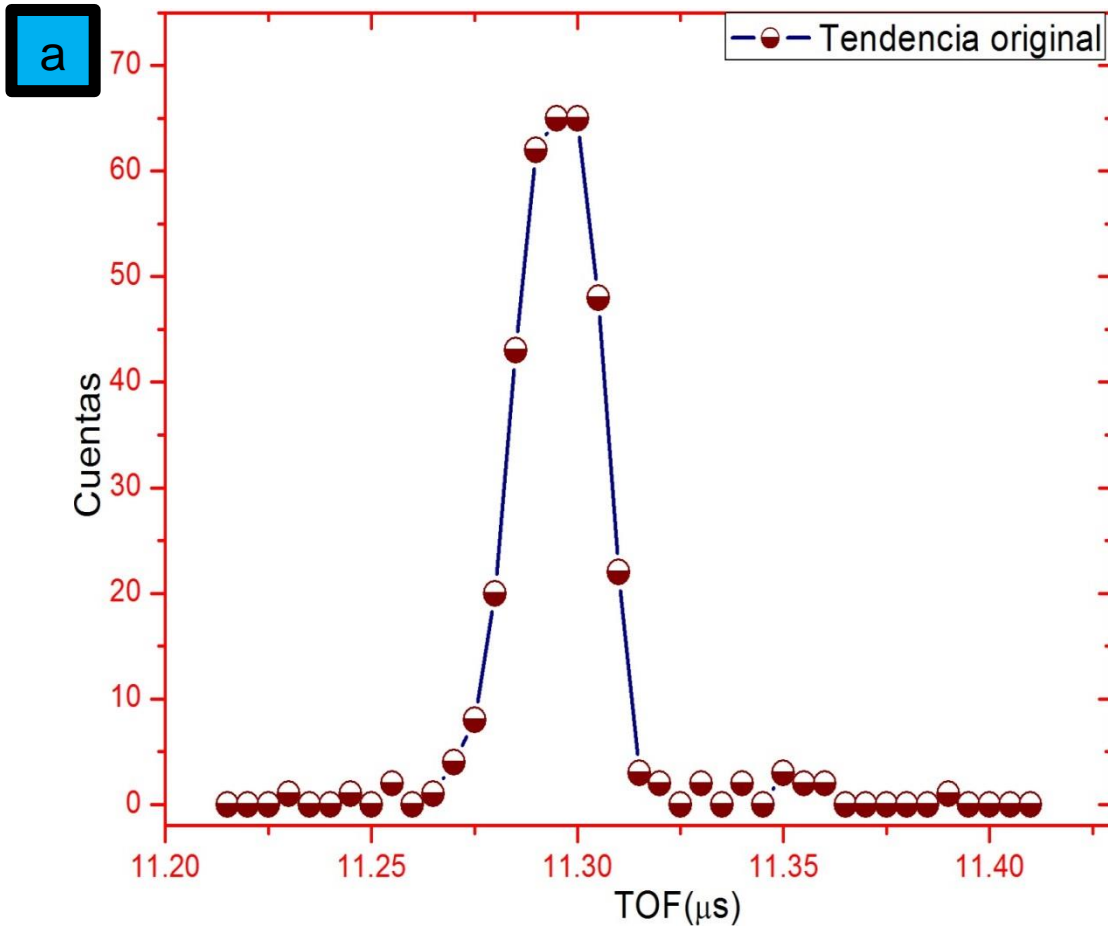


Figura 19. Gráfica de espectro de tiempo de vuelo de Nitrometano ($1.48 \times 10^{10} \frac{W}{\text{cm}^2} \sin GP$)

En los espectros de tiempo de vuelo, los máximos en corriente se observan como picos los cuales haciéndoles acercamientos de 120x, en ocasiones serán picos bien definidos, pero en general se asemejaran a una distribución normal sin ninguna modificación y de manera natural como sale en el espectro (Fig.20a).



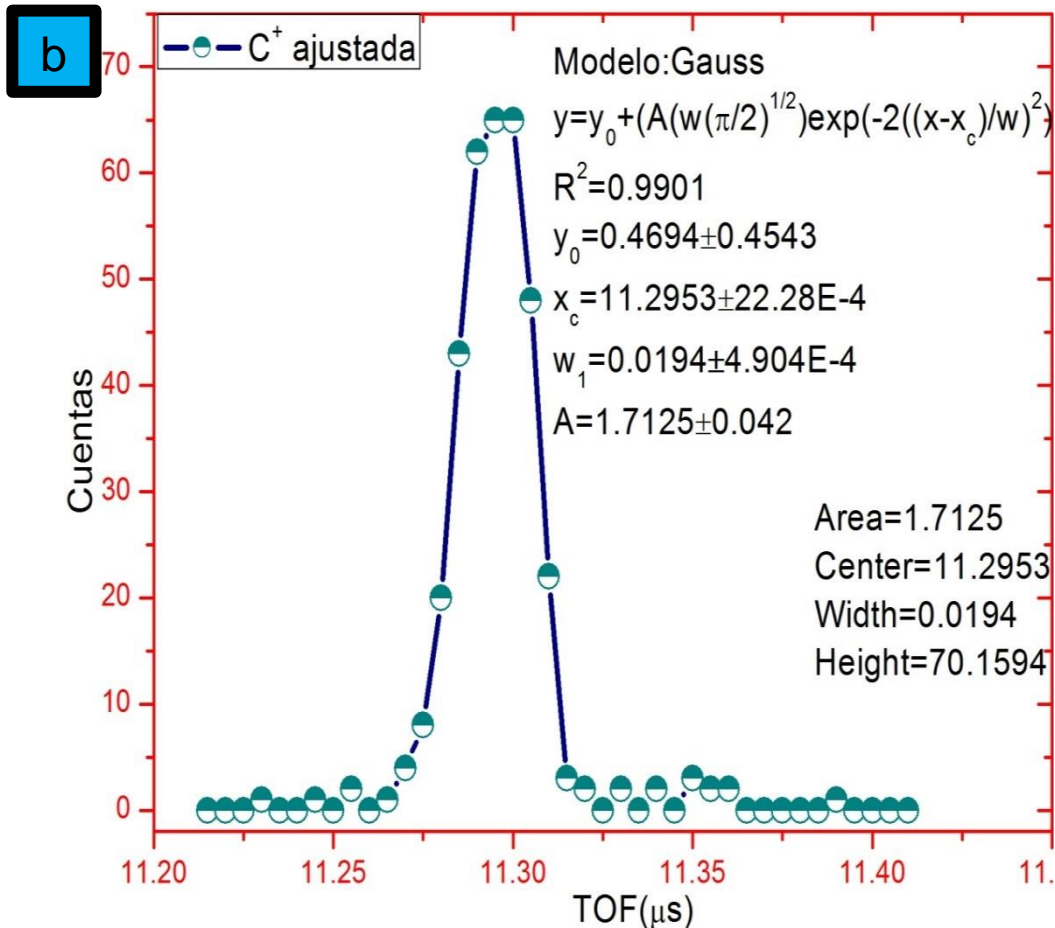


Figura. (20a) representa el comportamiento usual de la señal de carbono sin GP a la intensidad de 1.48×10^{10} (20b) representa el pico de carbono con su correspondiente ajuste gaussiano, acompañado de la ecuación y datos que dan el ajuste gaussiano.

Con el método que se describe en el apéndice se encuentra el ajuste gaussiano para todas las señales en el espectro, se procedió a acomodar los valores de tiempos en un orden ascendente con sus respectivas áreas, con los tiempos de vuelo encontrados se procede a identificar los iones/masa detectados. Este proceso se realizó vinculando el tiempo de vuelo de cada señal con su valor de masa idóneo. Para obtener los valores de masa se utilizó la ecuación:

$$\frac{t_1}{\sqrt{m_1}} = \frac{t_2}{\sqrt{m_2}} \quad (4.1)$$

Los valores de t_1 y t_2 son positivos, pero en esta ecuación se tenían dos incógnitas, los cuales eran los valores de las masas. La solución a esto fue considerar que el valor de la masa vinculado a la señal con el menor tiempo de vuelo pertenece al fragmento ion/masa más pequeño que se puede separar de la molécula de Nitrometano (CH_3NO_2) el cual es H^+ . En los resultados experimentales la referencia de valores fue en promedio (TOF, m)= (3.48, 1.00794), con estos valores como referencia y ocupando inmediatamente el valor del siguiente tiempo de vuelo más cercano, se ocupó la ecuación despejada de la siguiente manera:

$$m_2 = \left(\frac{t_2}{t_1}\sqrt{m_1}\right)^2 \quad (4.2)$$

Y con este proceso fue posible determinar la masa de los iones de todos los posibles productos, después se realizó un análisis de todas las posibles combinaciones de átomos que podían generarse a partir de la molécula son más factibles de existir. Con esto se tabularon los datos de tiempo de vuelo vs masa y se graficaron (Fig.21).

Se realizó un ajuste polinomio con los pares ordenados (TOF, m) a los que se les pudo vincular el comportamiento de una curva polinómica de segundo grado:

$$M = A + Bt + Ct^2 \quad (4.3)$$

Donde M es la masa, t el tiempo de vuelo, A, B y C son constantes así se generó la curva de calibración (Fig.22). Este proceso se utilizó en todos los espectros.

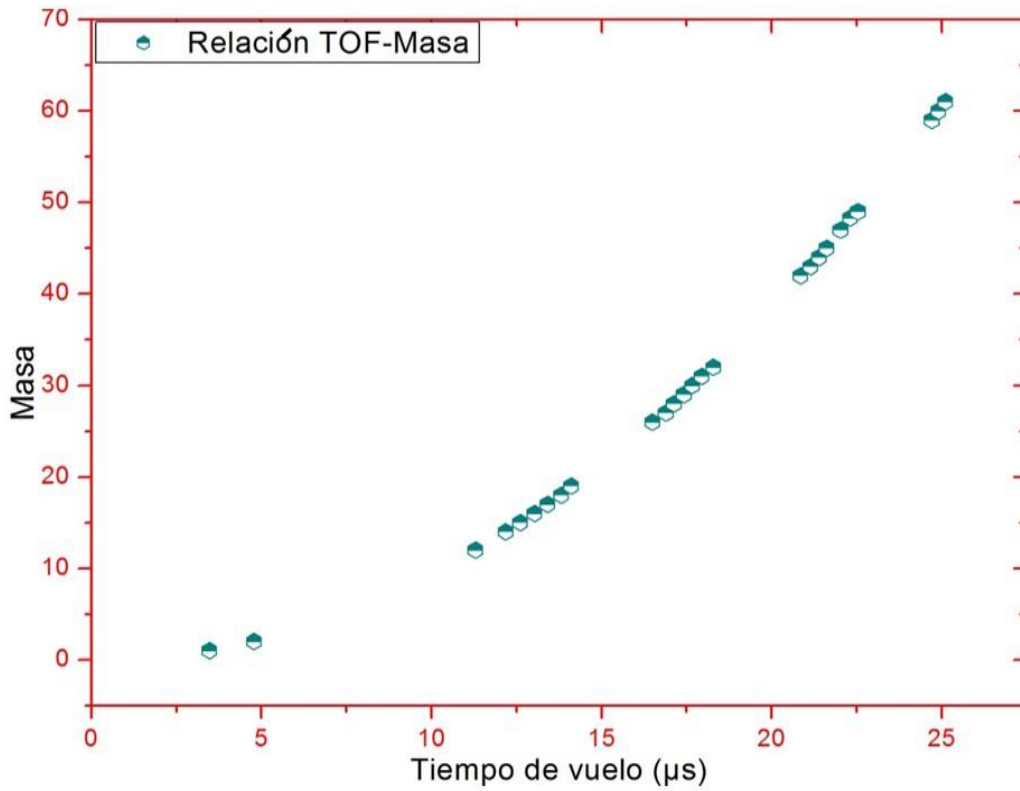


Figura 21. Gráfica de relación TOF-Masa ($1.48 \times 10^{10} \frac{W}{\text{cm}^2}$ sin GP).

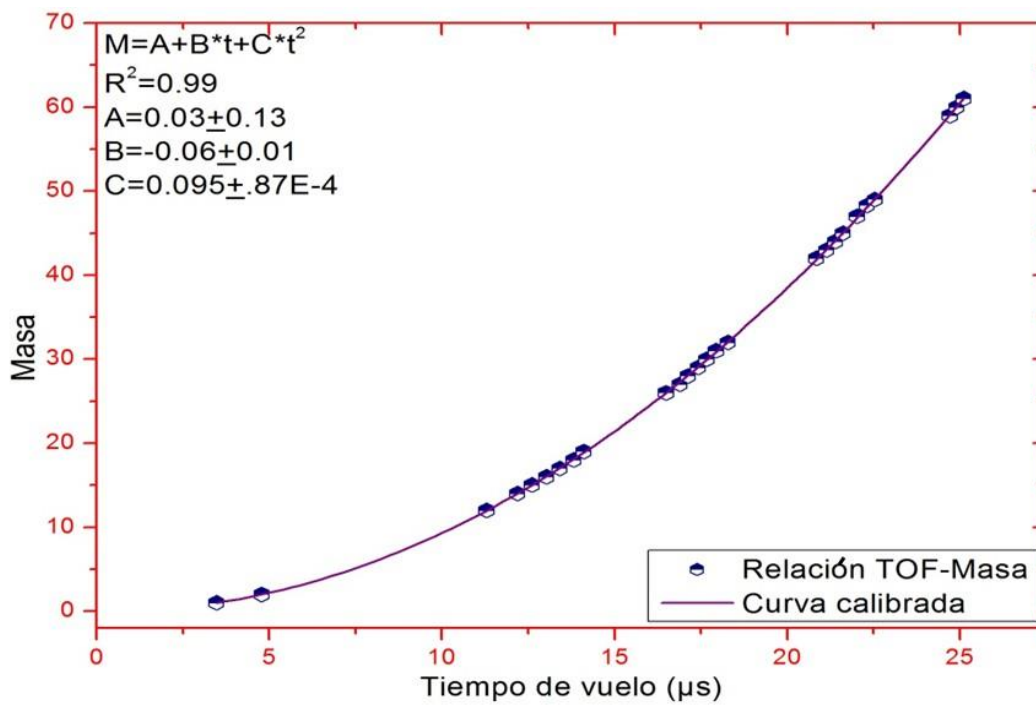


Figura 22. Gráfica de curva de calibración ($1.48 \times 10^{10} \frac{W}{\text{cm}^2}$ sin GP).

Un método alternativo utilizado para encontrar las relación ion/masa vs tiempo de vuelo, es partiendo de lo que se muestra en el apéndice, donde se localizan tiempos de vuelo y área acomodados en orden ascendente respecto al tiempo de vuelo. Después de esto se localizó en el espectro las tres señales más grandes, sus respectivos tiempo de vuelo y área, en estos tres puntos se localizaron el átomo o la combinación de átomos que den la menor cantidad de ion/masa en nuestro caso nuestra molécula fue Nitrometano (CH_3NO_2) y los átomos o combinación de los mismos, más pequeños fueron H^+ , H_2^+ y C^+ utilizando esto tres puntos se graficaron y luego se ajustaron a una ecuación de segundo grado (utilizaron masas atómicas), en un ejemplo hecho los valores fueron para $H^+ = (TOF, masa) = (3.48, 1.00794)$, $H_2^+ = (TOF, masa) = (4.79, 2.01588)$, $C^+ = (TOF, masa) = (11.3, 12)$. La ecuación de segundo grado fue la de la figura 23:

$$M = A + Bt + Ct^2 \quad (4.4)$$

Donde M es la masa, t el tiempo de vuelo, A, B y C fueron constantes, así se generó la primer curva de calibración, con esto se propusieron los distintos productos mencionados en la tabla 1, se investigó cuáles eran los más posibles, buscando señales pronunciadas en el espectro graficado en Origi 8.0 y se les asigno un fragmento correspondiente, con estos fragmentos se fue generando la primera curva calibrada hasta llegar a la curva calibrada que contenía todos los fragmentos (Fig.24).

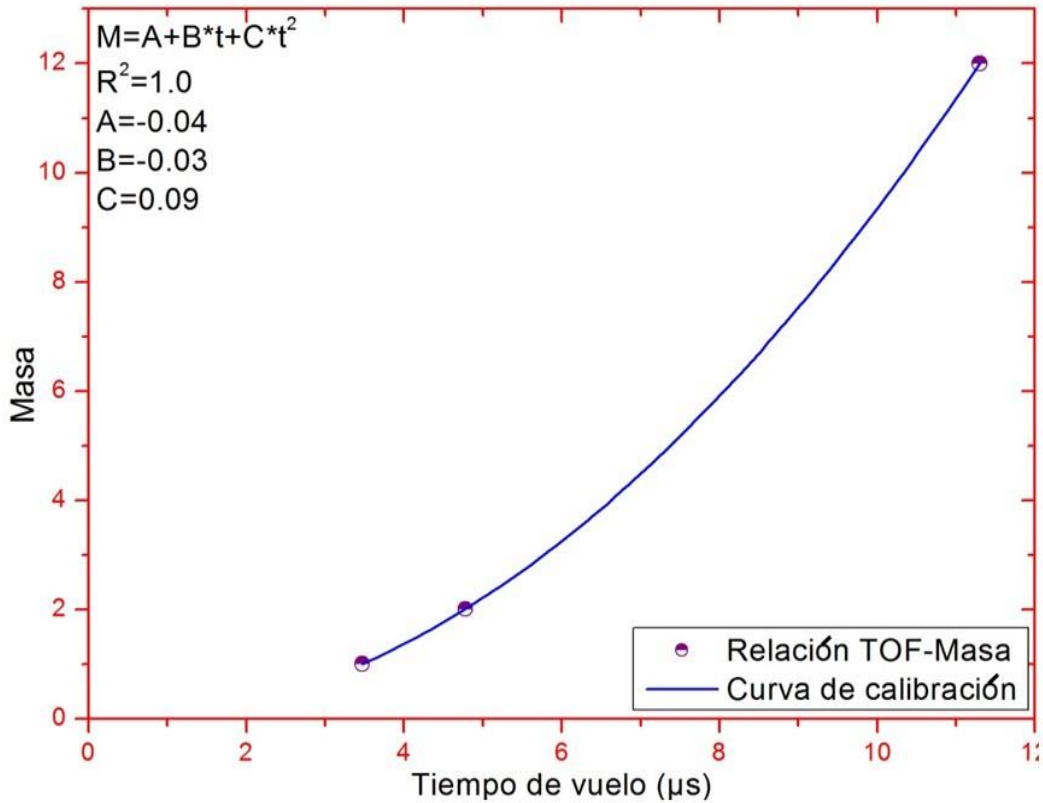


Figura 23. Gráfica de primeras tres masas (Intensidad $1.56 \times 10^{10} \frac{W}{cm^2}$ sin GP).

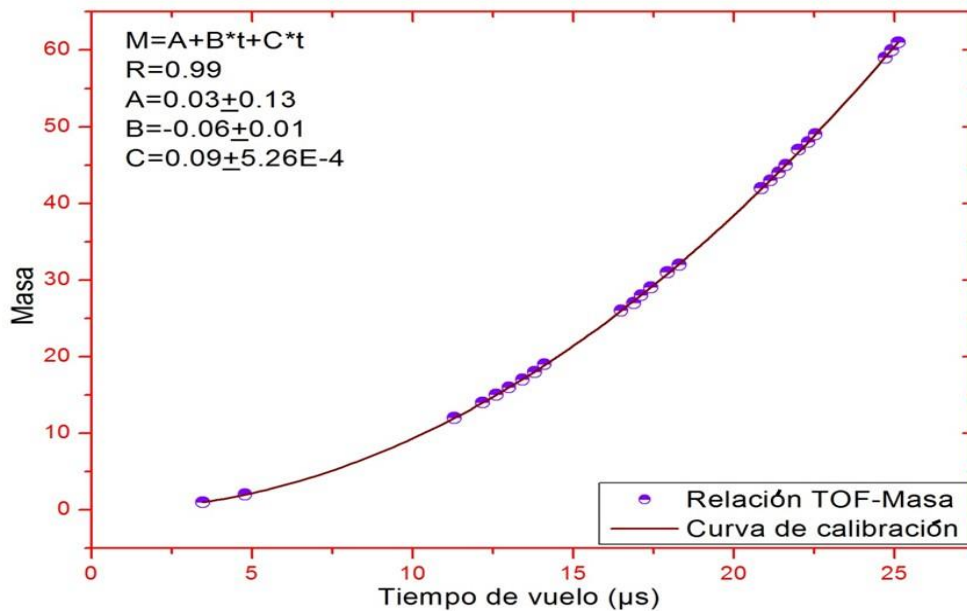


Figura 24. Gráfica de curva de calibración generada con todas las masas observadas (Intensidad $1.56 \times 10^{10} \frac{W}{cm^2}$ sin GP).

<i>TOF</i>	Masa	ION
3.47±.36%	1.00	H^+
4.78±0.23%	2.01	H_2^+
11.29±0.07%	12.00	C^+
12.19±0.07%	14.01	CH_2^+
12.60±0.09%	15.02	CH_3^+
13.01±0.08%	15.99	O^+
13.41±0.01%	17.00	OH^+
13.78±0.08%	18.01	H_2O^+
14.10%±0.08%	19.01	H_3O^+
16.49±0.08%	26.00	CN^+
16.88±0.01%	27.01	CHN^+
17.11±0.07%	28.01	CH_2N^+
17.41±0.04%	29.02	CH_3N^+
17.79±0.01%	29.99	NO^+
17.94±0.08%	31.00	HNO^+
18.29±0.01%	31.98	O_2^+
20.85±0.02%	41.99	CON^+
21.14±0.05%	43.00	$CHNO^+$
21.37±0.09%	44.01	CH_2NO^+
21.61±0.04%	45.02	CH_3NO^+
22.01±0.08%	47.00	HNO_2^+
22.30±0.06%	48.00	$H_2NO_2^+$
22.54±0.02%	49.01	$H_3NO_2^+$
24.71±0.01%	59.00	$CHNO_2^+$
24.91±0.03%	60.00	$CH_2NO_2^+$
25.11±0.05%	61.01	$CH_3NO_2^+$

Tabla 1. Fragmentación del Nitrometano a la intensidad de $1.51 \times 10^{10} \frac{W}{cm^2}$ sin GP

La ionización y disociación con láseres potentes dependerá de su intensidad, ancho temporal de los pulsos y longitud de onda. Si la intensidad del láser es menor a $10^{13} \frac{W}{cm^2}$ la excitación y fragmentación molecular ocurrirá principalmente por absorción multifotónica.

4.1 Fragmentación multifotónica del Nitrometano

La energía de disociación ofrece un punto de referencia para los mecanismos de fragmentación de la molécula, y la energía de ionización nos da la cota mínima de energía indispensable para expulsar un electrón de la molécula.

Debido a que el potencial de ionización del CH_3NO_2 es 11.28 eV, la longitud de onda empleada fue de 266 nm y el intervalo de intensidad del láser fue de $(2.23 \times 10^9 - 1.56 \times 10^{10}) \frac{W}{cm^2}$ el parámetro de Keldysh γ arrojó los valores de 209 para la mínima intensidad y 248 para la máxima intensidad. Lo cual permitió aseverar que los espectros obtenidos fueron por absorción multifotónica.

Los espectros fueron catalogados conforme a la intensidad del láser con la que se trabajó. A continuación se realizó un proceso cualitativo y cuantitativo para la determinación de los iones/masa producidos de la fotofragmentación de Nitrometano (CH_3NO_2), el presente trabajo se realizó sin Gas Portador. Para cada ion/masa se determinó la correspondiente corriente iónica (CI), se calculó la corriente iónica total para cada intensidad a fin de determinar en general el comportamiento de la producción de iones respecto a la intensidad (CIT) y la aportación de cada fragmento a la corriente iónica total (%CIT).

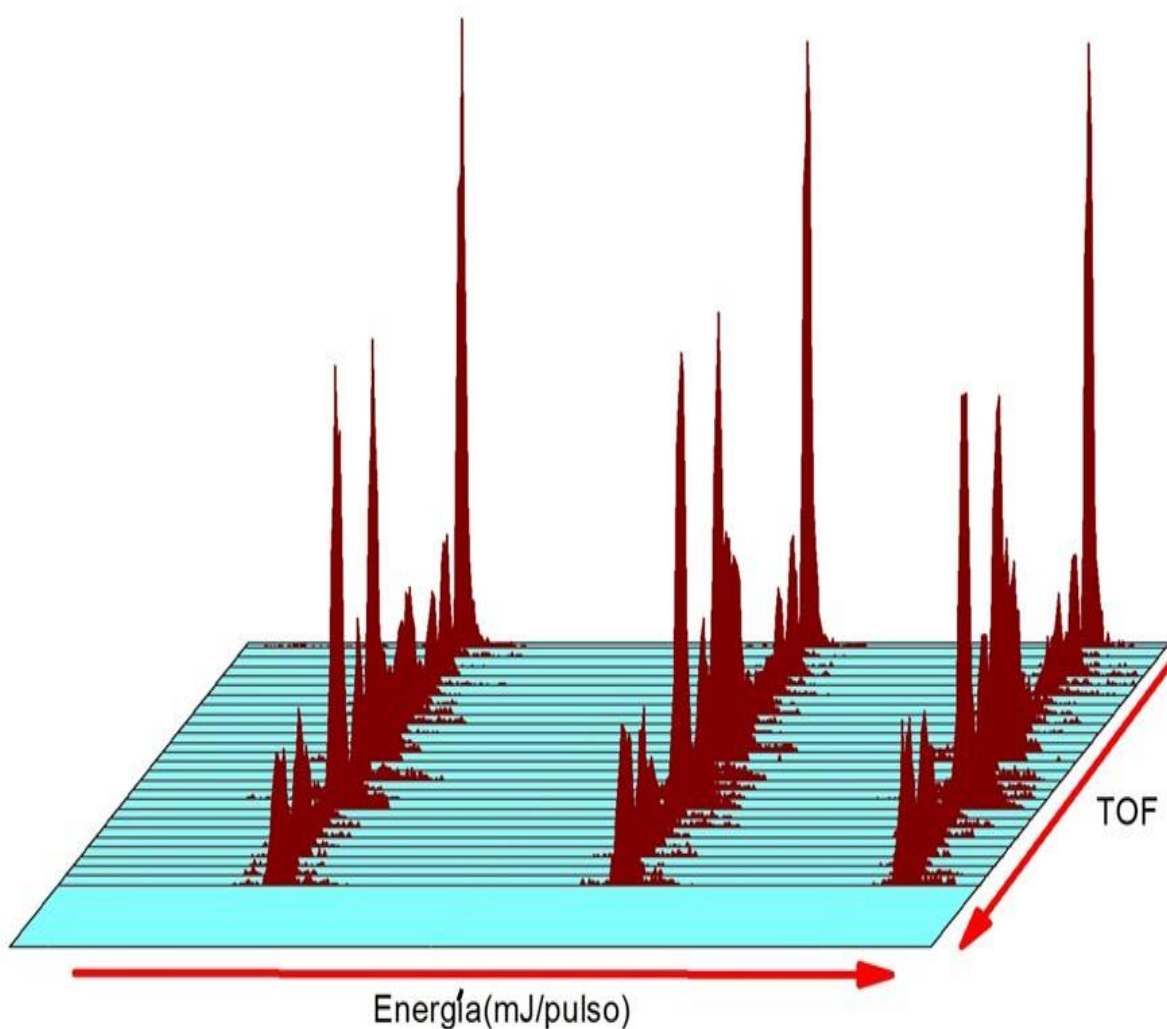


Figura 25. Gráfica de ejemplo de espectros de tiempo de vuelo de CH_3NO_2 . Radiación de 266 nm con energías en la figura de 8.8 – 9.3 mJ/pulso. En el presente experimento se utilizaron energías de 1.3 a 9.3 mJ/pulso.

En las tres energías más grandes se notó que no hay diferencia en el tamaño de las señales, se confirmó el patrón de fragmentación y se identificaron los 27 iones mencionados.

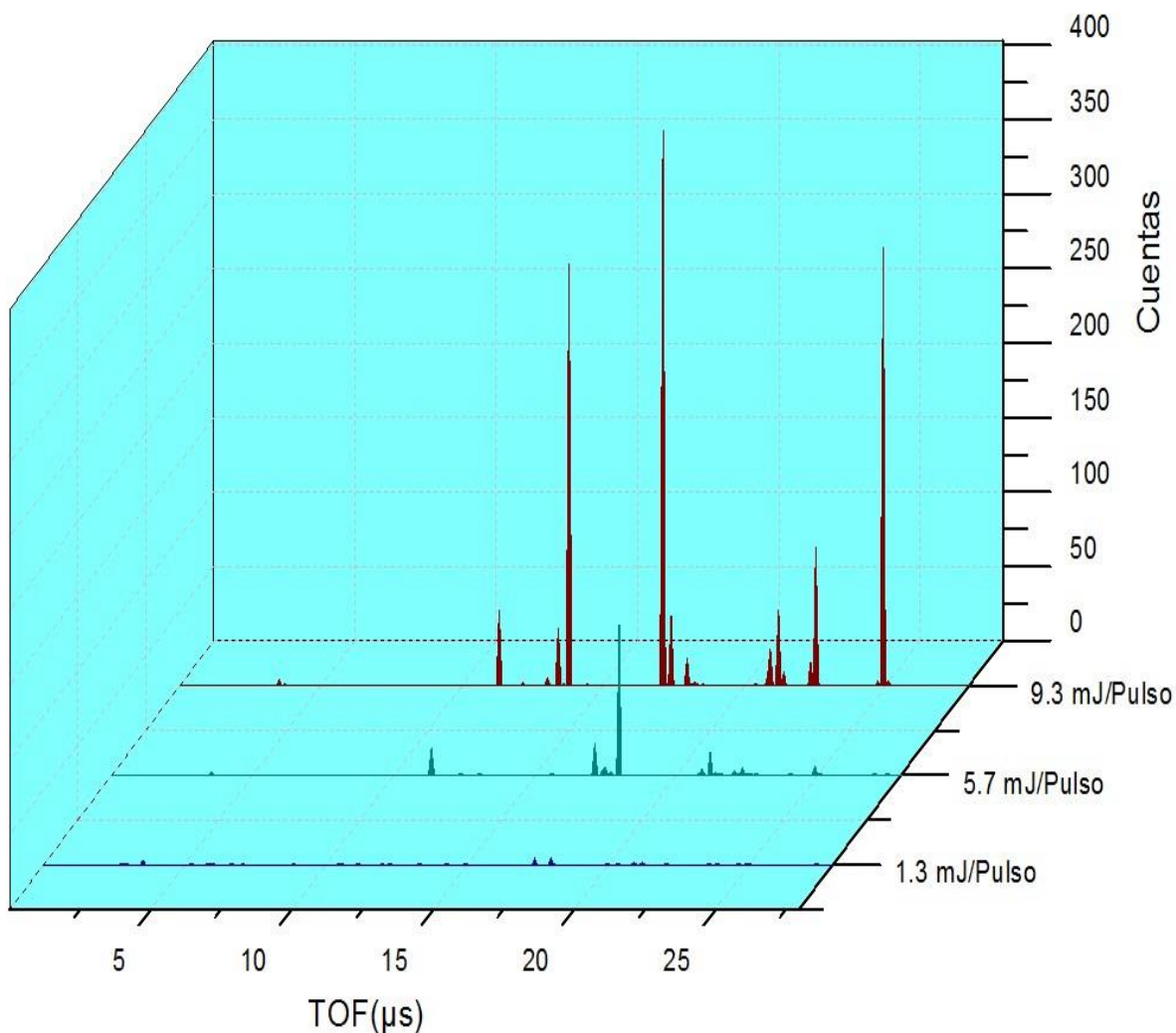
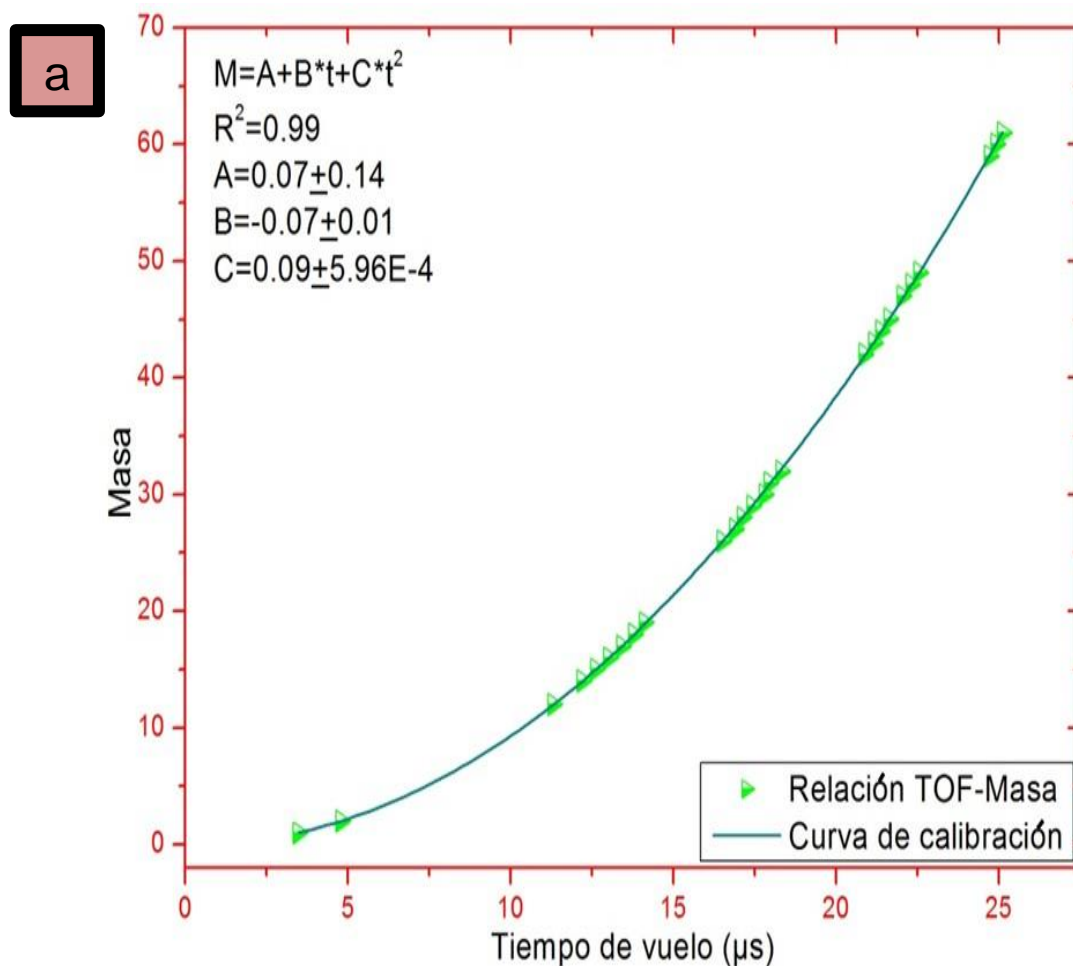


Figura 26. Gráfica ejemplo con espectros de tiempo de vuelo del CH_3NO_2 sin GP. Radiación de 266 nm a distintas energías, en el presente espectro si se noto una diferencia de tamaño en las señales.

Como se mencionó el grado de ionización y disociación molecular que se logre obtener con láseres de gran potencia dependerá de su intensidad, ancho temporal de los pulsos y longitud de onda. Se ha estudiado principalmente la interacción de la molécula con radiación láser de longitudes de onda 193 nm y 266 nm, en el régimen de nanosegundos y femtosegundos [Blais [22]], [Butler [23]], [Moss [24]], [Guo [25]]. El parámetro de Keldysh mediante los datos de intensidad del láser proporciona la información de bajo qué régimen se realizó el experimento que

pudo haber sido por tunelaje o absorción multifotónica, resultando por absorción multifotónica. También se tomó en cuenta [Killic [31]] y aunado al hecho de que se trabajó con radiación laser con ancho temporal en el régimen de nanosegundos, se favoreció la fragmentación a través de un proceso Disociación-Ionización (DI). En los resultados experimentales se obtuvieron 27 masa/iones entre ellos se halló el ion molecular padre ($m/z=61$), en la tabla 2 se muestran estas masas con sus correspondientes tiempos de vuelo a distintas energías, y en la figura 28 se identifican todos los iones en espectros de masas.



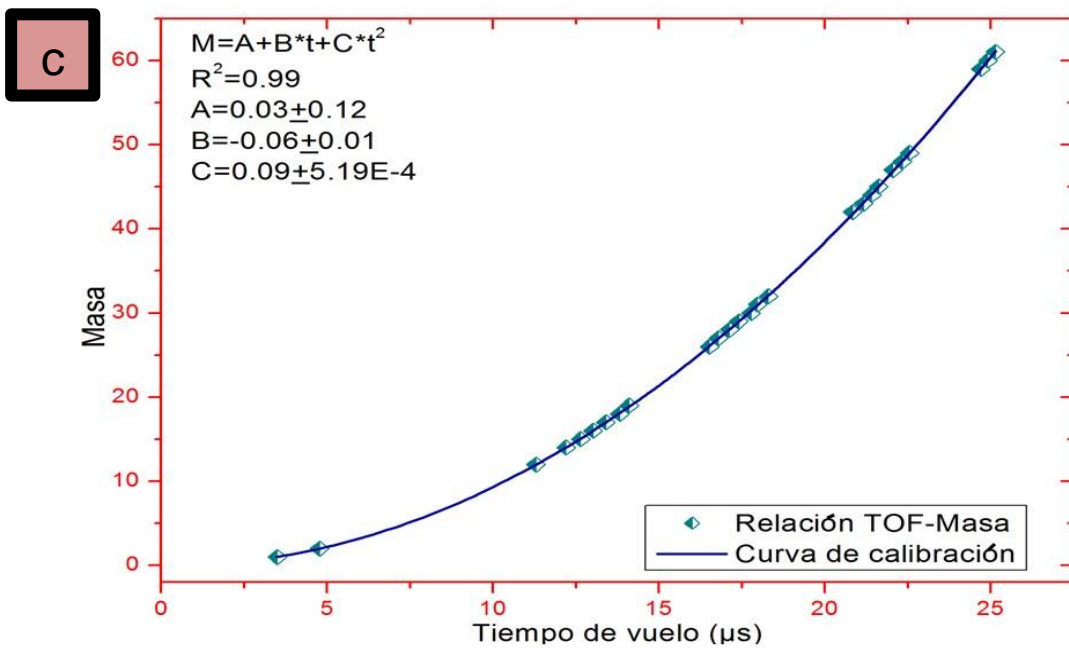
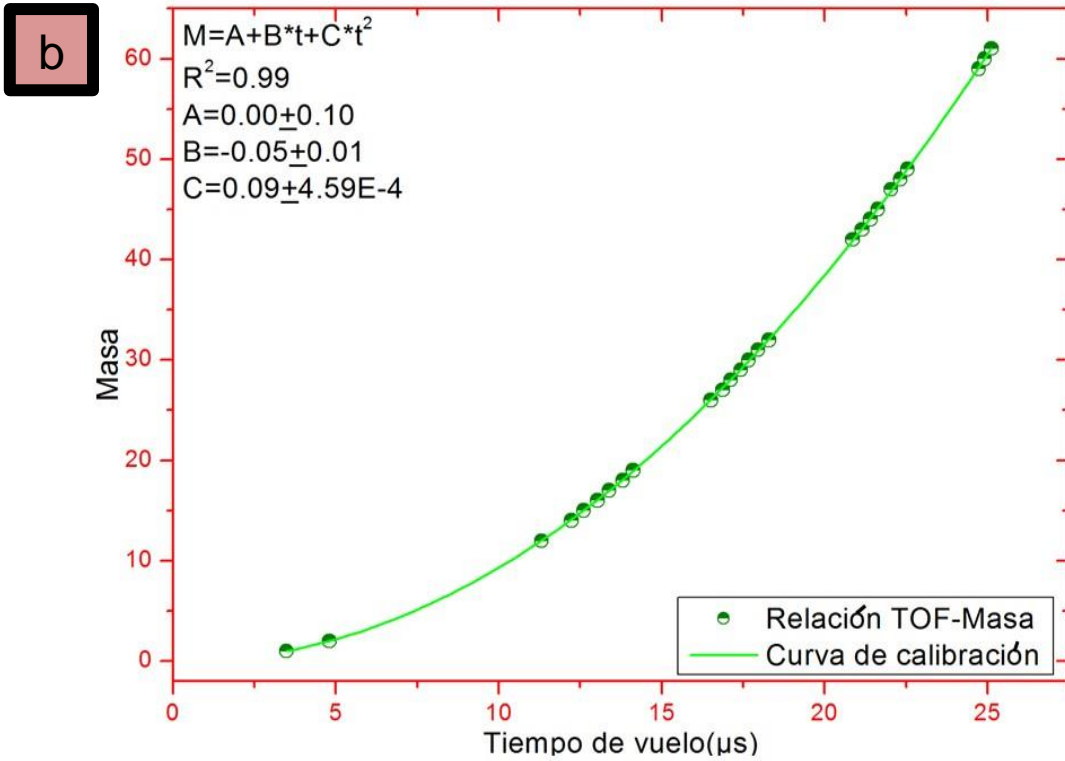
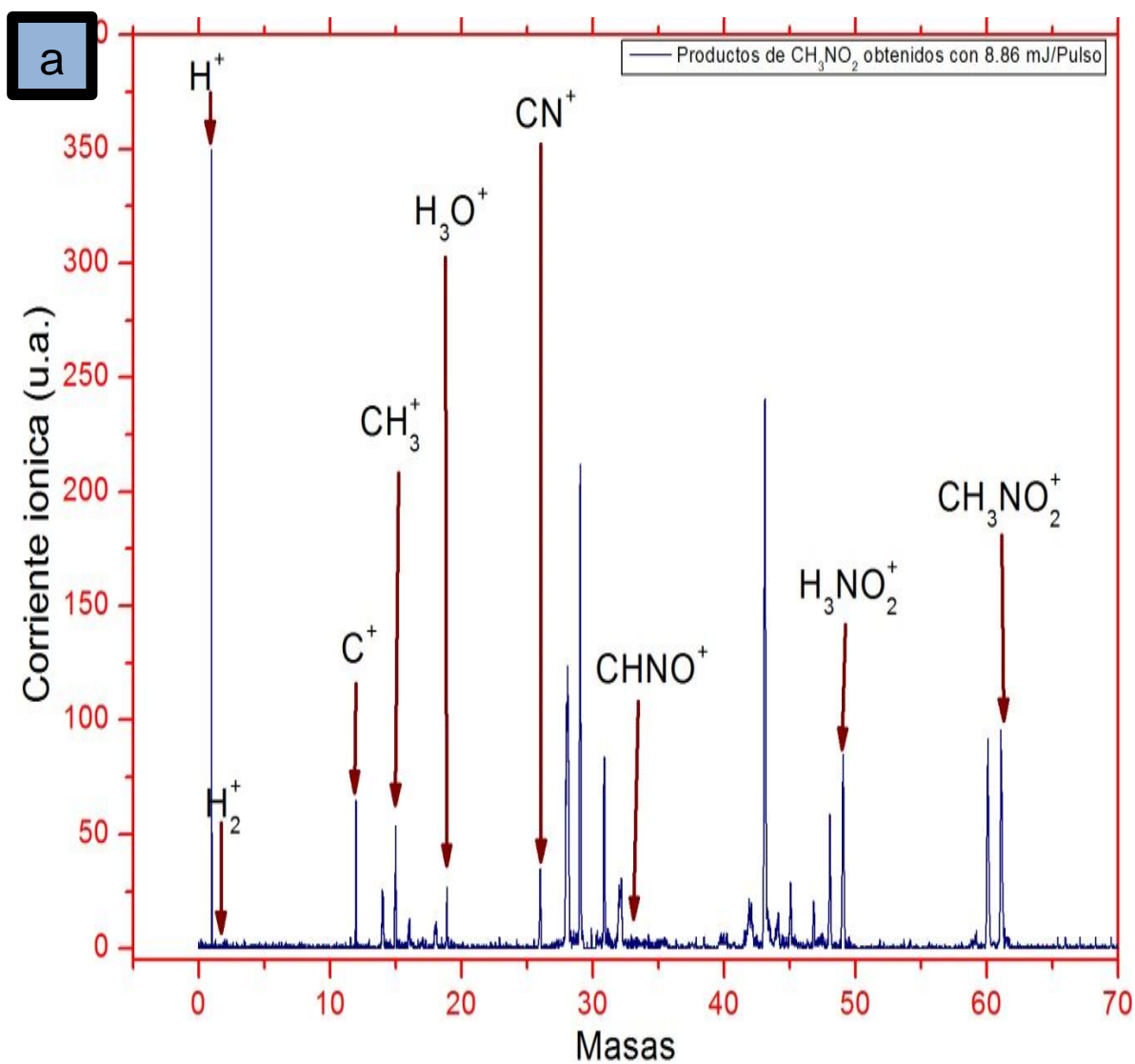


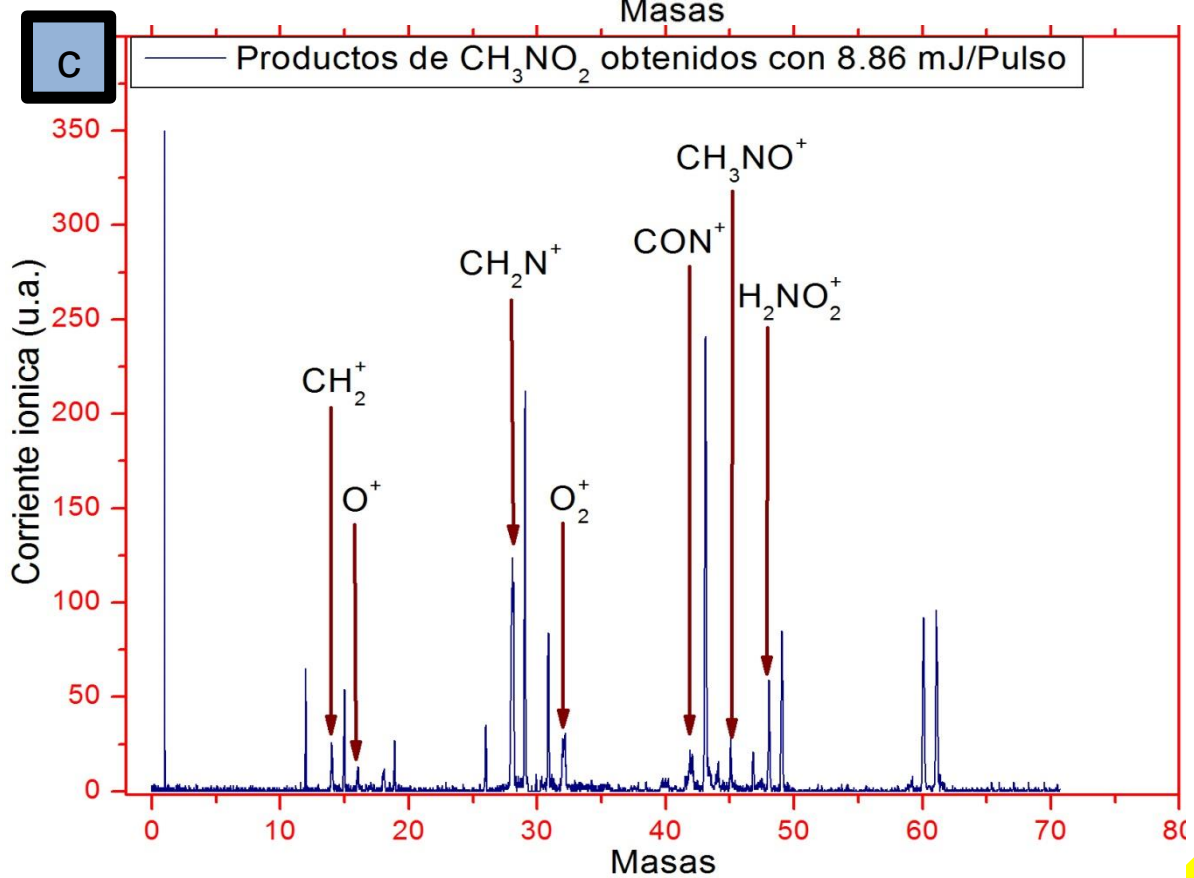
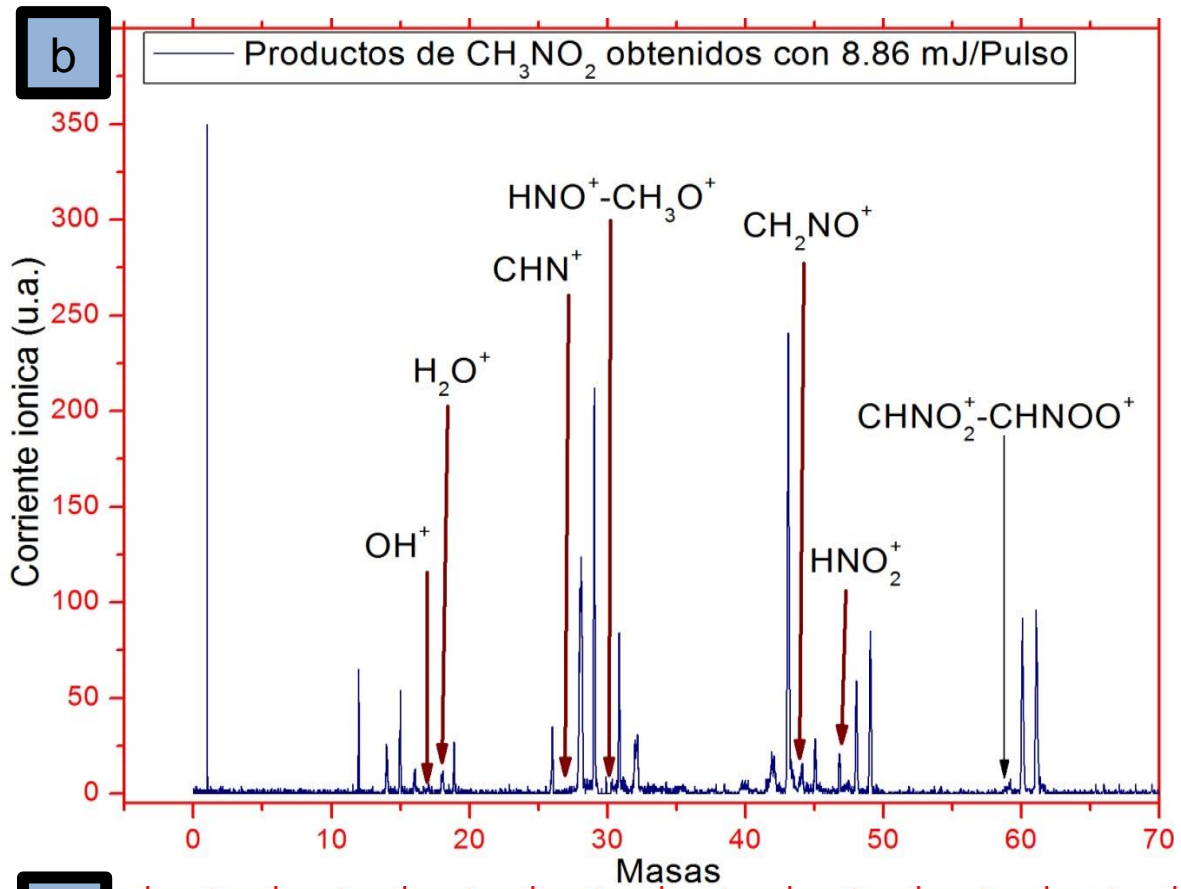
Figura. (27a) Curva de calibración a la energía de 1.3 mJ/Pulso. (27b) Curva de calibración a la energía de 5.7.mJ/Pulso (27c) Curva de calibración a la energía de 9.3 J/Pulso.

Fotofragmento	Ion- masa	TOF± Δ TOF a 9.3 mJ/pulso	TOF± Δ TOF a 5.7 mJ/pulso	TOF± Δ TOF a 1.3 mJ/pulso
H^+	1.00	3.47±0.36%	3.48±0.07%	3.50±0.50%
H_2^+	2.01	4.78±0.23%	4.79±0.02%	4.77±0.33%
C^+	12	11.30±0.03%	11.30±0.01%	11.29±0.07%
CH_2^+	14.01	12.17±0.20%	12.21±0.13%	12.19±0.03%
CH_3^+	15.02	12.60±0.05%	12.61±0.01%	12.63±0.19%
O^+	15.99	13.00±0.16%	13.03±0.07%	13.01±0.08%
OH^+	17.0	13.42±0.18%	13.39±0.01%	13.39±0.01%
H_2O^+	18.01	13.80±0.02%	13.80±0.02%	13.81±0.09%
H_3O^+	19.01	14.09±0.15%	14.12±0.03%	14.1±0.11%
CN^+	26.00	16.49±0.11%	16.50±0.01%	16.52±0.08%
CHN^+	27.01	16.88±0.16%	16.89±.21%	16.79±0.41%
CH_2N^+	28.01	17.11±0.10%	17.12±0.01%	17.12±0.001%
CH_3N^+	29.02	17.41±0.04%	17.42±0.02%	17.41±0.07%
NO^+	29.99-	0±0	17.67±0.28%	17.77±0.29%
$-CH_2O^+$	30.00			
HNO^+	31.01	17.93±0.13%	17.95±0.01%	17.97±0.09%
$-CH_3O^+$				
O_2^+	31.98	18.30±0.04%	18.28±0.04%	18.29±0.14%
CON^+	41.99	20.85±0.02%	20.86±0.00%	20.83±0.02%
$CHNO^+$	43.00	21.14±0.07%	21.16±0.02%	21.16±0.05%
CH_2NO^+	44.01	21.39±0.02%	21.39±0.01%	21.40±0.02%
CH_3NO^+	45.02	21.61±0.02%	21.62±0.01%	21.62±0.08%
HNO_2^+	47.00	22.00±0.04%	22.04±0.04%	22.05±0.08%
$H_2NO_2^+$	48.00	22.31±0.12%	22.30±0.06%	22.33±0.02%
$H_3NO_2^+$	49.01	22.53±0.03%	22.54±0.02%	22.54±0.30%

$CHNO_2^+$	59.00	24.71±0.04%	24.69±0.30%	24.69±0.30%
– $CHNOO^+$				
$CH_2NO_2^+$	60.00	24.91±0.37%	24.97±0.23%	24.91±0.03%
– CH_2NOO^+				
$CH_3NO_2^+$	61.01	25.11±0.03%	25.12±0.01%	25.14±0.07%

Tabla 2 con fotofragmentos, sus correspondientes TOF y sus correspondientes errores experimentales.





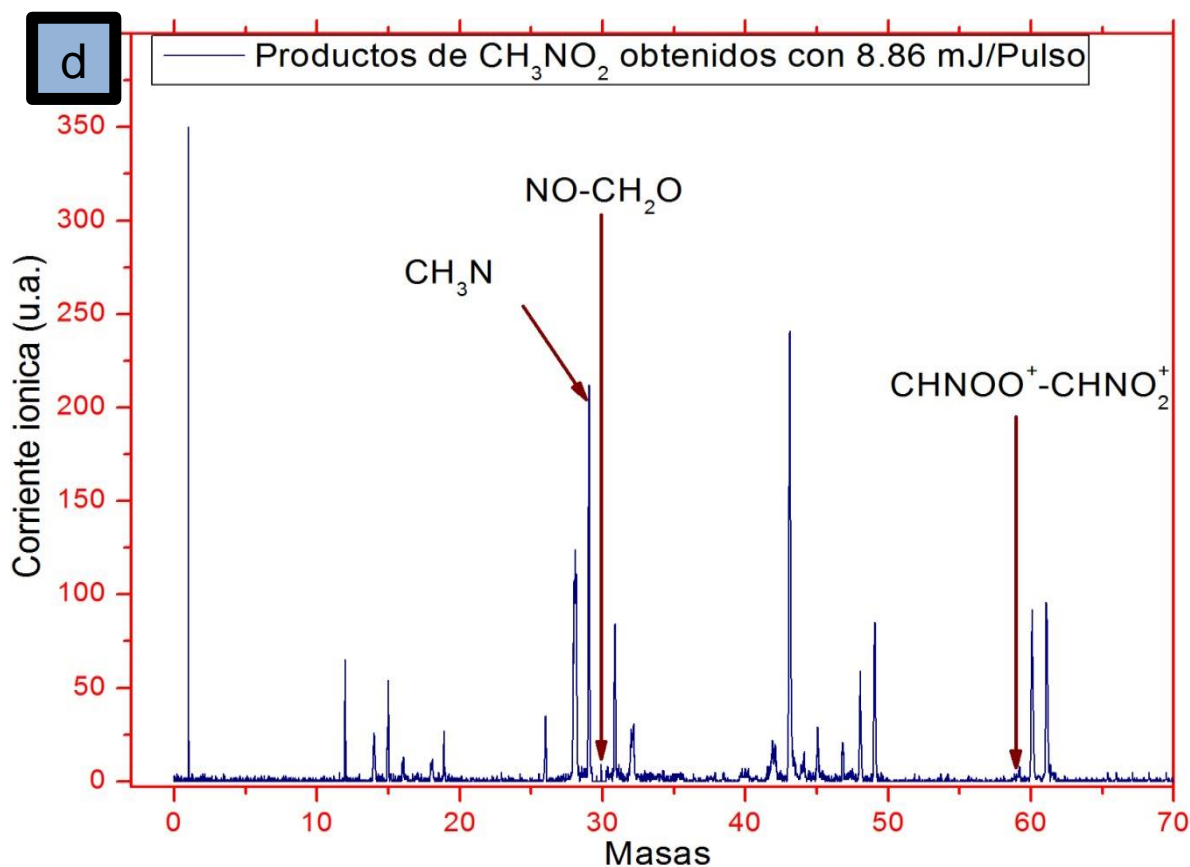


Figura. (28a) Identificación de los iones H^+ , H_2^+ , C^+ , CH_3^+ , H_3O^+ , CN^+ , CHNO^+ , H_3NO_2^+ , CH_3NO_2^+ . (28b) Identificación de los iones H^+ , H_2^+ , C^+ , CH_3^+ , H_3O^+ , CN^+ , CHNO^+ , H_3NO_2^+ , CH_3NO_2^+ . (28c) Identificación de los iones OH^+ , H_2O^+ , CHN^+ , HNO^+ – CH_3O^+ , CH_2NO^+ , HNO_2^+ , CHNO_2^+ – CHNOO^+ . (28d) Identificación de los iones CH_3N^+ , NO^+ – CH_2O^+ , CHNOO^+ – CHNO_2^+ .

Dentro de los 27 fotofragmentos obtenidos no se detectó la masa 46 que equivale a NO_2 , la importancia de este hecho se explica más adelante. Se pudo asegurar que el aumento de la energía en el láser o más bien su intensidad indicó que conforme ésta aumentaba el tamaño de las señales aumentaba, tal y como se notó en las figuras (25 y 26).

Después de un breve análisis de la producción de iones respecto a la intensidad se concluyó que los fragmentos más abundantes fueron masa 1 H^+ , masa 29 CH_3N^+ y masa 43 CHNO^+ y se presentan en la figura (29).

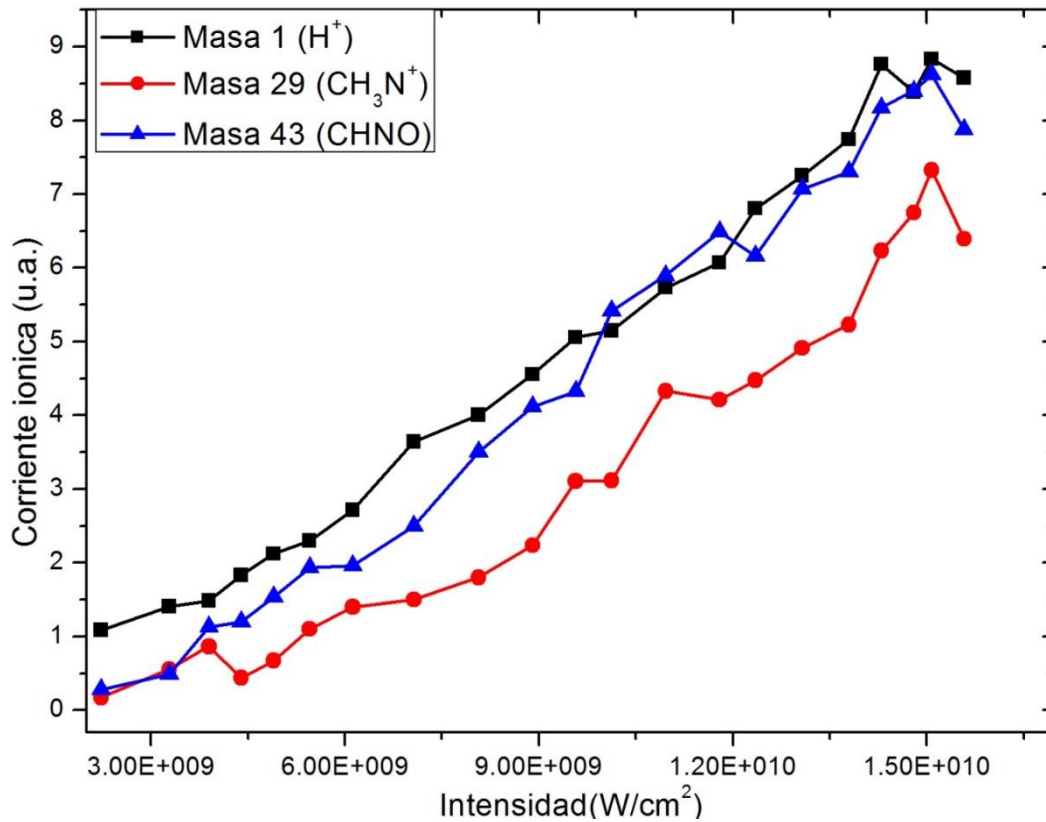


Figura 29. Gráfica que representa los iones más abundantes.

4.2 Corriente iónica total

La corriente iónica total (CIT) se define como la suma de la corriente iónica de todos los fotofragmentos por espectro obtenido a una intensidad característica:

$$CIT = \sum_{\frac{m}{z}=i=1}^n CI_i \quad (4.5)$$

Lo único que se pudo plantear es que a mayor intensidad mayor producción de corriente iónica.

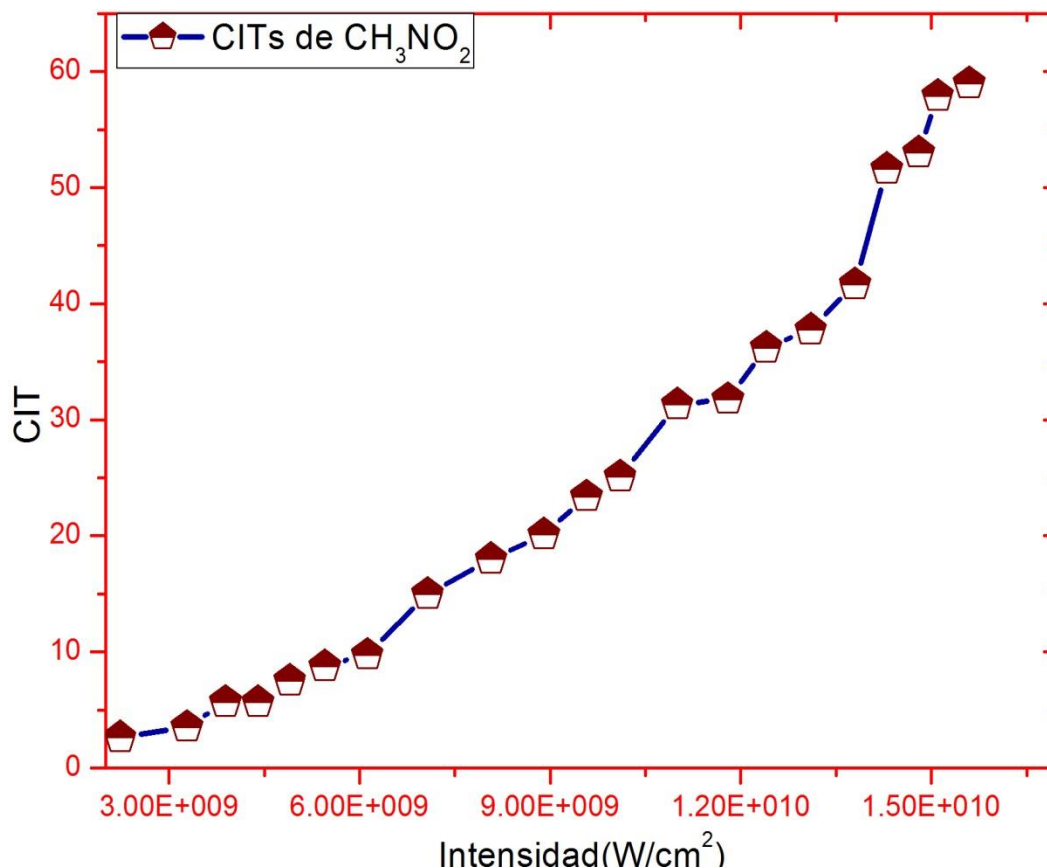


Figura 30. Gráfica que muestra el comportamiento de las corrientes iónicas totales a distintas intensidades.

4.3 Porcentaje de corriente iónica

El porcentaje de corriente iónica de cada fragmento (%CIT) es el resultado de dividir la corriente iónica de cada fragmento entre la corriente iónica total del espectro en estudio. Mediante los porcentajes de corriente iónica se analizó la contribución de un fotofragmento dado a un espectro en particular y en general la contribución de este mismo en la fragmentación de la molécula conforme se aumentó la intensidad.

$$\%CIT = \frac{CI_i}{CIT} * 100 \quad (4.6)$$

Después de un breve análisis en el que se analizó el %CIT respecto a la intensidad de todos nuestros fragmentos se concluyó que los de mayor contribución en la fragmentación del Nitrometano (CH_3NO_2) a distintas intensidades fueron: H^+ , CH_3N^+ y $CHNO^+$, y en la figura (31) se presenta su contribución.

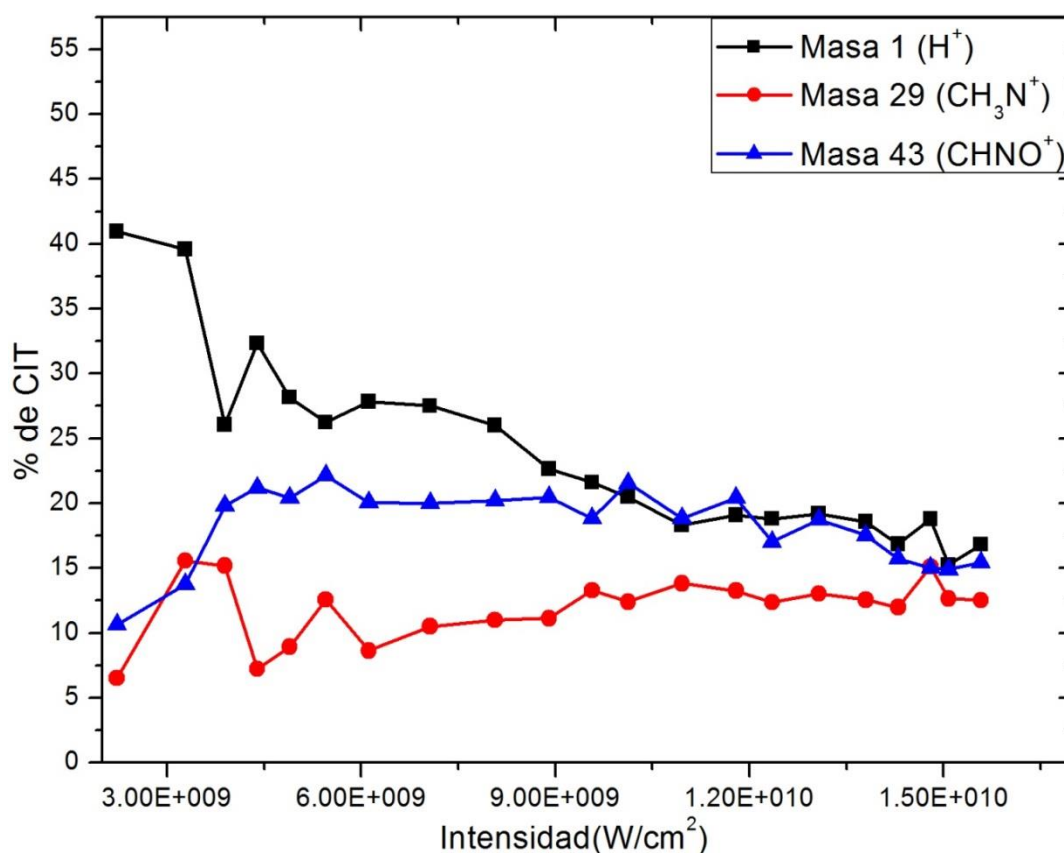


Figura 31. Gráfica de %CIT con los tres productos más abundantes.

4.4 Numero de fotones absorbidos que inducen la fragmentación molecular.

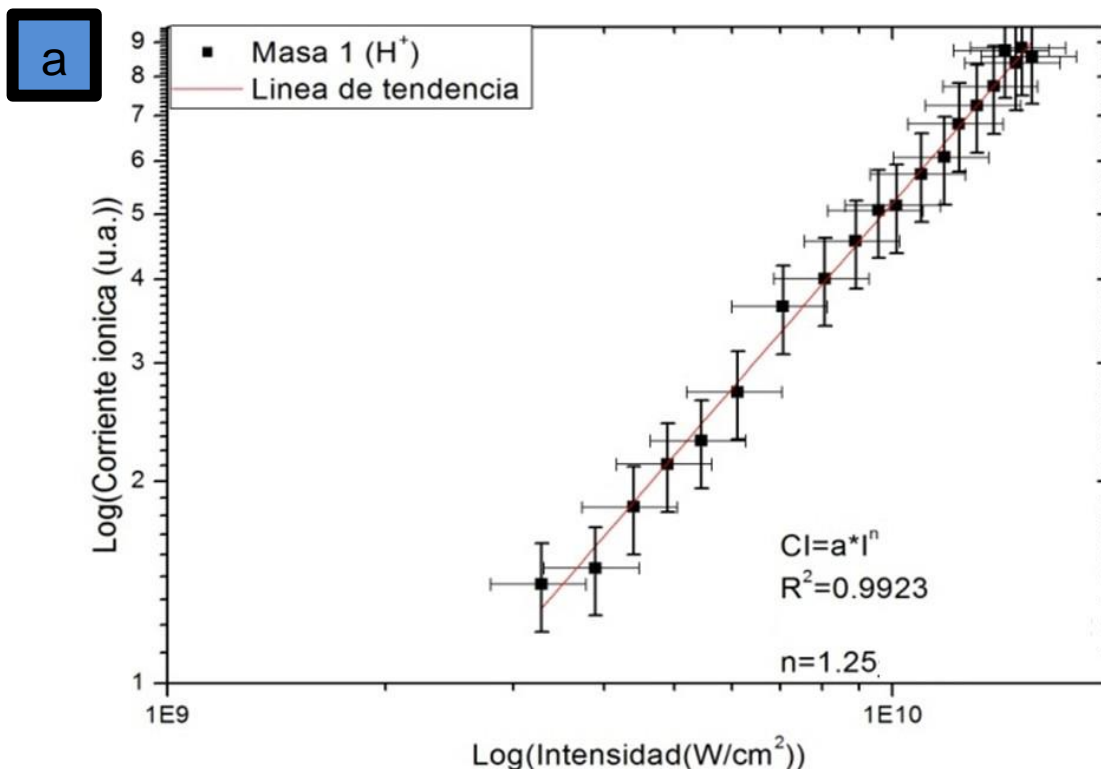
De acuerdo con la teoría de procesos multifotónicos, la corriente iónica CI es proporcional a la n-ésima potencia de la intensidad I de la radiación laser, donde n

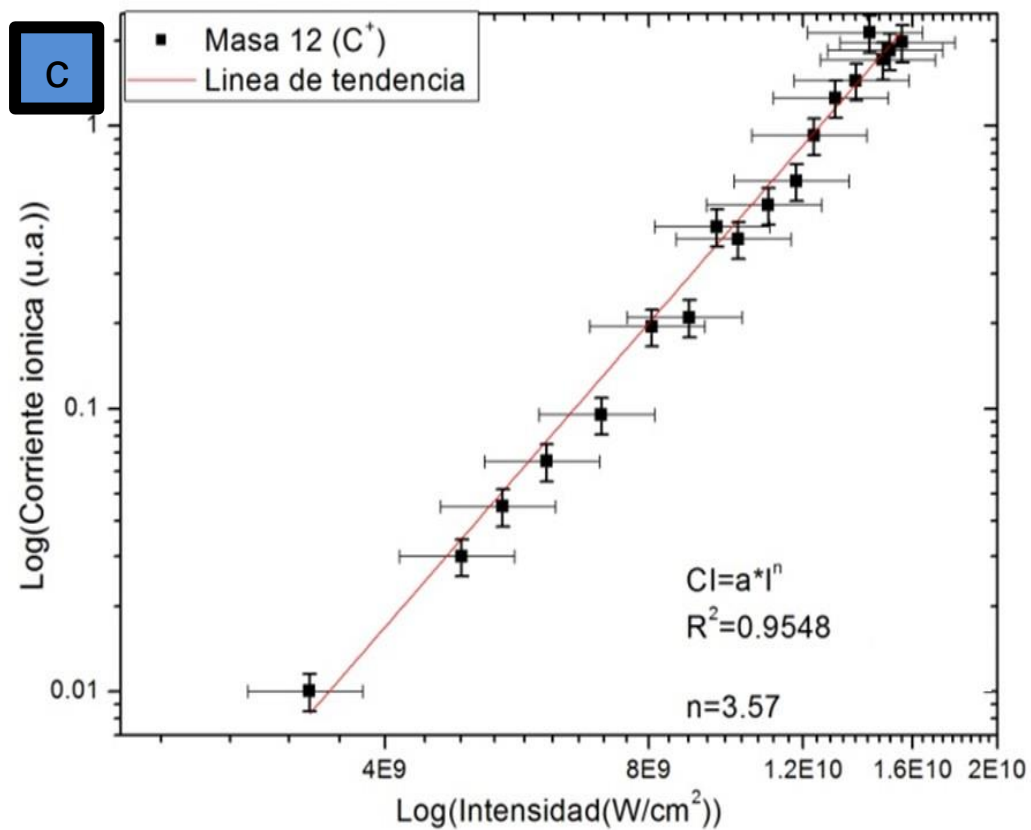
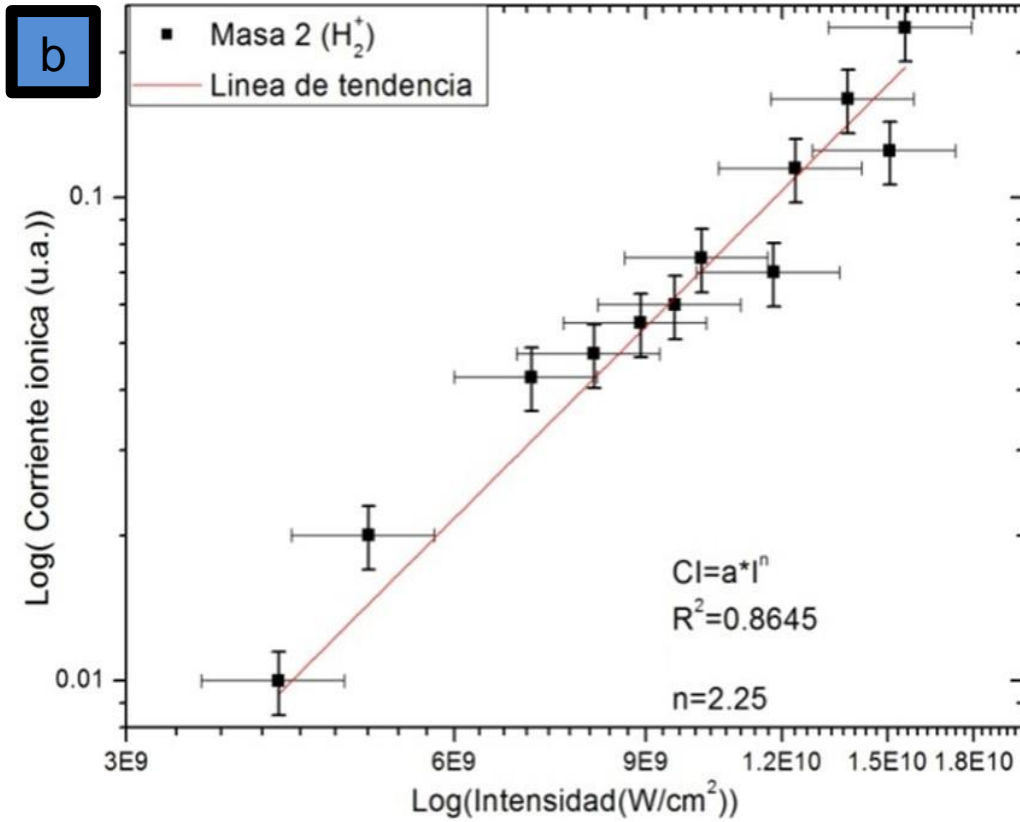
corresponde al número de fotones necesarios para la formación de un ion. Para ello se tiene la ecuación:

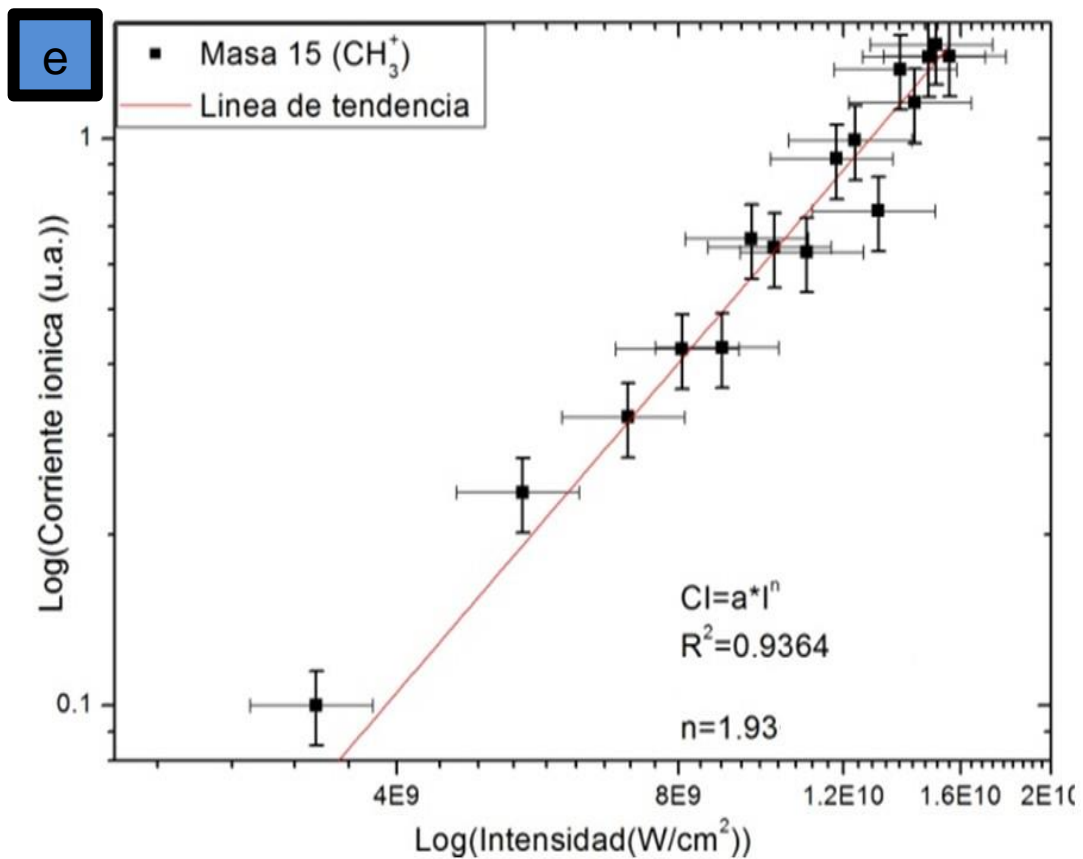
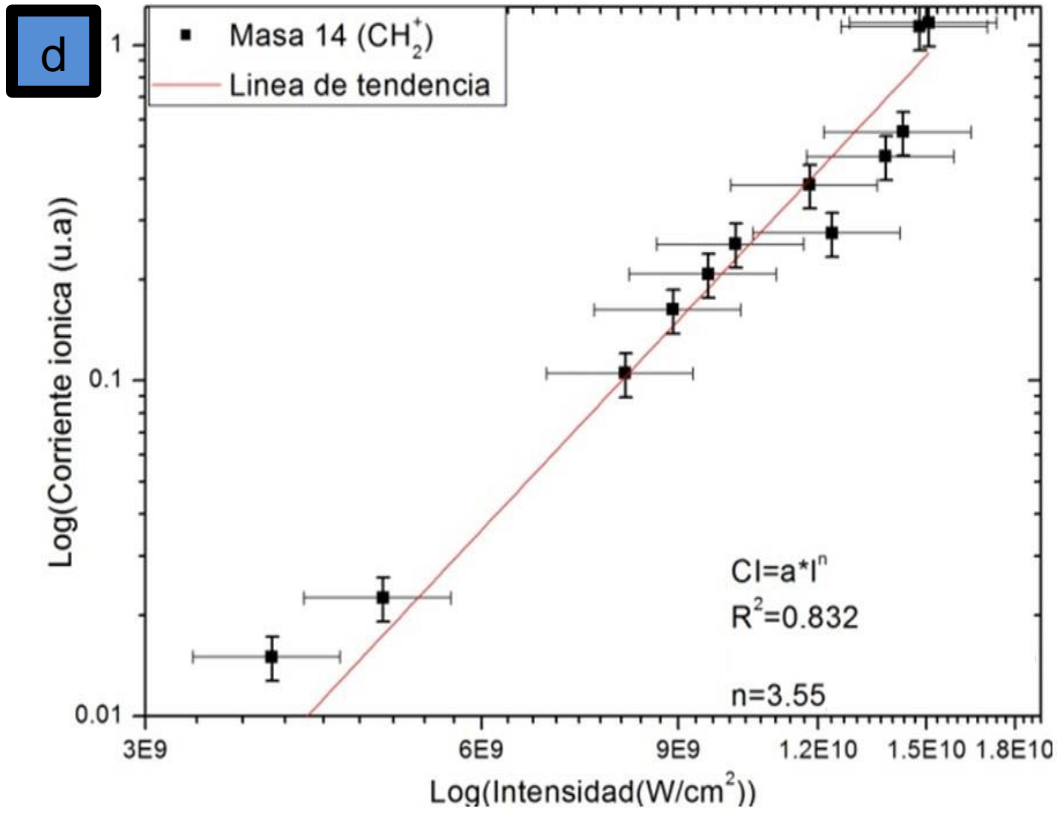
$$CI = \alpha * I^n \quad (4.7)$$

Donde α representa las secciones eficaces y n número de fotones, ya que esto nos proporcionó información para el análisis de los posibles procesos resultados de la interacción láser-haz molecular.

El análisis se realizó en el intervalo de intensidades $(2.23 \times 10^9 - 1.56 \times 10^{10}) \frac{W}{cm^2}$. Para obtener el número de fotones absorbidos para cada ion se graficó el logaritmo de las CI ($\text{Log}(CI)$) en función del logaritmo de las intensidades del láser ($\text{Log}(I)$). Existe una gran cantidad de trabajos en los que se han propuesto diferentes rutas de disociación y las energías necesarias para llegar a ellas, basándose en cálculos teóricos y algunos resultados experimentales. A continuación en la figura (32) se presentan algunos ejemplos de ajuste para obtener el número de fotones en algunos iones y en la tabla 3 se muestran el número de fotones obtenidos de todos los iones.







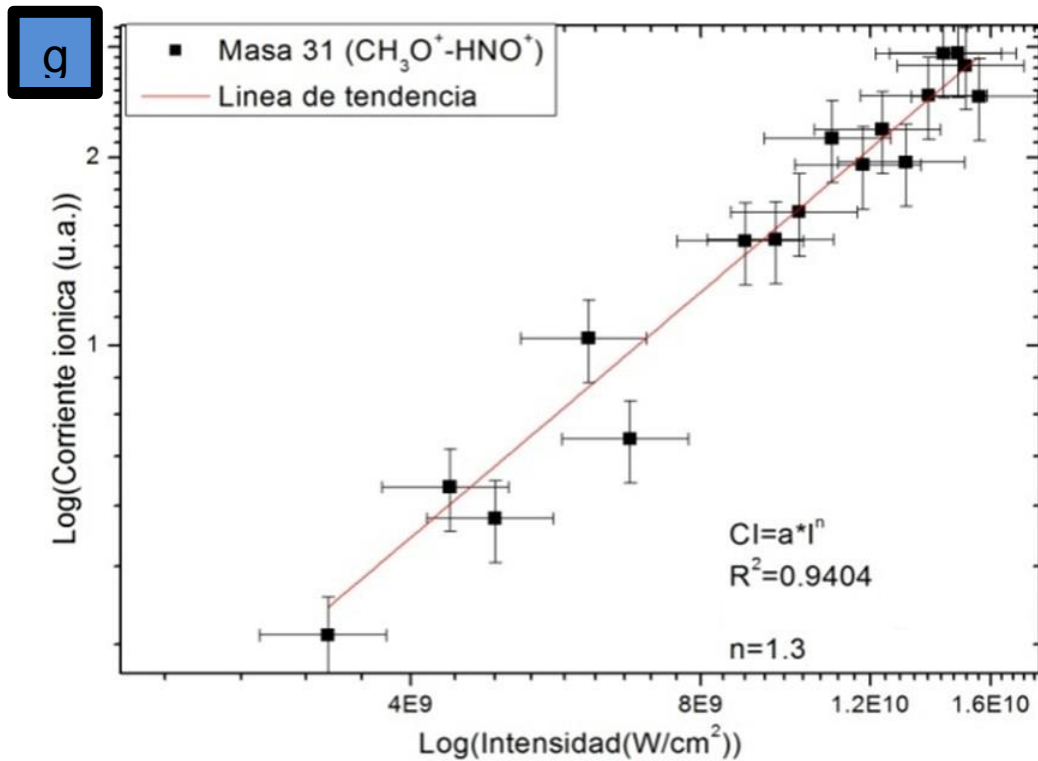
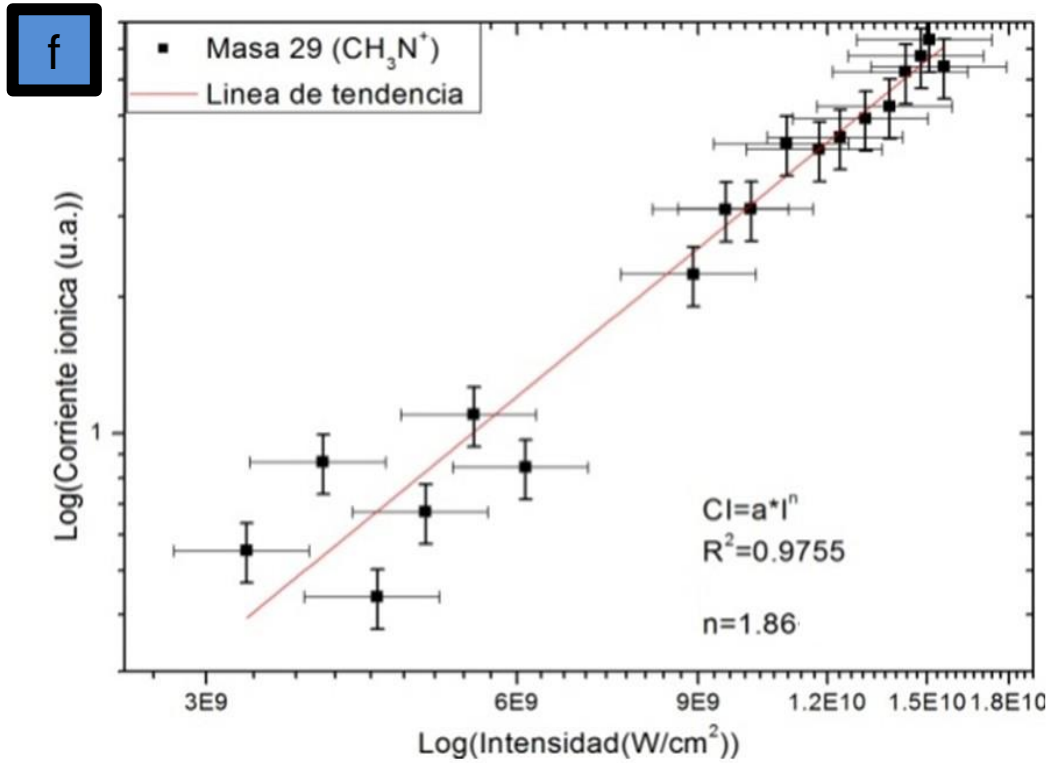


Figura. (32a) Gráfica que muestra un ajuste logarítmico a la intensidad vs corriente iónica, para obtener el número de fotones de H^+ . (32b) Gráfica del número de

fotones de H_2^+ . (32c) Gráfica del número de fotones de C^+ . (32d) Gráfica del número de fotones de CH_2^+ . (32e) Gráfica del número de fotones de CH_3^+ . (32f) Gráfica del número de fotones de CH_3N^+ . (32g) Gráfica del número de fotones de $CH_3O^+ - HNO^+$.

A continuación se presenta una tabla con el cálculo del número de fotones realizado para todos nuestros iones con su respectiva energía equivalente expresada en eV. Así como la energía individual de ionización

Fotofragmento	Ion-masa	Numero de fotones	Energía en eV	Potencial de ionización en eV
H^+	1.00	1.25	5.83	13.59
H_2^+	2.01	2.25	10.49	13.6
C^+	12	3.57	16.64	11.26
CH_2^+	14.01	3.55	16.54	10.4
CH_3^+	15.02	1.93	8.99	9.84
O^+	15.99	-	-	13.62
OH^+	17.00	-	-	13.07
H_2O^+	18.01	-	-	12.62
H_3O^+	19.01	1.34	6.24	-
CN^+	26.00	2.86	13.33	-

<i>CHN⁺</i>	27.01	1.23	5.73	13.6
<i>CH₂N⁺</i>	28.01	2.5	11.65	9.4
<i>CH₃N⁺</i>	29.02	1.86	8.67	10.32
<i>NO⁺</i>	29.99-30	1.26	5.87	9.26-10.89
<i>– CH₂O⁺</i>				
<i>HNO⁺</i>	31.01	1.3	6.06	10.1-10.72
<i>– CH₃O⁺</i>				
<i>O₂⁺</i>	31.98	1.29	6.01	12.2
<i>CON⁺</i>	41.99	1.28	5.96	-
<i>CHNO⁺</i>	43.0058	1.4	6.52	11.6
<i>CH₂NO⁺</i>	44.01	1.24	5.78	-
<i>CH₃NO⁺</i>	45.02	2.23	10.39	10.2
<i>HNO₂⁺</i>	47	1.23	5.73	11.3
<i>H₂NO₂⁺</i>	48.00	2.67	12.44	-
<i>H₃NO₂⁺</i>	49.01	2.51	11.7	-
<i>CHNO₂⁺</i>	59	2.09	9.74	-
<i>– CHNOO</i>				
<i>CH₂NO₂⁺</i>	60.00	2.55	11.88	-
<i>– CH₂NOO</i>				
<i>CH₃NO₂⁺</i>	61.01	2.05	9.55	11.28

Tabla 3 que muestra los fragmentos obtenidos en la fotofragmentación con el correspondiente número de fotones y el potencial de ionización de cada ion.

Se omitió el cálculo de fotones para los fragmentos O^+ , OH^+ , H_2O^+ pues su comportamiento no fue del todo lineal. Cabe mencionar que la teoría desarrollada por Keldysh originalmente fue propuesta para la descripción de átomos, por lo tanto es comprensible que en ocasiones no se adapte al cálculo de número de fotones para moléculas y que además se presenten valores fraccionarios del número de fotones.

4.5 Rutas de disociación

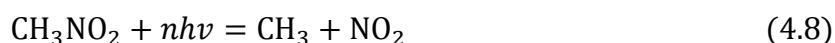
De acuerdo a trabajos anteriores experimentalmente las rutas de reacción en la fotodisociación del Nitrometano aún no son claras excepto casos en que iones resultantes son muy abundantes. También se han llevado a cabo algunos estudios teóricos. Se han realizado cálculos de las superficies de energía de potencial, para aclarar el mecanismo de fotólisis, sin embargo, muchos de ellos se centran sólo en el estado base, mientras aquellos que examinan estados excitados son muy limitados [Manaa [19]], [Hu [20]].

Usualmente cuando se propone una ruta de disociación, ésta se describe en términos de fragmentos neutros, solo en algunas ocasiones se llegan a mencionar rutas de disociación que den lugar a un fragmento ionizado. En general se propone primero que la molécula debe ser fragmentada y solo un fragmento se presenta ionizado. Experimentalmente es necesario considerar las características del láser: su energía, el ancho de su pulso, su longitud de onda, y su relación de su ancho temporal con el tiempo de vida media del estado particular de la molécula en cuestión, también a estos factores se suma el hecho de que en experimentos la molécula en estudio se encuentre en su estado base electrónico, vibracional y rotacional, pero a pesar de que se ajusten los aparatos y la muestra,

por análisis previo se ha llegado a la conclusión de que el experimento la muestra presentó una mezcla de estados lo cual provoco que existiera una gran variedad de mecanismos de fragmentación en la cual se llegan a incluir procesos de isomerización, “roaming”, entre otros, otros factores a tomar en cuenta es que se propusieron rutas de disociación pero algunas veces algunos productos vendrán de una gran variedad de rutas.

El espectro de absorción UV de CH₃NO₂ consiste de dos amplias bandas de absorción, para algunos autores es una centrada a 275 nm ($n \rightarrow \pi^*$) y otra en 200 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), para otros autores es una banda intensa a 197 nm que corresponde a ($\pi \rightarrow \pi^*$), y otra débil para 270 nm que corresponde a ($n \rightarrow \pi^*$) [Nagakura [21]]. En la banda intensa se localizan las transiciones que dan origen a "NO₂" y en la banda débil las que corresponden al "O", [Nagakura [21]].

Es ampliamente aceptado que los primeros procesos de fotodisociación o los más probables, siguiendo la banda de absorción ultravioleta, son el rompimiento del enlace C-N, que corresponde al proceso:



En la siguiente tabla se presentan, de manera resumida, los trabajos que se consideran más relevantes en relación a la disociación del Nitrometano en la primera columna se mencionan las investigaciones realizadas y en la segunda investigaciones futuras propuestas por los mismos autores.

Lo reportado	Lo que se propone hacer
<p>-Se estudió la dinámica de fotodisociación del CH₃NO₂ en la transición de ($\pi \rightarrow \pi^*$) con haces moleculares y longitudes de 193 nm [Blais [22]], [Butler [23]], [Moss [24]] y 266 nm [Guo [25]].</p> <p>- Blais [22] La longitud de onda de 193 nm se encuentra cerca del máximo de la banda ($\pi \rightarrow \pi^*$), que posee una sección de absorción grande</p>	<p>-Mejor identificación del canal metoxi (CH₃O + NO) [Sumida [32]]</p> <p>-Aún no se han hecho estudios para estados tripletes, procesos de spin permitido, si existen</p>

(($\sigma_{abs}(193nm) = 1.7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ que influye directamente en la fotodisociación, también detecto las masas 14, 15, 16, 30 y 46.

- Butler [23] propuso que en el proceso primario de la ruptura de C-N se genera NO_2 en diferentes estados, el cual puede dar la descomposición unimolecular en NO y O, utilizando pulsos de 193 nm con energía de 40 mJ/pulso también detecto O^+ , CH_3^+ , $(\text{CH}_2^+, \text{N}^+)$, CH^+ , HONO^+ , CH_3NO^+ , CH_2NO^+ , $(\text{CH}_3\text{O}^+, \text{HNO}^+)$ y $(\text{CH}_3\text{N}^+, \text{CHO}^+)$.

-Moss [24] utilizando fotones de 193 nm con la aplicación de absorción multifotónica y REMPI en TOF encuentra los productos CH_3 y propone que el NO_2 se produce en menor medida debido a que ocurre instantáneamente una segunda fotodisociación en diferentes estados electrónicos del NO y O.

-Guo [25] utilizando láser de nanosegundos y femtosegundos a 266 y 271 nm para el estudio de fotólisis bajo la técnica de REMPI y TOF, los resultados a ambas escalas indican que el NO_2 , proviene del rompimiento primario de C-N, y además es el precursor del NO. Lo cual sugiere que el naciente NO_2 absorbe en un estado intermedio un fotón de 266 nm para generar un producto NO, debido a que un solo fotón no tiene suficiente energía seguir la ruta $\text{CH}_3 + \text{NO} + \text{O}$.

Utilizando también espectroscopia de masas de tiempo de vuelo y espectroscopia de fluorescencia inducida por láser detectó especies como: CH_3 , NO_2 , NO, OH, CH_3O y CH_3NO . Sin embargo, en el espectro de masas sólo aparecen CH_3 , NO y CH_3NO , con

se comprendería mejor la dinámica del Nitrometano [Isewaga [33]].

-La itinerancia (roaming) del OH en el $\text{CH}_2\text{N}(\text{O})(\text{OH})$ se debe examinar experimentalmente [Isewaga [33]].

-En todos los procesos propuestos por [Isewaga [33]] considerar a futuro disociaciones hechas por más fotones.

-Para analizar dinámica de disociación de Nitrometano considerar un mayor número de superficies de energía de potencial, mayor número de intersecciones cónicas para mayor cantidad de rutas disociativas [Isewaga [33]].

intensidades tales $I(\text{CH}_3) \gg I(\text{NO}) \gg I(\text{CH}_3\text{NO})$. En su caso la intensidad de CH_3 es cuatro veces mayor a la de NO .

-Lao [26] utilizando longitudes de onda de 218 y 200 nm, modificando la polarización del haz produjo $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$ en tres estados distintos,

-Sumida [27] Observó que la disociación en tres cuerpos: $\text{CH}_3 + \text{NO} + \text{O}$ puede ser propuesta como el origen de la menor producción de CH_3 .

- Arenas [28,29] realizó cálculos de SEPs en los que muestra que el NO_2 es generado en dos estados electrónicos debido a la descomposición del CH_3NO_2 posterior a la desactivación. También presenta cálculos de cruces de SEP para interpretar los datos de fotodisociación a 193 nm. El cálculo mostró que el NO_2 es generado en los estados electrónicos más bajos debido a la descomposición de CH_3NO_2 después de la desactivación electrónica a través de intersecciones cónicas. También estudio el camino de disociación de $\text{CH}_3\text{NO} + \text{O}$.

-Homayoon [30] propuso un proceso de itinerancia "roaming" para los caminos $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$ y el camino $\text{CH}_3\text{NO} + \text{O}$, a la isomerización nitro-nitrato fue llamada como isomerización mediada por la itinerancia "roaming".

-Killic [31] utilizando láser de femtosegundo con longitud de onda de 375 y 750 nm reporto los fragmentos con alta intensidad $\text{NO}_2, \text{NO}, \text{O}, \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{N}$ y CH . Y con menor intensidad reporto los

<p>fragmentos</p> <p>CH₃NO₂, HONO, CH₃NO, CH₂NO, O₂, CH₃O, HNO y CH₃N y CHO. Al usar pulsos de femtosegundos de 375 nm propuso rutas de disociación usando de 1 a 2 fotones:</p> <p>CH₃NO₂ + $h\nu$ = CH₂O + HNO(0.68 eV), CH₃NO₂ + $h\nu$ = CH₃O + NO(1.87 eV), CH₃NO₂ + $h\nu$ = CH₃ + NO₂(2.61 eV), CH₃NO₂ + $h\nu$ = CH₂NO + OH(2.78 eV), CH₃NO₂ + 2$h\nu$ = CH₂ + HONO(3.72 eV), CH₃NO₂ + 2$h\nu$ = CH₂NO₂ + H(3.92 eV), CH₃NO₂ + 2$h\nu$ = CH₃NO + O(4.07 eV), CH₃NO₂ + 2$h\nu$ = CH₃ + O + NO(5.74 eV), en las siguientes utilizo de 3 a 4 fotones ya que 3 fotones superarían la energía para el potencial de ionización de CH₃NO₂ la cual es 11.28 eV: CH₃NO₂ + 3$h\nu$ = CH₃O + NO⁺(11.5 eV), CH₃NO₂ + 3$h\nu$ = CH₃ + NO₂⁺(11.97 eV), CH₃NO₂ + 3$h\nu$ = CH₃⁺ + NO₂(12.35 eV) , CH₃NO₂ + 4$h\nu$ = CH₃ + O + NO⁺(14.89 eV).</p>	
--	--

Se observó con estos trabajos, no conclusivos, que existen procesos que implican el rompimiento del enlace C-N, también se hace énfasis en la ruptura del NO₂ en NO + O, lo que afecta la detección del CH₃ y se proponen procesos de itinerancia y posibles rutas disociativas aún no concluyentes.

A continuación, se presentan resultados previos de acuerdo al rompimiento de enlaces [Sumida [32]] en la molécula a la longitud de onda de 213 nm.

Canal del enlace C-N

Basándose en estudios previos de fotodisociación a la longitud de onda de 193 nm, produjo CH₃, y NO₂, en distintos estados electrónicos.



Basándose en resultados teóricos y experimentales concluyo que la transición $S_3 \rightarrow S_2$ ocurría sin un gran cambio en los productos.

Canal de nitrosometano



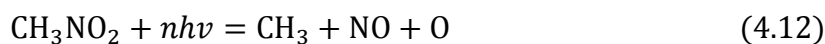
Un estudio teórico hecho por Arenas [28, 29] predijo que la producción de Nitrosometano es a partir de un cruce de intersistemas del estado $S_2 \rightarrow T_4$, y es una transición a un estado de alta energía. La energía disponible en la disociación $\text{CH}_3\text{NO} + \text{O}$ tiene un valor estimado de 1.49 eV. Lo que indica que la energía interna del CH_3NO es mayor. Anteriormente en trabajos a 193 nm el O no había sido detectado.

Canal metoxi



El metoxi no proviene de un simple rompimiento implica primero la formación de NO_2 y posteriormente su disociación para dar lugar a NO.

Disociación en tres cuerpos

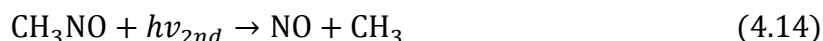


El origen de una menor producción de CH_3 , se supone, se debe a una menor separación en el enlace C-N. La disociación en tres cuerpos es atípica, debido a que requiere una geometría específica de las SEPs.

Respecto a la segunda fotodisociación de NO_2 ésta puede ser debida a la gran sección transversal para absorción y la excitación vibronica de NO_2 . Moss y Arenas [24, 28] por separado llegaron a la conclusión que el NO_2 se encontrará en un estado excitado y al absorber un fotón se disociara en NO y O. Otros estudios teóricos sugieren que la absorción del segundo fotón en el NO_2 se da después de una relajación electrónica. De manera que:



También se sugiere que ocurre mediante una segunda fotodisociación en CH_3NO :

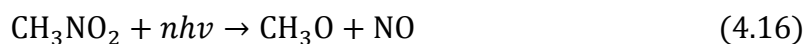


A continuación se presenta un análisis de un artículo basado en la fotodisociación y la isomerización de Nitrometano con tres vías de itinerancia “roaming” [33].

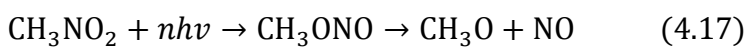
Cuando el porcentaje de CH_3 y NO_2 es distinto se asume que el NO_2 se descompone por un segundo fotón:



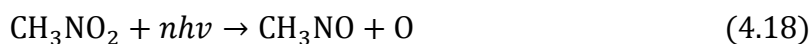
La formación de NO puede tener dos caminos, la descomposición directa de CH_3NO_2 :



Y otra de manera indirecta siguiendo la isomerización¹² nitro-nitrato:



Cuando se detecte Nitrosometano (CH_3NO) con menor intensidad se sugiere que el proceso de eliminación del O ocurre como:

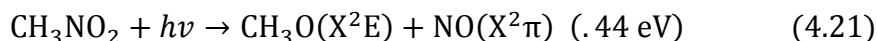
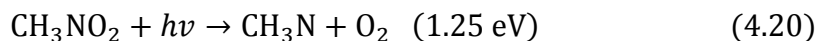


Dado el hecho de que posteriormente se analizan los resultados obtenidos en función de algunas de las energías derivadas de los cálculos de superficies de potencial se mencionaran a continuación.

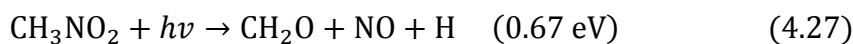
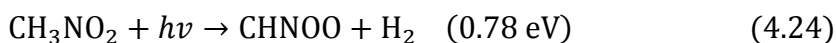
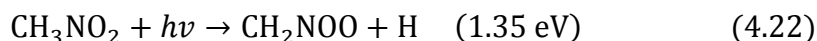
Basándose en SEPs, producidas con fotones de longitud de onda de 193 nm, con cálculos de perturbaciones para las mismas y con tres mínimos de energía en las intersecciones cónicas, se encontraron las siguientes rutas de disociación:



¹² Proceso en el cual una molécula es transformada en otra que posee los mismos átomos pero dispuestos de forma distinta, la primera molécula es un isómero de la segunda y viceversa.



Considerando solamente un mínimo:



También se podrían dar caminos de reacción de isomerización trans y cis que pueden dar lugar a diferentes productos de disociación.

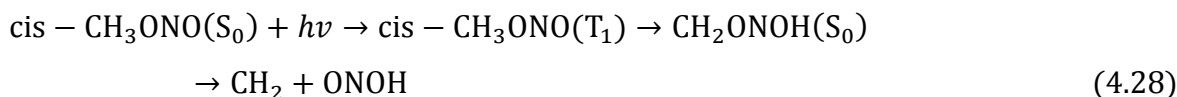
La disociación en el camino vía trans – $\text{CH}_3\text{ONO}^{13}$ es fácil cuando su energía de barrera esta en el mínimo, ya que favorece la formación del NO.

Durante la eliminación del O y su reensamblaje se tiene el proceso de itinerancia “roaming”.

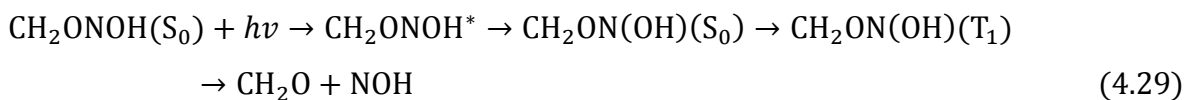
La producción del cis – CH_3NOO involucra un camino de itinerancia “roaming” para O.

Itinerancia “roaming” del radical OH

Se han sugerido varias rutas en las que interviene la itinerancia del OH:

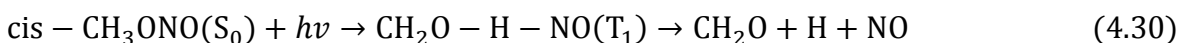


¹³ La isomería cis-trans o geométrica es debida en algunos casos a la rotación restringida entorno a enlaces carbón-carbón. Restricción por dobles enlaces o cíclicos. El isómero que contiene hidrógenos al mismo lado se llama cis, y el que lo tiene a lados opuestos se llama trans.

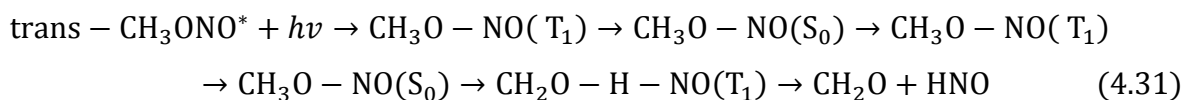


Formación del formaldehído con itinerancia del NO

Cálculos en superficies de energía potencial sugieren dos caminos para la formación del formaldehído. Uno de ellos es el tercer cuerpo (triple golpe):



El segundo camino es:



La itinerancia del NO fue sugerida por [Zhu [34]] quien localizó que una estructura tipo anillo conecta el trans - CH₃ONO y se disocia en el canal CH₂O + HNO.

4.6 Análisis de rutas de disociación

Se halló el canal nitrosometano:



Se encuentra la formamida (CH₃NO) (metanamida) que es la amida derivada del ácido fórmico. La formamida se utiliza para la fabricación de diversos productos, incluyendo pegamentos, adhesivos, papel, así como suplementos alimenticios; se utiliza para fabricar vitaminas sintéticas y sulfonamidas (moléculas utilizadas en algunos medicamentos).

A continuación, se presentan los resultados experimentales obtenidos para CH₃NO y O:

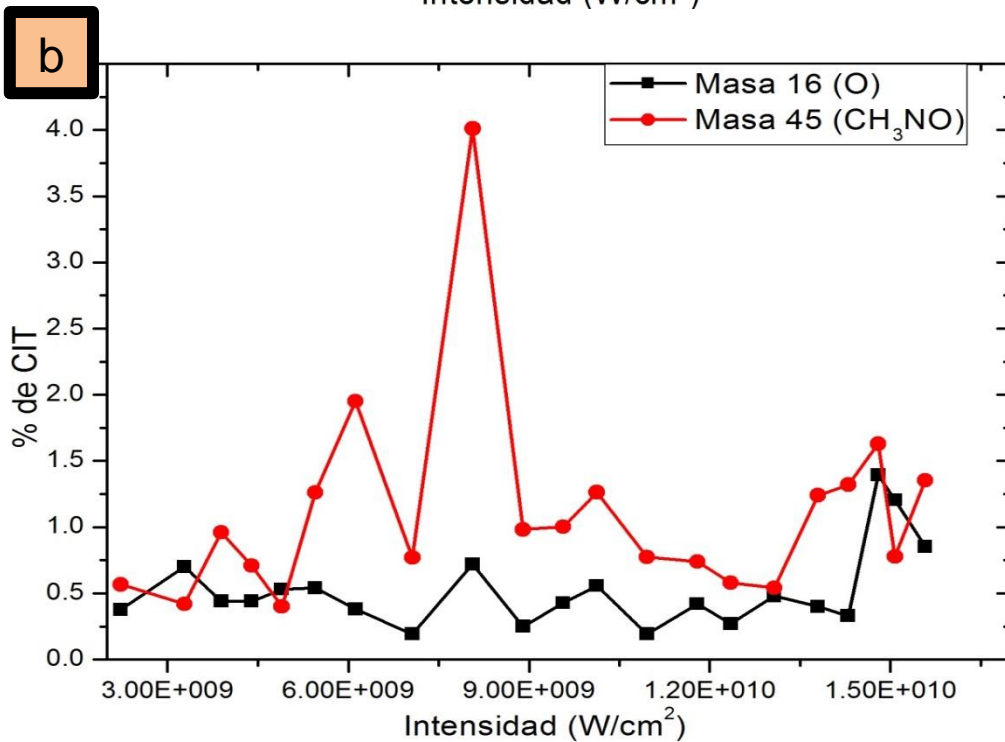
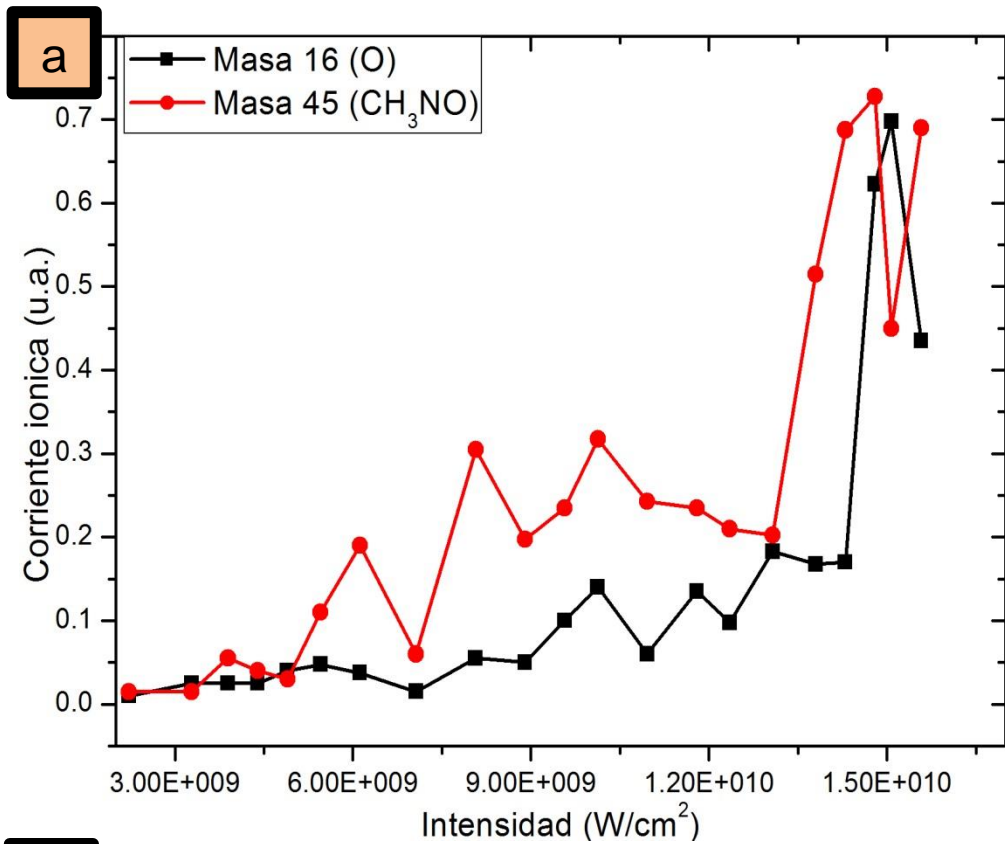


Figura. La gráfica (33a) muestra que conforme aumenta la intensidad aumentan las corrientes iónicas de CH_3NO y O. (33b) muestra que en esta ruta de

disociación la formación CH_3NO es en razón de 2 mayor respecto al O y para ambos productos conforme aumenta la intensidad su %CIT tiende a aumentar aunque no tan significativamente para el O.

Para este canal de disociación experimentalmente se encontró por el cálculo de número de fotones:

CH_3NO	O
10.39 eV	-

Para O no se pudo determinar energía experimentalmente debido a su comportamiento en función de la intensidad, atribuible al hecho de que O proviene de múltiples rutas de disociación otras investigaciones proponen que es más probable que cuando se disocia el CH_3NO_2 , el átomo de O quede acompañado de otro átomo.

En la presente ruta se tiene rompimiento del enlace N – O para el que se necesitarían 2.08 eV aunque no se obtuvo la energía correspondiente al O, con la energía disponible de CH_3NO se puede decir fue factible esta ruta.

Para el canal



En química, especialmente en química orgánica, metoxi (CH_3O) es un grupo funcional o radical consistente en un grupo metilo (CH_3) unido a un oxígeno. Es una molécula altamente inestable en el aire ya que se oxida rápidamente en presencia de oxígeno convirtiéndose en dióxido de nitrógeno. Por esta razón se la considera también como un radical libre.

A continuación se representan los resultados experimentales para CH_3O y NO:

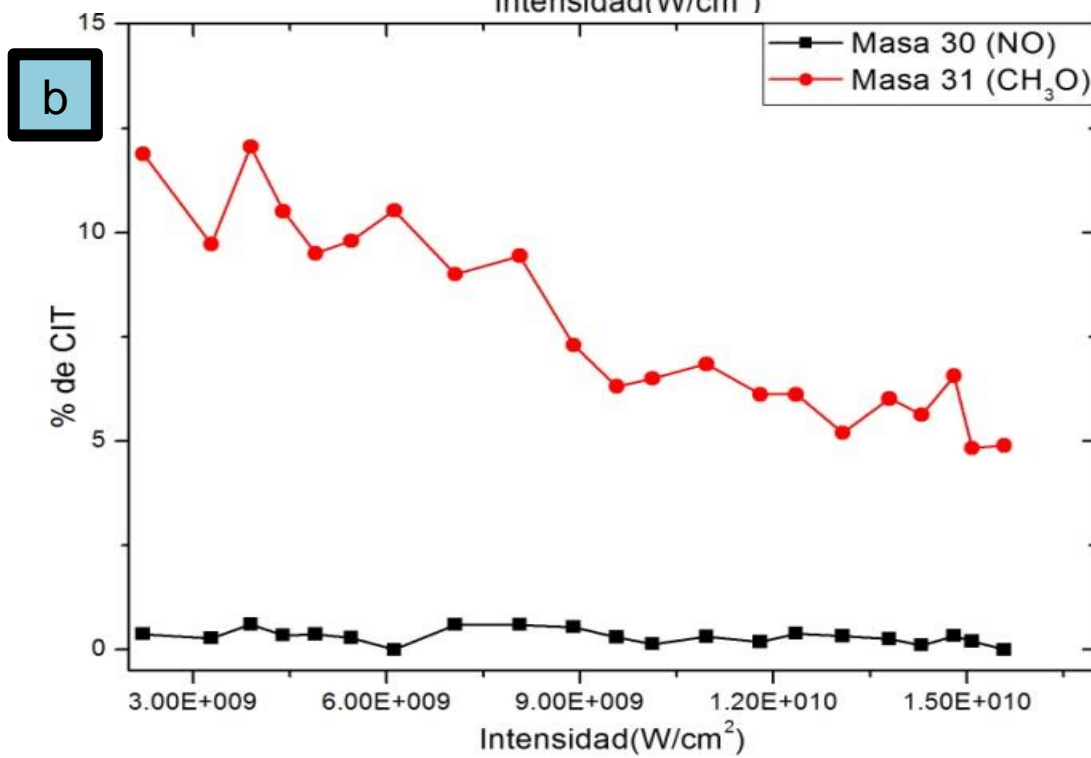
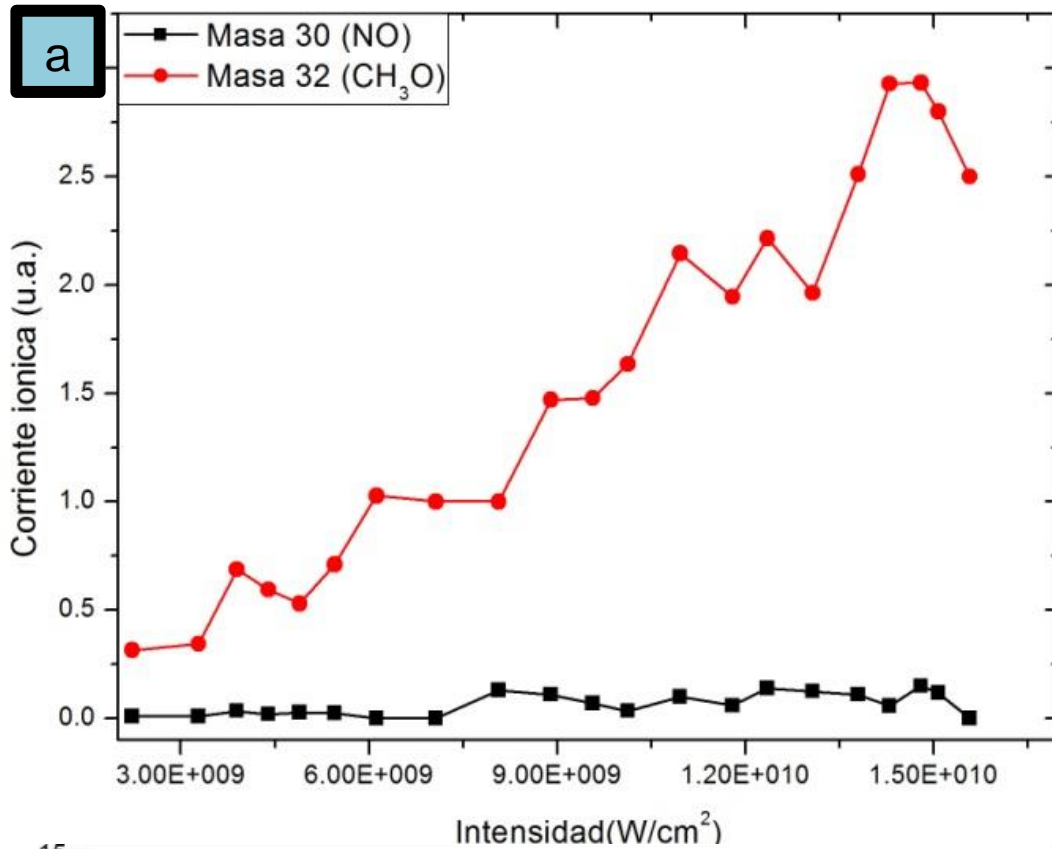


Figura. De la gráfica (34a) se puede apreciar que conforme aumenta la intensidad aumenta la corriente iónica del CH_3O mientras que para el NO tiende a permanecer

constante. La gráfica (34b) muestra que en esta ruta de disociación %CIT del CH₃O es en razón de 17 veces más abundante que el NO, conforme aumenta la intensidad el %CIT del CH₃O tiende a disminuir y en el caso de NO, conforme aumenta la intensidad él %CIT se mantiene constante.

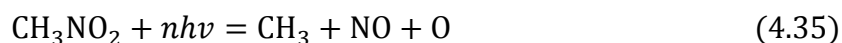
Del presente canal experimentalmente se encontró de acuerdo al cálculo de número de fotones:

CH ₃ O	NO
6.06 eV	5.87 eV

En la presente ruta se tiene rompimiento de enlace C – N para el cual se necesitarían 2.95 eV y también el rompimiento del enlace N – O que requeriría 2.08 eV, sumándolas tenemos una energía necesaria de 5.03 eV, con esto se pudo plantear que es posible llegar a esta ruta propuestas en trabajos previos y se cumple con el rompimiento de enlaces.

Para la disociación de tres cuerpos se ramifican dos rutas:

La primera [32]:



Un radical metilo, de fórmula CH₃ es un radical centrado en el átomo de carbono.

A continuación se presentan los resultados experimentales para el CH₃, NO y O:

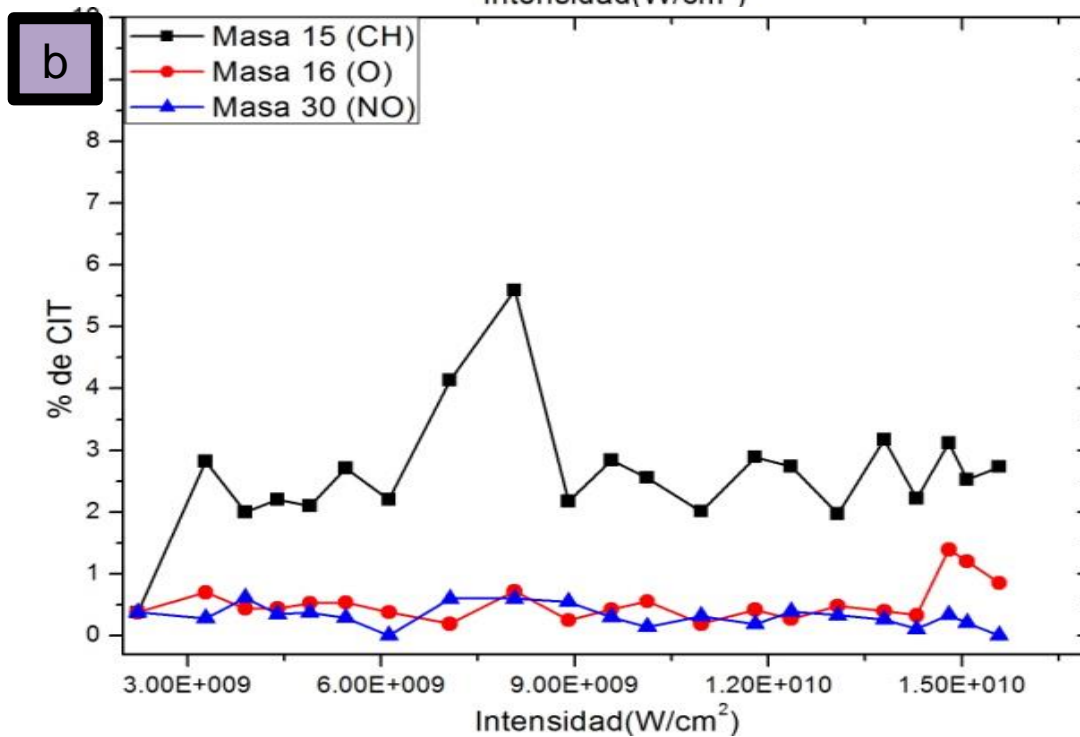
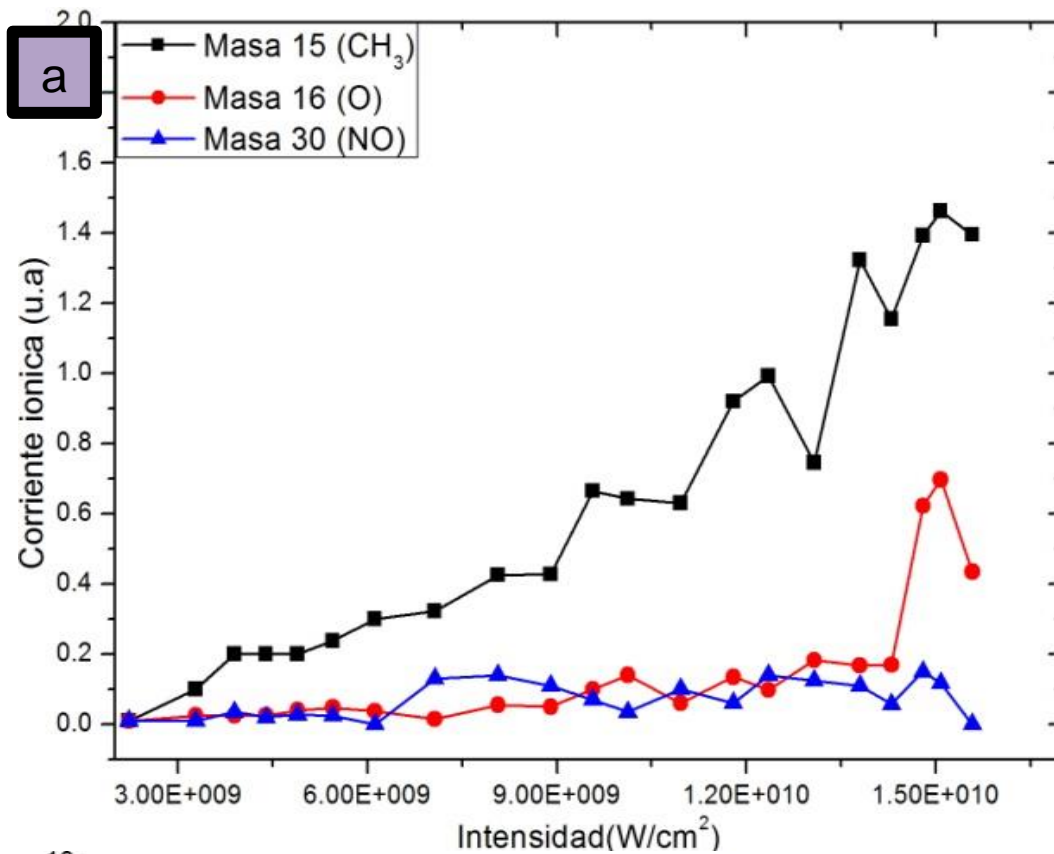


Figura. En (35a) se observó que conforme aumenta la intensidad aumenta la corriente iónica del CH₃, para el caso del O tan solo en las tres últimas

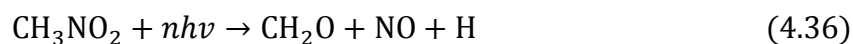
intensidades la corriente iónica aumenta y para el caso del NO la corriente iónica permanece constante. (35b) se notó que el CH₃ es en razón de 4 veces mayor que O, y el O es en razón de 1.5 veces más que NO, conforme aumenta la intensidad el %CIT del CH₃ aumenta y para O y NO permanece constante el %CIT.

En este canal de disociación de tres cuerpos experimentalmente se halló:

CH ₃	NO	O
8.99 eV	5.87 eV	-

En la presente ruta se tiene rompimiento del enlace C – N el cual necesitaría 2.95 eV y un rompimiento del enlace N – O que requeriría 2.08 eV, en total se necesitarían 5.03 eV, aunque no se tenga energía conocida para el O, comparando esto con la energía experimental obtenida de 14.86 eV, es viable esta ruta.

La segunda ruta de disociación de tres cuerpos (33):



A continuación se presentan los resultados experimentales de la presente ruta:

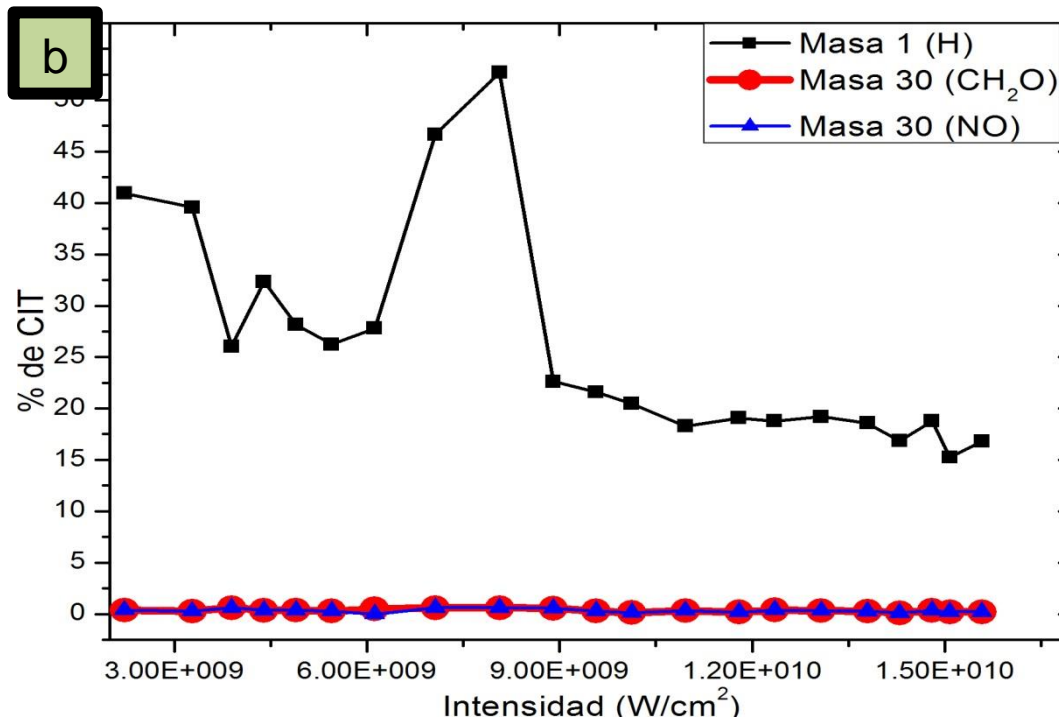
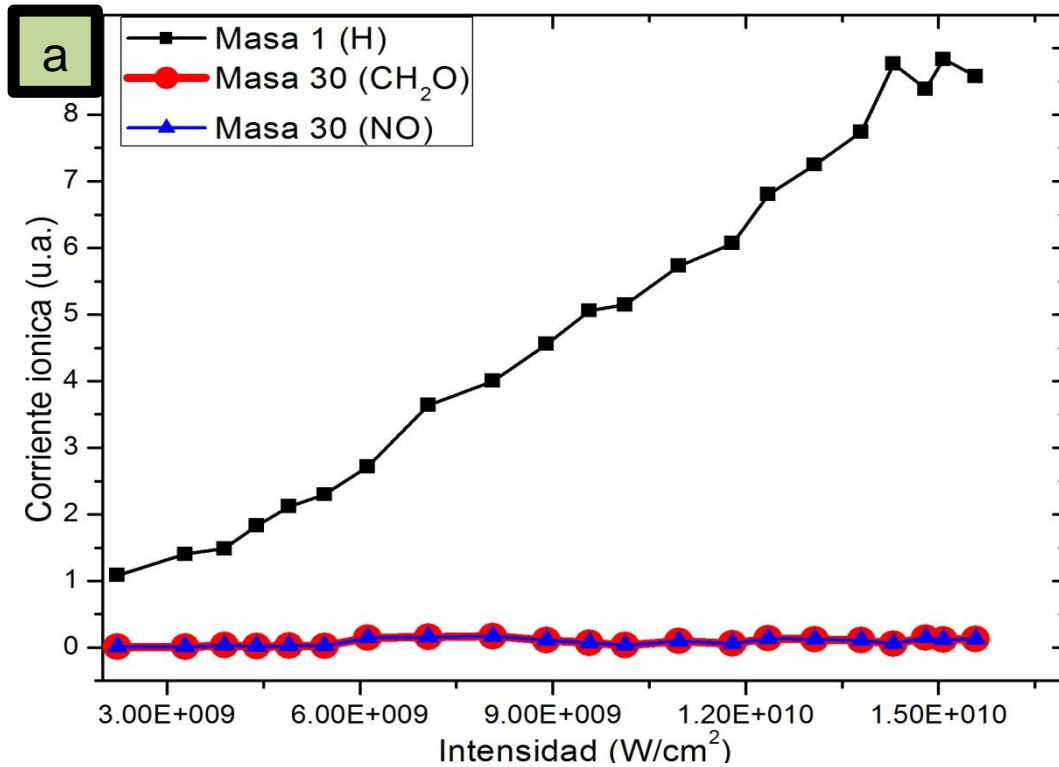


Figura. (36a) muestra que conforme aumenta la intensidad aumenta la corriente iónica de H, en cambio para CH_2O y NO se mantienen constantes. (36b) muestra

primero que el %CIT del H es en razón de 52.5 veces más abundante respecto a CH₂O y NO, y para el producto H conforme aumenta la intensidad aumenta su %CIT, en cambio para los productos CH₂O y O su %CIT tiende a permanecer constante.

Experimentalmente en esta ruta por el cálculo de número de fotones se obtuvo:

CH ₂ O	NO	H
5.83 eV	5.83 eV	5.87 eV

En la presente ruta se tiene el rompimiento de tres enlaces, para el rompimiento del enlace C – H se necesitarían 4.3 eV, para N – O se requerirían 2.08 eV, y para C – N 3.16 eV. Experimentalmente se calculó una energía de 17.53, por lo tanto se puede alcanzar lo que se menciona en trabajos previos.

Segunda Foto disociación del producto NO₂

Esta ruta de disociación puede llevarse a cabo bajo dos circunstancias específicas:



La primera ruta se presenta en un estado altamente excitado y el segundo en el estado base.

De la esta ruta se observaron ambos productos, para el fragmento NO se calculó una energía equivalente a 5.87 eV y para él O no se obtuvo número de fotones debido a su comportamiento en función de la intensidad, atribuible al hecho de que O proviene de múltiples rutas de disociación.

A continuación se presentan los resultados experimentales para NO y O:

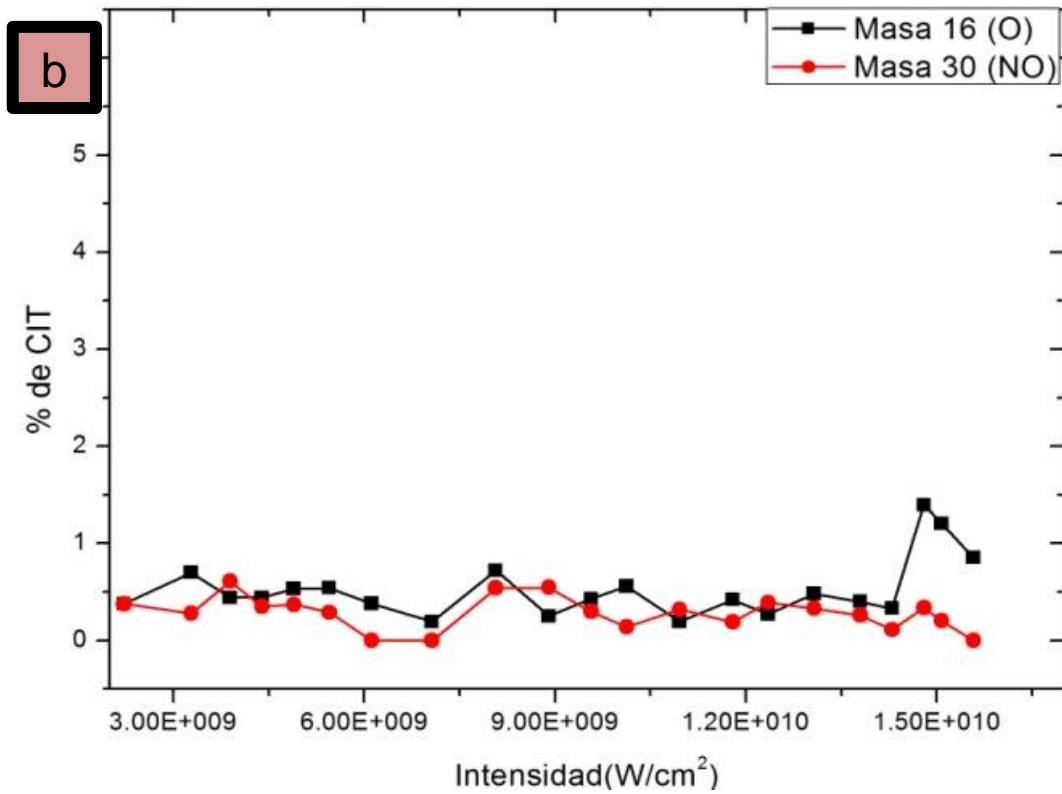
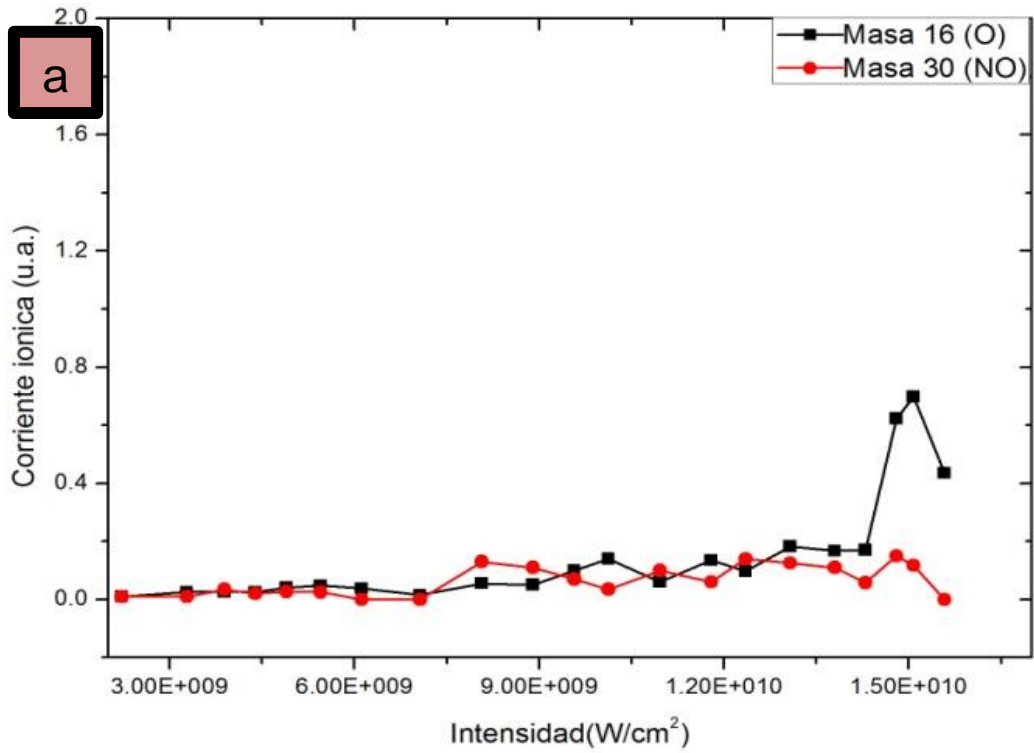
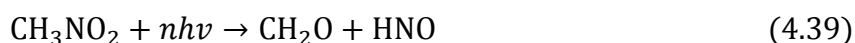


Figura. (37a) muestra que conforme aumenta intensidad la corriente iónica es cercana a cero tan solo en las últimas tres intensidades más grandes aumenta

significativamente la corriente iónica para el O y disminuye para el NO. La gráfica (37b) exhibe que en esta ruta de disociación la formación de O es en razón de 1.5 más grande que el NO, conforme aumenta la intensidad el %CIT varía alrededor de un valor, tan solo en las tres intensidades más grandes el %CIT del O aumenta y para el NO disminuye.

Siguiente canal de disociación:



El formaldehído o metanal (CH_2O) es un compuesto químico, un aldehído (el más simple de ellos) altamente volátil y muy inflamable, de fórmula $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$. Se obtiene por oxidación catalítica del alcohol metílico. En condiciones normales de presión y temperatura es un gas incoloro, de un olor penetrante, muy soluble en agua y en esteres. Las disoluciones acuosas al 40% se conocen con el nombre de formol, que es un líquido incoloro de olor penetrante y sofocante; estas disoluciones pueden contener alcohol metílico como estabilizante.

El nitroxilo es un compuesto químico con la fórmula HNO en la fase gaseosa. En solución acuosa actúa como un ácido.

A continuación se presentan los resultados experimentales de CH_2O y HNO:

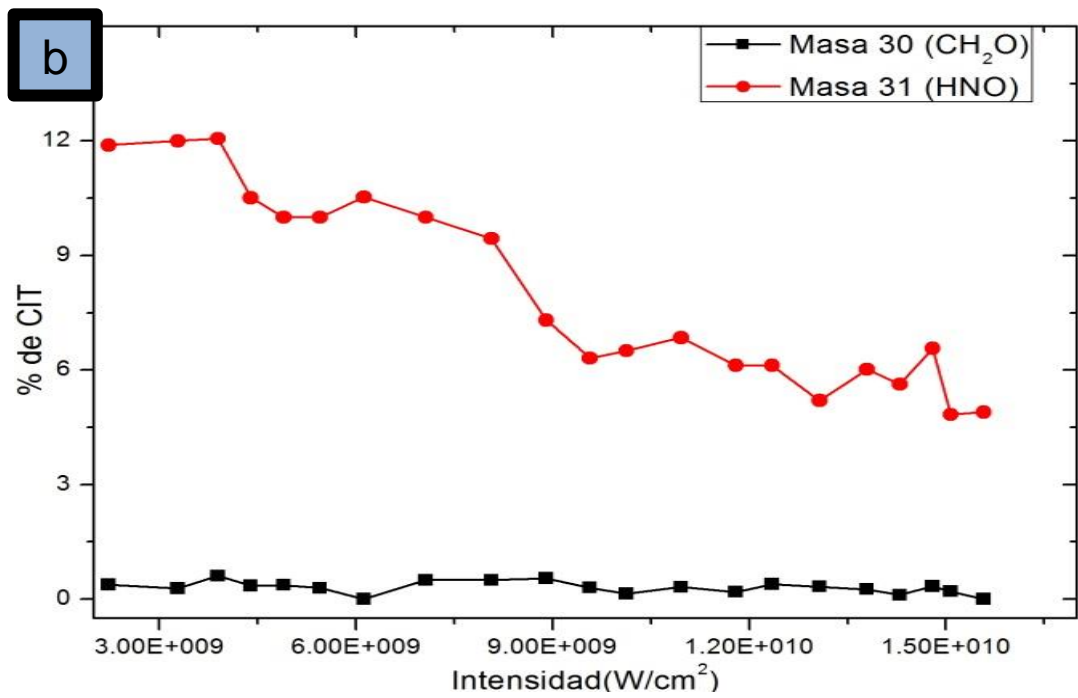
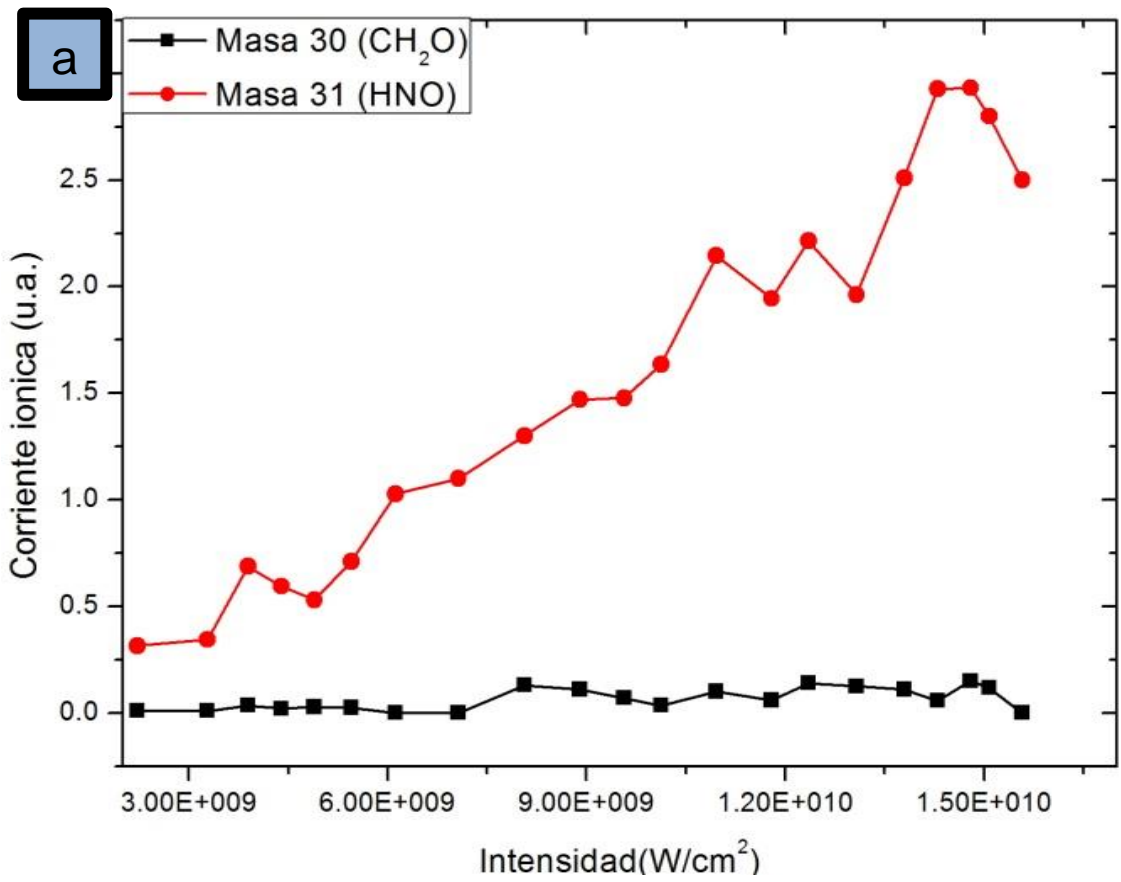


Figura. (38a) muestra que conforme aumenta la intensidad aumenta la corriente iónica del HNO , y en el caso de CH_2O permanece constante. (38b) exhibe que para

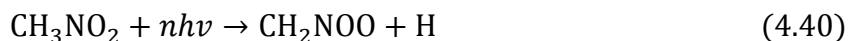
esta ruta de disociación la formación de HNO es en razón de 35 veces mayor que HNO y conforme aumenta la intensidad el %CIT del HNO tiende a disminuir, y el %CIT del CH₂O tiende a permanecer constante.

Para esta ruta experimentalmente se obtuvo:

CH ₂ O	HNO
5.87 eV	6.06 eV

En el presente canal se tiene un rompimiento del enlace C – H para el cual se necesitaría una energía de 4.3 eV, el rompimiento del enlace N – O el cual requeriría una energía de 2.08 eV y el rompimiento del enlace C – N para el cual se necesitarían 3.16 eV, y en los resultados arrojaron una energía disponible de 11.93 eV, por lo que fue factible tal ruta.

Rutas de disociación propuesta:



Isomerización del ion CH₂NO₂.

A continuación se presentan los resultados experimentales para H y CH₂NOO:

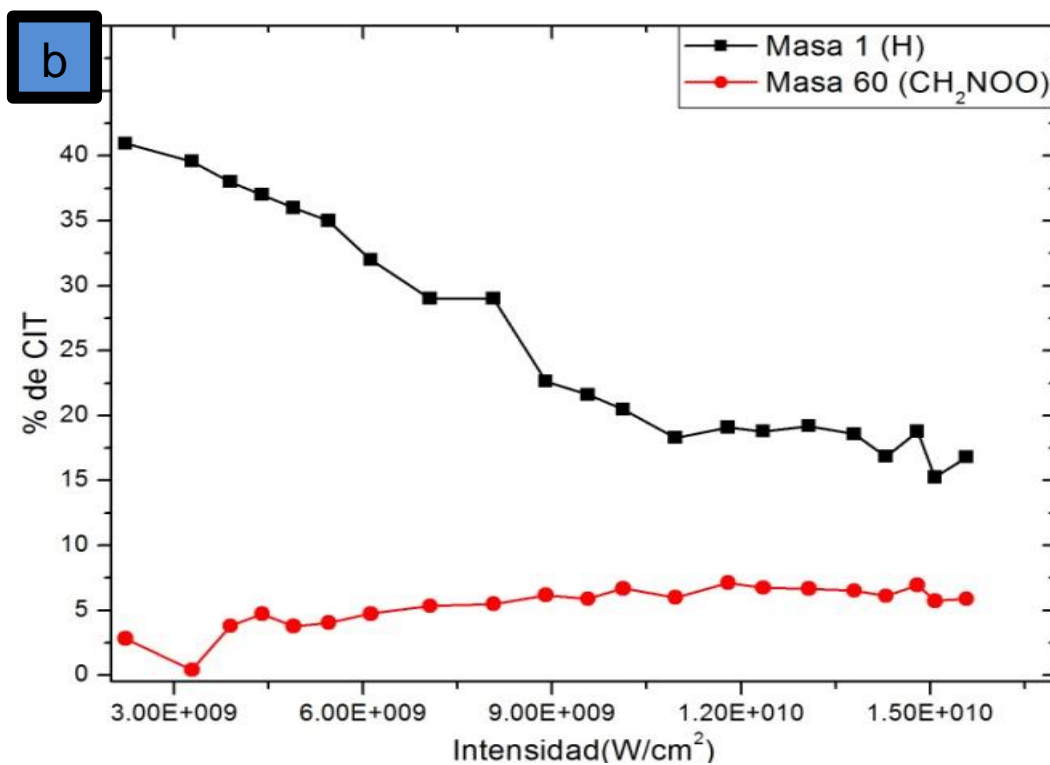
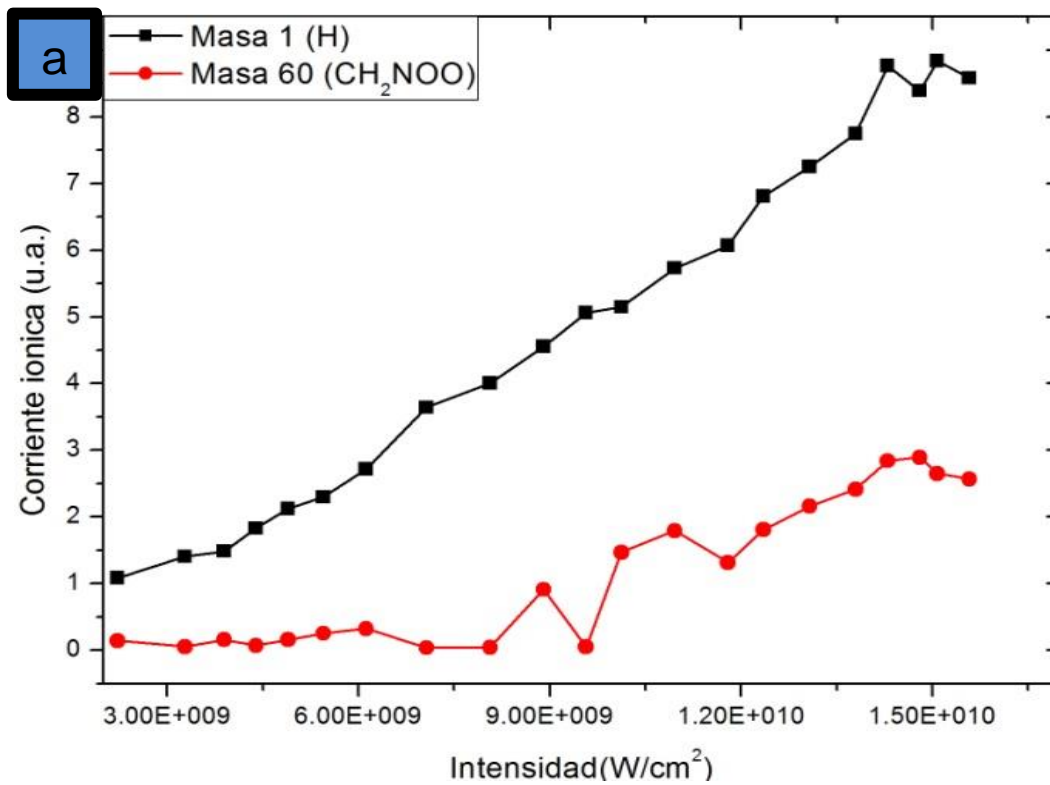


Figura. (39a) muestra que conforme aumenta la intensidad aumenta la corriente iónica de H y CH₂NOO. (39b) exhibe que en esta ruta de disociación la formación

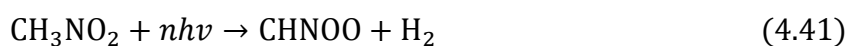
de H es en razón de 16.2 veces más grande que CH₂NOO y conforme aumenta la intensidad el %CIT del H tiende a disminuir, y el %CIT del CH₂NOO tiende a aumentar poco.

Del presente canal experimentalmente se encontró:

CH ₂ NO ₂ ó CH ₂ NOO	H
9.18 eV	5.83 eV

En la presente ruta se tiene rompimiento del enlace C – H el cual necesitaría 4.3 eV, y en los resultados experimentales se obtuvo una energía disponible de 15.01 eV, por lo cual fue posible llegar a esta ruta.

La siguiente ruta de disociación propuesta:



El primer producto es isomerización del ácido peroxiacético el cual es una molécula patentada para la producción de medicamentos.

A continuación se presentan los resultados experimentales para CHNOO y H₂.

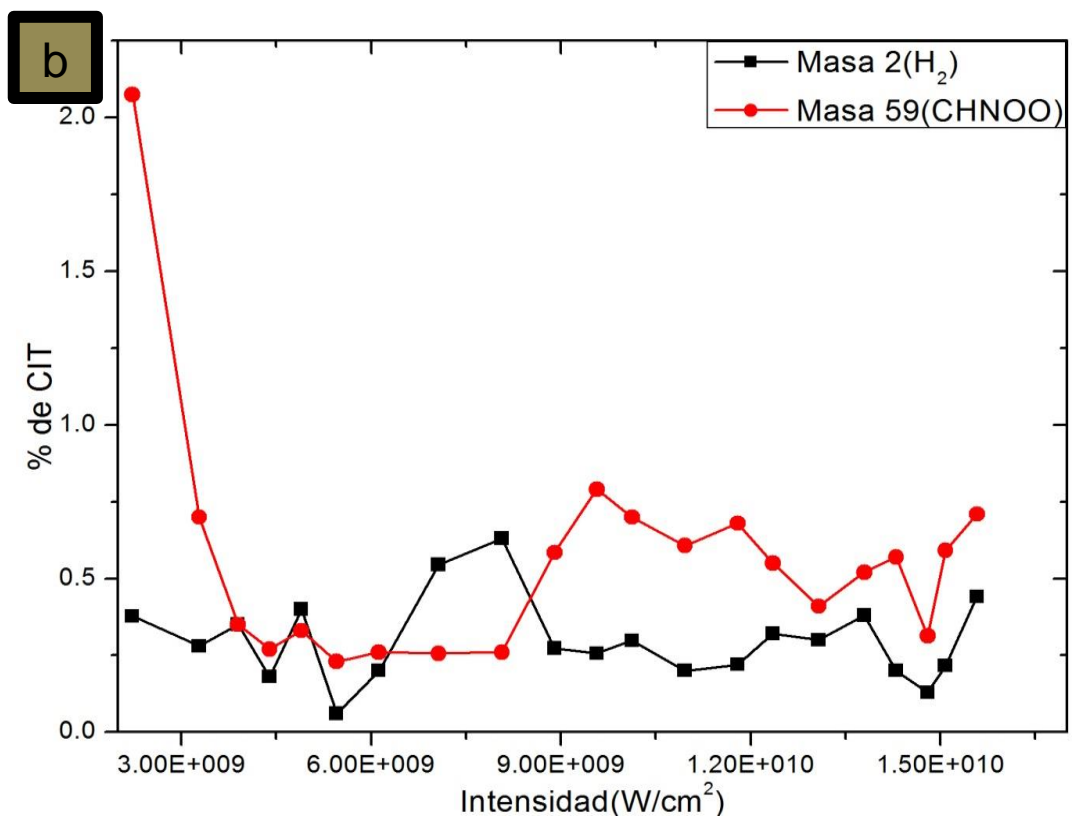
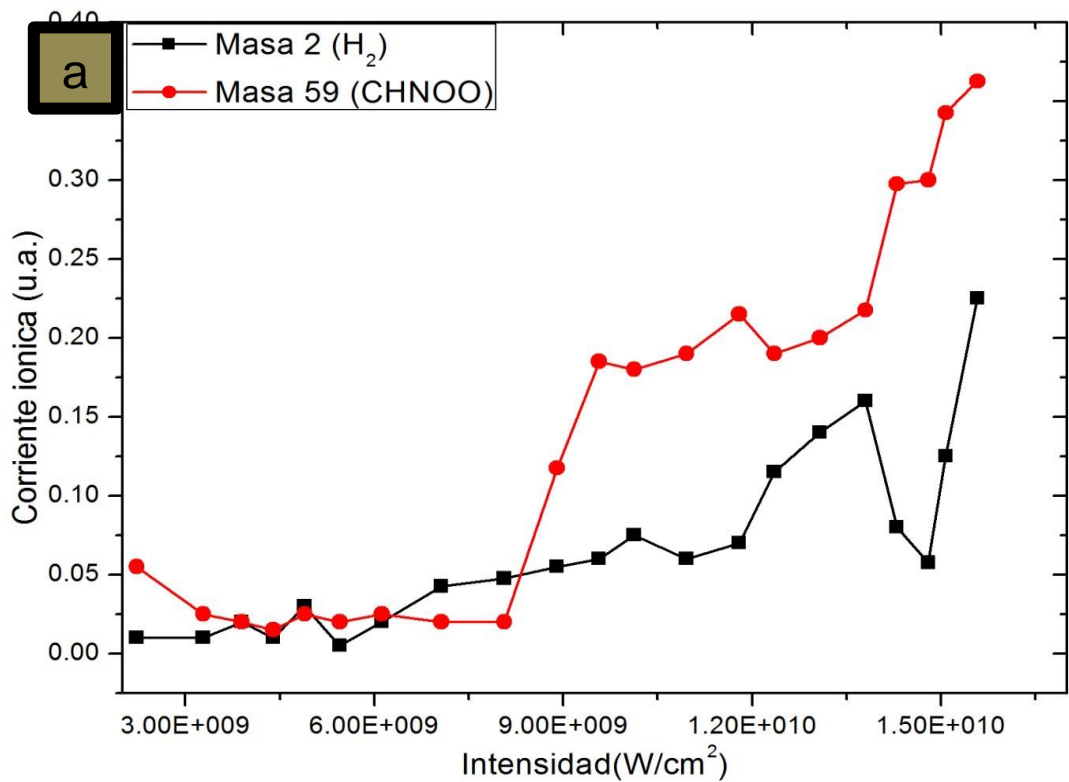


Figura. (40a) muestra que conforme aumenta la intensidad aumenta la corriente iónica de H₂ y CHNOO. De (40b) se notó que para esta ruta de disociación la

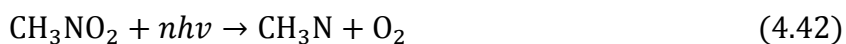
formación de CHNOO es en razón de 2 a veces más grande que H₂ y conforme aumenta la intensidad el %CIT del CHNOO disminuye en un punto y a partir de este tiende a fluctuar su valor, y en el caso de H₂ también sucede lo mismo.

Para este canal experimentalmente se obtuvo:

CHNOO	H ₂
9.74 eV	10.49 eV

En el presente canal se tiene dos rompimientos de los enlaces C – H para los que se necesitaría una energía de 4.3 eV y experimentalmente se obtuvo una energía de 20.2 eV, por lo tanto fue factible obtener esta ruta propuesta.

En el presente estudio se presentó el siguiente canal propuesto:



El metanimina o methyleneimine (CH₃N) es un compuesto químico de estructura H₂C = NH. Esta molécula se detectó en el medio ambiente interestelar, sobre todo en la galaxia Arp en 2203, la galaxia ultra-luminosa más cercana al infrarrojo Vía Láctea.

A continuación se presentan los resultados experimentales para el CH₃N y O₂ :

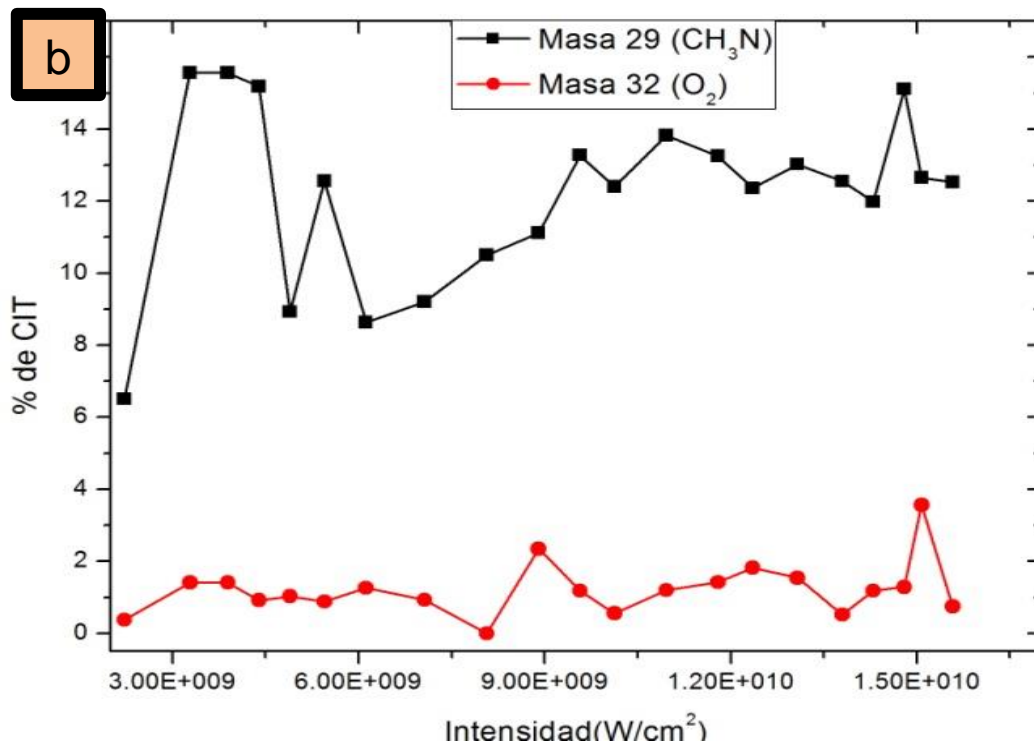
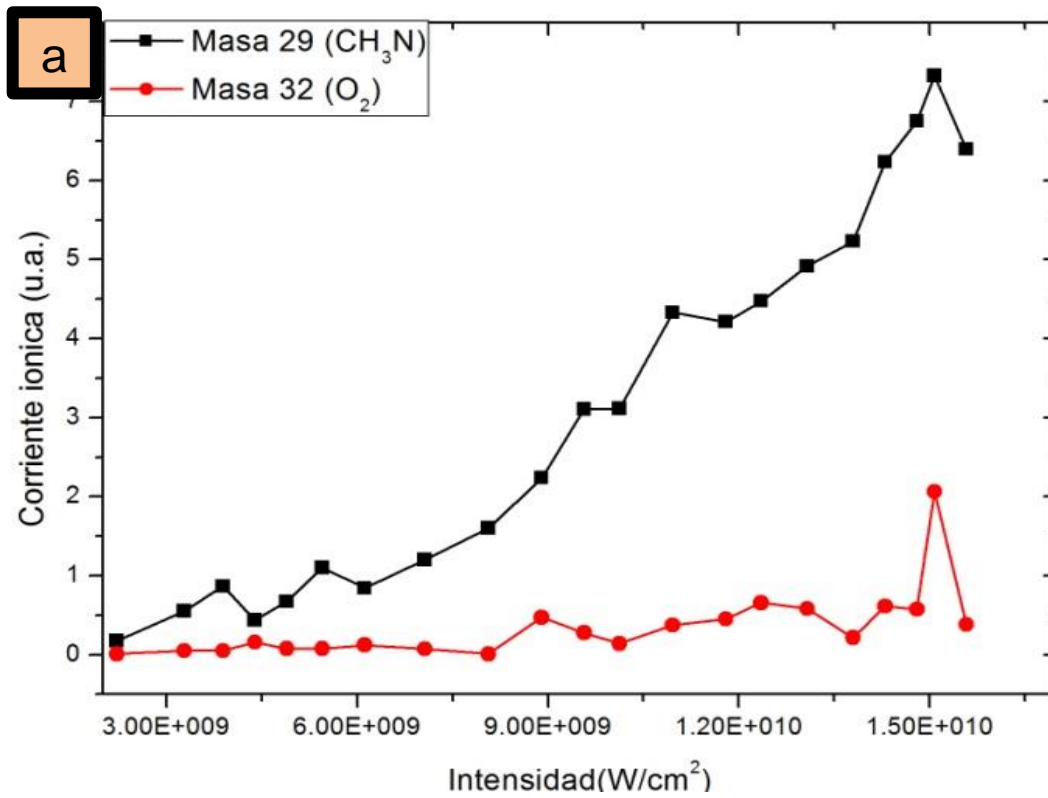


Figura. (41a) muestra que conforme aumenta la intensidad aumenta la corriente iónica de CH₃N y con respecto a O₂ su corriente iónica tiende a aumentar poco. La

gráfica (41b) demuestra que en esta ruta de disociación CH_3N es en razón de 12 veces mayor que O_2 y conforme aumenta la intensidad el CH_3N llega a un %CIT muy alto y hay permanece constante y para O_2 el %CIT tiende a fluctuar

Del presente canal experimentalmente se obtuvo:

CH_3N	O_2
8.67 eV	6.01 eV

En el presente canal se tienen rompimiento de los enlaces, $\text{N} - \text{O}$ para el que se necesitaría una energía de 2.08 eV, y para el enlace $\text{N} = \text{O}$ se requerirían 6.29 eV, y en el experimento se obtuvo una energía disponible de 14.68 eV, por lo cual resulto factible el canal de disociación.

Siguiente ruta de disociación propuesta:



El grupo carbamoilo, es el radical univalente $\text{NH}_2 - \text{CO}$ derivado de la urea por pérdida de un grupo amino.

El grupo hidroxilo es un grupo funcional formado por un átomo de oxígeno y otro de hidrógeno, característico de los alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos entre otros compuestos orgánicos.

A continuación se presentan los resultados experimentales para OH y CH_2NO :

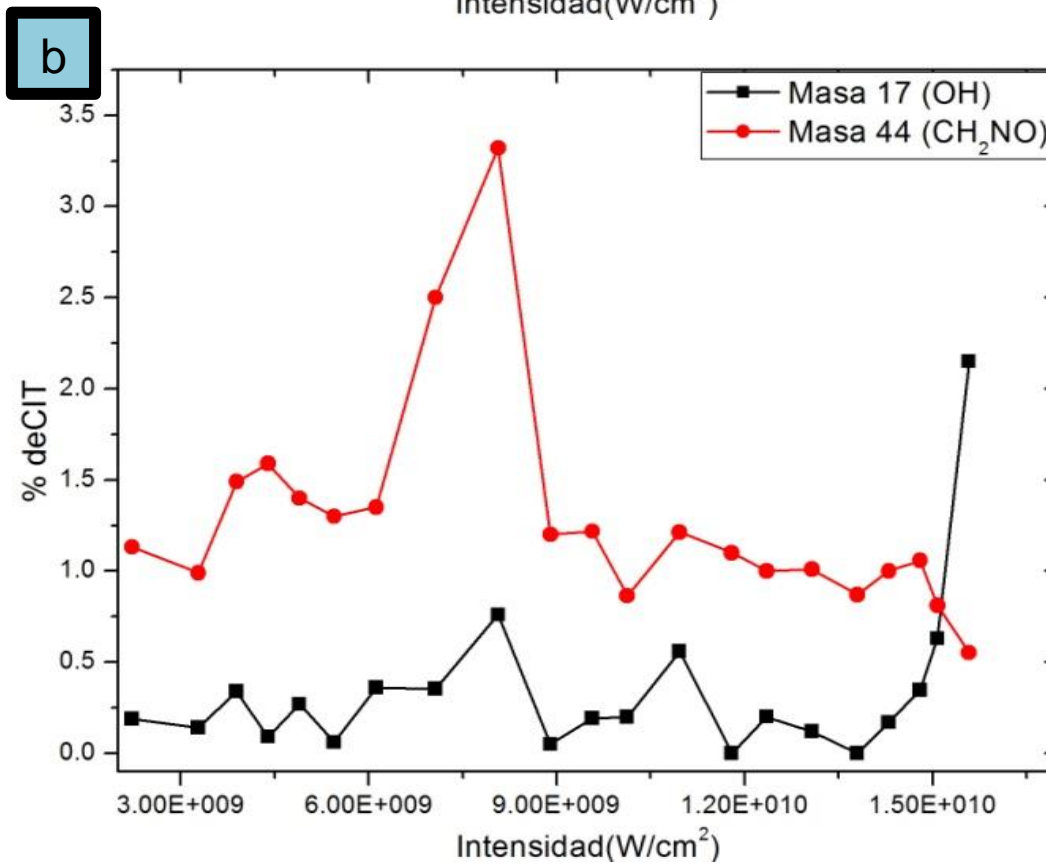
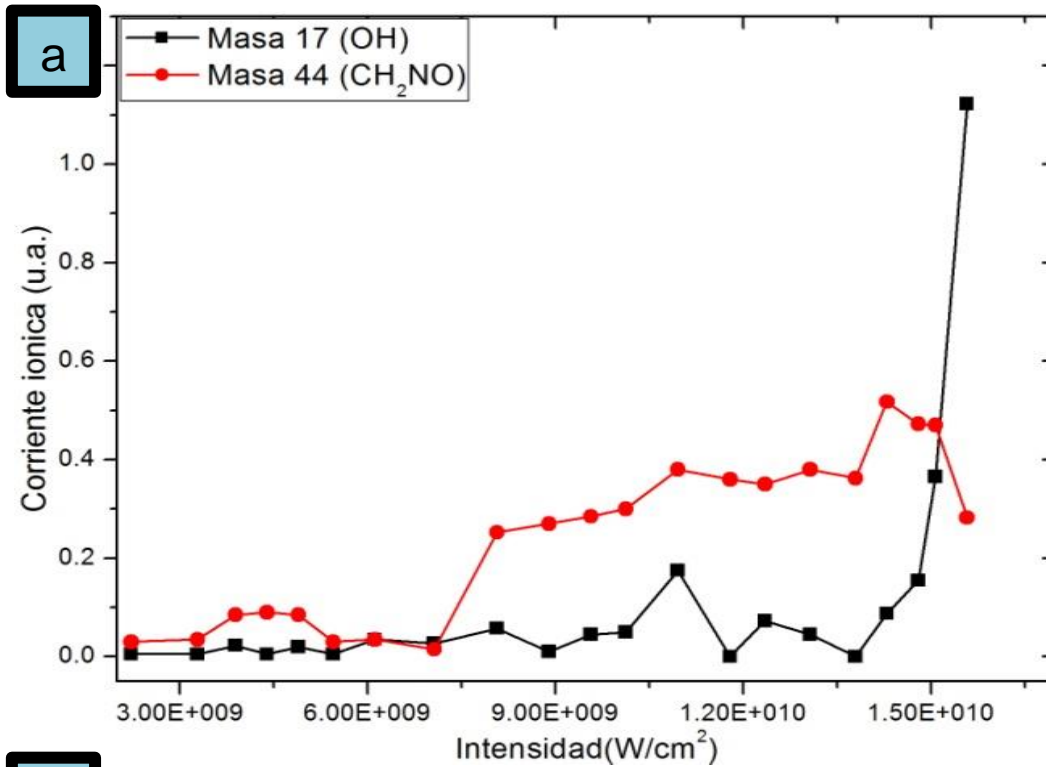


Figura. (42a) exhibe que conforme aumenta la intensidad aumenta la corriente iónica del CH_2NO y para el OH tan solo en las cuatro intensidades más grandes

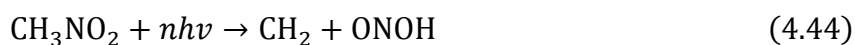
aumenta su corriente iónica. (42b) muestra que en esta ruta de disociación el %CIT de CH₂NO y OH varía respecto a la intensidad, y la formación de CH₂NO es en razón de 4.6 veces más grande respecto al OH.

Para esta ruta experimentalmente se obtuvo:

CH ₂ NO	OH
5.78 eV	-

En esta ruta de disociación se tiene un rompimiento del enlace C – H, para el cual se necesitaría una energía de 4.3 eV, y uno del enlace N – O para el cual se requerirían 2.08 eV, experimentalmente no se encontró la energía disponible para OH, pero como se encontró en nuestro estudio espectroscópico, se pudo concluir que fue factible llegar a esta ruta de disociación.

Siguiente ruta de disociación propuesta, en la cual se puede notar directamente que el segundo producto es una isomerización del ácido nitroso (HNO₂):



El ácido nitroso es una solución química, de color azul. El ácido nitroso está formado por sales llamadas nitritos. El ácido nitroso es un compuesto químico muy inestable. Se obtiene mezclando ácido clorhídrico y nitrito de sodio. El ácido clorhídrico puede ser reemplazado por el ácido sulfúrico o por el ácido bromhídrico. El ácido nitroso sirve de base para la fabricación de colorantes.

A continuación se presentan los resultados experimentales para CH₂ y ONOH:

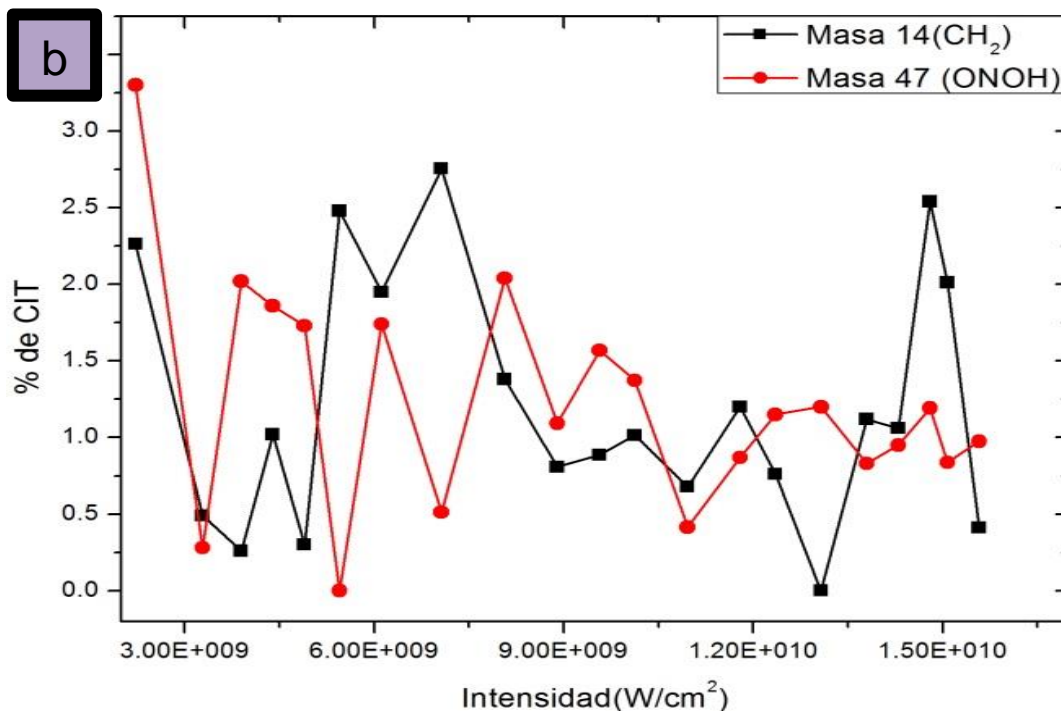
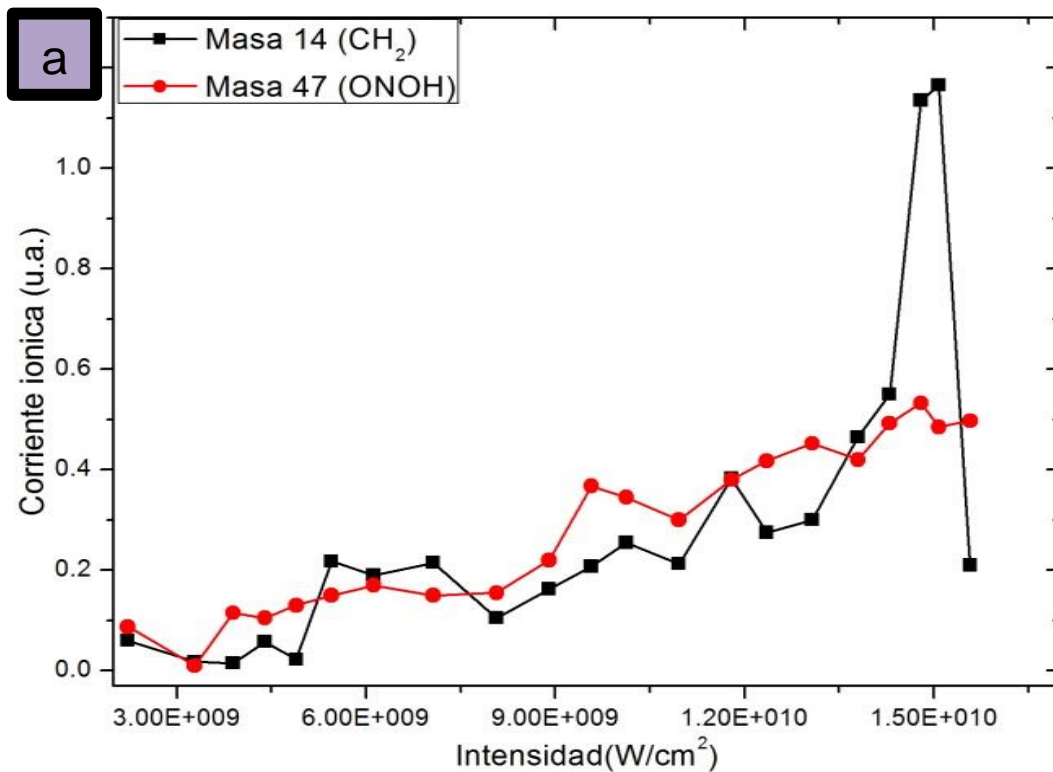


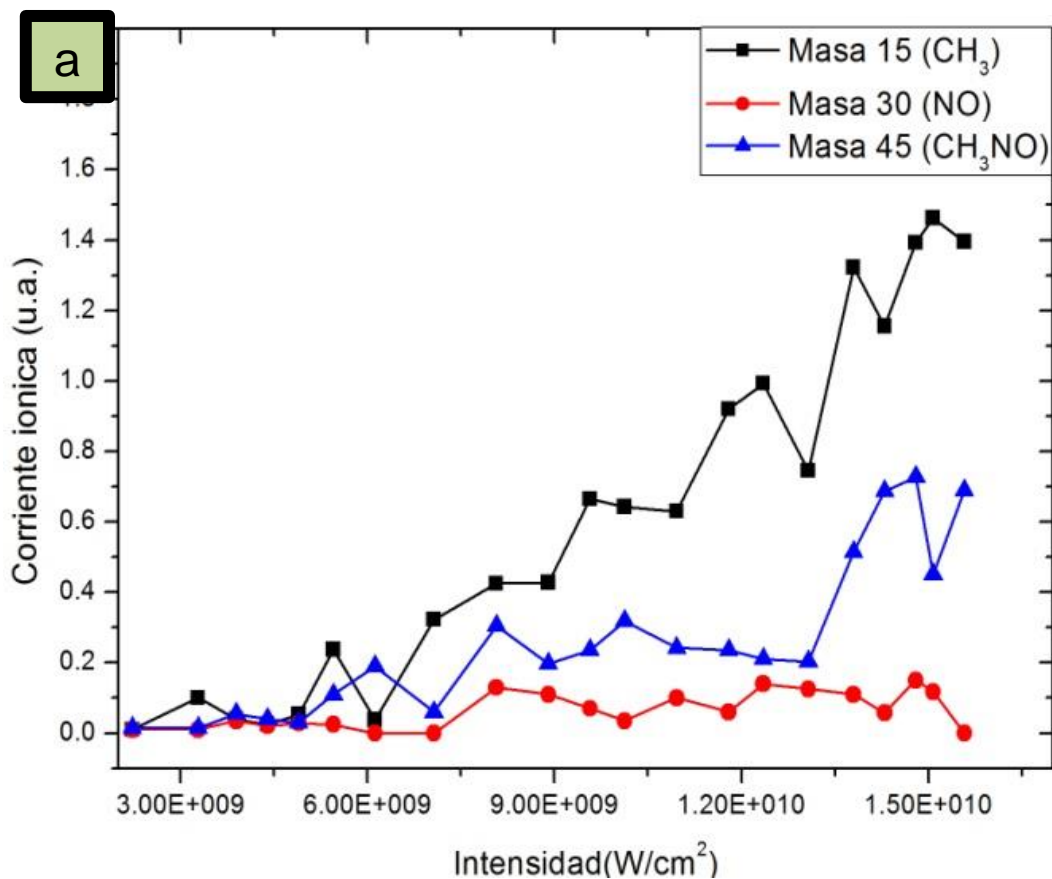
Figura. (43a) muestra que conforme aumenta la intensidad, aumentara la corriente iónica de ambos productos. (43b) exhibe que en esta ruta de disociación la formación de ONOH es en razón de 0.04% más grande que el CH₂.

Experimentalmente se encontró que el cálculo del número de fotones:

CH ₂	ONOH
16.54 eV	5.73 eV

En la presente ruta se tiene un rompimiento del enlace C – H para el cual se necesitaría una energía de 4.3 eV, y uno del enlace C – N que requeriría 3.16 eV, y experimentalmente se tiene una energía disponible 22.27 eV, por lo cual fue factible esta ruta.

A continuación se presentan los resultados correspondientes a tres productos reportados con anterioridad, en los que se propone que solamente éstos pueden ser detectados.



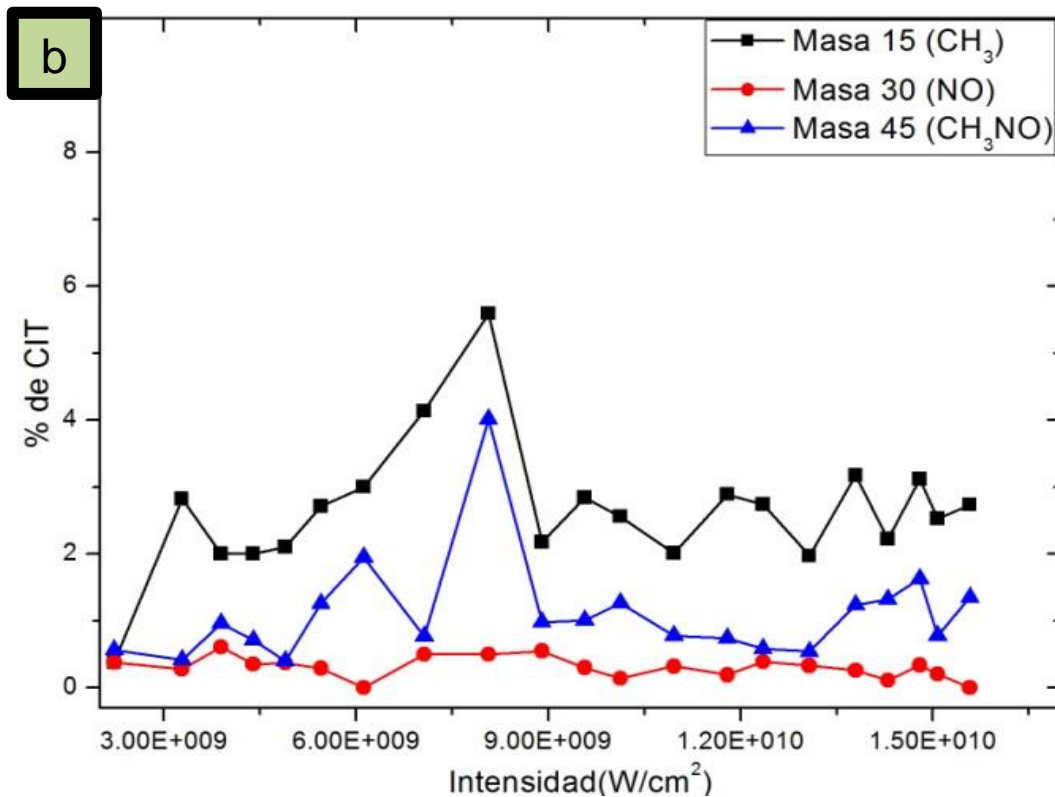


Figura. (44a) muestra que conforme aumenta la intensidad aumenta la corriente iónica de CH_3 y CH_3NO y tan solo NO es la que no aumenta significativamente. (44b) exhibe que para esta disociación la formación de CH_3 es 10.6 veces más grande que NO y la formación de CH_3NO es en razón de 5.5 más grande que NO , lo cual es contrario a lo que se propone en investigaciones anteriores, conforme aumenta la intensidad aumenta el %CIT de CH_3 y CH_3NO y para NO disminuye.

Por último se presenta el comportamiento H , C , CH_2 y CH_3 , ya que es una pauta para determinar una posible obtención de H y C :

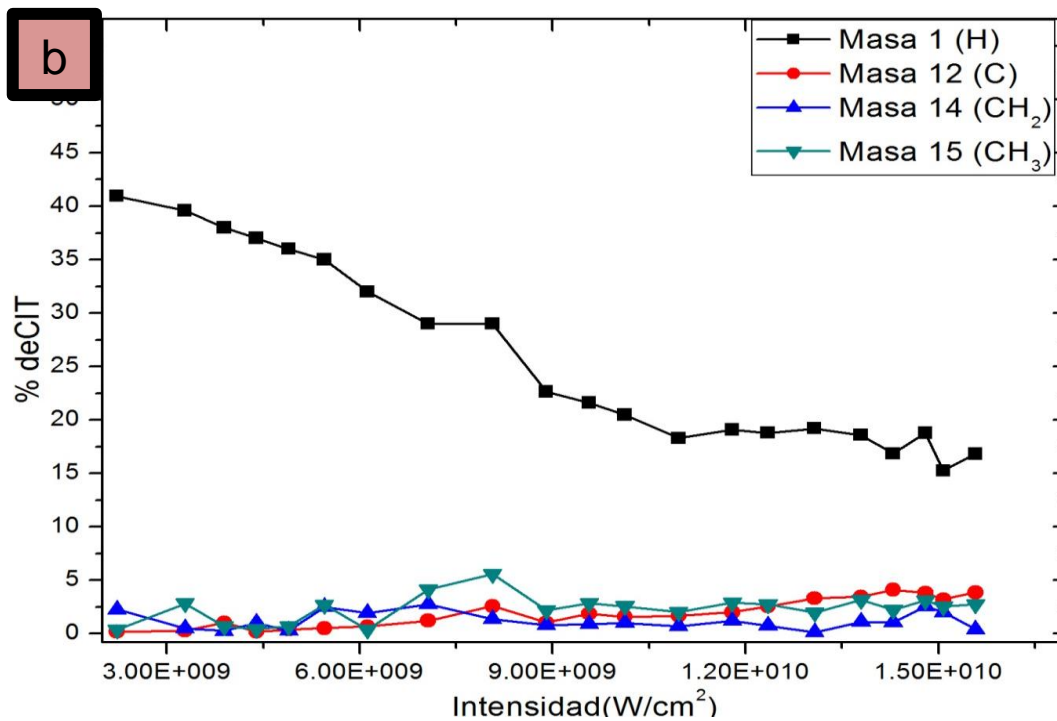
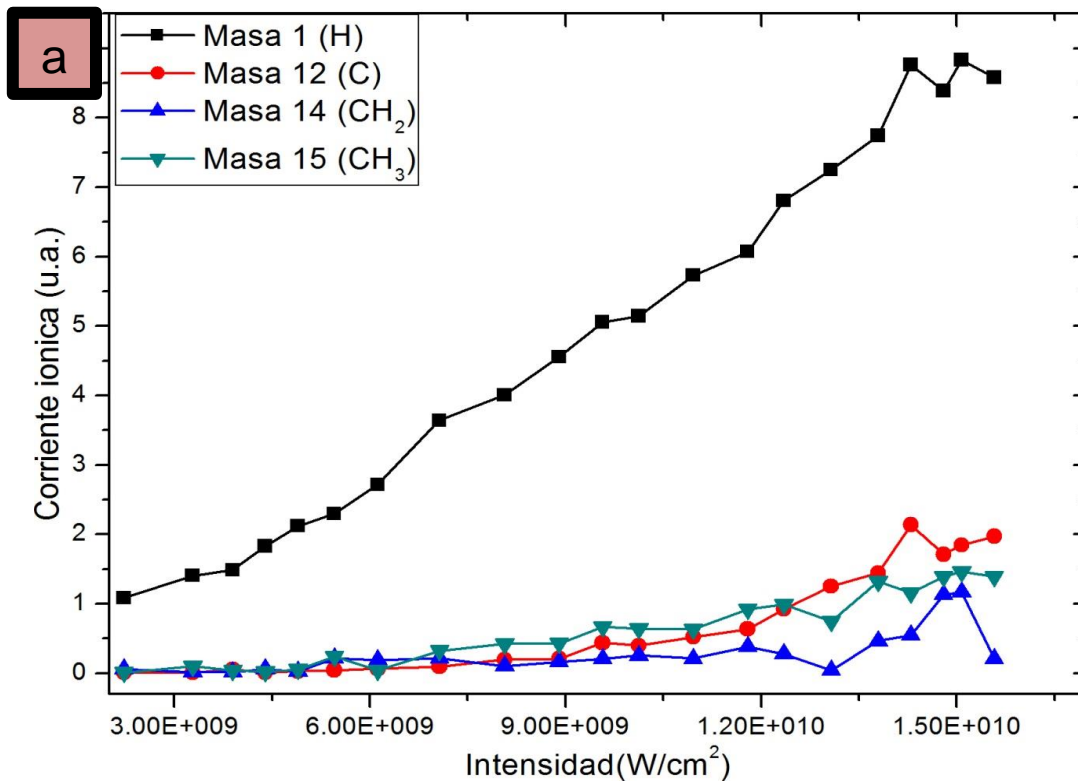


Figura. (45a) y (45b) presentan el rompimiento de CH₃, su contribución al comportamiento conforme aumenta la intensidad, y su desfragmentación hasta llegar al fragmento unimolecular H.

Conclusiones

Para el canal Nitrosometano $\text{CH}_3\text{NO}_2 + nh\nu = \text{CH}_3\text{NO} + \text{O}$ en trabajos previos [32] se reportó una gran abundancia de CH_3NO y menor producción de O sin indicar la relación entre ellos. Los resultados experimentales muestran que la abundancia de CH_3NO es dos veces mayor a la de O , lo que confirmo cuantitativamente lo reportado y que este canal es favorable.

El canal metoxi $\text{CH}_3\text{NO}_2 + nh\nu = \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$ es un canal fácil de detectar Sumida [32], uno de los dos CH_3O o NO es más abundante, Isewaga [33], en un análisis teórico, propone que esta ruta corresponde a un proceso de isomerización y que habrá una producción menor CH_3O respecto a NO . Experimentalmente se encontró que CH_3O es 17 veces más abundante que NO , lo cual contradice las aseveraciones de Isewaga [33] y se encuentra acorde a lo planteado por Sumida [32] por tanto se demostró que es una ruta factible.

Respecto a la disociación en tres cuerpos: $\text{CH}_3 + \text{NO} + \text{O}$ Sumida [32], quién utilizó un haz molecular de Nitrometano diluido en He, reporto muy poca producción de CH_3 , y casi nula de NO y O . Los resultados mostraron que los tres productos son abundantes, sobre todo el CH_3 que presenta una contribución considerable a la CIT ya que CH_3 es 4 veces más abundante que el O y éste a su vez es 1.5 veces más abundante que el NO . Esto muestra el efecto del gas portador que puede ser objeto de estudios posteriores.

Otra de las rutas de disociación en tres cuerpos $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{NO}$ planteada teóricamente por Isewaga [33] propuso que hay poca abundancia de cada uno de esos productos. Experimentalmente se una producción considerable de H 52.5 veces mayor a la de NO y CH_2O , contrariamente a lo propuesto en el trabajo mencionado.

La ausencia NO_2 en los resultados puede ser explicada con los trabajos previos: Moss [24], Guo [25], Sumida [32] ellos encontraron que NO_2 era producido en un estado altamente excitado y será muy probable que se disocie en $\text{NO} + \text{O}$. Sin embargo si se detectó NO .

La ruta $\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$ solamente ha sido propuesta teóricamente Isewaga [33]. En el presente trabajo ha sido posible la detección de ambos productos lo que confirma la existencia de este proceso de disociación.

Respecto a la ruta $\text{H} + \text{CH}_2\text{NOO}$, planteada teóricamente Isewaga [33] ya que el producto isomerizado CH_2NOO nunca había sido detectado, debido a que tiene un tiempo de vida corto. Experimentalmente se encontró que el H es 16.2 veces mayor que CH_2NOO , que también fue detectado por lo tanto se confirmó que esta ruta fue también factible.

En cuanto a la ruta $\text{H}_2 + \text{CHNOO}$ planteada teóricamente, Isewaga [33], nunca se había detectado el producto isomerizado CHNOO . Experimentalmente se encontró que CHNOO es 2 veces más abundante que H_2 y su abundancia es comparable a las de otros productos por lo tanto también se demuestra la existencia de esta ruta de disociación.

La ruta $\text{CH}_3\text{N} + \text{O}_2$, planteada teóricamente Isewaga [33] involucra el rompimiento de $\text{N} = \text{O}$, y la formación de O_2 . Experimentalmente se obtuvo que CH_3N es en razón de 12 veces más abundante que O_2 y la contribución de CH_3N a la CIT es considerable, en cambio la de O_2 tiende a permanecer baja, por lo cual se demuestra que fue una ruta favorable.

La contribución de CH_2NO a la corriente total es 4.6 veces mayor que OH , lo que confirma la existencia de la ruta $\text{CH}_2\text{NO} + \text{OH}$ originalmente propuesta mediante los cálculos de Isewaga [33] quien afirmó que se trata de una ruta atípica.

Finalmente la ruta $\text{CH}_2 + \text{ONOH}$, propuesta teóricamente por Isewaga [33] Experimentalmente se confirmó que ONOH es ligeramente más abundante que CH_2 la contribución de ambos a la CIT FUE casi la misma.

Guo [25] menciona que existe la relación $I(\text{CH}_3) \gg I(\text{NO}) > I(\text{CH}_3\text{NO})$ experimentalmente obs que $I(\text{CH}_3) \gg I(\text{CH}_3\text{NO}) \gg I(\text{NO})$. CH_3 Fue 10.6 veces mayor que NO y CH_3NO fue 5.5 veces mayor al NO lo que contradice lo propuesto en el trabajo de Guo [25].

Killic [31] señaló que la producción de C no fue abundante en su trabajo, lo cual es acorde a el experimento hecho.

Después de comparar todas las rutas se concluyó que las principales fueron $\text{CH}_3\text{NO} + \text{O}$, $\text{H} + \text{CH}_2\text{NOO}$, $\text{H}_2 + \text{CHNOO}$, dos incluyen productos isomerizados de tiempo de vida media corto, pero son evidentes en los resultados experimentales.

Se cumplió uno de los objetivos: detectar los iones más abundantes en nuestro experimento fueron H, CH_3N y CHNO .

Ahora después de este trabajo se tiene un panorama más amplio de la utilización de los productos que se pueden obtener al utilizar CH_3NO_2 para distintos procesos cotidianos e industriales.

Es pertinente continuar el análisis del comportamiento del Nitrometano. En los resultados se detectaron una serie de productos propuestos u observados en trabajos anteriores y que corresponden a diferentes rutas de disociación: H, H_2 , CH_2 , CH_3 , O, OH, CH_3N , $\text{NO} - \text{CH}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{O} - \text{HNO}$, O_2 , CH_2NO , CH_3NO , ONOH , HNOO , $\text{CH}_2\text{NOO} - \text{CH}_2\text{NO}_2$. Se obtuvieron los iones C, H_2O , H_3O , CN, CHN, CH_2N , CON, CHNO, CON, CHNO, H_2NO_2 , H_3NO_2 y CH_3NO_2 para los que no se encontraron antecedentes de cálculos u observaciones previos. Esto motiva a continuar con este tipo de estudios.

Referencias

- 1- A. R. Skinner and D. W. Chandler. Am. J. Phys., **48**, 8-13, (1980).
- 2- R. E. Smaley, L Wharton and Levy D. H. Accounts of Chemical Research, **10**, 139-145, (1977).
- 3- S. Y. T. van de Meerakker, H. L. Bethlem and G. Meijer. Nature Physics, **4**, 595 -602, (2008).
- 4- W. C. Wiley y I. H. McLaren. The Review of Scientific Instruments, **26**, 1150-1157, (1955).
- 5- M Guilhaus. J. Mass Spectrometry, **30**, 1519-1532, (1995).
- 6- M Guilhaus. Spectrochimica Acta Part B, **55**, 1511-1525 (2000).
- 7- J.H Gross. Mass Spectrometry a Textbook, Springer, Cap. 2, (2004).
- 8- P.C. Engelkin. The J. Chem. Phys. **87**, 936-940, (1987).
- 9- D. A. Gobeli, J. J. Yang and M. A. El-Sayed. Chem. Rev., 85, 532, (1985).
- 10- T. K. Kjeldensen. Ionization dynamics of molecules in intense laser fields
Department of Physics and Astronomy University of Aarhus, (2005).
- 11-P. M. Johnson. Acc. Chem. Res., **13**, 20-26, (1980).
- 12-M. B. Robin. Applied Optics, **19**, 3941-3947, (1980).
- 13-L. V. Keldysh. Sov. Phys. JETP, **20**, 1307-1314, (1965).
- 14-S. August, D. Strickland, D.D. Meyerhofer, S.L. Chin and J. H. Eberly. Phys. Rev. Lett., **63**, 2212-2215, (1989).
- 15-Mainfray and C. Manus. Rep. Prog. Phys., **54**, 1333-1372, (1991).
- 16-H.R. Reiss. The Journal Optical Society, **8**, 2, (2001).
- 17-C. J. Joachain and N. J. Kylstra. Physica Scripta, **68**, c72-c75, (2003).
- 18- H. R. Reiss. The Journal Optical Society, **7**, 4, (1990).
- 19-M.R. Manaa and L. E. Fried. J Phys. Chem. A, **102**, 9884, (1998).
- 20-W.F. Hu, T.-J. He, D.-M. Chen and F.C. Liu. J. Phys. Chem. A, **106**, 7294 (2002).
- 21-S. Nagakura. Mol. Phys., **3**, 152 (1960).
- 22-N.C. Blais. J. Chem. Phys., **79**, 1723 (1983).

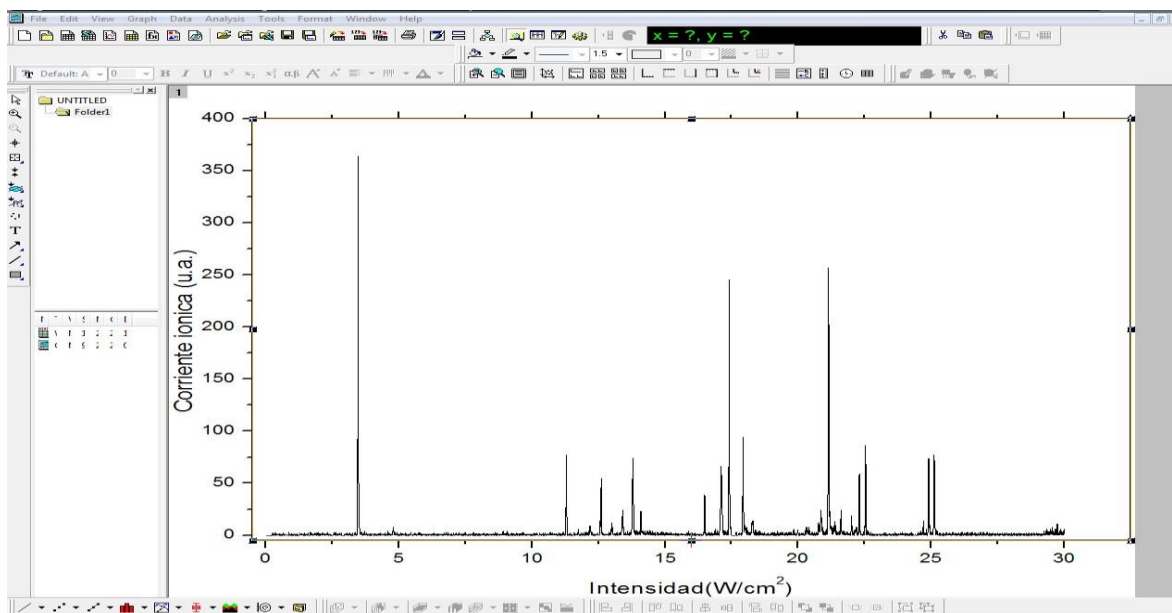
- 23-L. J. Butler, D. Krajnovich, Y.T. Lee, G. Ondrey and R. Bersohn. *J. Chem. Phys.* **79**, 1708 (1983).
- 24-D.B. Moss, K.A. Trentelman, and P.L. Houston. *J. Chem. Phys.* **96**, 237 (1992).
- 25-Y. Q. Guo, A. Bhattacharya, and E. R. Bernstein. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 85, (2009).
- 26-K.Q. Lao, E. Jensen, P.W. Kash, and L.J. Butler. *J. Chem. Phys.*, **93**, 3958 (1990).
- 27-. Kohge, T. Hanada, M. Sumida, K. Yamasaki, and H. Kohguchi. *Chem. Phys. Lett.*, **556**, 49, (2013).
- 28-J. F. Arenas, J. C. Otero and J. Soto. *J. Chem. Phys.*, **119**, 7814, (2003).
- 29-J. F. Arenas, J. C. Otero, D. Peláez and J. Soto. *J. Chem. Phys.* **122**, 084324, (2005).
- 30-Z. Homayoon and J. M. Bowman. *J. Phys. Chem. A*, **117**, 11665-11672, (2013).
- 31-H.S. Killic, K.W.D. Ledingham, C. Kosmidis, T. McCanny, R. P. Singhal, S.L. Wang, D. J. Smith, A. J. Langley and W. Shaikh. *J. Phys. Chem. A* **101**, 817-823, (1997).
- 32-M. Sumida, Y. Kohge, K. Yamasaki and H. Kohguchi. *The Journal of Chemical Physics*, **144**, 064304, (2016).
- 33-M. Isewaga, F. Lu, S. Maeda and K. Morokuma. *T. J. of Chem. Phys.* **140**, 244310, (2014).
- 34-R.S Zhu., P. Raghunath and M.C. Lin. *J. Phys Chem. A*, **117**, 7308 (2013).

APÉNDICE

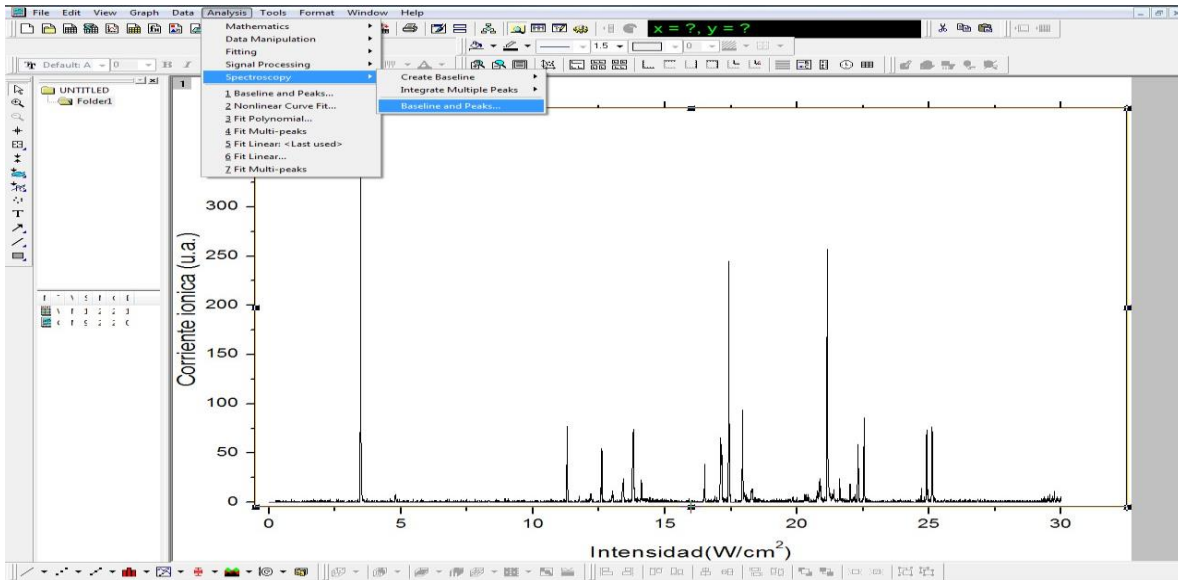
Manual para facilitar cálculos en Origin

Los datos obtenidos en el experimento fueron analizados con Origin cuya aplicación requiere los siguientes pasos:

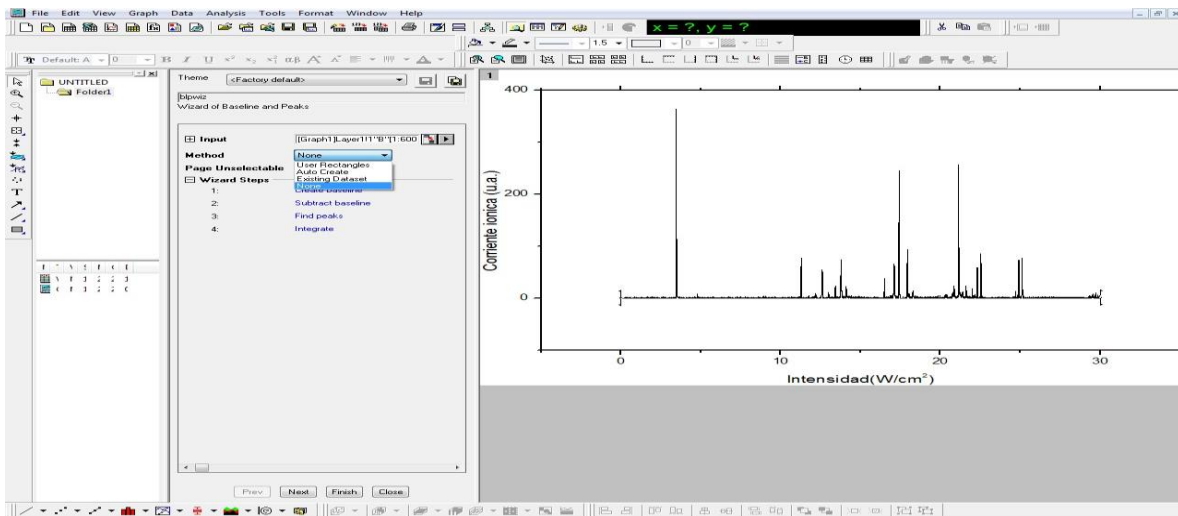
Para abrir los archivos se requiere una extensión **.txt**, la cual debe ser obtenida previamente desde el sistema de adquisición de datos. Teniendo este archivo se abre en Origin, ya teniendo los datos estos son graficados con la función PLOT Line y obtenemos:



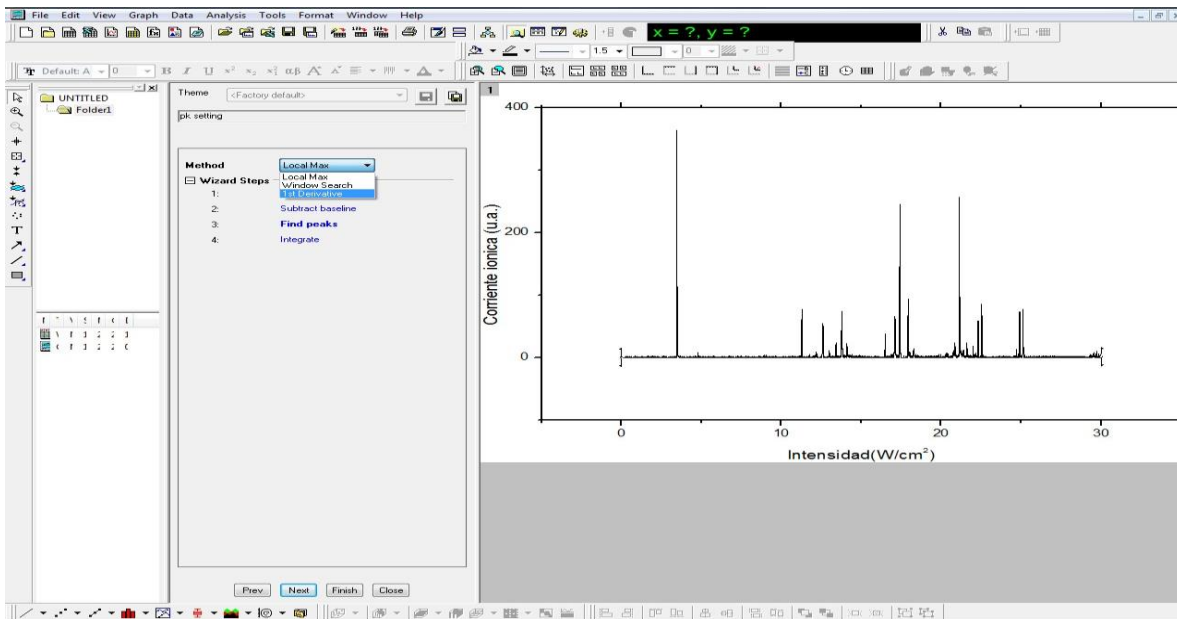
Ya teniendo el espectro se fue a la sección Spectroscopy BaseLine and Peaks



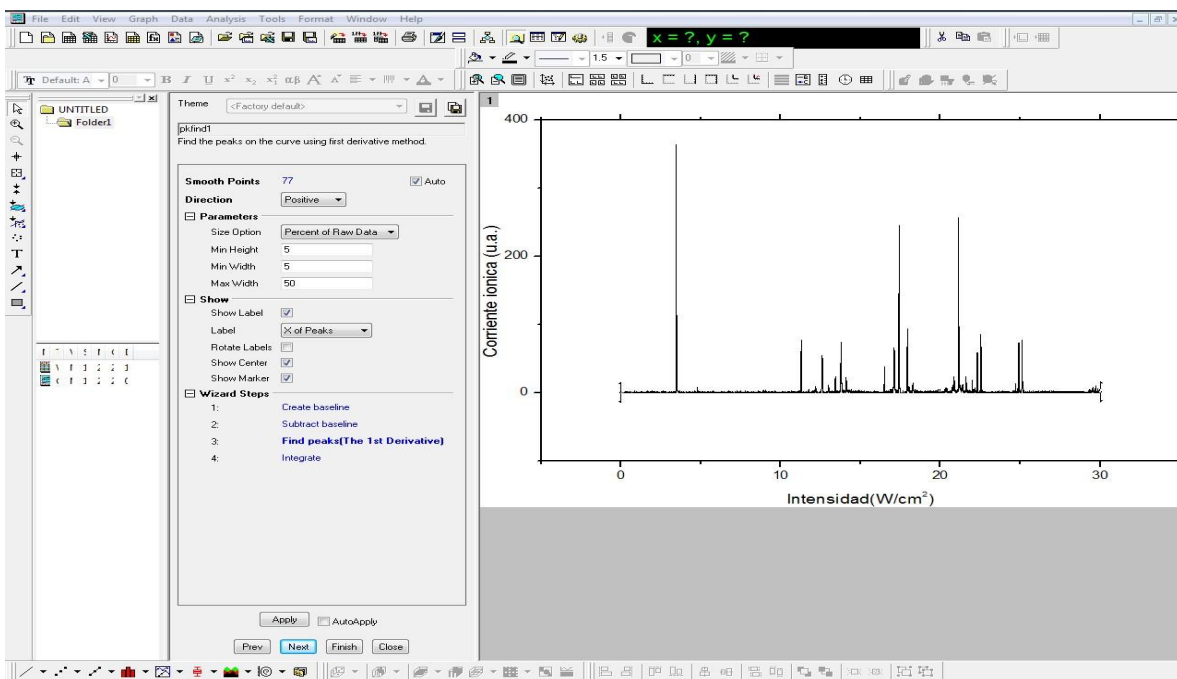
Después de ello saldrá un cuadro del lado Izquierdo donde en Method se pondrá None



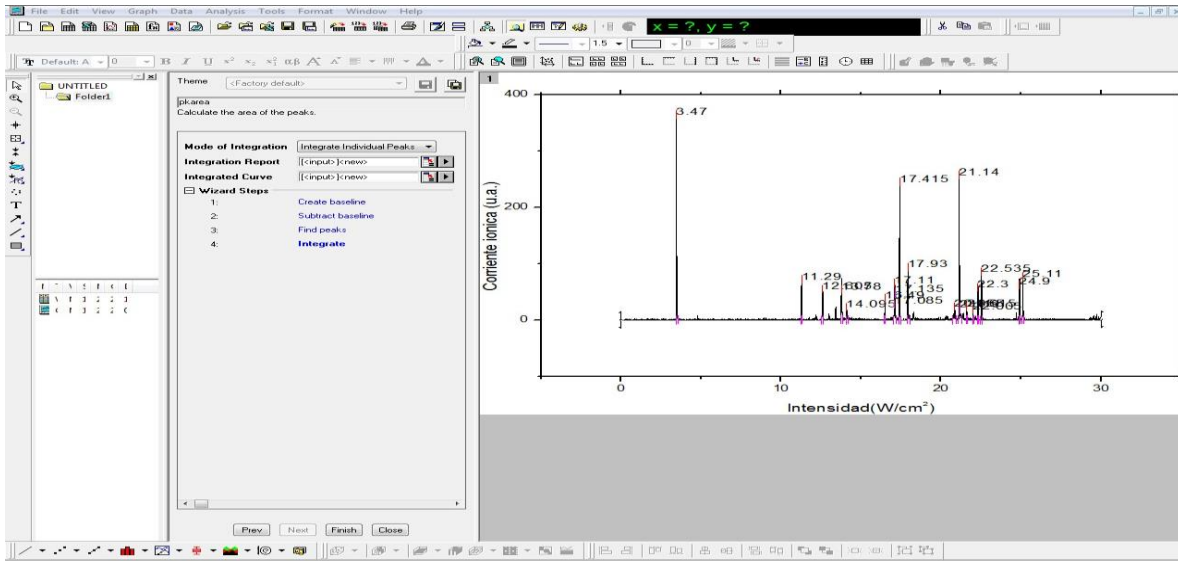
Al elegir esto se tecldea Next y te lleva a otra ventana donde en Method se eligira a función 1st Derivative.



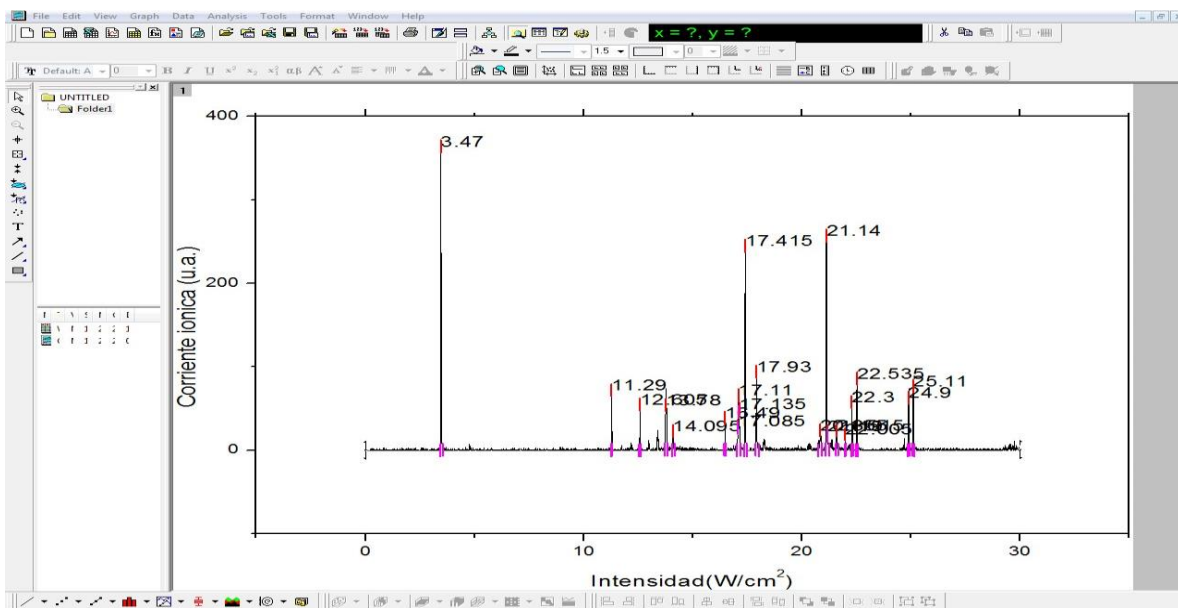
Al elegir 1st Derivative se tecleara Next nuevamente. Donde se abrirá otro cuadro de dialogo en este paso en Direction se elige Positive, en Min Height lo recomendable es elegir valores entre 1-5 en nuestro caso utilizamos 1 y tecleas Next.



Después de ello se deja Integrate Individual Peaks y se teclea Finish.



Con ello se obtiene en el espectro la identificación de los picos principales.



Pero con ello también se obtiene una tabla de la cual solo nos interesan los valores de Área y X of Peak, ya que la primera es corriente iónica y la segunda el tiempo de vuelo centrado en el punto medio del pico.

Baseline&Peaks Wizard Information (29/01/2017 18:12:35)

Notes
 UserName: Leonardo
 Time: 29/01/2017 18:12:35

Wizard Steps

X-Function	Description
pkfind1	Find peaks by method of the 1st derivative
pkarea	Integrate Peaks

Peaks

	Area	Beginning X	Ending X	X of Peak	Y of Peak	Width(at half height)	Height(from base)	X of Centroid
1	0.5775	3.445	3.545	3.47	364	0.02188	127	3.47129
2	1.9725	11.265	11.32	11.3	77	0.02443	34	11.2941
3	1.735	12.545	12.635	12.605	95	0.02505	4	12.59601
4	3.71	13.73	13.855	13.8	74	0.05055	23	13.79037
5	0.8175	14.065	14.175	14.095	23	0.02646	6	14.10986
6	1	16.455	16.525	16.49	39	0.02193	14	16.4961
7	0.6425	17.03	17.09	17.085	29	0.01417	0	17.07368
8	1.8775	17.09	17.125	17.11	66	0.02833	8	17.10856
9	1.6225	17.125	17.205	17.135	50	0.0252	2	17.14524
10	8.595	17.375	17.495	17.415	245	0.0252	88	17.41736
11	3.0175	17.895	18.005	17.93	94	0.02255	35	17.94749
12	1.8825	20.74	20.93	20.855	24	0.10917	7	20.84259
13	7.8775	21.1	21.18	21.14	257	0.02942	88	21.14419
14	1.0175	21.18	21.28	21.19	23	0.02843	8	21.21737
15	0.69	21.575	21.67	21.615	24	0.02843	10	21.61676
16	0.4975	21.98	22.045	22.005	19	0.02275	8	22.01082
17	1.9475	22.265	22.35	22.31	59	0.03383	14	22.30747
18	2.605	22.485	22.575	22.535	86	0.02974	35	22.53819
19	2.5675	24.85	24.95	24.91	74	0.03416	35	24.90833
20	3.0275	25.075	25.175	25.11	77	0.03602	27	25.11707

Con esto se ahorra mucho tiempo, se recomienda si alguna vez salen tiempos parecidos para el mismo pico, referirse directamente al espectro y asegurarnos cuál es su correspondiente tiempo de vuelo.