



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

LICENCIATURA EN FÍSICA

TESIS

**FRAGMENTACIÓN DEL ÁCIDO FÓRMICO Y GENERACIÓN DE CLÚSTERS POR
ABSORCIÓN MULTIFOTÓNICA DE 355 NM**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE LICENCIADO EN FÍSICA

PRESENTA:

TEONANÁCATL JOSÉ BAUTISTA SEGURA

ASESORES:

DRA. MARÍA DEL CARMEN CISNEROS GUDIÑO

DR. PEDRO GUILLERMO REYES ROMERO

TOLUCA EDO. MEX. 2016



El presente trabajo se llevó a cabo dentro de las instalaciones del laboratorio de colisiones moleculares en el Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM ubicado en la ciudad de Cuernavaca Morelos bajo la dirección de la Dra. María del Carmen Cisneros Gudiño.

A Teté...

Agradecimientos

Quiero agradecer a la Dra. María del Carmen Cisneros Gudiño, por su infinita paciencia conmigo, por la confianza y por el apoyo que me brindó ya que gracias a eso pude concluir este trabajo, también quiero agradecer al Dr. Ignacio Álvarez Torres por su supervisión y guía durante mi estancia en el laboratorio. Y a ambos quiero agradecerles por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, por mostrarme una faceta nueva de la física experimental, por las charlas, revisiones, anécdotas y experiencias que me compartieron. Porque eso me ha permitido enriquecer de sobre manera, no solo mi formación científica, si no también mi persona.

Agradezco al Dr. Alfonso Guerrero Tapia por sus atenciones hacia mí, por su asesoría y ayuda. Ya que estas fueron muy importantes para la realización de este trabajo.

Especialmente quiero agradecer al Dr. Pedro Guillermo Reyes Romero, a quien acuso como responsable de guiarme y apoyarme no solo para la realización de este trabajo si no a lo largo de toda la licenciatura. Le agradezco las clases, las largas platicas, asesorías y sobre todo sus consejos, los cuales me ayudaron a crecer tanto académica como personalmente. Con una mención honorifica a la tabla de la disciplina, la cual se ha consagrado como un método infalible para encarrilar a alumnos distraídos como yo.

Papá, gracias por tu sabiduría, Mamá, gracias por tu amor, Hermano, gracias por contagiarme tu valor. Sin ti pá nunca hubiese tenido la inquietud por conocer un poco más el mundo que nos rodea, sin ti má, no podría apasionarme tanto por lo que hago y sin ti fealdad simplemente no me hubiera atrevido a llegar a ningún lado y gracias a ustedes soy quien soy.

También agradezco a los proyectos DGAPA IN101215, IN 102516, a la fundación Cisneros-Álvarez y a CONACYT el apoyo económico para concluir este trabajo de tesis de licenciatura.

ÍNDICE

Introducción	1
Capítulo 1	
Procesos multifotónicos	5
1.1 Ionización multifotónica.....	6
1.2 Disociación multifotónica.....	10
1.3 Ionización o disociación multifotónica.....	11
1.3.1 Ionización – Disociación.....	11
1.3.2 Disociación – Ionización.....	12
Capítulo 2	
Espectrometría de masas	13
2.1 Espectrometría de masas por tiempo de vuelo (MS-TOF)	15
2.2 Resolución del espectrómetro.....	19
2.3 Reflectrón.....	20
2.4 Calibración del espectro de masas en función del TOF.....	27
2.5 Corriente iónica.....	29
Capítulo 3	
Sistema experimental	31
3.1 Mecanismo de introducción de muestra.....	31
3.2 Sistema laser Nd: YAG.....	34
3.3 Espectrometría de masas TOF.....	35
3.4 Sistema de detección, registro y procesamiento de datos.....	38
3.5 Sistema de vacío.....	39
3.6 Sincronía de eventos.....	40
3.7 Desarrollo del experimento.....	41
Capítulo 4	
Análisis y discusión de resultados	44
4.1 Fragmentación multifotónica de ácido fórmico.....	48
4.2 Rutas de disociación.....	55
4.3 Corriente iónica total.....	58
4.3.1 Porcentaje de corriente iónica.....	59
4.4 Numero de fotones absorbidos.....	66
Conclusiones	71
Referencias	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Regímenes de fotoionización en función de la energía de los fotones y la intensidad de láser.....	9
Figura 2. Diagrama de ionización multifotónica resonante y no resonante.....	10
Figura 3. Esquema de espectrómetro de masas TOF Lineal.....	17
Figura 4. Espectro de tiempo de vuelo de ácido fórmico sin gas portador, intensidad laser 4.25×10^9 W/cm ²	18
Figura 5. Diagrama de un reflectrón.....	21
Figura 6. Representación del ajuste a la trayectoria de dos iones de misma masa y diferente energía cinética.....	23
Figura 7. Representación del área bajo la curva, corriente iónica.....	29
Figura 8. Diagrama del mecanismo de introducción de la muestra.....	33
Figura 9. Esquema de transición energética del láser Nd: YAG.....	34
Figura 10. Esquema de la región de interacción.	37
Figura 11. Diagrama del espectrómetro de masas reflectrón	38
Figura 12. Diagrama del sistema experimental.	43
Figura 13. Espectro de tiempo de vuelo analizado	46
Figura 14. Acercamiento a espectro de vuelo para análisis	46
Figura 15. Grafica de masa contra tiempo de vuelo	47
Figura 16. Curva de calibración de una gráfica masa contra tiempo de vuelo	47
Figura 17. Grafica de espectros de tiempo de vuelo en todo el intervalo de intensidades utilizado.....	49
Figura 18. Comparación de espectros de tiempo de vuelo con y sin GP. (5.95×10^9 W/cm ²) ...	50
Figura 19. Curvas de calibración con helio, argón y sin gas.....	51

Figura 20. Fragmentos O ⁺ y OH ⁺ en comparación de cuando se usan gases portadores y cuando no.....	54
Figura 21. Corriente iónica total en función de la intensidad.....	59
Figura 22. Comparación de la corriente iónica contra el porcentaje de corriente total.....	63
Figura 23. Comparación de la corriente iónica relativa, fragmentos más abundantes.....	65
Figura 24. Líneas de tendencia para obtener el valor del número de fotones absorbidos por algunos fragmentos.....	68

Introducción

Las moléculas formadas a base de carbono (como el ácido fórmico) se nombran moléculas orgánicas. Reciben también el nombre de biomoléculas, ya que éstas son la base de la vida tal como la conocemos.

El ácido fórmico o ácido metanoico (CH_2O_2) pertenece a la familia de los ácidos orgánicos los cuales son derivados oxigenados de carbono, forma parte del grupo carboxilo cuya característica es que, sobre un mismo átomo de carbono, coinciden un grupo hidroxilo (-OH) y un grupo carbonilo (C=O) formando una cadena carboxílica. El ácido fórmico es el más simple de todos los ácidos orgánicos y se forma cuando se adhiere un hidrógeno mediante un enlace simple a una cadena carboxílica.

Este ácido fue aislado por vez primera en el año 1671 por el naturalista inglés John Ray, considerado uno de los padres de la botánica actual. Este naturalista consiguió destilar el ácido fórmico, a partir de hormigas rojas trituradas, de ahí el nombre de "fórmico" (formica, del latín hormiga). Dicho ácido es la sustancia que algunos insectos, como hormigas o algunas abejas, inyectan cuando pican o muerden, se encuentra también en numerosas plantas y frutos. Es de mucha utilidad para la industria de alimentos donde se utiliza como conservador, en la industria química es el intermedio para la producción de formiatos, incluso se ha utilizado exitosamente como antibiótico para animales de granja suministrándolo en combinación con su alimento. Su utilidad predomina contra otros carboxilos ya que es una sustancia muy amigable con el medio ambiente.

En 1971, fue el primer ácido orgánico detectado en el medio interestelar gracias a su banda de emisión proveniente de la nube molecular gigante Sagitario B2 (Sgr B2) {Zuckerman, 1971} y más recientemente se detectó en los cometas brillantes Hyakutake y Hale-Bopp

{Bockelée-Morvan, 1999}. El conocimiento de las reacciones químicas de moléculas orgánicas como el ácido fórmico en las nubes moleculares, cometas y meteoritos, establece parámetros para los procesos que conducen al descubrimiento del origen y evolución de la vida en la tierra e incluso teorizar la distribución de la vida en nuestra Galaxia {Ehrenfreund, 2000}. Por lo tanto, el ácido fórmico se considera una molécula con potencial biológico.

Por otro lado, se han realizado estudios experimentales acerca de su interacción con electrones, protones, radiación electromagnética y su comportamiento a altas temperaturas {Pilling, 2006}, ya que su reactividad lo vuelve un importante intermediario en la oxidación de hidrocarburos en la combustión. También es una molécula muy abundante en la atmósfera y cuando interactúa con la radiación solar (UV-VUV) se puede convertir en una fuente de monóxido de carbono el cual es altamente nocivo para la salud.

Esto ha generado un gran interés en la obtención de datos experimentales que colaboren en una mejor comprensión de las propiedades físicas y químicas de esta molécula. La ionización y disociación del ácido fórmico ha sido investigada tanto teórica como experimentalmente sin embargo son necesarios más datos experimentales.

Un método por el que es posible explicar algunas de las reacciones químicas que sufre esta molécula en la atmósfera, es mediante estudios de laboratorio de la disociación de ácido fórmico por la absorción de luz ultravioleta ($n \rightarrow \pi^*$) los cuales también ayudan a comprender la formación de esta molécula en el medio interestelar {Bennett, 2011} y la producción de iones positivos del ácido fórmico en fase gaseosa. Ya que cuando luz ultravioleta muy intensa interactúa con sistemas moleculares una gran variedad de procesos pueden ocurrir. Uno de estos procesos, son los multifotónicos en el que varios fotones interaccionan de forma simultánea con una molécula, e implican la absorción, secuencial o concentrada de dos o más fotones por parte del sistema {Leoforestier, 1982}.

En el presente trabajo se estudió la fragmentación y la producción iones provenientes de clústers de ácido fórmico por la absorción múltiple de fotones de longitud de onda de 355nm mediante espectrometría de masas por tiempo de vuelo utilizando un láser Nd:YAG y un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo reflectrón (R-TOF). Este trabajo se

encuentra dividido en cuatro capítulos y un apartado de conclusiones. Los primeros capítulos se enfocan a una breve descripción de procesos multifotónicos y sistemas de espectrometría de masas.

En el primer capítulo se presentan algunos aspectos sobre la interacción de radiación con átomos u moléculas y los procesos multifotónicos como un caso particular de este tipo de interacción, a partir de los cuales pueden ocurrir fenómenos como transferencia de energía, absorción multifotónica o tunelaje. Y cómo, mediante la utilización de láseres, se puede llegar a la ionización, disociación de sistemas moleculares.

En el segundo capítulo se muestra brevemente la historia de la espectrometría de masas y como ha ido evolucionando hasta la actualidad. Se muestran los principios en los que se basa la espectrometría de masas de tiempo de vuelo y se explica el funcionamiento básico de un espectrómetro de tiempo de vuelo lineal y reflectrón.

En el capítulo tres se describen detalladamente los componentes y las características del sistema experimental utilizado para la fragmentación de ácido fórmico por absorción multifotónica y las condiciones de su uso. También se describe cómo se llevaron a cabo los experimentos y la adquisición de datos.

En el capítulo cuatro se encuentran los resultados y el análisis de los datos obtenidos junto con una breve discusión. Se identificaron los iones resultantes de la fragmentación de ácido fórmico cuando se utilizan gases portadores como Helio y Argón y también cuando estos gases están ausentes. Se hace una comparación entre los resultados obtenidos en este trabajo y los resultados obtenidos por otros grupos de investigación en experimentos similares y se identificaron productos no reportados por otros investigadores. Se proponen vías de disociación en función de los fragmentos encontrados y la energía de los fotones utilizados.

El objetivo de este trabajo es la obtención de datos experimentales de la fragmentación del ácido fórmico mediante la absorción múltiple de fotones. Así como el estudio de los productos iónicos generados por la fragmentación, mediante un espectrómetro de masas

de tiempo de vuelo tipo reflectrón. El análisis del efecto de gases portadores como lo son el Helio y el Argón en la formación de productos iónicos durante la fotoionización, el número necesario de fotones para generar cada uno de los productos de disociación y la producción de clústers de ácido fórmico.

Capítulo 1

Procesos Multifotónicos

El uso de láseres de alta intensidad y pulsos ultra cortos ha abierto nuevas áreas de investigación sobre la interacción de radiación electromagnética con materia. Algunas de esas áreas son el estudio de procesos de disociación molecular por absorción multifotónica. Estos procesos han sido estudiados teórica y experimentalmente durante las últimas décadas del siglo XX y su desarrollo abarca desde las investigaciones más fundamentales hasta las aplicaciones prácticas en espectrometría, óptica no lineal, ingeniería de láseres y la física de la interacción de radiación con materia. En los últimos años diversos descubrimientos se han originado en el estudio de la física de procesos multifotónicos y se han logrado cambios significativos en la interpretación de diferentes fenómenos, por ejemplo, el umbral de absorción de fotones y las condiciones de la aplicabilidad de la dependencia en el tiempo en teoría de perturbaciones {Delone & Krainov, 1994}.

La interacción de radiación láser de alta intensidad con sistemas moleculares puede dar paso a la absorción de fotones por parte de los sistemas {Protopapas, 1997}. Esto implica un aumento de su energía interna, conduciéndolos a estados fuera del equilibrio. Posteriormente ocurre una eventual relajación del sistema, es decir, una liberación del exceso de energía. Algunos de los mecanismos de relajación de un sistema molecular son: ionización, disociación y emisión de fotones. La ionización y disociación de los sistemas moleculares son los mecanismos de liberación de exceso de energía que se estudian en el presente trabajo.

La ionización de un sistema molecular ocurre cuando éste absorbe suficiente energía como para expulsar uno o más de los electrones que lo constituyen, la cantidad de energía absorbida por el sistema debe ser mayor al potencial de ionización¹ del sistema (PI).

La disociación ocurre cuando la energía absorbida es mayor que la energía de sus enlaces moleculares. Durante la disociación el sistema se separa en dos o más fragmentos. El sistema inicial se conoce como “padre” y los fragmentos se consideran “productos”. La disociación puede ocurrir en un intervalo temporal menor al que la molécula necesita para alcanzar nuevamente su estado en equilibrio. También debido a la múltiple excitación de un modo vibracional particular.

La explicación de estos procesos ha sido desarrollada por la teoría cuántica de campos, donde la interacción, en términos básicos, se describe como la absorción de uno o más fotones con objeto de enviar a un átomo o molécula de un estado a otro de mayor energía. La diferencia de energía entre el estado inicial y el estado final debe ser igual a la suma de las energías de los fotones absorbidos

1.1 Ionización Multifotónica

La ionización de un sistema cuántico con radiación electromagnética ocurre si se cumple la condición $h\nu > E_i$, donde $h\nu$ es la energía del fotón y E_i es la energía de enlace de uno o más electrones (PI). Lograr la ionización utilizando un fotón cuya energía sea menor al potencial de ionización del sistema ($h\nu < E_i$) parece contradictorio, sin embargo, utilizando más de un fotón de tal forma que $n h\nu > E_i$ donde n es un número entero. Esto se conoce como ionización multifotónica (MPI).

¹ Energía necesaria para arrancar un electrón de un átomo o molécula en fase gaseosa en su estado fundamental y obtener un ion positivo.

Este proceso depende de la energía de enlace de los electrones del sistema y de la intensidad de la radiación electromagnética utilizada.

La radiación proveniente de un pulso láser del orden de *ns* puede ser lo suficientemente intensa para que ocurra un proceso de ionización multifotónico, es decir, en ciertas circunstancias se pueden absorber varios fotones de forma simultánea en un proceso coherente que conduce a la ionización de un átomo o molécula {Gobeli, 1985}. El balance de energía durante este proceso se puede ver como:

$$E_K + E_{int} = nh\nu - E_i$$

Donde E_K es la energía cinética del electrón expulsado y E_{int} es la energía interna (rotacional y vibracional) del sistema inmediatamente después del proceso de ionización, n es el número mínimo de fotones necesarios para llevar a cabo el proceso MPI. El balance de energía es:

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

La interacción de radiación láser con átomos o moléculas se ha identificado en tres regímenes. Uno es el régimen multifotónico, los otros están relacionados con la ionización a través del efecto túnel². Un criterio para determinar el régimen del mecanismo de interacción fue propuesto por L.V. Keldysh en 1964 {Keldysh, 1964}.

$$\gamma = \frac{\omega_0}{\omega_t} = \sqrt{\frac{2\pi I m_e \omega_0^2}{e^2 E_0^2}} \quad (1.1)$$

² Los electrones superan la atracción del núcleo atómico por un túnel a través de una pared de potencial.

El parámetro de Keldysh o parámetro de adiabaticidad (γ) se define como la razón de frecuencia del láser y la frecuencia de tunelaje del sistema perturbado, donde el potencial de ionización (PI), la intensidad del campo eléctrico del láser (E_0) y la frecuencia del láser (ω_0), predicen el régimen al que pertenece el mecanismo de ionización. Si $\gamma \ll 1$, el mecanismo de acoplamiento está en el régimen de tunelaje. Si $\gamma \gg 1$, el mecanismo de interacción está en el límite de ionización multifotónica {Augsts, 1989}.

Existen otros regímenes de fotoionización los cuales dependen de la energía de los fotones y la intensidad del láser, se muestran gráficamente en la figura 1, donde se observa la región donde ocurre MPI. Existe un caso particular llamado MPI no perturbativa, se refiere a un fenómeno en el cual la ionización no se comporta según la teoría de perturbaciones {Mainfray, 1991}, en nuestro caso nos encontramos en la región válida para la Teoría de Perturbaciones.

Se observa que si la frecuencia del láser es baja pero su intensidad moderadamente alta la ionización ocurre en el régimen de tunelaje. La ionización del campo puede ocurrir siempre y cuando la intensidad del láser sea lo suficientemente alta para suprimir por completo el potencial de barrera del sistema que se quiera ionizar. Bajo ciertas condiciones, se puede lograr la estabilización de un régimen de fotoionización en específico {Mevel, 1993}.

Cuando la intensidad de un pulso láser sea extremadamente alta se puede alcanzar un nuevo dominio en la física de plasmas atómicos y moleculares, donde efectos relativistas juegan un papel importante. Por ejemplo, si la intensidad de un pulso láser supera el orden de 10^{19} W/cm², podrá afectar los estados intraatómicos del sistema {Joachain, 2003}.

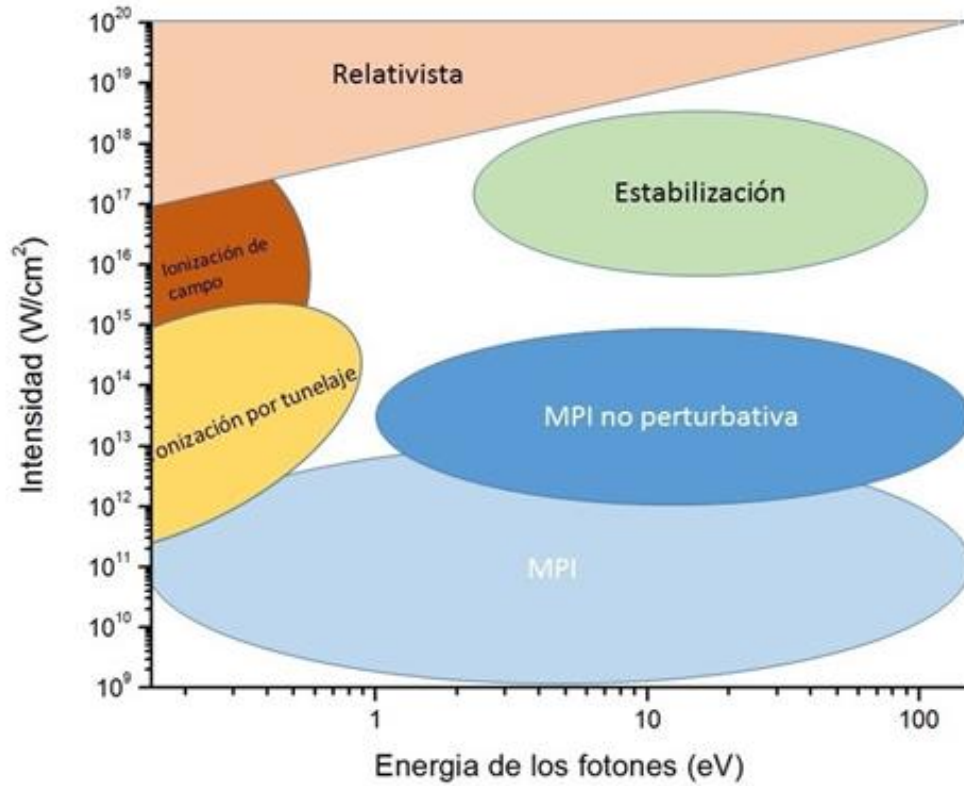


Figura 1: Regímenes de fotoionización en función de la intensidad del láser y la energía de los fotones, {Shchatsinin, 2009}.

A partir de la teoría de perturbaciones es posible estimar la probabilidad de excitación o de ionización multifotónica (W_n) de un átomo o molécula {Lambropulos, 1980} como:

$$W_n = \sigma_n I^n \quad (1.2)$$

Donde σ_n es la sección transversal generalizada; I la intensidad del campo eléctrico que ioniza. La sección transversal representa básicamente las propiedades del sistema atómico o molecular, mientras que el orden n del proceso equivale al número de fotones absorbidos.

Uno de los procesos que resulta en MPI es el proceso de ionización multifotónica resonante (REMPI), en el cual la absorción de un número determinado de fotones transporta a la molécula a un estado propio en el cual puede absorber un número adicional de fotones que proveen la energía suficiente para que un electrón alcance el continuo y la molécula quede ionizada. Existe también un proceso no resonante (NREMPI) donde el sistema alcanza el potencial de ionización tras absorber varios fotones, sin estar de por medio ningún estado de energía estable propio de la molécula {Mamyrin, 1994}.

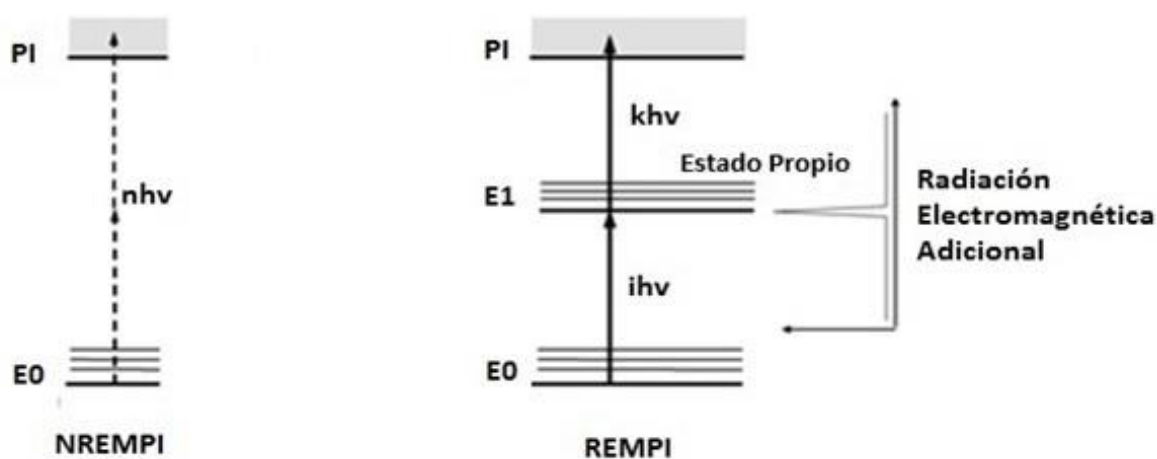


Figura 2: Diagrama de representación de un proceso no resonante (izquierda) y un proceso resonante (derecha).

1.2 Disociación Multifotónica

El proceso de decaimiento a partir de la excitación multifotónica de un sistema molecular puede dar paso a la fragmentación de ese sistema. Este proceso puede interpretarse como:

Sistema molecular + nhv → productos ionicos

El balance energético de este proceso de decaimiento será:

$$E_{in} + nh\nu = E_e + \varepsilon^* + \varepsilon$$

Donde E_{in} es la energía interna del sistema original después de la excitación, E_e es la energía de enlace entre los fragmentos, ε^* es la energía interna de las partículas expulsadas y ε es la energía cinética liberada durante el proceso.

Para llevar a cabo el proceso de fragmentación de una molécula, la energía que debe absorber, debe exceder la energía de enlace del fragmento que se desea extraer. La energía cinética liberada durante el proceso se distribuye uniformemente en todos los fragmentos resultantes de acuerdo a la conservación de momento y energía {Engelking, 1987}. A partir del análisis de la distribución de la energía cinética liberada se puede obtener información acerca de la estructura del sistema entre otras cosas.

1.3 Ionización o Disociación Multifotónicas

1.3.1 Ionización – Disociación (ID)

La absorción eficiente de fotones puede suprimir los canales de fragmentación, en el sentido de que en un rápido bombardeo la molécula puede sobrepasar los estados predisociativos del sistema molecular e ionizarlo. Usualmente se requieren pulsos de láser más cortos que la vida media de los estados intermedios del sistema, este proceso es común en pulsos de pico y femtosegundos.

La investigación de moléculas en este régimen de pulsos tiene aplicaciones analíticas muy importantes ya que induce la formación del ion molecular padre. La disociación posterior a la ionización del sistema proporciona información sobre sus canales disociativos.

1.3.2 Disociación – Ionización (DI)

Es este proceso la molécula puede absorber un número de fotones hasta alcanzar un estado excitado debajo del nivel de ionización. Si el ancho temporal del pulso láser empleado para el proceso es mayor que la vida media del estado excitado (nanosegundos o mayor), la molécula se fragmenta en especies neutras. Dependiendo de la intensidad, los fragmentos pueden absorber más fotones hasta ionizarse o fragmentarse nuevamente.

La combinación secuencial y simultánea de los procesos ID y DI es posible, sin embargo, el primer proceso prevalece conforme el pulso del ancho temporal del láser disminuye.

Capítulo 2

Espectrometría de Masas

La espectrometría de masas (MS) es una técnica de análisis cualitativo y cuantitativo de amplia utilización para la identificación de los átomos que constituyen sistemas moleculares desconocidos, cuantificar los de sistemas conocidos y la determinación de las estructuras moleculares. MS está basada en el análisis de los iones producidos por la interacción con radiación electromagnética (o por colisiones con electrones u otros átomos o moléculas) con sistemas moleculares. Donde los iones obtenidos son clasificados de acuerdo a una relación entre su masa y su carga. Los parámetros sobresalientes de esta técnica son su alta sensibilidad, resolución y la gran exactitud para determinar la masa de los iones, por lo que se considera el método adecuado para el estudio de la ionización y disociación de moléculas complejas tales como péptidos en investigación proteómica {Aebersold, 2003}, para resolver problemas analíticos en biotecnología, estudios ambientales, química de polímeros y medicina forense. La potencia y la elegancia del análisis de espectrometría de masas aplicable a las grandes y frágiles moléculas polares juegan un papel vital en el estudio de los sistemas biológicos {Fenn, 1989}.

Los inicios de esta técnica se remontan a los experimentos desarrollados en el laboratorio de Cavendish de la Universidad de Cambridge en Inglaterra por Joseph John Thomson en 1897. Él descubrió que al aplicar descargas eléctricas en gases éstos producían alguna especie de partículas cargadas y que éstas podían viajar en diferentes trayectorias parabólicas cuando eran expuestas a campos electromagnéticos {Thomson, 1913}. Thomson junto con Francis Aston desarrollaron un prototipo de los modernos espectrómetros de masas de sector magnético que los condujo al descubrimiento de la

existencia de isótopos de elementos estables. Posteriormente, en la década de los 1920 se desarrollaron los analizadores magnéticos que enfocaban iones generados por emisión termoiónica. En la década de los 1940 se construyeron los primeros espectrómetros de masas disponibles comercialmente. Posteriormente los patrones de fragmentación resultantes comenzaron a ser interpretados. MS se estableció como una técnica para caracterizar compuestos orgánicos. Esta técnica ha ido evolucionando, así como los espectrómetros, se han vuelto más sofisticados, y se han encontrado útiles para múltiples campos de la ciencia, la medicina y la industria. En la actualidad existen diferentes tipos de espectrómetros de masas: de sector magnético, de cuadrupolo, trampa de iones o de tiempo de vuelo (TOF, por sus siglas en inglés). La elección del investigador de alguno de los espectrómetros depende del tipo investigación que se desea realizar y el tipo de sistema que se va a analizar, ya que cada uno de estos se ha diseñado para satisfacer características particulares de diferentes sistemas atómicos y moleculares.

Aunque existen diversos tipos de espectrómetros de masas, el proceso que siguen para el análisis de productos iónicos es en general el mismo.

1. *Ionización de la muestra.*
2. *Aceleración de los iones por un campo eléctrico.*
3. *Dispersión de los iones según su masa.*
4. *Detección de los iones.*

La información de los iones detectados mediante espectrometría de masas se interpreta a partir de las características que tenga el espectrómetro.

2.1 Espectrometría de Masas por Tiempo de Vuelo (MS-TOF)

La espectrometría de masas por tiempo de vuelo es una técnica utilizada en la investigación de interacción de radiación con materia. Comenzó a utilizarse durante la primera mitad del siglo XX, aunque no fue en sus inicios una técnica popular debido a que era difícil interpretar los espectros de masas que se generaban (baja resolución). Las características más destacadas de la técnica fueron publicadas por Wiley y Mc Laren en 1955. Ellos propusieron acoplar a un espectrómetro TOF una fuente de iones con dos regiones de aceleración {Wiley, 1955} con la que mejoró considerablemente la resolución de los espectros. Con ello reportaron importantes ventajas sobre los otros tipos de espectrómetros, como, por ejemplo, generar espectros de masas en pocos minutos y que no existen limitaciones en la masa de los iones que pueden ser analizados. Por lo que MS-TOF es utilizada para el análisis de sustancias de alto peso molecular, además que el número de iones por segundo que son capaces de analizar es muy superior a otros espectrómetros como los de sector magnético. Los espectrómetros TOF son instrumentos cuyo funcionamiento es relativamente simple. El sistema consta de una fuente de iones seguida por una región libre de campos eléctricos y magnéticos y la región de deriva. Al final de esta región se coloca un detector de iones. Todo el sistema se encuentra al alto vacío.

Supongamos un ion que parte del reposo es acelerado por un potencial eléctrico. Después este ion viaja a través de una región libre de campos eléctricos a la que llamaremos región de deriva. 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):

$$q = Ze. \tag{2.1}$$

La energía cinética del ion será proporcional al potencial eléctrico con el que fue acelerado, si ΔV_S es el potencial de aceleración y m es la masa de cada ion:

$$U_p = Ze\Delta V_S, \quad U_k = \frac{1}{2}mv^2, \quad U_p = U_k \quad (2.2)$$

Donde U_p es la energía potencial del campo eléctrico de aceleración y U_k es la energía cinética del ion, entonces, la velocidad que adquiere en la región de deriva será:

$$v = \sqrt{\frac{2Ze\Delta V_S}{m}} \quad (2.3)$$

Si se conoce la longitud de la zona libre de campo d , se puede calcular el tiempo de vuelo (TOF) del ion t_D :

$$v = \frac{d}{t}$$

$$t_D = d \sqrt{\frac{m}{2Ze\Delta V_S}} \quad (2.4)$$

Consideremos este mismo caso, pero ahora con dos iones de masa m_1 y m_2 ($m_1 < m_2$). Dado que ambos iones poseen la misma energía cinética, la velocidad de estos en la región de deriva será distinta. Los iones de masa pequeña viajan más rápido en comparación con los iones más masivos. Por consecuencia el tiempo de deriva también será menor para un ion de masa menor que otro de masa mayor.

La diferencia temporal entre iones de diferente carga y masa es lo que le da sentido a la espectrometría de masas por tiempo de vuelo. Es así como se pueden detectar los diferentes iones que constituyen un sistema molecular (Fig. 3).

En la práctica, la información de los iones detectados, es decir, el tiempo que tarda en generarse una señal y la cantidad de veces que se genera esa señal es organizada por un dispositivo multicanal el cual integra esta información en un plano dimensional conocido como espectro de tiempo de vuelo (Fig. 4). Las señales asociadas a cada ion se muestran como una distribución normal en el espectro.

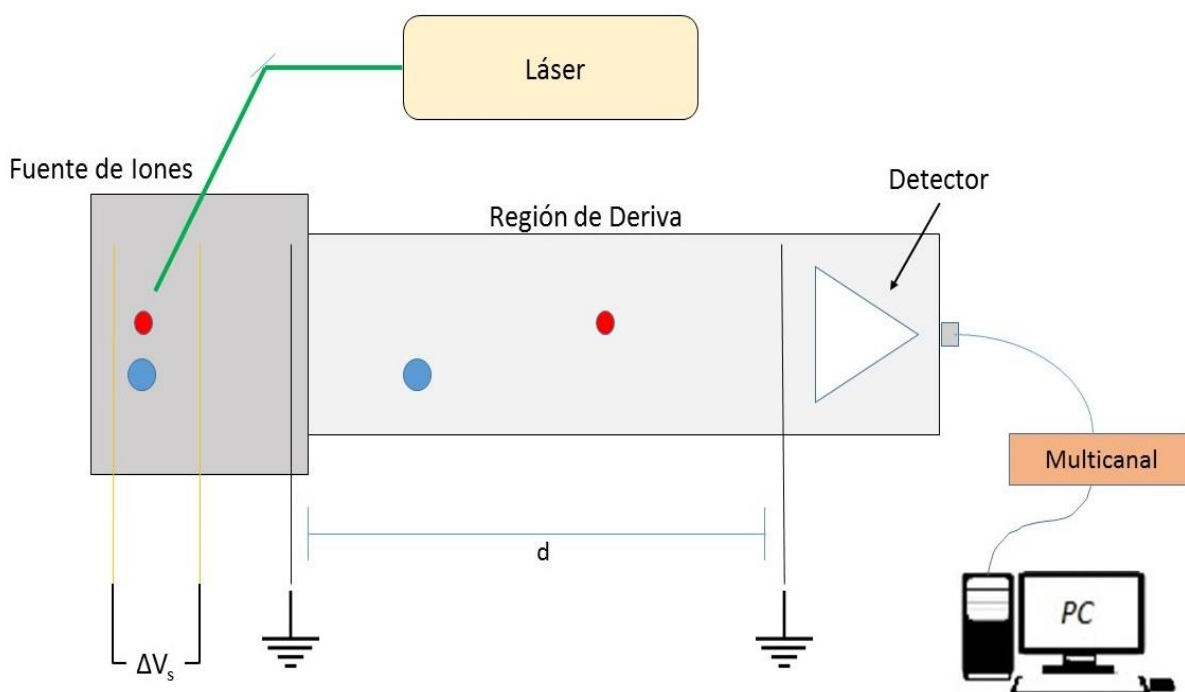


Figura 3: Esquema de un Espectrómetro de Masas TOF lineal. Muestra la separación espacial generada entre dos iones de diferente masa.

Experimentalmente los iones generados no siempre parten del reposo, además poseen una distribución espacial aleatoria dentro de la fuente de iones, es decir es posible encontrar iones de misma masa ubicados en diferentes puntos dentro de la región aceleración. Esto significa que dos iones de misma masa, ingresarán a la región de deriva con energía cinética diferente. Esto genera una distribución de velocidades iniciales que influye en la resolución del espectro de tiempo de vuelo.

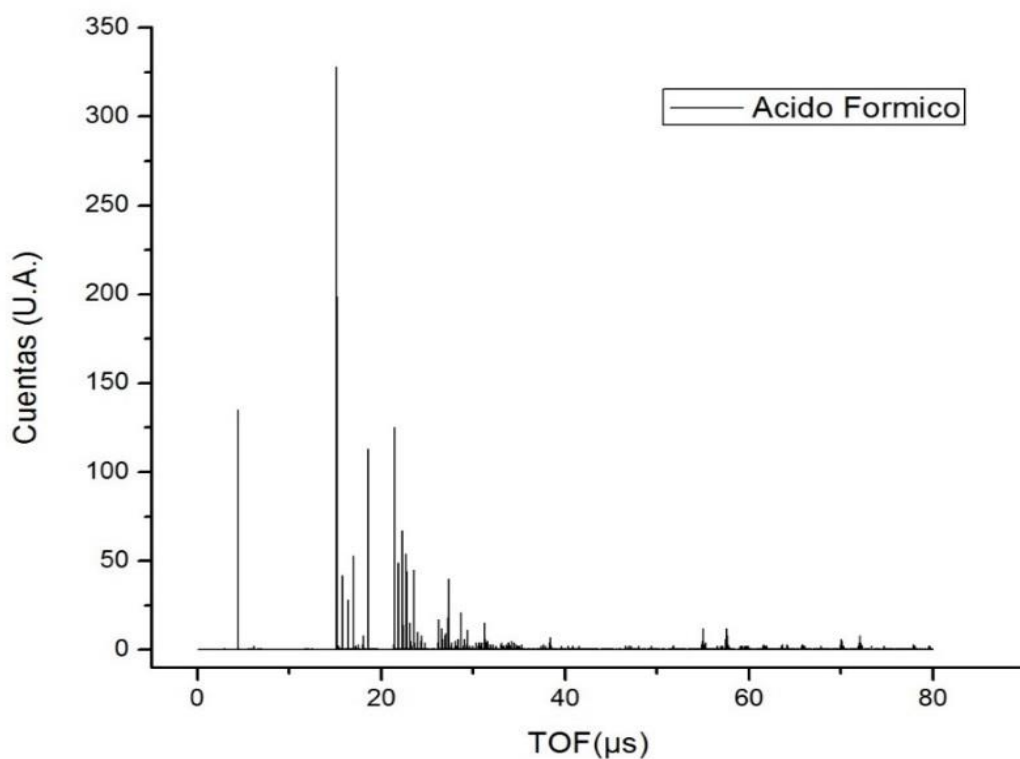


Figura 4: Espectro de tiempo de vuelo de ácido fórmico sin gas portador con intensidad láser 4.25×10^9 W/cm².

2.2 Resolución del Espectrómetro TOF

En teoría, si todos los iones fueran formados en un plano perpendicular a la dirección del viaje dentro de la fuente de iones, es decir, con velocidad inicial, todos los iones con la misma carga/masa tendrían el mismo tiempo de vuelo y la resolución del espectro resultante estaría limitada únicamente por la velocidad de registro del equipo de detección. En un experimento real, los iones no se generan en un mismo plano, ni tienen la misma dirección de velocidad inicial, por lo que la distribución espacial genera una distribución de energía cinética. La resolución del espectrómetro TOF depende de la capacidad de reducir la dispersión de energía cinética de los iones. La diferencia de potencial utilizada para acelerar a los iones también es un parámetro determinante que puede afectar la capacidad de distinguir entre dos señales cercanas y permitir la detección de un número suficiente de iones, es decir, afectar la resolución R del analizador. La resolución del espectrómetro se determina mediante la ecuación (2.5), 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 asociada a un ion de masa m .

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (2.5)$$

En TOF es conveniente trabajar con el dominio temporal, así que la resolución se expresa en términos del tiempo de vuelo. Existe una relación entre la masa y el tiempo de vuelo que se muestran a continuación. Esta relación expresa que el cuadrado del tiempo de vuelo de un ion es proporcional a la masa del mismo:

$$m \sim t_D^2$$

Por lo tanto:

$$m = At_D^2 \quad (2.6)$$

$$\frac{dm}{dt} = 2At_D \quad (2.7)$$

Donde A es una constante de proporcionalidad

$$\frac{dm}{m} = \frac{2dt}{t_D}$$

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t_D}{2\Delta t} \quad (2.8)$$

El intervalo Δt , 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 medida TOF de iones de la misma masa generadas por la dispersión de energía cinética.

2.3 Reflectrón

Como ya se mencionó, en MS-TOF, la resolución se encuentra limitada por la dispersión de energía cinética de los iones. Como recurso para aumentar la resolución de los espectrómetros de masas, a estos se les adaptaron una serie de placas reflectoras en forma de anillos al final de la zona libre de campo, estas placas conectadas a una diferencia de potencial, presentan una alternativa adecuada para corregir los efectos de la dispersión de energía cinética, este nuevo sistema se denomina analizador de masas por tiempo de vuelo Reflectrón (R-TOF) y, a la serie de placas reflectoras, se les denomina reflector.

Los reflectores son dispositivos que invierten la dirección de la trayectoria de un ion en un espectrómetro de masas. Existen varios tipos de reflectores, pero el más común es el espejo iónico [Ioanoviciu, 2001]. El espejo iónico está conformado por serie de electrodos separados uniformemente conectados a una diferencia de potencial con lo que generan un gradiente de campo eléctrico (Fig.5).

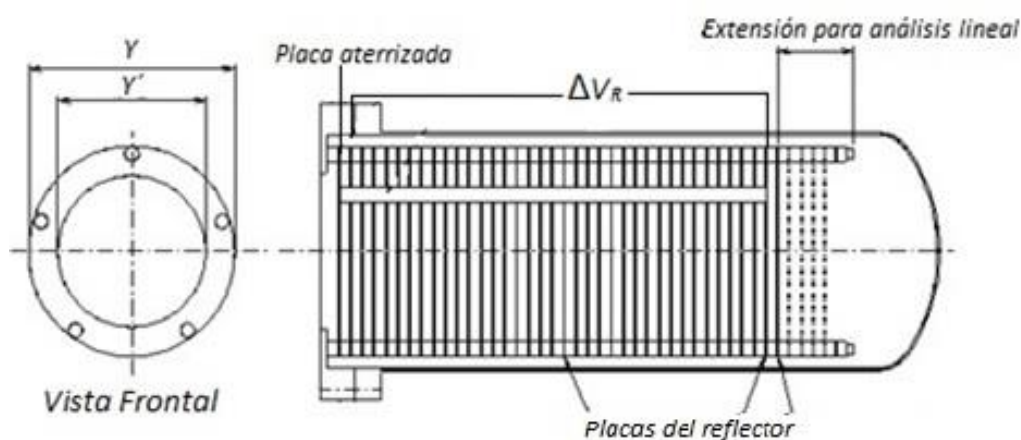


Figura 5: Diagrama de un reflector KTL R-500

En la ecuación (2.2), ΔV_S representa potencial de aceleración de los iones producidos. Introducimos el término ΔV_R para representar el potencial del reflector. Debe notarse que el potencial del reflector debe ser mayor que la potencial de aceleración de la fuente de iones ($\Delta V_R > \Delta V_S$), esto con la finalidad de detener los iones y revertir su trayectoria y enviarlos nuevamente a recorrer la región de deriva y posteriormente ser capturados por un detector, colocado paralelo a la fuente de iones. Para evitar la interacción entre los iones que ingresan a la región de deriva y los iones reflejados, el detector se coloca fuera del eje con respecto a la dirección inicial del haz de iones.

Los reflectores poseen propiedades que mejoran el poder de resolución del espectrómetro de masas, aumentan la longitud de la trayectoria de vuelo de los iones, incrementan el tiempo de vuelo y corrigen la distribución temporal entre iones con masas similares {Mamyrin, 2001}.

Cuando se aplica una diferencia de potencial ΔV_R entre la primera y última placa de un reflector, de distancia D , se genera un campo eléctrico $E_0 = \frac{\Delta V_R}{D}$. La fuerza que ejerce este sobre un ion será $F_R = \frac{q\Delta V_R}{D}$.

Un ion de carga q y energía cinética U_k ejercerá una fuerza sobre el reflector $F_i = U_k d$ donde d será la distancia recorrida por el ion, sustituyendo los valores de la ecuación 2.2:

$$F_i = \frac{q\Delta V_S}{d} \quad (2.9)$$

Ya que $(\Delta V_R > \Delta V_S)$, el ion se introduce en el reflector hasta una distancia donde $F_i = F_R$, del cociente entre estas fuerzas la distancia recorrida será

$$d = \frac{\Delta V_S D}{\Delta V_R} \quad (2.10)$$

El ion entrará con una velocidad v_{ix} y se introducirá hasta una distancia d ($D > d$). Cuando el ion recorra la distancia d y su velocidad sea igual a cero, la velocidad promedio del ion dentro del reflector será $\hat{v}_{ix} = \frac{v_{ix}}{2}$. El tiempo necesario para que el ion recorra la distancia d es:

$$t_0 = \frac{d}{\hat{v}_{ix}} = \frac{2d}{v_{ix}} \quad (2.11)$$

Cuando el ion recorra la distancia d será dirigido fuera del reflector, y cuando salga de éste su velocidad volverá a ser igual a v_{ix} , pero el vector velocidad tendrá dirección opuesta a la que tenía antes de entrar (Fig. 6).

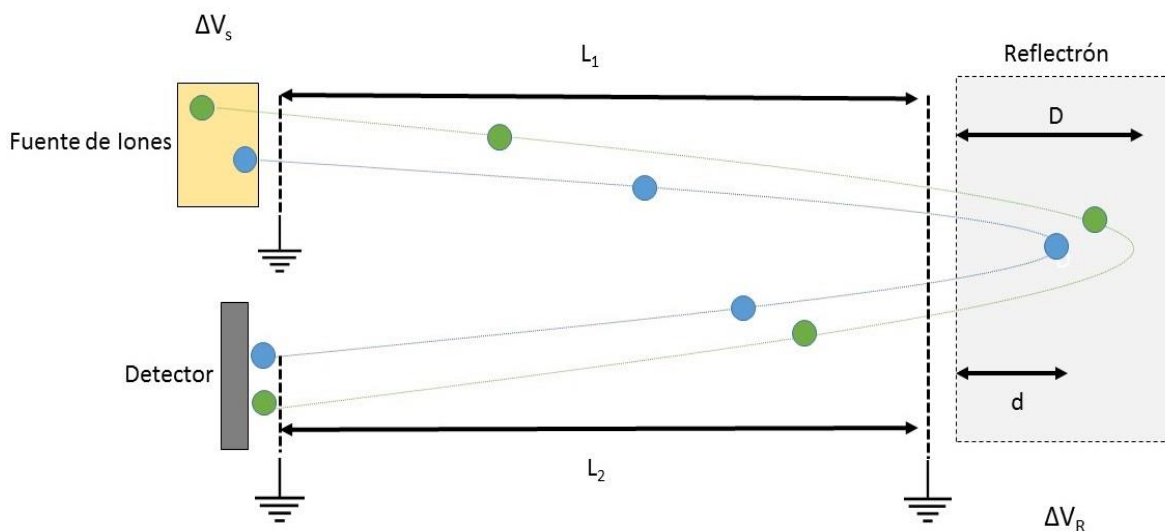


Figura 6: Representación del ajuste a la trayectoria de dos iones de misma masa y diferente energía cinética.

La longitud de la trayectoria dentro del reflector será $2d$, la duración de este recorrido:

$$t_R = 2t_0 = \frac{4d}{v_{ix}} \quad (2.12)$$

La longitud de la trayectoria del vuelo del ion fuera del reflector será $(L_1 + L_2)$ donde L_1 y L_2 son la longitud de la región de deriva, los subíndices corresponden: 1 al recorrido antes de entrar y 2 a la salida de éste. La duración de la trayectoria fuera del reflector es:

$$t = \frac{L_1 + L_2}{v_{ix}} \quad (2.13)$$

La duración de la trayectoria total de un ion desde la fuente hasta el detector será la suma de los intervalos dentro y fuera del reflector.

$$t_{TOT} = t + t_R = \frac{L_1 + L_2 + 4d}{v_{ix}} \quad (2.14)$$

Reemplazando el valor de v_{ix} por el valor de la velocidad de un ion en la región de deriva obtenido de la ecuación (2.3) la duración de la trayectoria total será:

$$t_{TOT}^2 = \frac{m (L_1 + L_2 + 4d)^2}{Z^2 2e\Delta V_S} \quad (2.15)$$

Ahora consideremos dos iones con la misma masa, donde uno posee un valor de energía cinética E_K y el otro un valor diferente E'_K . Si definimos que el cociente entre los dos valores de energía es una constante³ igual a a^2 de tal modo que:

³ El exponente 2 de la constante de proporcionalidad se determinó por conveniencia, dicho exponente podría ser cualquier número excepto cero. La función de esta constante únicamente será representar una diferencia de energía cinética entre dos iones con la misma masa.

$$\frac{E'_K}{E_K} = a^2 \quad (2.16)$$

La velocidad a lo largo de la región de deriva será:

$$E_K = \frac{mv_{ix}^2}{2} \rightarrow v_{ix} = \sqrt{\frac{2E_K}{m}} \quad (2.17)$$

$$\therefore v'_{ix} = \sqrt{\frac{2E_K a^2}{m}} = av_{ix} \quad (2.18)$$

La duración de la trayectoria en la región de deriva será:

$$t = \frac{L_1 + L_2}{v_{ix}} \quad (2.19)$$

$$\therefore t' = \frac{L_1 + L_2}{v'_{ix}} = \frac{L_1 + L_2}{av_{ix}} = \frac{t}{a} \quad (2.20)$$

La profundidad a la que se introducirán los iones dentro del reflector será:

$$d = \frac{E_K}{qE} \quad (2.21)$$

$$d' = \frac{E'_K}{qE} = \frac{a^2 E_k}{qE} = a^2 d \quad (2.22)$$

El tiempo de vuelo dentro del reflector será:

$$t_R = \frac{4d}{v_{ix}} \quad (2.23)$$

$$t'_R = \frac{4d'}{v'_{ix}} = \frac{4a^2 d}{av_{ix}} = \frac{4ad}{v_{ix}} = at_R \quad (2.24)$$

Por lo tanto, el tiempo de vuelo total de esos iones con diferente energía cinética pero la misma masa será:

$$t_{TOT} = t + t_R \quad (2.25)$$

$$t'_{TOT} = \frac{t}{a} + at_R \quad (2.26)$$

Esto significa que, si existe una diferencia de energía cinética entre dos iones con la misma masa, el valor de a será distinto de 1. El ion con mayor energía cinética tendrá un tiempo de vuelo más corto en la región de deriva ($\frac{t}{a} < t$), pero el intervalo dentro del reflector será mayor ($at_R > t_R$) en comparación con el ion con energía cinética menor. De este modo las variaciones entre los tiempos de vuelo de los iones se compensan entre sí. En la figura 6 las trayectorias de los iones se han exagerado para ayudar a dar mayor claridad a la interpretación del experimento.

En resumen, los iones de la misma masa, pero diferente energía cinética, pueden llegar al detector al mismo tiempo.

2.4 Calibración del espectro de masas en función del TOF

Para la espectrometría de masas TOF, es indispensable poder identificar cada uno de los fragmentos iónicos representados en un espectro de tiempo de vuelo. Cada una de las señales en un espectro representa a un ion detectado. Como ya se ha mencionado, existe una relación entre su tiempo de vuelo y la su carga/ masa. Si consideramos dos iones de misma carga, diferente masa, con la misma energía cinética.

$$E_K = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \quad (2.27.1)$$

$$E_K = \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \quad (2.27.2)$$

Entonces tenemos la siguiente igualdad

$$m_2 v_2^2 = m_1 v_1^2 \quad (2.28)$$

Si ambos recorren la misma región de deriva de longitud d

$$v_1 = \frac{d}{t_1} \quad (2.29.1)$$

$$v_2 = \frac{d}{t_2} \quad (2.29.2)$$

Sustituyendo los valores v_1 y v_2 en la ecuación (2.28) obtenemos que la relación entre las masas y los tiempos de vuelo queda:

$$\frac{t_1}{\sqrt{m_1}} = \frac{t_2}{\sqrt{m_2}} \quad (2.30)$$

Si se conoce el tiempo de vuelo t_i de una señal y se asocia con un valor m_i conocido, entonces, se puede conocer el valor de la masa (m) de todas las señales del espectro en función su tiempo de vuelo.

Mediante la ecuación (2.30) se puede convertir un espectro de tiempo de vuelo en un espectro de masas. Esta relación es válida cuando los iones poseen la misma energía cinética inicial.

2.5 Corriente Iónica.

La producción de los iones en este experimento de TOF, fue por la absorción multifotónica por parte del ácido fórmico. La producción de los fragmentos ionizados, se llevó a cabo en el seno de la fuente de iones. Dos placas polarizadas la limitan, ahí entran las moléculas de ácido fórmico y la radiación láser, fragmentándolas y dirigiendo los iones positivos y negativos en direcciones opuestas. La corriente de iones con carga positiva entra a la región de deriva en la que cada ion con determinada carga/masa es registrado según su tiempo de arribo al detector, y almacenado para su análisis, Una gráfica de la producción de cada carga/masa contra su tiempo de arribo al detector, es el espectro de masas. Cada señal en el espectro representa la producción de determinado ion cuya acumulación que se verá representada por la altura del “pico”, es la abundancia de producción de ese fragmento iónico al absorber la radiación electromagnética. La contribución de un fragmento a la corriente iónica total es el área bajo la curva a la mitad de la altura del “pico”. La corriente iónica total generada por la absorción multifotónica es la suma de todos los “picos”.

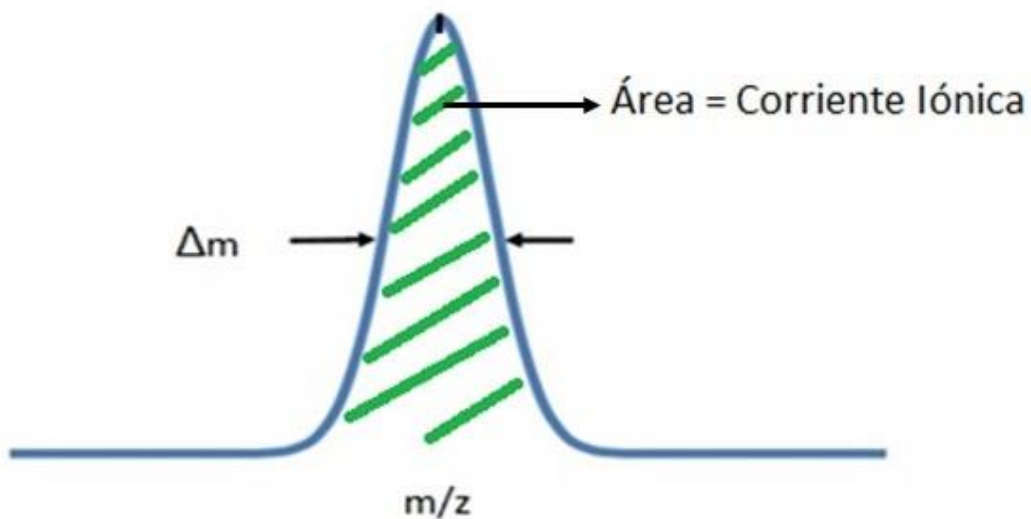


Figura 7: El área bajo la curva de cada señal es la corriente iónica del fragmento en cuestión.

Se observó una relación entre la corriente iónica de los fragmentos y la intensidad de los pulsos láser utilizada para producirlos, relación que se comporta acorde a la teoría de perturbaciones para procesos multifotónicos mencionada en la sección 2.1. Esta relación es importante debido a que con ella se podrá estimar el número de fotones que debe de absorber un sistema molecular para producir un determinado fragmento. Esto se explicará en las secciones siguientes.

Capítulo 3

Sistema Experimental

En este capítulo se describe el sistema experimental que se usó en el estudio de la absorción multifotónica en ácido fórmico (CH_2O_2). Se describen los elementos que constituyen el aparato experimental.

3.1 Mecanismo de introducción de la muestra

La adecuada preparación de la muestra y su introducción a la región de interacción son aspectos a considerar para evitar cualquier contaminación con elementos extraños y reducir al máximo la probabilidad de producir iones que no provengan de la interacción de la especie molecular de estudio con fotones. Actualmente existen fuentes de haces moleculares que permiten la obtención de una muestra ideal para su análisis espectroscópico, ya que es posible obtener un enfriamiento considerable de sus moléculas, por lo que éstas presentan únicamente un número pequeño y bien definido de estados vibracionales y rotacionales, además de una densidad suficientemente baja de tal manera que sus interacciones moleculares se vuelven despreciables.

El enfriamiento molecular se obtiene haciendo pasar un cúmulo de gas en expansión extraído desde un reservorio de alta presión hacia un ambiente de baja presión a través de un orificio. Si el diámetro del orificio es mayor en varios órdenes de magnitud al camino libre

medio de las moléculas del gas en el reservorio, las moléculas pasarán por el orificio experimentando un proceso de enfriamiento adiabático. En el año 1951 se propuso un método para generar haces moleculares a partir de expansiones de gases a vacío {Kantrowitz, 1951}. Si durante el proceso de expansión del haz molecular se le hace pasar a través de una rejilla colimadora que permita el paso preferentemente a las moléculas que presentan componentes de velocidad paralelas a la propagación del haz, es posible aumentar su velocidad de expansión alcanzando el régimen de flujo supersónico. La presión de vapor de la muestra a analizar mediante esta técnica debe ser superior a 1×10^{-3} torr a temperatura ambiente (293 K), de lo contrario esta no se vaporizará.

La especie en estudio se introdujo al espectrómetro mediante una válvula a la fuente de iones utilizando la diferencia de presión entre el reservorio (1×10^{-3} torr) y el interior de la cámara del espectrómetro (2×10^{-7} torr). La válvula electromagnética es pulsada y permite el paso de la muestra a través de un orificio de 0.5 mm de diámetro. La válvula está formada por un pistón de cerámica acoplada a un resorte que, accionado electro-magnéticamente, se contrae o se expande en periodos determinados a fin de obtener un haz molecular pulsado, el orificio se cierra cuando el resorte se expande.

A la salida de la válvula, el cambio de presión genera el haz molecular. Esta expansión es muy importante ya que durante ésta se produce una transformación parcial de la energía cinética de las moléculas del gas en el trabajo necesario para llevar a cabo la expansión que produce una disminución de la temperatura de las moléculas. A esta válvula se le adaptó una extensión de 10 cm de largo con terminación de punta cónica de 2 mm de diámetro, diseñada en el laboratorio, 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 se encuentra colocado a una distancia de 10 mm por debajo de la salida de la extensión, tiene un diámetro de 0.5 mm en la punta y un diámetro de 25 mm en la base. Éste conduce el haz molecular hasta la región de interacción.

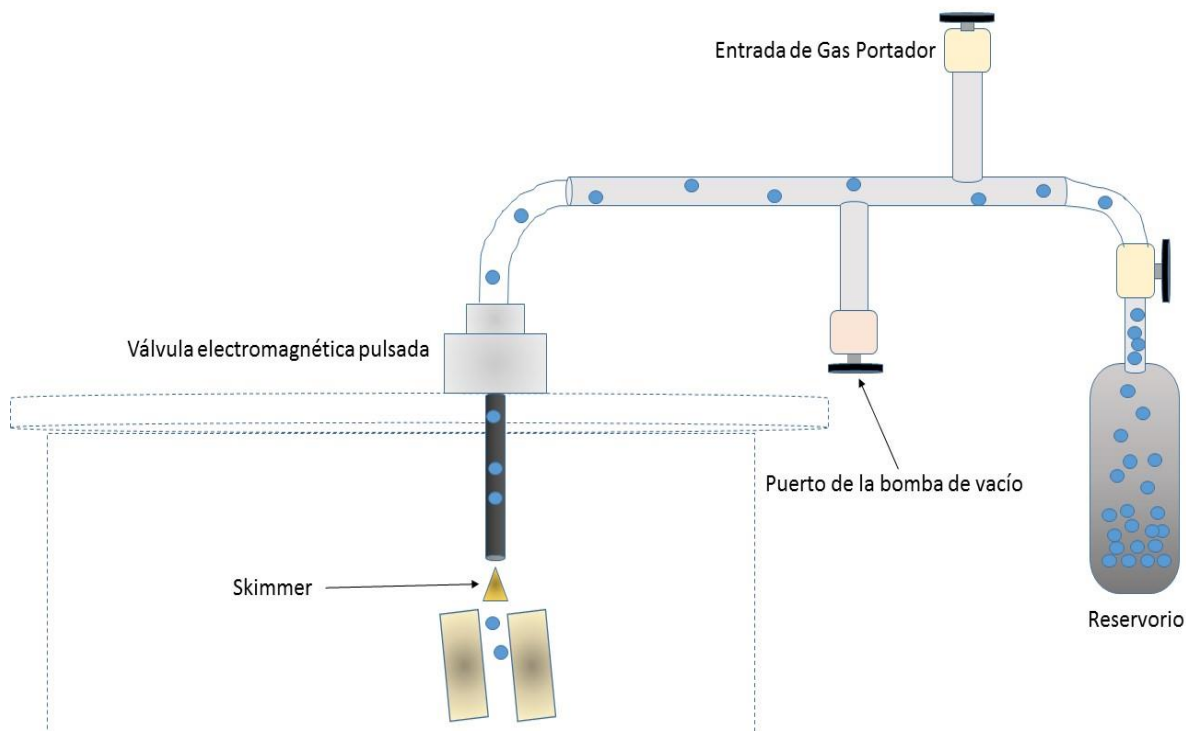


Figura 8: Diagrama del mecanismo de introducción de la muestra.

Los periodos de apertura de la válvula pulsada son determinados mediante un dispositivo de control (General Valve, IOTA-ONE Pulse Driver). El control tiene tres modos de operación: dos internos y uno externo. En los modos internos un operador determina de forma manual los periodos de apertura de la válvula. En el modo externo la apertura de la válvula se inicia mediante un pulso TTL, que en el experimento se genera cada vez que el láser emite un pulso, lo que permite la adecuada sincronía de interacción entre los pulsos láser y el haz molecular. Los valores mínimos que pueden elegirse para los tiempos de apertura y de cerrado de la válvula son $5 \mu\text{s}$ y 0.1 ms , respectivamente. Para este experimento el intervalo de apertura de la válvula fue $180 \mu\text{s}$.

3.2 Sistema Láser Nd: YAG

Se utilizó radiación de 355 nm, generada por un láser sintonizable de estado sólido (Spectra Physics Lab Series) Nd: YAG. El medio activo es neodimio triplemente ionizado (Nd^{+3}), bombeado ópticamente con lámparas de descarga de Xenón, cuyas principales bandas se encuentran en el infrarrojo.

En el láser Nd: YAG los iones de Nd^{+3} son excitados con fotones desde su estado fundamental $^4I_{9/2}$ al estado excitado $^4F_{5/2}$. Debido a que el estado $^4F_{5/2}$ es inestable, los átomos de neodimio decaen por medio de transiciones rápidas no radiativas a su estado $^4F_{3/2}$. Los átomos que ocupan este último nivel de energía tienen una vida media relativamente grande ($\approx 230 \mu\text{s}$) por lo que su población crece considerablemente. La principal emisión del láser ocurre por transiciones atómicas desde el estado $^4F_{3/2}$ al estado $^4I_{11/2}$ emitiendo fotones con longitud de onda de 1064 nm (*Fig.: 8*).

Se emite un pulso cada vez que las lámparas de bombeo de Xenón se encienden. La duración del pulso es relativamente larga (200 μs) y su potencia es baja, por lo que se utiliza un Q-switch para acortar el pulso e incrementar su potencia.

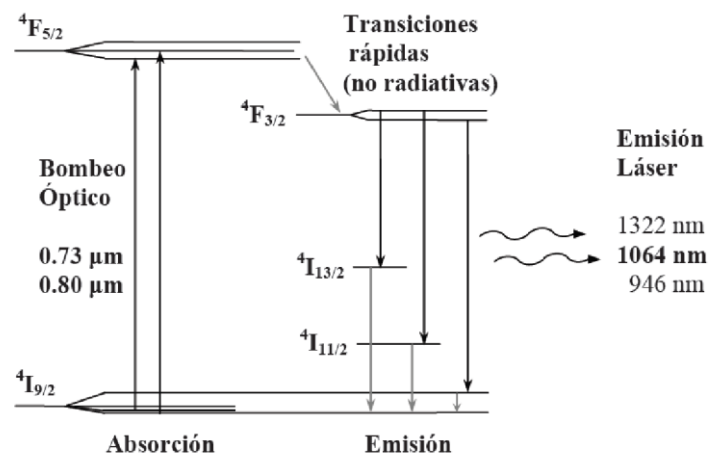


Figura 9: Esquema de transición energética del láser Nd: YAG.

En el caso más simple la línea fundamental de 1064nm interactúa con un cristal no lineal de fosfato de deuterio de potasio (KDP) para producir una onda secundaria de 532 nm (segundo armónico). Esta se puede hacer incidir a otro cristal KDP para producir una onda de 266nm (cuarto armónico). El residuo de la onda de 532 nm puede mezclarse dentro de un cristal KDP con la línea fundamental de 1064 nm para producir una onda de 355 nm (tercer armónico). Se le considera láser sintonizable debido a que el usuario puede elegir, cambiando la configuración de los cristales, la frecuencia de salida además de poder variar también la potencia de salida de los pulsos. Adicionalmente, cada que se emite un pulso del láser se genera simultáneamente una señal electrónica TTL la cual es fundamental para llevar a cabo la sincronía de los eventos de este trabajo.

Se empleó únicamente el tercer armónico del láser correspondiente a 355 nm, fotones de 3.5 eV y pulsos de 6.5 ns a una frecuencia de 30 Hz. La potencia del pulso láser se midió con un sensor térmico cuyo principio de funcionamiento es que el gradiente de temperatura que se genera en él es proporcional a la potencia del láser.

3.3 Espectrómetro de masas TOF

La primera región, es de interacción y aceleración, aquí se introduce la muestra y se lleva a cabo la interacción de esta con los pulsos del láser. Los fragmentos iónicos son producidos, acelerados y conducidos hacia la región de deriva. La segunda región es la región de deriva, es una zona libre de campos eléctricos donde los iones viajan libremente. Aquí ocurre la dispersión espacial entre iones de diferente masa. Al final de la región de deriva se encuentra el reflector. Es la tercera región explicada en la sección 2.4. Posteriormente los iones viajan nuevamente por región de deriva hasta alcanzar la última región, donde se encuentran los detectores.

El analizador de masas utilizado es un sistema tipo tubo de tiempo de vuelo reflectrón (R-TOF D-850n TOF Products Inc.) de alta resolución. El sistema consiste de dos cámaras al alto vacío conectadas y alineadas sobre un mismo eje donde se encuentran acopladas las diferentes regiones que componen al espectrómetro.

Dentro de la primera cámara se encuentra la región de interacción y aceleración. En esta región coinciden en ángulo recto los haces láser y haz molecular. Se localiza justo por debajo del skimmer, en un espacio delimitado por dos placas paralelas de acero inoxidable separadas por una distancia de 1.25 cm. Las placas miden 4.44 cm por lado, ambas placas tienen una perforación en el centro de 1.25 cm de diámetro que ha sido cubierto por una malla reticular de 95 % de transmisión (rejilla), estas perforaciones coinciden con el eje del tubo de vuelo.

Las placas se encuentran polarizadas, la primera a +5 kV (V_{A1}) y la segunda a +3.5 kV (V_{A2}) con la finalidad de separar y extraer los iones positivos y iones negativos en sentidos opuestos. De esta manera, los iones positivos son acelerados debido la diferencia de potencial entre V_{A1} y V_{A2} . Cuando los iones atraviesan la placa V_{A2} salen de la región de interacción, estos iones poseen una energía cinética proporcional a la diferencia de potencial con la que fueron acelerados y una velocidad determinada de acuerdo a su razón carga/masa. En seguida de la placa V_{A2} hay otra placa a potencial de tierra y un sistema de enfoque. Una lente electrostática (FOC) y dos placas deflectoras, son instrumentos utilizados para dirigir el haz de iones y conducirlo hacia la región de deriva. Una de las placas deflectoras (V_{XY2}) esta polarizada a 10 V mientras que la otra (V_{XY1}) está conectada a tierra. La lente electrostática (FOC) que enfoca el haz de iones está polarizada a 90 V. La dirección de los campos eléctricos producidos por V_{XY1} , V_{XY2} y FOC no afectan de ninguna manera la velocidad de los iones. Otra rejilla conectada a tierra situada después de las placas deflectoras marca el comienzo de la región de deriva.

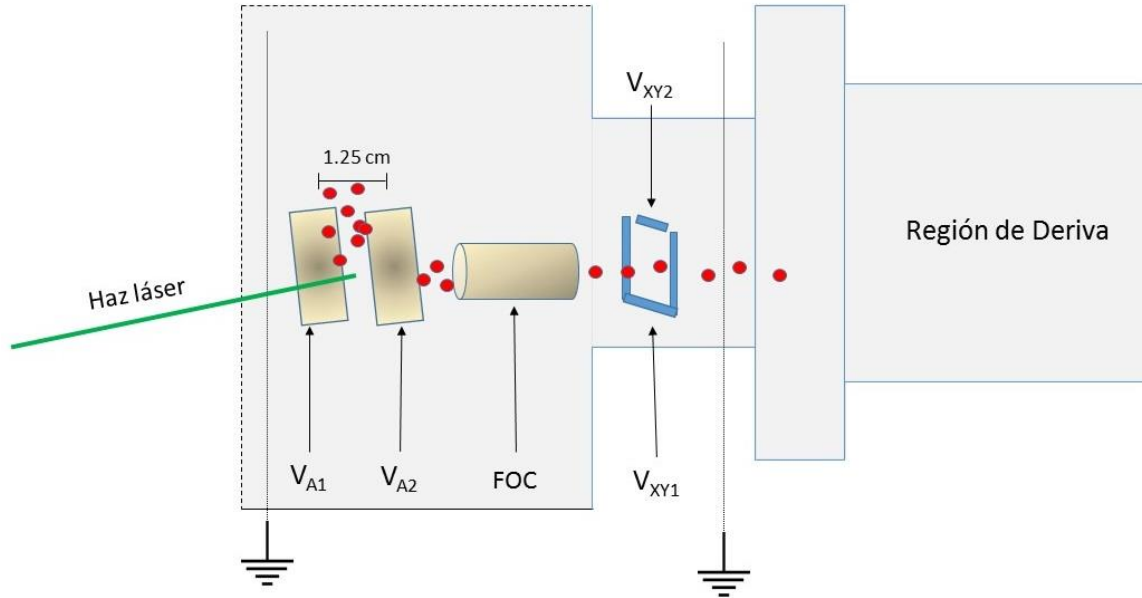


Figura 10: Esquema de la región de interacción – aceleración.

En la región de deriva los iones viajan libres de perturbaciones de campos eléctricos y magnéticos. Tiene una longitud de un metro y, es aquí donde los iones son separados de acuerdo a su relación carga/masa. Otra rejilla conectada a tierra marca el límite esta región e inmediatamente después se encuentra el reflector.

El reflector es el encargado de invertir la dirección de los iones. Todos los discos que lo componen se encuentran conectados mediante resistencias. El primero de estos (VR1) está cubierto por una rejilla o malla de retardo polarizada a 1.2 kV cuya función es reducir la velocidad de los iones que alcanzan al reflector, pero no los detiene por completo. El último de los discos también está cubierto por una rejilla o malla reflectora, polarizada a 1.9 kV, esta cuenta con suficiente energía para detener los iones y enviarlos fuera del reflectrón y que viajen nuevamente la región de deriva. El trabajo conjunto de la malla de retardo y la malla reflectora invierte la trayectoria de los iones y reduce la separación entre aquellos con la misma relación masa, lo cual aumenta la resolución del espectro de masas. Todos los

potenciales señalados deben ajustarse en cada experimento como parte de la calibración del aparato.

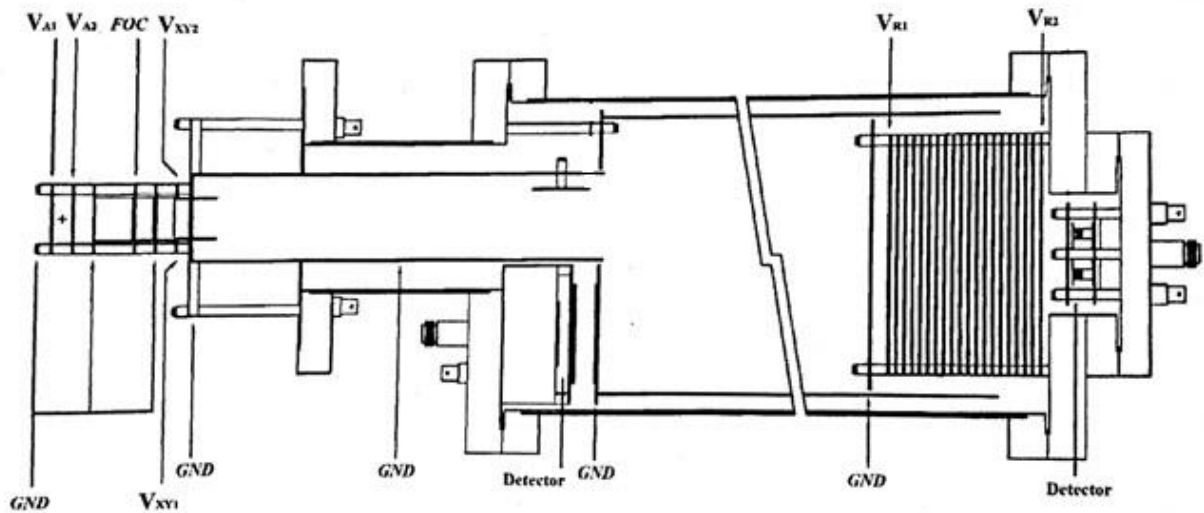


Figura 11: Analizador de masas tipo reflectrón angular. (modelo D-850 marca Jordan TOF Products Inc).

3.4 Sistema de detección, registro y procesamiento de datos

Para el sistema de detección de iones se utilizaron placas de microcanal (channelplates) acopladas a un analizador multicanal y a una computadora. Las placas de microcanal son detectores de partículas compuestas por una gran cantidad de tubos (canales). Cada tubo posee un diámetro de $25 \mu\text{m}$ y una longitud aproximada de 1 mm . La distancia de separación entre los tubos (de centro a centro) es de $32 \mu\text{m}$. La placa de microcanal que se utiliza en el experimento tiene 5 cm de diámetro y un grosor de 1 mm . Cada tubo de la placa posee una cubierta interna conductora polarizada entre sus extremos y recubierta con

dióxido de silicio (SiO_2), que al recibir iones generan un pulso de corriente que se va multiplicando conforme se generan más impactos a lo largo del canal.

Las placas de microcanal funcionan de manera similar a un channeltron, las partículas que inciden en su superficie producen electrones que a lo largo del canal se multiplican produciendo un pulso de corriente que se hace pasar por un preamplificador ORTEC-VT120 que lo convierte en un pulso de voltaje para ser registrado.

La señal de voltaje del preamplificador puede ser digitalizada por un analizador de tiempo de picosegundos (picosecond time analyzer) ORTEC Modelo 9308-PCI, variable hasta 65536 canales con una resolución digital de 1.25 ps/canal.

Para la lectura de datos se utilizó el programa PTA32 de alta resolución previamente instalado en una computadora que trabaja bajo el ambiente de Windows. Es capaz de registrar eventos temporales en un intervalo de 0 – 325 ms con una precisión de picosegundos.

3.5 Sistema de vacío

El experimento requiere de alto vacío para disminuir la probabilidad de que algún agente externo pueda interactuar con las muestras que se van a analizar y alterar significativamente los resultados obtenidos además de que los detectores y el reflectrón únicamente pueden operar bajo estas condiciones. Para generar vacío del orden de 10^{-7} torr se emplean dos bombas turbomoleculares con velocidad de bombeo del orden de 550 l/s y de 56×10^3 RPM además de una bomba seca de respaldo que alcanza 27×10^3 RPM. Una de estas bombas se encuentra directamente debajo de la región de interacción, mientras que la otra se encuentra debajo del detector de iones. Las bombas turbomoleculares se acoplan a la bomba de respaldo mediante una conexión en “T”. También se utilizó una

bomba mecánica asociada a la red que conecta al reservorio con la cámara del espectrómetro donde se genera vacío del orden de 10^{-3} torr.

El experimento cuenta con tres medidores de presión colocados en puntos específicos del arreglo experimental. Un medidor Pirani y uno de cátodo frío están colocados sobre la región de interacción. Un medidor de filamento incandescente (ion gauge) está colocado sobre el tubo de tiempo de vuelo.

3.6 Sincronía de los eventos

La interacción de los pulsos láser y el haz molecular es posible únicamente si coinciden simultáneamente en la misma región del espacio. También es necesario que el sistema de detección y el sistema de procesamiento de datos estén listos para contar los iones a la llegada al detector.

Es necesario 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 que les permita a las moléculas alcanzar la región de interacción instantes antes de que llegue un pulso láser y puedan interactuar. El tiempo que les toma a las moléculas alcanzar la región de interacción es de aproximadamente 25 ms, pero debe ajustarse para cada especie molecular.

El láser está configurado para emitir pulsos luminosos a 30 Hz, y simultáneamente se emite una señal electrónica de TTL por lo que la frecuencia de pulsos TTL es la misma. En ambos casos se tendrá una separación entre pulsos de 33.3 ms, el ancho temporal de cada pulso láser es del orden de nanosegundos.

La primera señal es recibida por un circuito de retardo (AVTECH, AVX-DD-A2-PS-TC-HR Delay Generator) que está configurado para retener la señal por exactamente 25 ms 846 μ s y

enviarla al controlador IOTA ONE indicando que debe abrir la válvula para dejar entrar las moléculas, esto les da el tiempo suficiente para alcanzar la región de interacción y puedan coincidir con el siguiente pulso emitido por el láser. Esto se repite para cada par de pulsos láser.

La señal TTL emitida por el láser es recibida simultáneamente por un Analizador de Tiempo de picosegundos. Esto inicia la secuencia de detección. Es la señal que le indica al dispositivo multicanal que debe barrer los 65536 canales. Durante el barrido el software indica una permanencia en cada canal por un tiempo durante el cual registra el valor de la señal y lo guarda, enseguida pasa al siguiente canal en donde hace el registro y guardado del valor de la señal correspondiente y así hasta finalizar el total de canales. En el siguiente escaneo se repite la acción de registro sumando en cada caso el valor previamente guardado. El total de escaneos que se llevarán a cabo lo indica el experimentador vía software en el parámetro correspondiente. Los datos registrados por el multicanal son interpretados por el programa PTA 32 instalado en la computadora. Esta secuencia se repite en cada uno de los 10000 pulsos emitidos por el láser utilizado para la generación de cada uno de los espectros de masas.

3.7 Desarrollo del experimento

Se utilizaron 2ml de ácido fórmico (Sigma Aldrich, 96% de pureza) de un reservorio de acero inoxidable, donde la muestra es evaporada. El reservorio está conectado a un tubo de acero inoxidable donde se hace vacío del orden de 10^{-3} torr. Este tubo es el puente entre el reservorio y la entrada a la cámara del espectrómetro y conecta también a una válvula que permite la entrada del gas portador según lo requiera la etapa del experimento. El ácido fórmico se introdujo mediante el controlador **Iota One**, que permitió generar pulsos moleculares de 180 μ s de duración. Sincrónicamente se hizo interactuar el haz molecular

pulsado con los pulsos de radiación de 355nm proveniente del láser Nd: YAG a una frecuencia de 30 Hz variando la energía por pulso desde 1.8 – 16.6 mJ/pulso. El haz se enfocó en la parte central de la región de interacción por medio de una lente convexa colocada a 125 mm de la región de interacción. La sincronía de los eventos se llevó a cabo con el dispositivo de retardo.

Los productos iónicos fueron extraídos de la región de interacción a un potencial de 1.5 keV que es la diferencia de potencial entre las dos placas que limitan la fuente de iones y acelerados hacia la segunda cámara del espectrómetro, la región de deriva o zona libre de campo donde los iones son separados de acuerdo a sus valores de m/z .

Al final de la zona libre de campo los iones se encuentran con el reflector, una serie de anillos que generan una diferencia de potencial de 1.9 kV en el último de los anillos, con lo que se invierte la velocidad y dirección de los iones y los redirige hacia el detector que se encuentra al inicio del tubo, atravesando nuevamente la región de deriva.

Los iones son detectados por medio de una placa de microcanal y una vez procesados por la electrónica mencionada, los espectros obtenidos se almacenaron para su estudio. Estos datos se presentan en una gráfica cuyo eje horizontal corresponde al tiempo empleado por cada ion de determinada m/z en recorrer la región de deriva y el vertical, el número de iones correspondiente. Es el espectro de masas cuyo análisis está en la sección siguiente.

1. Circuito de retardo ACTECH
2. Control de la válvula pulsada (IOTA ONE)
3. Analizador de tiempo de picosegundos
4. Válvula pulsada
5. Preamplificador (Ortec VT 120)
6. Skimmer
7. Placa de extracción VA₁
8. Placa de extracción VA₂
9. Foco (FOC)
10. Placas deflectoras V_{xy}
11. Reflectrón
12. Detector (Microcanal)
13. Bomba mecánica 1
14. Bomba mecánica 2
15. Bomba turbomolecular

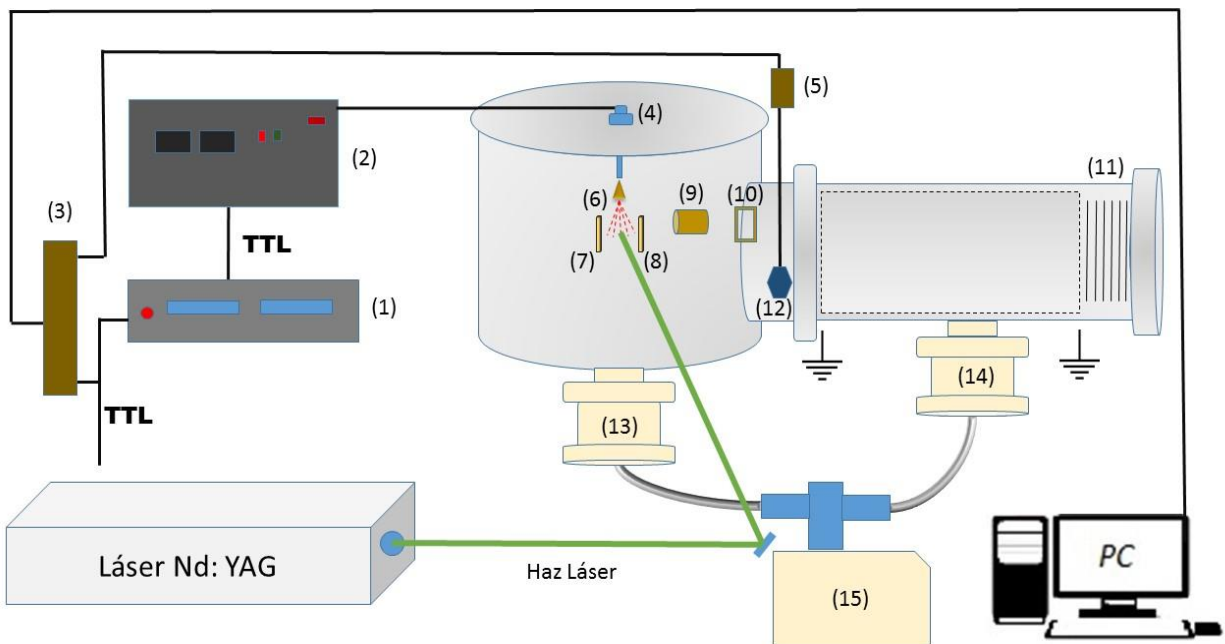


Figura 12: Espectrómetro R-TOF, válvula pulsada, láser Nd: YAG y componentes electrónicos del sistema experimental.

Capítulo 4

Análisis y Discusión de Resultados

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de la fragmentación de la molécula del ácido fórmico inducida con radiación láser de 355 nm, pulsos de 6.5 ns e intensidad del láser en el intervalo de 1.06×10^9 a 6.81×10^9 W/cm² (1.6 – 10.6 mJ/pulso). Se muestra el análisis a los espectros de tiempo de vuelo obtenidos para determinar la masa de los fragmentos y clústers, resultado de la fotofragmentación. Se identificaron los fragmentos iónicos encontrados de acuerdo a su masa y a los átomos constituyentes de la molécula de ácido fórmico. También se estima el número de fotones absorbidos por la molécula necesarios para la producción de los fragmentos más abundantes. Se determinó la producción de los fragmentos en función de la intensidad de los pulsos láser y se hace una comparación a la producción cuando se utilizan y cuando no los gases portadores, Helio y Argón.

Los espectros de tiempo de vuelo son el resultado de la adquisición de datos a través del programa Ortec PTA 32, el cual guarda los datos en un formato propio y al que debe convertirse en formato .txt para su manipulación mediante programas. Una vez hecho esto, los datos de estos espectros son enviados al programa Origin donde son organizados en una gráfica de tiempo de vuelo (μ s) contra número de cuentas para su análisis (*Fig. 13*). En los espectros de tiempo de vuelo obtenidos, los máximos de corriente (señales) que lo conforman se observan como líneas o barras, si se hace el acercamiento adecuado a cada uno de estas señales, éstas, se asemejan a una distribución normal (*Fig. 14*). Esto nos permite aproximar una curva gaussiana a cada una de las señales. Con el programa Origin se realiza la aproximación a cada una de las señales. Este análisis arroja datos como: la

ubicación del centro de la distribución que se asocia al tiempo de vuelo (t_i) del ion que produce esa señal, el área bajo la curva y el ancho de la distribución a la mitad de su altura (FMHW) con lo que se podrá determinar la resolución del espectro. Una vez determinado el tiempo de vuelo de cada señal, se procede a identificar cada uno de los iones detectados. Este proceso se lleva a cabo asociando el tiempo de vuelo de cada señal con su valor de masa correspondiente. Para obtener los valores de masa se utiliza la ecuación (2.30).

Los valores de t_1 y t_2 serán positivos, nos encontramos con la situación donde una ecuación de primer orden posee dos incógnitas. La solución es suponer que: el valor de la masa asociada a la señal con el menor tiempo de vuelo corresponde al fragmento iónico menos masivo que se puede extraer de la molécula, recuérdese que el ácido fórmico es ($\text{CO}_2 \text{H}_2$) y que el fragmento menos masivo corresponde a H^+ . Tomando como referencia los valores $(\text{TOF}, m) = (4.181, 1)$ correspondiente al ion H^+ y colocando el origen del espectro en el punto $(0,0)$. A partir de la función que se obtiene es posible identificar la masa del ion que da origen a todas las señales del espectro sustituyendo su valor de TOF en el cual está centrado. Se tabulan los datos de tiempo de vuelo y masa y se grafican (*Fig. 15*).

Se hizo un ajuste cuadrático con los pares ordenados (TOF, m) a los que se les puede asociar el comportamiento al de una curva polinómica de segundo grado:

$$M = A + Bt + Ct^2 \quad (4.1)$$

Donde M es la masa, t es el tiempo de vuelo y A , B y C son constantes, así se genera la curva de calibración (*Fig. 16*). Una vez asociado el valor de masa se propone la estructura a cada fragmento de acuerdo a los átomos que componen a la molécula y las posibles combinaciones de estos. Este proceso se realiza para cada uno de los 45 espectros obtenidos cuando se utilizan o no GP en el rango de intensidad de pulsos láser antes mencionado.

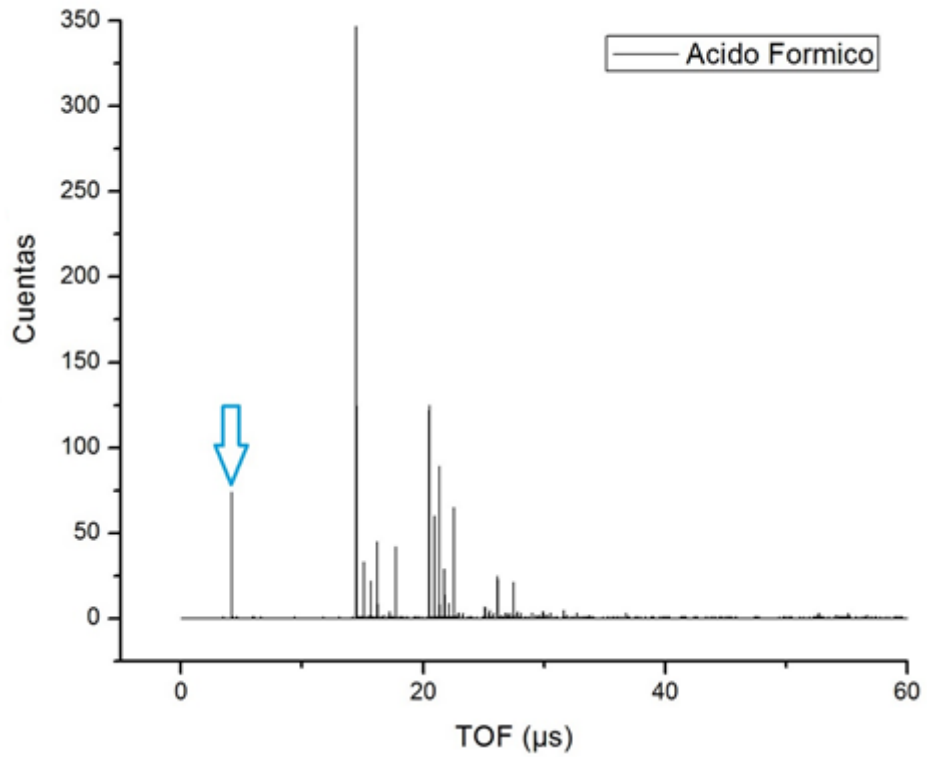


Figura 13: Espectro de tiempo de vuelo de ácido fórmico ($4.25 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$, sin GP)

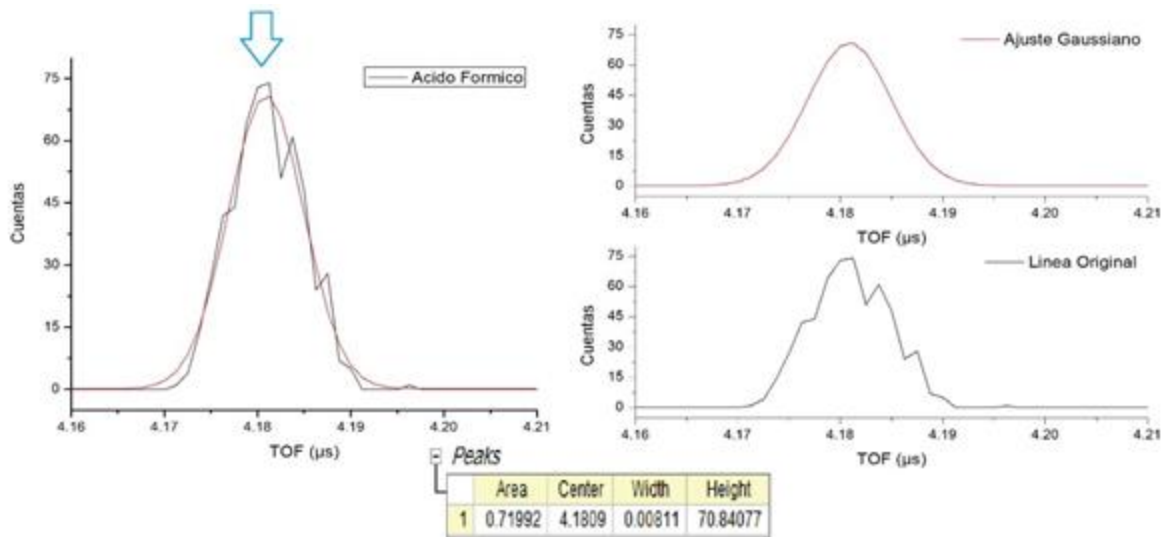


Figura 14: Acercamiento 150X a una señal con ajuste gaussiano del espectro de tiempo de vuelo (izquierda). Comparación de la señal original contra el ajuste gaussiano (derecha)

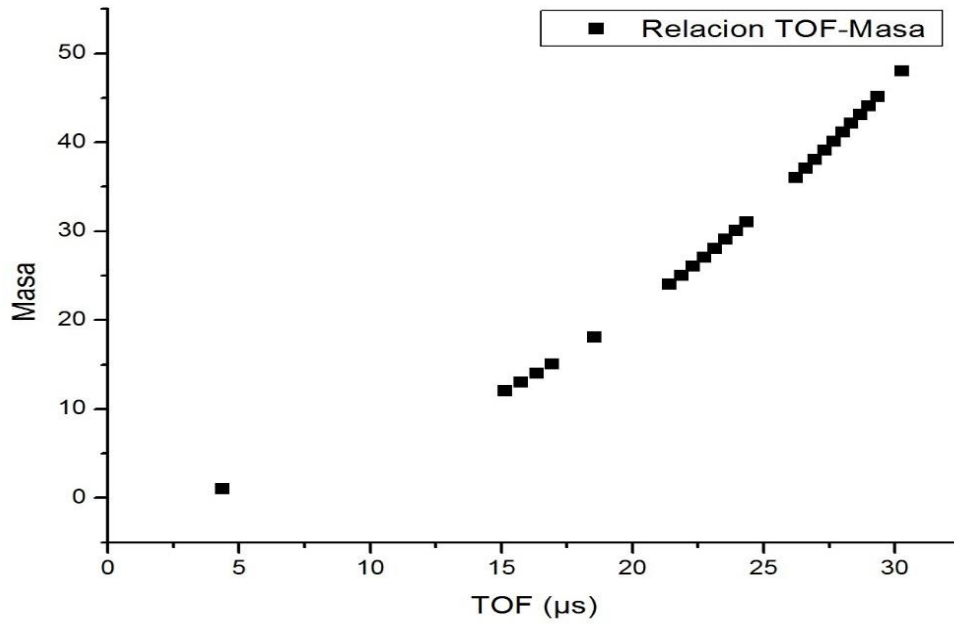


Figura 15: Relación TOF - Masa ($4.25 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$, sin GP).

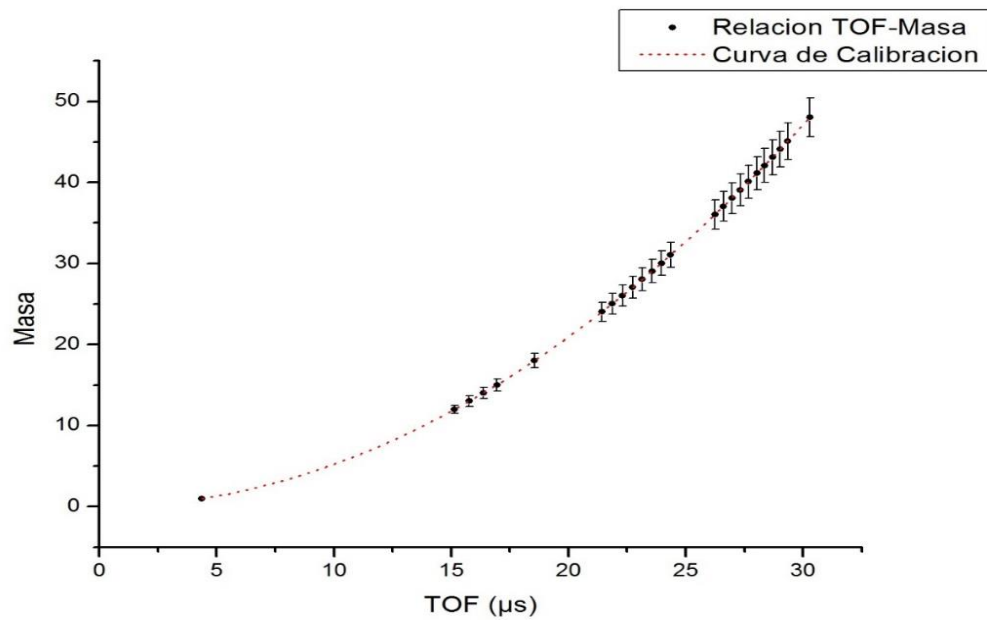


Figura 16: Curva de calibración ($4.25 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$, sin GP).
 $Y = A + Bt + Ct^2$, $A = -0.00228$, $B = 2.036$, $C = 0.052$, $R^2 = 1$

4.1 Fragmentación multifotónica del ácido fórmico.

Dado que el potencial de ionización del CO_2H_2 es 11.05 eV, la longitud de onda utilizada es de 355 nm y el intervalo de intensidad del láser es 1.06×10^9 a 6.81×10^9 W/cm², el parámetro de Keldysh en el presente trabajo se encuentra entre $\gamma = 665.08$ para la mínima intensidad y $\gamma = 262.39$ para la máxima intensidad (Ec. 1.1). Lo que significa que los espectros de tiempo de vuelo obtenidos representan la fragmentación del ácido fórmico por absorción multifotónica.

Los espectros se clasificaron acorde a la intensidad de los pulsos láser utilizada para su formación. Se identificaron los iones producidos de la fotofragmentación de CO_2H_2 . Se hizo una comparación en la producción de iones cuando se utilizan GP Helio, Argón y también cuando no se utiliza GP. Se determina la corriente iónica de cada fragmento (CI), la corriente iónica total de cada espectro (CIT) y la aportación de cada fragmento a la corriente iónica total (%CIT).

Es posible observar de manera cualitativa la dependencia en la producción de iones en relación a la energía de los pulsos del láser, es decir, conforme se aumenta la intensidad, también aumenta la altura de las señales de los fragmentos. También se observa una mayor cantidad de fragmentos conforme se incrementa la intensidad del láser (Fig. 17).

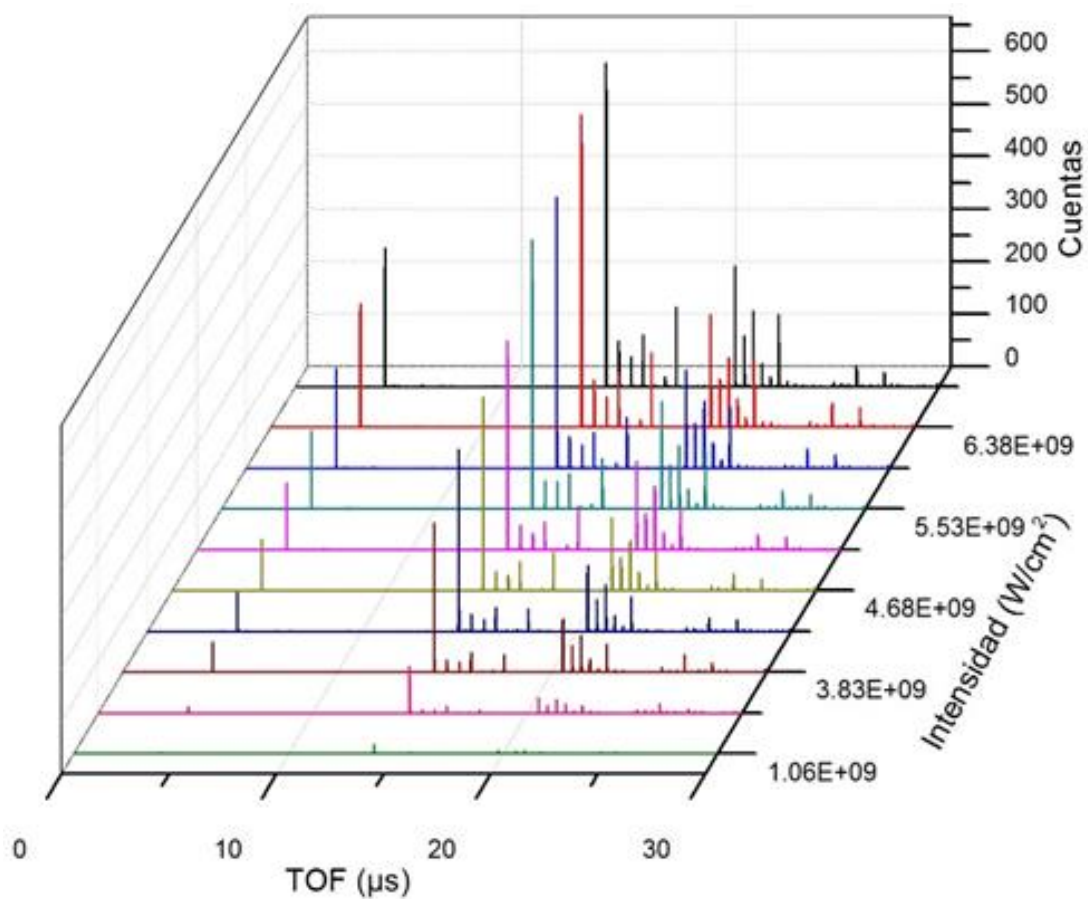


Figura 17: Espectros de tiempo de vuelo de H-COOH sin GP. Radiación 355 nm de e intensidades de 1.06 – 6.81 W/cm².

Se puede observar el efecto que tienen el Argón y Helio en los patrones de fragmentación. La utilización de GP también contribuye significativamente al aumento en la altura de las señales de los fragmentos detectados en comparación de cuando no se utilizan GP (Fig. 18), además, hay fragmentos que se logran detectar a energías por pulso menores cuando se utilizan GP.

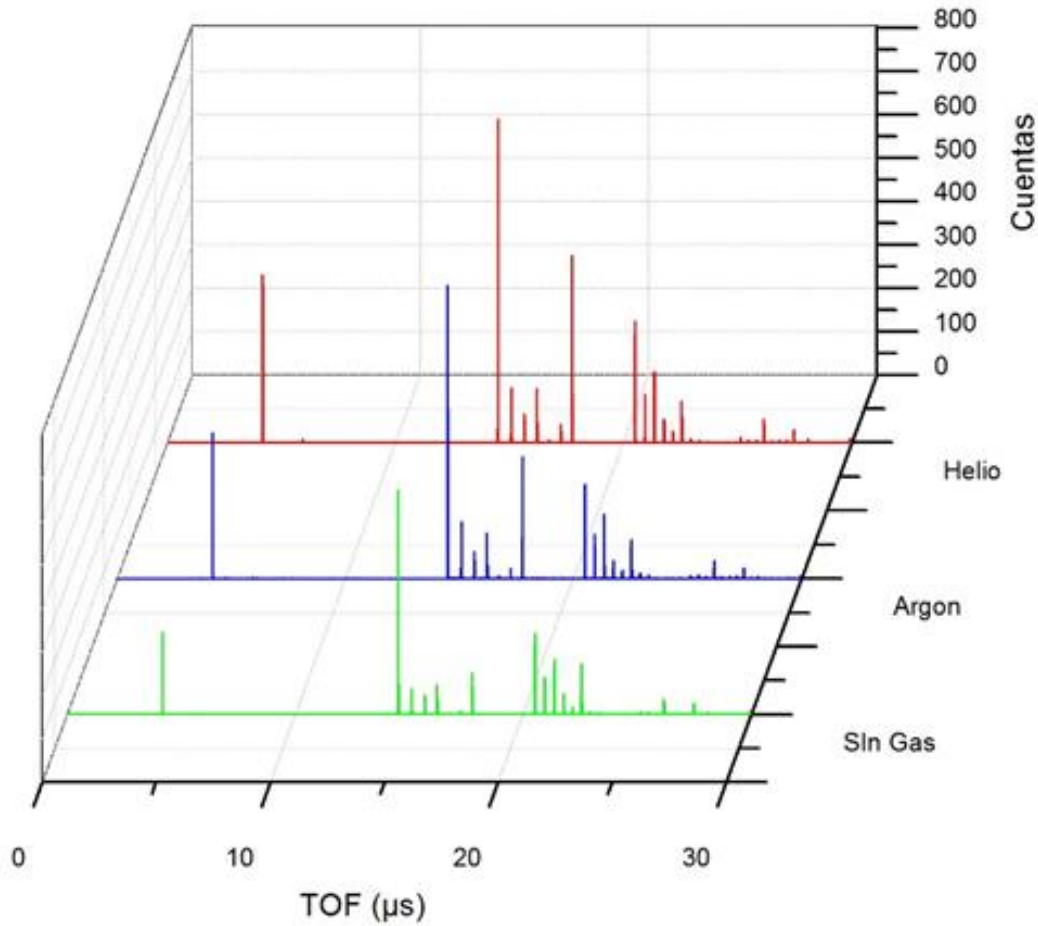
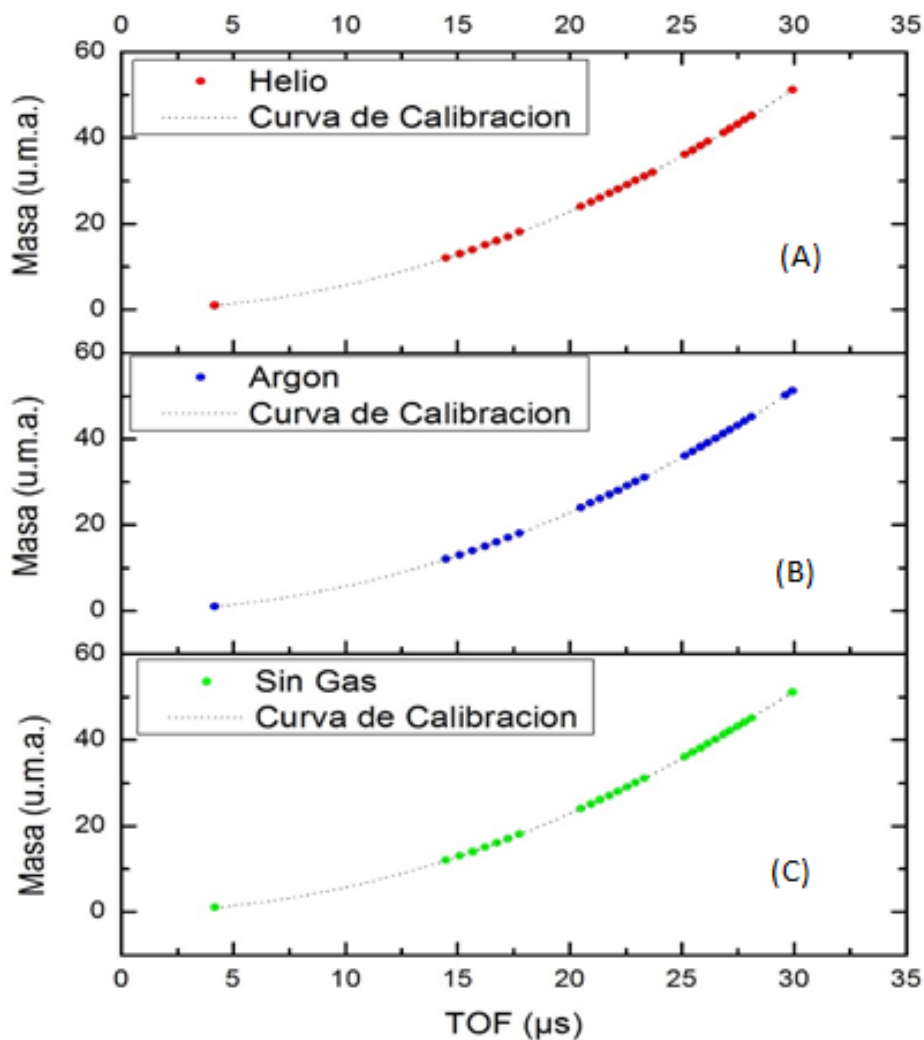


Figura 18: Comparación de espectros de tiempo de vuelo con y sin GP. ($5.95 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$)

En los tres casos (Sin gas, con GP Helio y con GP Argón), a la máxima intensidad del láser se encontraron los mismos fragmentos iónicos.

Se elaboró una curva de calibración para cada uno de los espectros de tiempo de vuelo obtenidos (Fig. 19), se relacionó el tiempo de vuelo asociado a cada máximo de corriente a un valor de masa y se proponen las estructuras correspondientes de los iones de acuerdo a los átomos que componen la molécula.



(A) $Y = A + Bt + Ct^2$, $A = -0.00276$, $B = -2.57E-4$, $C = 0.057$, $R^2 = 1$

(B) $Y = A + Bt + Ct^2$, $A = -0.0036$, $B = -3.31E-5$, $C = 0.056$, $R^2 = 1$

(C) $Y = A + Bt + Ct^2$, $A = -0.00224$, $B = -2.088E-4$, $C = 0.057$, $R^2 = 1$

Figura 19: Curvas de calibración, intensidad del láser: 6.81 W/cm^2 .

En la tabla 1 se muestran todos los fragmentos encontrados en los espectros de tiempo de vuelo en todo el intervalo de energías mencionado. Se relaciona el tiempo de vuelo de cada fragmento con un valor de masa de acuerdo con todas las curvas de calibración generadas y se proponen las estructuras de átomos que conforma cada fragmento de acuerdo a los átomos disponibles en la molécula de ácido fórmico. Se muestran los tiempos de vuelo cuando se utilizan GP y también cuando no se utilizan.

Masa	Ion	TOF (μs)		
		Sin Gas	Argón	Helio
1	H ⁺	4.18	4.17	4.18
12	C ⁺	14.49	14.49	14.49
13	CH ⁺	15.09	15.093	15.09
14	CH ₂ ⁺	15.67	15.66	15.66
15	CH ₃ ⁺	16.22	16.22	16.22
16	O ⁺	16.75	16.74	16.74
17	OH ⁺	17.26	17.25	17.26
18	H ₂ O ⁺	17.76	17.76	17.76
24	C ₂ ⁺	20.51	20.51	20.51
25	C ₂ H ⁺	20.94	20.93	20.94
26	C ₂ H ₂ ⁺	21.35	21.35	21.35
27	C ₂ H ₃ ⁺	21.77	21.77	21.77
28	CO ⁺	22.16	22.16	22.16
29	COH ⁺	22.55	22.55	22.55
30	COH ₂ ⁺	22.94	22.93	22.94
31	COH ₃ ⁺	23.32	23.32	23.32
36	C ₃ ⁺	25.13	25.13	23.68
37	C ₃ H ⁺	25.48	25.48	25.13
38	C ₃ H ₂ ⁺	25.82	25.82	25.48
39	C ₃ H ₃ ⁺	26.16	26.16	25.82
40	C ₂ O	26.50	26.50	26.16
41	C ₂ OH ⁺	26.86	26.83	26.85
42	C ₂ OH ₂ ⁺	27.15	27.15	27.15
43	C ₂ OH ₃ ⁺	27.47	27.47	27.47
44	CO ₂ ⁺	27.79	27.78	27.79
45	CO ₂ H ⁺	28.10	28.10	28.10

Tabla 1: Fragmentación del ácido fórmico en el intervalo de energías de 1.6 – 10.6 mJ/pulso

Se puede observar que para los tres casos (Helio, Argón y Sin Gas), se detectaron los mismos fragmentos. La masa más grande que se detectó fue la masa 45. En algunos espectros de tiempo de vuelo aparecieron señales que indican fragmentos de masa mayor a 45 pero sus aportaciones de CI son proporcionales a la radiación de fondo. Y ya que su aparición en algún espectro es prácticamente aleatoria, se descartan para su análisis en este trabajo.

De acuerdo con {Kosmidis, 1999 y Ledingham, 1999}, el grado de ionización o disociación molecular que puede alcanzarse con láseres de gran potencia depende de su intensidad, ancho temporal de los pulsos y longitud de onda. En el presente trabajo se utilizaron pulsos

de radiación UV de ancho temporal de nanosegundos se estudió la ionización y las rutas de disociación del ácido fórmico.

Si la intensidad del láser es menor de 10^{13} W/cm² la excitación y fragmentación molecular ocurren principalmente por absorción multifotónica, de acuerdo a la teoría de Keldysh, la duración relativamente grande de los pulsos del láser, nanosegundos, favorece ampliamente la fragmentación a través de un proceso de Disociación – Ionización (DI).

Los resultados con radiación de 355 nm y pulsos láser de 6.5 ns son consistentes con los procesos de absorción multifotónicos DI. Se observó la fragmentación extensa del ácido fórmico en iones de masa/carga menor a la masa molecular ($m < 46$); no se detectó en ninguno de los espectros en ion molecular ($m = 46$).

El incremento en la intensidad de los pulsos láser y el uso de GP aumenta la altura de las señales. En todos los espectros se encontraron los fragmentos H⁺, C⁺, CH⁺, H₂O⁺, C₂⁺, CO⁺ y COH⁺. Existen otros fragmentos que aparecen conforme se aumenta la potencia del láser, estos son: O⁺, OH⁺ y CO₂H⁺. A la máxima intensidad del láser 6.81×10^9 W/cm² (10.66 mJ/pulso), todos los espectros comparten los mismos fragmentos, no lo es así para las intensidades más bajas. Por ejemplo, a la mínima intensidad 1.06×10^9 W/cm² (1.6 mJ/pulso) no fue posible encontrar los fragmentos O⁺ y OH⁺ y para el caso de los espectros sin GP tampoco al fragmento CO₂H⁺.

Se observa que utilizar GP favorece aparición de ciertos fragmentos en comparación de cuando no se utilizan. Este fenómeno se muestra claramente en la figura 20.

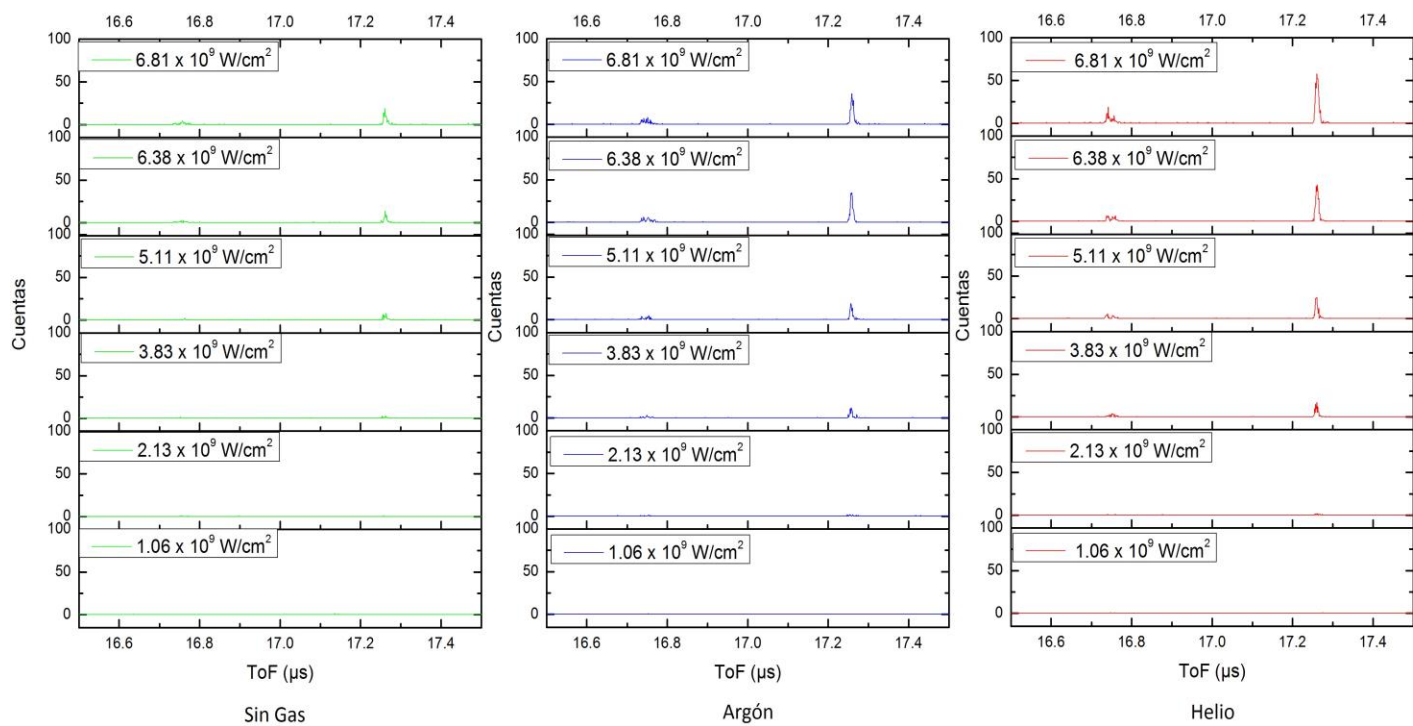
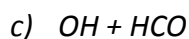
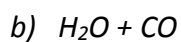
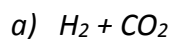
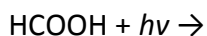


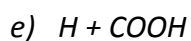
Figura 20: Fragmentos O^+ y OH^+ en comparación de cuando se usan gases portadores y cuando no.

4.2 Rutas de Disociación

En la segunda mitad del siglo XX han propuesto rutas de disociación de la molécula de ácido fórmico cuando se lleva a cabo la absorción de fotones de longitud de onda entre 220 y 250 nm de ($n \rightarrow \pi^*$), por ejemplo, las rutas de disociación propuestas por {Ebata, 1987} en experimentos de fluorescencia son:



Posteriormente {Su, 2000} usando fotones de 248 y 193 nm propusieron dos rutas más:



Los canales más probables son el (*a*) y el (*b*) y se ha determinado experimentalmente que la reacción predominante es el canal (*b*). Cálculos teóricos {Goddard, 1992} han determinado que la energía necesaria para inducir la disociación por el canal (*a*) es de 2.95 eV y 3.08 eV para el canal (*b*). Los canales (*c*) – (*e*) suelen ocurrir a partir de estados electrónicamente excitados debido a la necesidad de mayor energía para estas reacciones. Los cinco canales de disociación pueden ocurrir también mediante D-I multifotónica. En el presente trabajo la energía asociada a cada fotón es de 3.5 eV y los fragmentos detectados coinciden con el canal de disociación (*b*) ya que los fragmentos H_2O^+ y CO^+ se pueden

apreciar en todos los espectros generados mientras que el fragmento H_2^+ no se detectó en ninguno de estos. El fragmento CO_2^+ es observable en los espectros generados con los pulsos láser a partir de $3.63 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ y sus cantidades son muy pequeñas en comparación con otros fragmentos tales como H_2O^+ , CO^+ , C^+ y H^+ y es posible atribuir su aparición en los espectros a causa de—otros mecanismos como interacción entre fragmentos, posterior a la disociación molecular y no directamente a través del canal de disociación (α).

Los fragmentos encontrados que se presentan en este trabajo son similares a los fragmentos encontrados en el trabajo de Manuela S. Arrunda {Arrunda, 2012} usando fotones entre 12.24 y 19.4 eV provenientes de un sincrotrón. Kiyohito Tabayashi {Tabayashi, 2006}, utilizó fotones provenientes de un sincrotrón con energías mayores a 500 eV. Aun así, existen similitudes entre los fragmentos obtenidos en el presente trabajo y los mencionados.

En el trabajo de Tabayashi se identifican clústers pequeños (de masa menor a la del ion molecular ($m < 46$)), fragmentos del tipo CH_k^+ , ($k > 2$). Estos clústers pequeños también fueron detectados en este trabajo, en especial se encontraron fragmentos que contenían H_3^+ .

Un aspecto importante es que en los espectros obtenidos en este trabajo se detectaron dos señales con masas $m = 24$ y 36 que se pueden relacionar con los iones C_2^+ y C_3^+ , los cuales no han sido reportados previamente en trabajos de foto fragmentación de ácido fórmico. Una cualidad de la molécula de ácido fórmico es su afinidad para formar dímeros, es decir, existe un equilibrio constante entre el número de monómeros y de dímeros de esta molécula cuando se encuentra a temperatura ambiente {Halford, 1942}. Por lo tanto, el fragmento C_2^+ podría formarse a partir de la fragmentación de un dímero y el C_3^+ a partir de la interacción de un trímero. Determinar con exactitud si los fragmentos en cuestión provienen de la fragmentación de un dímero o de alguna otra fuente excede los límites de esta investigación.

En el trabajo Manuela S. Arrunda se observa que la diversidad de los fragmentos obtenidos no varía conforme se aumenta la energía de los fotones, los cambios se pueden observar

en la aportación a la corriente iónica total de cada fragmento que se relaciona con extensividad de la fragmentación. En el presente trabajo no se cambió la energía de los fotones, pero se aumentó la intensidad de los pulsos del láser y se observó un comportamiento similar aun cuando se utilizaron los GP. En la tabla siguiente se muestran las diferentes aportaciones de corriente iónica de cada fragmento y se hace una comparación entre el comportamiento cuando se utilizan GP y cuando no.

Sin Gas		Intensidad (W/cm ²)				
Masa	Ion	1.06 x10 ⁹	2.1 x10 ⁹	3.8 x10 ⁹	5.5 x10 ⁹	6.8 x10 ⁹
1	H ⁺	0.0092	0.07718	0.51627	1.42806	2.33909
12	C ⁺	0.18613	1.1457	3.78291	6.37804	8.18339
18	H ₂ O ⁺	0.00311	0.03053	0.31957	0.92393	1.5021
24	C ₂ ⁺	0.08026	0.40914	1.57523	2.81769	3.71164
28	CO ⁺	0.01425	0.02439	0.08575	0.18596	0.26204
45	CO ₂ H ⁺	0	0	0.03122	0.05827	0.06133

Argón		Intensidad (W/cm ²)				
Masa	Ion	1.06 x10 ⁹	2.1 x10 ⁹	3.8 x10 ⁹	5.5 x10 ⁹	6.8 x10 ⁹
1	H ⁺	0.04596	0.31379	1.21774	2.20044	3.03562
12	C ⁺	0.55526	2.07003	5.27215	7.43627	8.62987
18	H ₂ O ⁺	0.02525	0.26009	1.16617	2.13957	3.11183
24	C ₂ ⁺	0.16546	0.76864	2.16545	3.23388	3.94269
28	CO ⁺	0.00855	0.07083	0.21718	0.32533	0.45214
45	CO ₂ H ⁺	0.00398	0.01388	0.0558	0.04955	0.06044

Helio		Intensidad (W/cm ²)				
Masa	Ion	1.06 x10 ⁹	2.1 x10 ⁹	3.8 x10 ⁹	5.5 x10 ⁹	6.8 x10 ⁹
1	H ⁺	0.04655	0.29079	1.53887	2.83971	4.73612
12	C ⁺	0.64139	2.31078	6.1589	8.61092	10.30831
18	H ₂ O ⁺	0.09429	0.5499	2.43547	3.64014	5.46738
24	C ₂ ⁺	0.21579	0.90998	2.58433	4.00313	5.17476
28	CO ⁺	0.03215	0.08785	0.22362	0.34804	0.54615
45	CO ₂ H ⁺	0	0.03284	0.07541	0.0676	0.08579

Tabla 2: Comparación de la corriente iónica con y sin gas portador

Con los espectros de TOF que se presentan en este trabajo se puede obtener información acerca del canal a través del cual un fragmento iónico se forma de acuerdo con los trabajos mencionados. Así mismo es posible determinar a partir de las corrientes iónicas cuales son los fragmentos más abundantes. Podemos estimar la energía necesaria para su formación por el número de fotones absorbidos para la producción de cada fragmento (Ec. 1.2).

4.3 Corriente Iónica Total

La corriente iónica total (CIT) de un espectro TOF es la suma de todas las CI de las señales que lo conforman.

$$CIT = \sum_{i=1}^a CI_i \quad (4.2)$$

La fragmentación molecular, así como la intensidad de las CIT están fuertemente influenciadas por los gases portadores. A la fecha no se tienen reportes precisos sobre los efectos de gases portadores en la dinámica de fragmentación del ácido fórmico. Aparentemente el gas de portador favorece la fotodisociación molecular. Se puede observar el aumento de la corriente iónica total en comparación de cuando no se usan, el aumento más notable se observa cuando se utiliza Helio. (Figura 21)

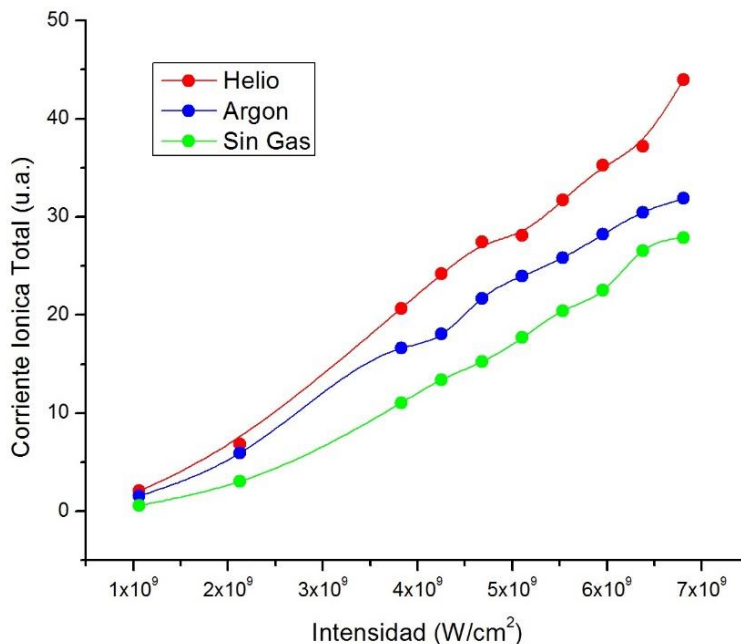


Figura 21: CIT en función de la intensidad en el intervalo de energías con y sin gas portador

4.3.1 Porcentaje de corriente iónica

El porcentaje de corriente iónica (%CIT) de cada fragmento es el cociente entre la CI de cada fragmento y la CIT del espectro. Mediante los porcentajes de la corriente iónica de cada uno de los productos es posible determinar cuáles son los fragmentos más abundantes y algunos aspectos sobre la dinámica de la fragmentación al variar la intensidad del láser.

$$\%CIT = \frac{CI_i}{CIT} * 100 \quad (4.3)$$

La producción de los iones más abundantes y por ende los que tienen un mayor aporte a la corriente iónica total son: H⁺, C⁺, CH⁺, CH₂⁺, CH₃⁺, H₂O⁺, C₂⁺, C₂H⁺, C₂H₂⁺ y COH⁺, representando aproximadamente el 80% en el intervalo de energías mencionado. El ion C⁺

es el fragmento más abundante encontrado en los espectros TOF aportando más del 20 % de la corriente iónica total

En la *tabla 3* se muestran los porcentajes de corriente iónica de los fragmentos más abundantes. Se muestran como un promedio de todos los valores de %CIT en todo el intervalo de energía por pulso utilizado cuando se utilizan los GP y cuando no.

Se puede observar que los GP contribuyen a la producción de ciertos fragmentos como el H^+ y H_2O^+ , y a la vez inhiben la formación de fragmentos como C^+ y C_2^+ .

Las CI de todos los fragmentos experimentan un aumento gradual al incrementar la intensidad del láser, sin embargo, los %CIT de algunos fragmentos poseen diferentes patrones de comportamiento.

Masa	Ion	%CIT		
		Sin Gas	Argón	Helio
1	H^+	8.38	9.52	10.76
12	C^+	29.35	27.07	23.43
13	CH^+	4.27	4.96	5.11
14	CH_2^+	2.71	2.84	2.83
15	CH_3^+	5.12	5.07	5.62
18	H_2O^+	5.38	9.76	12.42
24	C_2^+	13.31	12.37	11.76
25	$(C_2+H)^+$	5.38	5.10	5.16
26	$(C_2+H_2)^+$	8.24	7.46	7.51
29	COH^+	7.57	5.34	5.12
44	CO_2^+	0.11	0.17	0.10
45	CO_2H^+	0.21	0.18	0.19

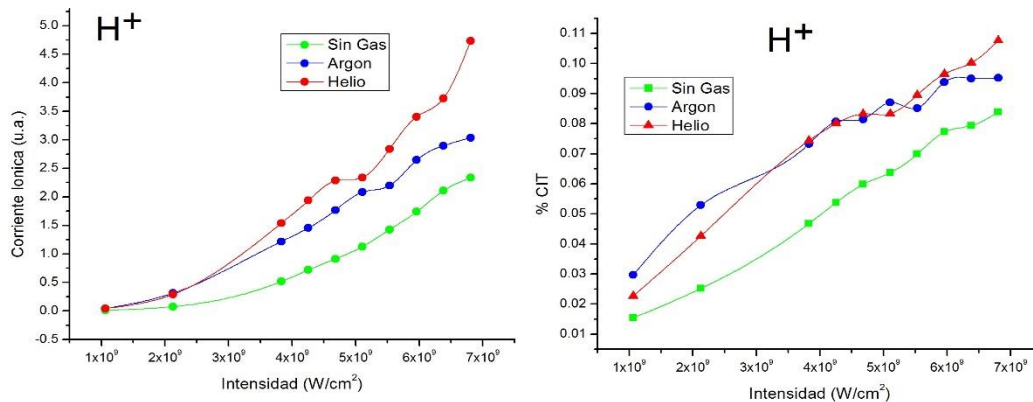
Tabla 3: % CIT promedio de los iones más abundantes en el intervalo de energías de 1.6 – 10.6 mJ/pulso.

Se observó que todos los fragmentos que contienen H^+ en su composición (H , C_NH , OH) pero $m < 40$ tienden a aumentar su contribución a la corriente iónica total. La contribución de los de mayor masa ($m > 40$) tienden a decrecer, es decir, aunque individualmente su corriente

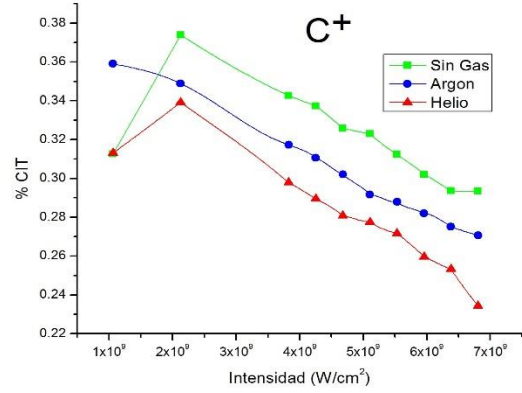
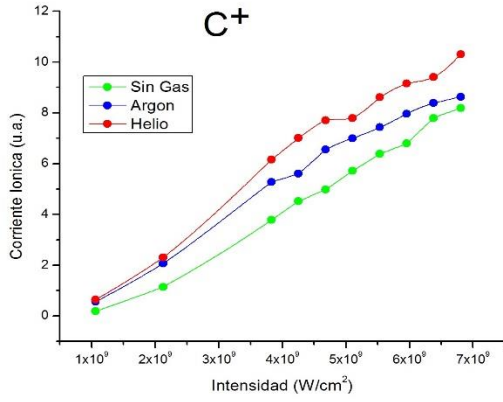
iónica siga aumentando conforme aumenta la potencia del láser su aportación a la corriente iónica total decrece.

Sin embargo, para el fragmento C^+ ($m=12$), su CI es la mayor en todos casos, pero, conforme se aumenta la potencia del láser su %CIT tiende a disminuir. Esto sucede se utilicen gases portadores o no.

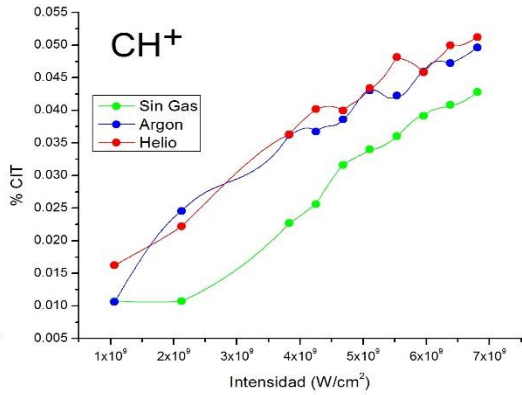
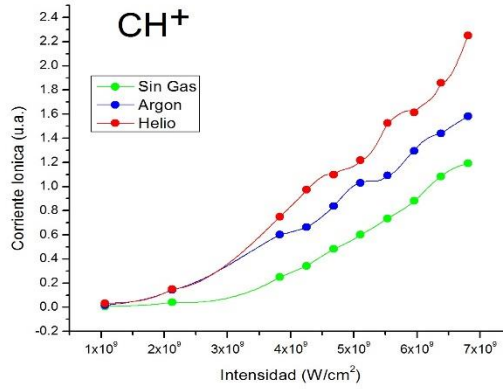
Sin GP y cuando se utiliza Helio se observa que las aportaciones a la corriente iónica total del fragmento C^+ poseen un patrón ascendente hasta 3.3 mJ/pulso (100 W/cm^2), a partir de ese punto sus aportaciones a la corriente iónica total van en decremento. Es posible que se alcance su energía de saturación en este intervalo, alrededor de los 6 mJ/pulso . Análogamente ocurre para el fragmento C_2^+ ($m=24$). A continuación, se muestra la comparación entre la CI y el %CIT de los fragmentos más abundantes (Fig. 22).



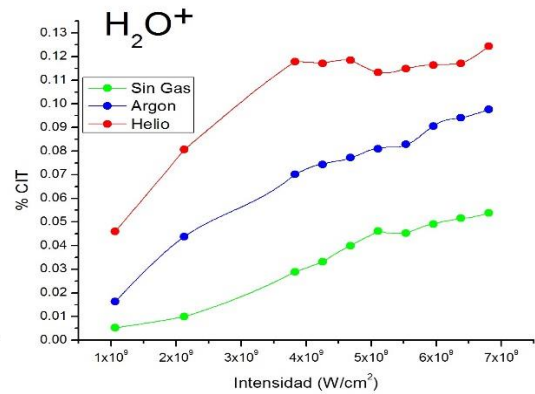
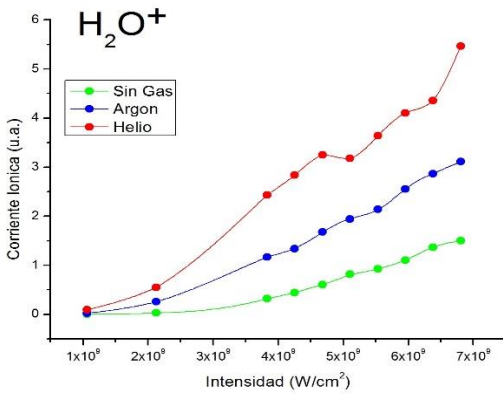
(a)



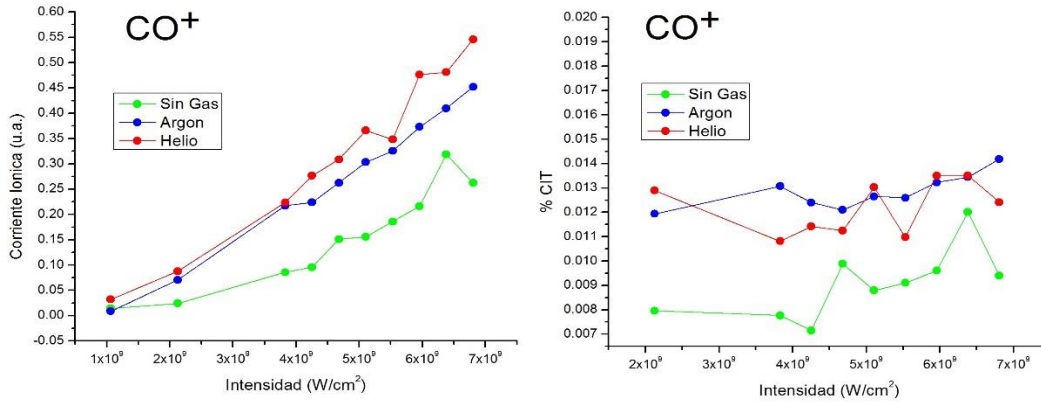
(b)



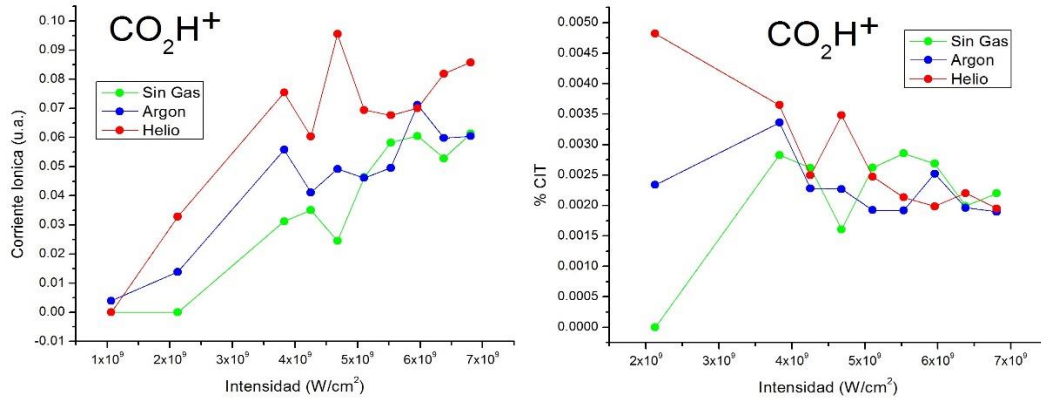
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 22: Graficas de intensidad contra CI y %CIT de los fragmentos más abundantes.

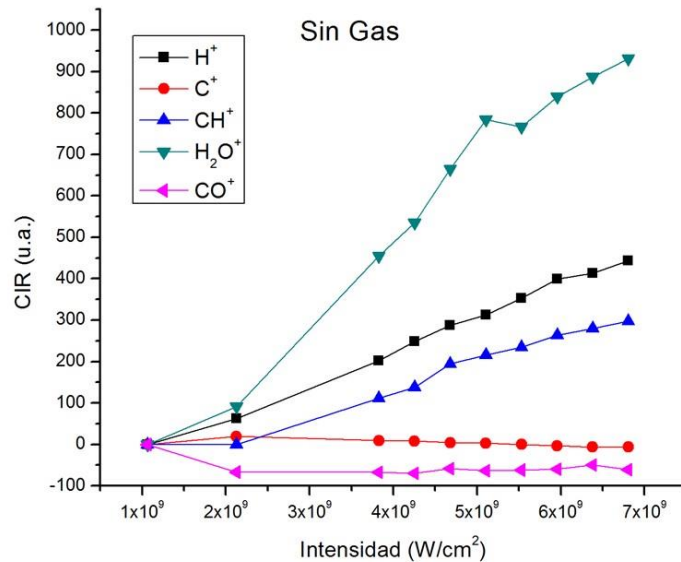
Un método para poder comparar la producción de todos los iones en función de la intensidad es normalizar el %CIT. Considerando como punto de referencia el %CIT a la mínima intensidad se puede observar el porcentaje de crecimiento de los fragmentos y compararlos a una misma escala (Fig. 23), al porcentaje de crecimiento definimos como la corriente iónica relativa (CIR) y %CIT min a la corriente iónica total a la mínima intensidad, de manera que en todos los casos esta cantidad es cero.

$$CIR_i = \left[\left(\frac{\%CIT_i}{\%CIT_{min}} \right) * 100 \right] - 100 \quad (4.4)$$

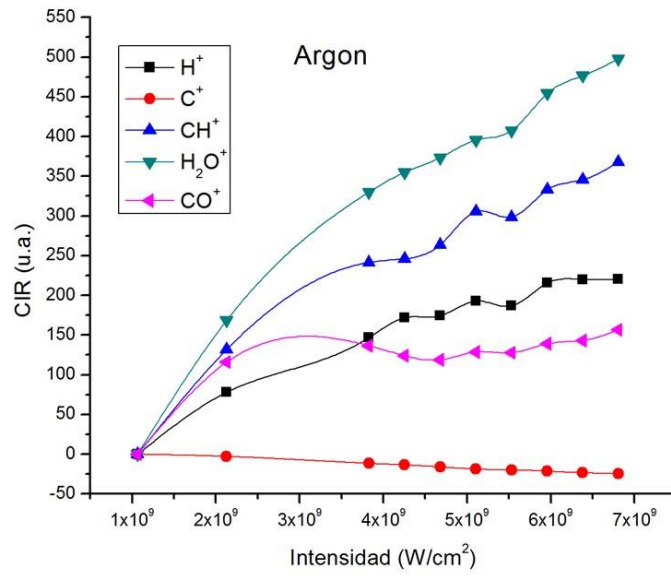
La CIR del fragmento H^+ muestra un comportamiento casi lineal en función del aumento de intensidad (*Fig.23a*). La CIR de este fragmento a la máxima intensidad, sin gas portador es 440 veces mayor en comparación a la mínima intensidad, 220 veces mayor cuando se utiliza argón como gas portador y 370 mayor cuando se utiliza Helio.

En cambio, el comportamiento del fragmento C^+ se mantiene casi constante comparado con otros fragmentos.

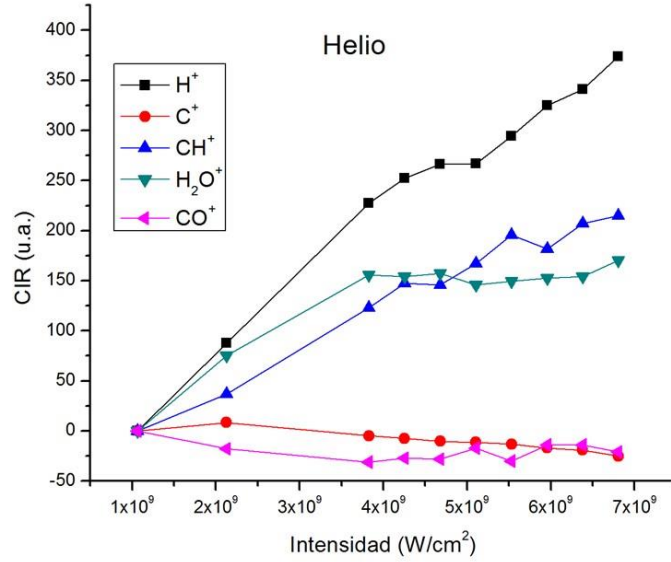
El fragmento H_2O^+ presenta valores para CIR que van de más de 900 veces mayor cuando no se utilizan gases portadores, a casi 500 cuando se utiliza argón y solo 160 cuando se utiliza Helio como gas portador.



(a)



(b)



(c)

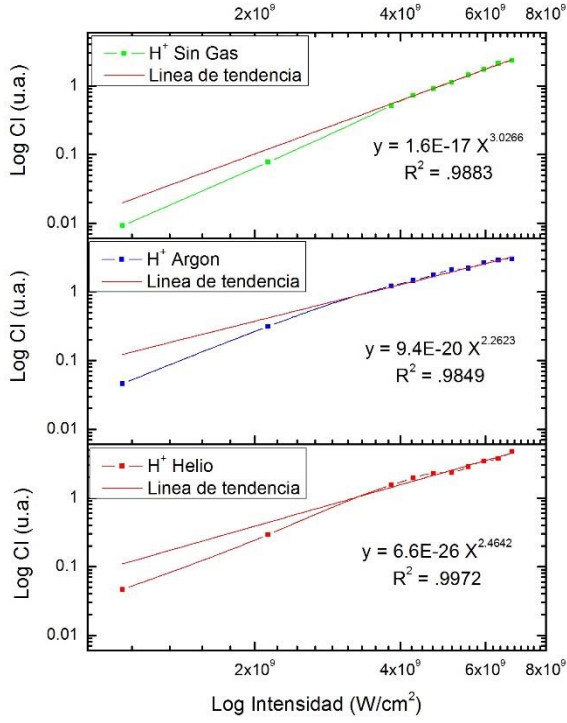
Figura 23: Comparación entre las CIR de los fragmentos más abundantes.
 (a) Sin gas, (b) Argón y (c) Helio

4.4 Número de fotones absorbidos

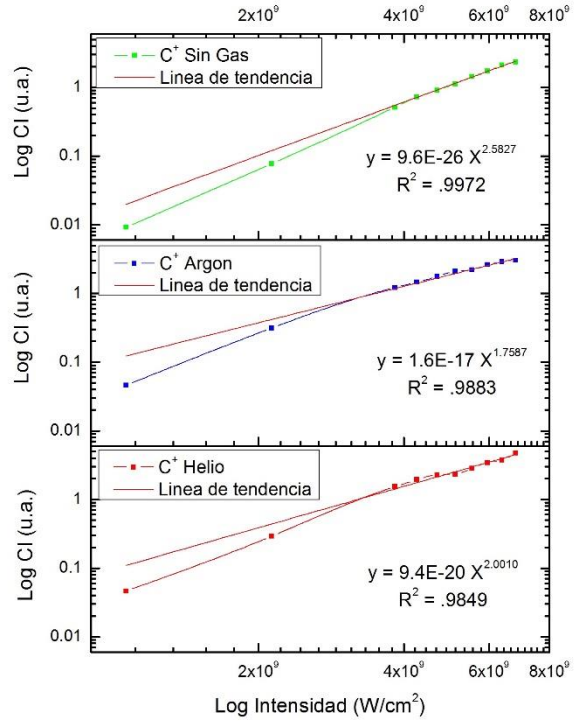
La probabilidad de ionización es proporcional a la corriente iónica (CI), por lo tanto, a la n -ésima potencia de la intensidad I de la radiación láser, n corresponde al número de fotones necesarios para la formación de un ion.

$$CI \propto \sigma I^n. \quad (4.5)$$

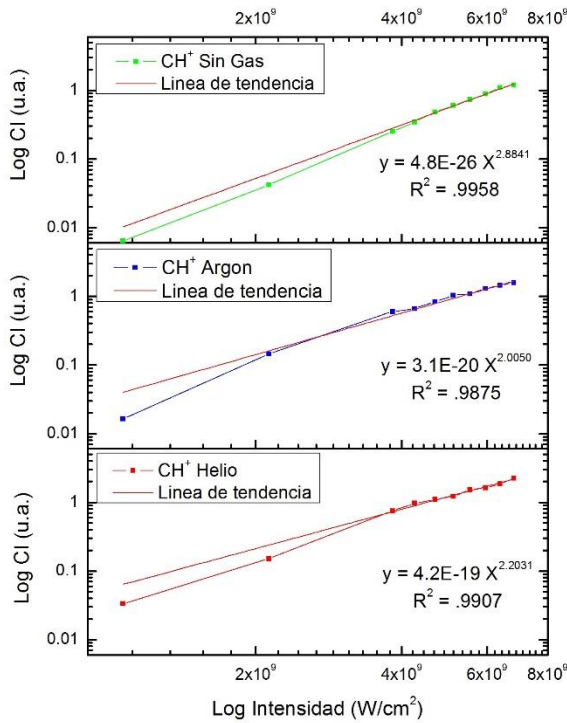
El análisis se realizó a todo intervalo de intensidades ($1.06 \times 10^9 - 6.81 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$). Al graficar el logaritmo de las CI ($\text{Log } CI$) en función del logaritmo de las intensidades del láser ($\text{Log } I$) se obtuvo el número de fotones (*Fig. 24*). A esta curva se le ajusta una línea de tendencia, línea que se ajusta una ecuación de la forma: $y = \alpha x^n$ donde α es una constante y el exponente n de la x es el número de fotones necesarios para inducir la formación de un ion en particular.



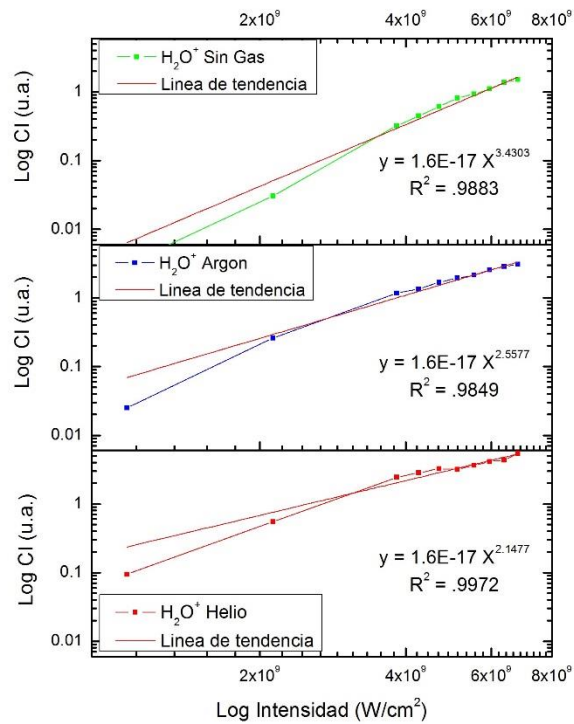
(A)



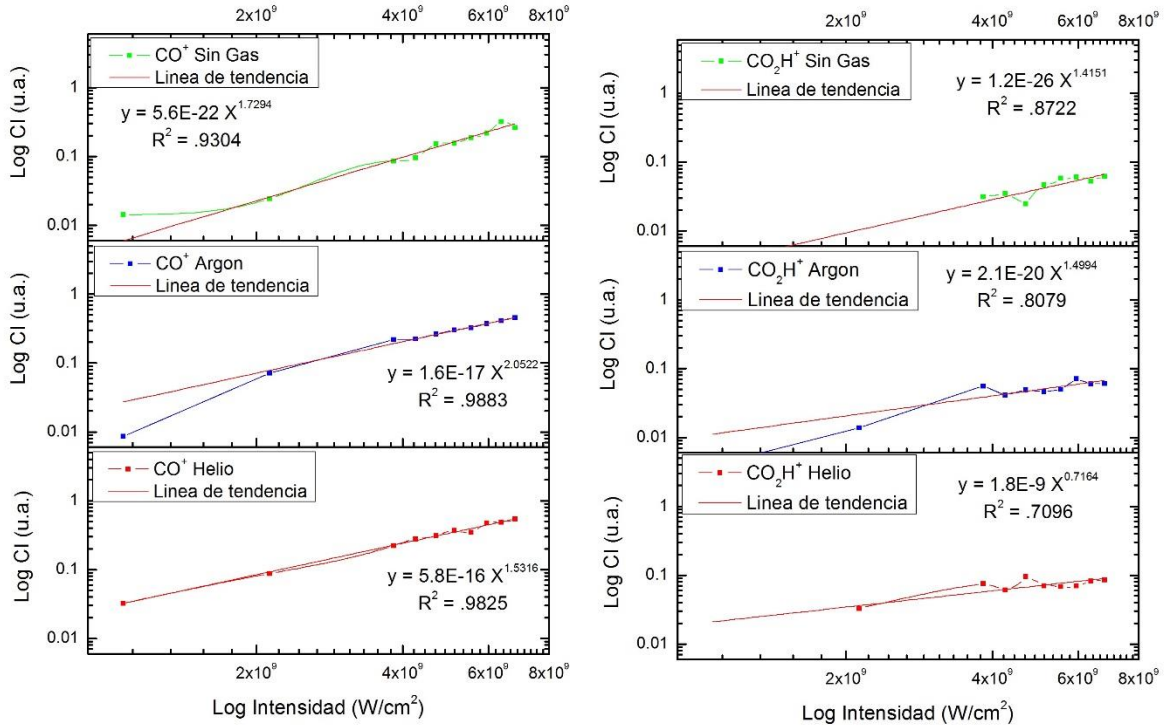
(B)



(C)



(D)



(E)

(F)

Figura 24: Línea de tendencia para obtener el número de fotones necesarios para generar los fragmentos más abundantes.

Esta ecuación se presenta acompañada de su respectivo coeficiente de determinación R² que proporciona exactitud al valor de n. Este coeficiente adquiere valores entre 0 y 1. Siendo 1 el que representa mayor exactitud. De esta manera se realizó el cálculo de fotones que se presenta como parte del análisis para los iones más abundantes (Tabla 4).

Ion	Número de Fotones		
	Sin Gas	Argón	Helio
H ⁺	3.02	2.26	2.46
C ⁺	2.58	1.75	2.01
CH ⁺	2.88	2.00	2.20
O ⁺	N/D	3.56	4.08
OH ⁺	3.25	2.66	3.26
H ₂ O ⁺	3.43	2.55	2.14
C ₂ ⁺	2.09	1.69	1.68
C ₂ H ⁺	2.44	1.63	1.75
CO ⁺	1.72	2.05	1.53
COH ⁺	2.26	1.63	1.68
CO ₂ ⁺	0.80	1.03	1.37
CO ₂ H ⁺	1.41	1.49	0.71

Tabla 4: Fotones necesarios para la formación del ion.

El hecho de que los fotones absorbidos reportados en el presente trabajo no sean valores enteros puede explicarse si consideramos que los valores son el resultado de la energía retenida por el ion a quedarse en un estado excitado. En general el número de fotones oscila entre 1 y 4 por lo que esto motiva a pensar que la formación de los fragmentos viene de estados muy excitados por la disociación previa. La energía equivalente al número de fotones calculado se presenta en la tabla 5.

Ion	Energía para producir fragmentos (eV)		
	Sin Gas	Argón	Helio
H ⁺	10.57	7.91	8.61
C ⁺	9.03	6.12	7.03
CH ⁺	10.08	7	7.7
O ⁺	N/D	12.4	14.2
OH ⁺	11.37	9.31	11.4
H ₂ O ⁺	12.01	8.92	7.49
C ₂ ⁺	7.31	5.91	5.88
C ₂ H ⁺	8.54	5.70	6.12
CO ⁺	6.02	7.17	5.35
COH ⁺	7.91	5.70	5.88
CO ₂ ⁺	2.8	3.60	4.79
CO ₂ H ⁺	4.93	5.21	2.48

Tabla 5: Energía absorbida para la formación del ion

Conclusiones

En este trabajo se estudió la fragmentación molecular del ácido fórmico por absorción multifotónica. Los resultados obtenidos muestran que la dinámica de fotofragmentación con pulsos láser de 6.5 ns y longitud de onda de 355 nm.

Se obtuvieron 45 espectros de masa en el rango de intensidades láser de 1.06×10^9 a 6.81×10^9 W/cm². Se elaboró una curva de calibración para cada espectro y se caracterizó cada ion detectado. Se analizó la dependencia entre la energía/pulso láser y la abundancia de los iones derivados de la fragmentación molecular bajo tres condiciones experimentales: con gas Helio y Argón como gases portadores y sin gas portador.

Los principales fragmentos encontrados son: H⁺, C⁺, H₂O⁺, CH⁺ y C₂⁺, de los cuales el más abundante es C⁺. Se detectaron los clústers pequeños C_iH₃⁺ (i=1, 2,3), aparentemente estos fragmentos se forman por transferencia de protones, el ion de CH₃⁺, un fragmento ampliamente estudiado y producto de transferencia de H⁺ también ha sido encontrado. Se observó que la producción del ion O⁺ depende de la intensidad del láser.

Se detectaron los fragmentos C₂⁺ y C₃⁺; C₂⁺ es uno de los fragmentos más abundantes encontrados en los espectros. No se encontró en la literatura consultada, datos experimentales que reporten la aparición de estos fragmentos a partir de la fotofragmentación de ácido fórmico.

Se observó que la fragmentación molecular está fuertemente influenciada por los gases portadores Helio y Argón. Ya que la intensidad de los espectros y las CI de los fragmentos detectados aumentan considerablemente en comparación a cuando no se utilizan los GP.

Se estimaron las CI de los fragmentos y se relacionó con la intensidad del láser para poder calcular el número de fotones absorbidos necesarios de cada fragmento. Esos cálculos indican que la fragmentación molecular ocurrió por la absorción de entre 1 y 4 fotones de 3.5 eV.

Considerando que la energía de los enlaces de ruptura más probables del ácido fórmico son 2.95 eV y 3.08 eV respectivamente el comportamiento encontrado sugiere la fragmentación de la molécula por la vía de disociación $\text{HCOOH} + h\nu \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ (3.08 eV).

La fragmentación molecular ocurre principalmente a través de un mecanismo de disociación - ionización y no se detectó la formación del ion molecular padre (CO_2H_2^+ , $m = 46$).

Finalmente es importante mencionar que los estudios del ácido fórmico utilizando interacciones multifotónicas con radiación láser son escasos y no concluyentes, por lo que se requieren experimentos y tratamientos teóricos adicionales.

Referencias

- Aebersold R.** (2003). Mass Spectrometry-Based Proteomics. *Nature*, 422, 198-207.
- Arrunda M.** (2012). Theoretical–Experimental Study of Formic Acid Photofragmentation in the Valence Region. *The Journal of Physical Chemistry*, 116, 6693-6701.
- Augts S.** (1989). Tunneling Ionization of Noble Gases in a High-Intensity Laser Field. *Physical Review Letters*, 63, 2212-2215.
- Bennett C.** (2011). Laboratory Studies on the Formation of Formic Acid (HCOOH) in Interstellar and Cometary Ices. *The Astrophysical Journal*, 727 1-15.
- Bockelée-Morvan D.** (1999). New Molecules Found in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). Investigating the Link between Cometary and Interstellar Material. *Astronomy and Astrophysics*, 353, 1104-1114.
- Delone N., & Krainov, V.** (1994). *Multiphoton Processes in Atoms*. Ed. Springer-Verlag, ISBN: 978-3-642-62969-3.
- Ebata T.** (1987). Photodissociation of Formic Acid: Internal State Distribution of OH Fragment. *The Journal of Physical Chemistry*, 91, 6095-6097.
- Ehrenfreund P.** (2000). Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets and Meteorites: A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 38, 427-483.
- Engelking P. C.** (1987). Determination of Cluster Binding Energy from Evaporative Lifetime and Average Kinetic Energy Release: Application to (CO₂), and Ar, Clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 87, 936-940.
- Fenn J.** (1989). Electrospray Ionization for Mass spectrometry of Large Biomolecules. *Science*, 246, 64-71.

- Gobeli D.** (1985). Laser Multiphoton Ionization-Dissociation Mass Spectrometry. *Chemical Reviews*, 85, 529-554.
- Goddard J.** (1992). The Decarboxylation and Dehydration Reactions of Monomeric Formic Acid. *The Journal of Chemical Physics*, 96, 1158-1166.
- Halford J. O.** (1942). Entropy of Monomeric Forms of Formic Acid and Acetic Acid. *Journal of Chemical Physics*, 10, 582-584.
- Ioanoviciu D.** (2001). Ion-optical Properties of Time-of-flight Mass Spectrometers. *International Journal of Mass Spectrometry*, 206, 211-229.
- Joachain C.** (2003). Relativistic Effects in Laser-atom Interactions. *Physica Scripta*, 68, 72-75.
- Kantrowitz A.** (1951). A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical. *Review of Scientific Instruments*, 22, 328-332.
- Keldysh L.** (1964). Ionization in the Field of a Strong Electromagnetic Wave. *Soviet Physics JEPT*, 20, 1307-1314.
- Kosmidis C.** (1999). Multiply Charged Intact Ions of Polyatomic Cyclic Molecules Generated by a Strong Laser Field. *The Journal of Physical Chemistry*, 103, 6950-6955.
- Lambropulos P.** (1980). Reaching VUV Transitions with Multiphoton Processes. *Applied Optics*, 19, 3926-3933.
- Ledingham K. W.** (1999). Multiply Charged Ions from Aromatic Molecules Following Irradiation in Intense Laser Fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 103, 2952-2963.
- Leoforestier C.** (1982). Time-Dependent Semiclassical R-Matrix Theory of Multiphoton Dissociation. *Physical Review A*, 25, 1250-1253.
- Mainfray G.** (1991). Multiphoton Ionization of Atoms. *Reports on Progress in Physics*, 54, 1333-1372.
- Mamyrin B.** (1994). Laser Assisted Reflectron Time-of-flight Mass Spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 131, 1-19.
- Mamyrin B.** (2001). Time-of-flight Mass Spectrometry (Concepts, Achievements, and Prospects). *International Journal of Mass Spectrometry*, 206, 251-266.

- Mevel E.** (1993). Atoms in Strong Optical Fields: Evolution from Multiphoton to Tunnel Ionization. *Physical Review Letters*, 70, 406-409.
- Pilling S.** (2006). Ionization and Dissociation of the Formic Acid Molecule by Protons and Electrons. *Brazilian Journal of Physics*, 36, 538-540.
- Protopapas M.** (1997). Strong Field Ionization in Arbitrary Laser Polarizations. *Physical Review Letters*, 79, 4550-4553.
- Shchatsinin I.** (2009). Free Clusters and Free Molecules in Strong, Shaped Laser Fields (Tesis doctorado). Universidad Freien Universit"at Berlin, 20.
- Su H.** (2000). Photodissociation of Formic Acid. *Journal of Chemical Physics*, 113, 1891-1897.
- Tabayashi K.** (2006). Inner-shell Excitation Spectroscopy and Fragmentation of Small Hydrogen-bonded Clusters of Formic Acid after Core Excitations at the Oxygen K edge. *The Journal of Physical Chemistry*, 125, 194307.1-194307.10.
- Thomson J.** (1913). On the Appearance of Helium and Neon in Vacuum Tubes. *Nature*, 90, 645-647.
- Wiley W.** (1955). Time-of-Flight Spectrometer with Improved Resolution. *The Review of Scientific Instruments*, 26, 1150-1157.
- Zuckerman B.** (1971). Microwave Detection of Interstellar Formic Acid. *The Astrophysical Journal*, 163, L41-L45.