

**FOTOIONIZACIÓN Y FOTODISOCIACIÓN DE ALCOHOLES LINEALES POR  
ABSORCIÓN MÚLTIPLE DE FOTONES.**

**LEONARDO MUÑOZ RUGELES**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2011**

**FOTOIONIZACIÓN Y FOTODISOCIACIÓN DE ALCOHOLES LINEALES POR  
ABSORCIÓN MÚLTIPLE DE FOTONES.**

**LEONARDO MUÑOZ RUGELES**

**Trabajo de grado para optar el título de  
QUÍMICO**

**DIRECTOR DE INVESTIGACIÓN UIS:**

**ENRIQUE MEJÍA OSPINO**

**Dr. en Ciencias Químicas.**

**DIRECTOR DE INVESTIGACIÓN UNAM:**

**JUAN CARLOS POVEDA JARAMILLO**

**Dr. en Ciencias Químicas**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2011**

## **AGRADECIMIENTOS**

*Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Colisiones Atómicas, Moleculares y Óptica, del Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM, y financiado por CONACYT, concesión número 82521, y PAIIT-UNAM, concesiones IN108009 e IN107-310.*

*Agradezco a la Dra. María del Carmen Cisneros Gudiño y al Dr. Ignacio Álvarez Torres por darme la oportunidad de pertenecer a su laboratorio, al Dr. Juan Carlos Poveda Jaramillo por toda la ayuda y conocimiento transmitido durante mi estancia en México.*

*A mi madre, por darme la vida, por darme la oportunidad de hacer lo que me gusta y seguir mi camino con libertad, por mostrarme lo que es amar sin esperar nada a cambio. A mi hermana Natalia y mi hermano Álvaro, dos seres muy importantes en mi vida, a mis sobrinos por darme inspiración con su ternura e ingenuidad.*

*A mi tía Eugenia y mi tío Álvaro por proporcionarme la oportunidad de estudiar en la Universidad Industrial de Santander.*

*Al Profesor Enrique Mejía y al Profesor Rafael Cabanzo, por darme la oportunidad de aprender de ellos a nivel académico y a nivel humano, por la confianza depositada en mí.*

*A mi amigo y compañero de trabajo Antonio Contreras, por apoyarme en momentos difíciles y haberme permitido aprender de él.*

*A Sonia Villamizar por su gran apoyo en momentos de tristeza, e importante compañía en momentos de felicidad.*

*A todas las personas que siempre me han deseado lo mejor sin esperar nada a cambio.*

*Leonardo Muñoz Rugeles*

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS	21
1.1 ALCOHOLES	21
1.2 PROCESOS DE IONIZACIÓN	21
1.2.1 IONIZACIÓN MULTIFOTÓNICA	22
1.2.1.1 Fotoionización por Absorción Resonante Multifotónica	24
1.2.1.2 Fotoionización No Resonante por Absorción de Múltiples Fotones	24
1.2.2 IONIZACIÓN POR SUPRESIÓN DE BARRERA	25
1.2.3 IONIZACIÓN POR TUNELAJE	26
1.3 DIFERENCIACIÓN ENTRE PROCESOS MPI, IT E ISB	27
1.3.1 CÁLCULO DEL PARÁMETRO ADIABATICIDAD, $\gamma$	28
1.3.1.1 Teoría de Keldysh	28
1.3.1.2 Modelo Basado en la Estructura Molecular: $\gamma(\psi)$	30
1.3.2 PROBABILIDAD DE TUNELAJE	31
1.3.2.1 Aproximación WKB	31
1.3.2.2 Aproximación Ammosov – Delone – Krainov: ADK	33
1.4 ESPECTROMETRÍA DE MASAS: ANALIZADOR DE TIEMPO DE VUELO	34
1.4.1 ANALIZADOR DE MASAS R-TOF	36
1.4.1.1 Reflector de una etapa	37
1.4.1.2 Reflector de dos etapas	39
1.4.2 IONIZACIÓN ASISTIDA POR LÁSER	40
1.5 FUENTE DE ESPECIES NEUTRAS	40
1.5.1 HAZ MOLECULAR EFUSIVO	41
1.5.2 HAZ MOLECULAR SUPERSÓNICO	41

1.5.3 DESORCIÓN LÁSER	42
1.6 INTERPRETACIÓN DE ESPECTROS MASAS: ALCOHOLES	43
1.7 ALCOHOLES LINEALES EN CAMPOS LÁSER INTENSOS: DISOCIACIÓN	45
2. METODOLOGÍA	47
2.1 EXPERIMENTOS	47
2.2 MUESTRA: GENERACIÓN DEL JET MOLECULAR	47
2.2.1 FUENTES LÁSER	48
2.2.2 ANALIZADOR DE TIEMPO DE VUELO: R-ToF	49
2.2.3 DETECCIÓN Y DIGITALIZACIÓN	49
2.4 CÁLCULOS	49
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
3.1 CALIBRACIÓN	52
3.2 FOTODISOCIACIÓN	53
3.2.1 METANOL	53
3.2.2 ETANOL	56
3.2.3 <i>n</i> -PROPANOL	58
3.2.4 <i>n</i> -BUTANOL	59
3.2.5 <i>n</i> -PENTANOL	61
3.3 ORDEN DEL PROCESO DE IONIZACIÓN	62
3.3.1 METANOL	62
3.3.2 ETANOL	66
3.3.3 <i>n</i> -PROPANOL	69
3.3.4 <i>n</i> -Butanol	73
3.3.5 <i>n</i> -Pentanol	75
3.4 CONFIRMACIÓN DEL MECANISMO DE IONIZACIÓN: CÁLCULOS	77
3.4.1 METANOL	78
3.4.2 ETANOL	85

3.4.3 <i>n</i> -PROPANOL	88
3.4.4 <i>n</i> -BUTANOL	92
3.4.5 COMPARACIÓN DE $\gamma(\psi)$ ENTRE ALCOHOLES	96
4. CONCLUSIONES	99
5. RECOMENDACIONES	101
REFERENCIAS	102

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Propiedades de fuente láser de iones y analizadores de masas R-ToF [8].	40
Tabla 2. Voltajes utilizados para separación de masas en el analizador R-ToF. Todos los parámetros tienen unidades de Volts.	49
Tabla 3. Orden del proceso Ionización-Fragmentación para el Metanol en el rango de relación masa/carga=1-32.	64
Tabla 4. Orden del proceso de Ionización-Fragmentación para el Metanol a 355nm en el rango de relación $m/q = 1-32$ .	66
Tabla 5. Orden del proceso de Ionización-Fragmentación para el Etanol en el rango de relación masa/carga=1-46.	69
Tabla 6. Orden del proceso de Ionización-Fragmentación para el <i>n</i> -Propanol en el rango de relación masa/carga=1-60.	72
Tabla 7. Orden del proceso de Ionización-Fragmentación para el <i>n</i> -Butanol relación masa/carga=1-60.	75
Tabla 8. Orden del proceso de Ionización-Fragmentación para el <i>n</i> -Pentanol en el rango de relación masa/carga=1-60.	77
Tabla 9. Parámetro de adiabaticidad para el Metanol a 266nm calculado a diferentes valores de campo.	82
Tabla 10. Parámetro de adiabaticidad para el Metanol calculado a diferentes valores de campo a 355nm.	85
Tabla 11. Parámetro de Adiabaticidad para el Etanol calculado a diferentes valores de campo a 266nm.	88
Tabla 12. Parámetro de Adiabaticidad para el <i>n</i> -Propanol calculado a diferentes valores de campo a 266nm.	91

Tabla 13. Parámetro de Adiabaticidad para el <i>n</i> -Butanol calculado a diferentes valores de campo a 266nm.	95
Tabla 14. $\gamma_1(\psi)$ para el Metanol, Etanol, <i>n</i> -Propanol y <i>n</i> -Butanol a 266 nm.	97

## LISTA DE FIGURAS.

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Comparación entre Agua y Metanol.	21
Figura 2. Absorción de fotones en un proceso MPI.	23
Figura 3. Procesos intramoleculares durante excitación láser.	23
Figura 4. Distorsión del Potencial electrostático molecular por efecto el campo eléctrico del láser, induciendo ISB.	25
Figura 5. Energía potencial para una partícula en una caja unidimensional con paredes de altura y espesor finitos.	26
Figura 6. Potencial electrostático perturbado por el campo eléctrico del láser induciendo ionización por Tunelaje.	27
Figura 7. Potencial de rango cero. y representan los puntos de inflexión interno y externo, respectivamente.	28
Figura 8. Pasos cruciales en la determinación de $\gamma$ basado en la estructura [2].	30
Figura 9. Sistema MS-ToF lineal.	34
Figura 10. Enfoque del tiempo de vuelo por reflexión en un campo eléctrico homogéneo: (A) Reflector de una etapa; (B) Reflector de dos etapas (desaceleración-aceleración).	37
Figura 11. Haz molecular efusivo desde una cánula delgada.	41
Figura 12. Haz molecular efusivo desde una válvula pulsada.	42
Figura 13. Mecanismo de fragmentación característico de alcoholes primarios para ionización por impacto de electrones.	43
Figura. 14. Generación de señal a para alcoholes primarios.	44
Figura. 15. Rendimiento iónico de los fragmentos obtenidos por irradiación láser de alcoholes lineales con luz lineal y circularmente polarizada [23].	46

Figura 16. Sistema de inserción de muestra a la cámara de ionización.	47
Figura 17. Sincronía entre la válvula y los pulsos de luz láser.	48
Figura 18. Vectores sobre los cuales se calculó el potencial electrónico.	50
Figura 19. Potencial electrostático perturbado en el metanol en una campo láser a 266 nm y 0.3 mJ/pulso.	51
Figura 20. Calibración del analizador R-ToF. (A) Espectro R-ToF del Naftaleno a 0.6 mJ/pulso; (B) Curva de calibración.	52
Figura 21. Corrimiento temporal con el cambio de la energía/pulso láser.	53
Figura 22. Espectros R-ToF del Metanol a diferentes energías por pulso: (A) 0.300 mJ/pulso, (B) 1.020 mJ/pulso, (C) 2.070 mJ/pulso y (D) 2.610 mJ/pulso a 266nm.	54
Figura 23. Espectros R-ToF del Metanol – 355 nm a diferentes energías por pulso: (A) 2.6, (B) 5.6, (C) 7.9 y (D) 10 mJ/pulso.	55
Figura 24. Espectros R-ToF del Etanol a diferentes energías por pulso: (A) 0.3 mJ/pulso, (B) 1.1 mJ/pulso, (C) 2.067 mJ/pulso y (D) 2.567 mJ/pulso.	57
Figura 25. Espectros R-ToF del n-Propanol a diferentes energías por pulso: (A) 0.267 mJ/pulso, (B) 0.967 mJ/pulso, (C) 1.833 mJ/pulso y (D) 2.5 mJ/pulso.	59
Figura 26. Espectros R-ToF del Butanol a diferentes energías por pulso: (A) 0.367 mJ/pulso, (B) 1.1 mJ/pulso, (C) 2.133 mJ/pulso y (D) 2.567 mJ/pulso.	60
Figura 27. Espectros R-ToF del Pentanol a diferentes energías por pulso: (A) 0.3 mJ/pulso, (B) 1.033 mJ/pulso, (C) 1.9 mJ/pulso y (D) 2.7 mJ/pulso.	61
Figura 28. Señales utilizadas para determinar el orden del proceso para el Metanol a 266 nm. Región correspondiente a iones con relación $m/z = 24-32$ (2.61 mJ/pulso)	63
Figura 29. Corrientes Iónicas para las señales R-ToF del Metanol a 266nm.	63
Figura 30. Corrientes Iónicas para las señales R-ToF del Metanol a 355 nm.	65

Figura 31. Señales utilizadas para determinar el orden del proceso para el Etanol a 266nm. Región correspondiente a iones con relación $m/z = 36-46$ (2.567 mJ/pulso).	67
Figura 32. Corrientes Iónicas para las señales R-ToF del Etanol a 266nm.	68
Figura 33. Corrientes Iónicas para las señales R-ToF del Propanol a 266nm.	71
Figura 34. Corrientes Iónicas para las señales R-ToF del <i>n</i> -Butanol a 266nm.	74
Figura 35. Corrientes Iónicas para las señales R-ToF del <i>n</i> -Pentanol a 266nm.	76
Figura 36. (A) Vector 1 para el Metanol, (B) Potencial electrostático sobre el Vector 1	78
Figura 37. Potencial electrónico del Metanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. (A) 0.098, (B) 0.230 y (C) 0.318 V/Å.	79
Figura 38. Potencial rectangular del Metanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. (A) 0.098, (B) 0.230 y (C) 0.318 V/Å.	79
Figura 39. Potencial de rango cero para el Metanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. (A) 0.098, (B) 0.230 y (C) 0.318 V/Å.	80
Figura 40. Cálculos para el Metanol a 266nm.	81
Figura 41. Desviación entre $\gamma$ y $\gamma(\psi)$ para el Metanol a 266 nm.	82
Figura 42. Potencial electrostático del Metanol perturbado por un campo eléctrico externo a 355 nm. (A) 0.079, (B) 0.154 y (C) 0.205 V/Å.	83
Figura 43. Potencial rectangular del Metanol perturbado por un campo eléctrico externo a 355 nm. (A) 0.098, (B) 0.230 y (C) 0.318 V/Å.	83
Figura 44. Potencial de rango cero para el Metanol perturbado por un campo eléctrico externo a 355 nm. (A) 0.098, (B) 0.230 y (C) 0.318 V/Å.	83
Figura 45. Cálculos para el Metanol a 355 nm. Parámetro de adiabaticidad (A) y probabilidad de Tunelaje (B).	84
Figura 46. (A) Vector 1 sobre el Metanol, (B) Potencial electrostático sobre el Vector 1.	85
Figura 47. Potencial electrónico del Etanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. (A) 0.093, (B) 0.226 y (C) 0.318 V/Å.	86

Figura 48. Potencial rectangular del Etanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. (A) 0.093, (B) 0.226 y (C) 0.318 V/Å.	86
Figura 49. Potencial de rango cero para el Etanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. A) 0.093, (B) 0.226 y (C) 0.318 V/Å.	86
Figura 50. Cálculos para el Etanol a 266 nm. Parámetro de adiabaticidad (A) y probabilidad de Tunelaje (B).	87
Figura 51. Desviación entre $\gamma$ y $\gamma(\psi)$ en el Etanol.	88
Figura 52. (A) Vector 1 trazado sobre el Etanol, (B) Potencial electrostático del Etanol.	89
Figura 53. Potencial electrónico del <i>n</i> -Propanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. (A) 0.088, (B) 0.230 y (C) 0.318 V/Å.	89
Figura 54. Potencial rectangular del <i>n</i> -Propanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. (A) 0.088, (B) 0.230 y (C) 0.318 V/Å.	90
Figura 55. Potencial de rango cero para el <i>n</i> -Propanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. A) 0.088, (B) 0.223 y (C) 0.318 V/Å.	90
Figura 56. Cálculos para el <i>n</i> -Propanol a 266 nm. Parámetro de adiabaticidad (A) y probabilidad de Tunelaje (B).	91
Figura 57. Desviación entre $\gamma$ y $\gamma(\psi)$ en el <i>n</i> -Propanol.	92
Figura 58. (A) Vector 1 sobre el <i>n</i> -Butanol, (B) Potencial electrostático para el <i>n</i> -Butanol.	92
Figura 59. Potencial electrónico del <i>n</i> -Butanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. (A) 0.103, (B) 0.224 y (C) 0.314 V/Å.	93
Figura 60. Potencial rectangular del <i>n</i> -Butanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. (A) 0.103, (B) 0.224 y (C) 0.314 V/Å.	93
Figura 61. Potencial de rango cero para el <i>n</i> -Butanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. A) 0.103, (B) 0.224 y (C) 0.314 V/Å	94
Figura 62. Cálculos para el <i>n</i> -Butanol a 266 nm. Parámetro de adiabaticidad (A) y probabilidad de Tunelaje (B).	94
Figura 63. Desviación entre modelos en el <i>n</i> -Butanol.	95

Figura 64. Comparación parámetro de adiabaticidad calculado para la serie de alcoholes a los valores de campo eléctrico que se realizó el experimento.	96
Figura 65. Desviación presentada entre $\gamma$ y $\gamma(\psi)$ para cada uno de los alcoholes.	98

## LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRONIMOS.

ADK: Ammosov – Delone – Krainov.

HOMO: Highest occupied molecular orbital

IC: Ionización por Campo.

ISB: Ionización por supresión de Barrera.

IT: Ionización por Tunelaje.

L-ToF: Espectrometría de Masas de Tiempo de Vuelo en Modo Lineal.

MCP: Microchannel Plates.

MPI: Ionización por Absorción Múltiple de Fotones.

MS-ToF: Espectrometría de Masas de Tiempo de Vuelo.

PE: Potencial Electroestático.

*PI*: Potencial de ionización.

REMPI: Resonance Enhanced Multiphoton Ionization.

R-ToF: Espectrometría de Masas de Tiempo de Vuelo en Modo Reflectron.

WKB: Wentzel-Kramers-Brillouin.

## RESUMEN

**TÍTULO:** FOTOIONIZACIÓN Y FOTODISOCIACIÓN DE ALCOHOLES LINEALES POR ABSORCIÓN MÚLTIPLE DE FOTONES\*

**AUTOR:** LEONARDO MUÑOZ RUGELES\*\*

**PALABRAS CLAVES:** ALCOHOLES, TIEMPO DE VUELO, ABSORCIÓN MÚLTIPLE DE FOTONES, TUNELAJE.

### DESCRIPCIÓN

La fotoionización de compuestos orgánicos por irradiación con fuentes láser de alta potencia puede ocurrir por absorción múltiple de fotones e ionización por campo. A su vez, la ionización por campo se divide en dos mecanismos diferentes, ionización por tunelaje e ionización por supresión de barrera. En el presente trabajo se estudió la fotoionización y fotodisociación de Metanol, Etanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol y *n*-Pentanol por absorción múltiple de fotones a 266 nm y 355 nm. La identificación de los iones y iones fragmentos se realizó mediante espectrometría de tiempo de vuelo operando en modo reflectrón. El número de fotones involucrados en el proceso de ionización y disociación se determinó ajustando a una ecuación de potencias las curvas de corriente iónica en función de la potencia láser. Adicionalmente, con el fin de confirmar el resultado experimental, se determinó el parámetro de adiabaticidad y la probabilidad de tunelaje mediante cálculos DFT, utilizando funciones bases 6-311g(3d,2p) y un funcional de intercambio y correlación B3LYP. El número de fotones obtenido experimentalmente sugirió un mecanismo de ionización por campo como el más probable, sin embargo, los cálculos DFT sugieren un proceso de ionización por tunelaje como mecanismo más probable. Finalmente, se discutió las posibles razones que generan la discrepancia entre el resultado experimental y el modelo teórico.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Directores: Enrique Mejía Ospino, Químico Ph.D y Juan Carlos Poveda Jaramillo, Químico Ph.D.

## SUMMARY

**TITLE:** PHOTOIONIZATION AND PHOTODISSOCIATION OF LINEAL ALCOHOLS BY MULTIPLE PHOTONS ABSORPTION \*

**AUTHOR:** LEONARDO MUÑOZ RUGELES \*\*

**KEY WORDS:** ALCOHOLS, TIME OF FLIGHT, MULTIPLE PHOTONS ABSORTION, TUNNELING.

## DESCRIPTION

Photoionization and photodissociation of organic compounds from irradiation with laser sources of high power can occur by multiple photons absorption and ionization by electric field. At the same time, ionization by electric field is divided in two different mechanisms; ionization by tunneling and ionization due to barrier suppression. In this study, the photoionization and photodissociation of methanol, ethanol, *n*-propanol, *n*-butanol and *n*-pentanol was analyzed using multiple photons absorption to 266 nm and 355 nm. The identification of ions and fragment ions was done by time-of-flight mass spectrometry (TOFMS) in reflectron mode. The number of photons involved in the ionization and dissociation process was determined adjusted to an equation of ionic flow curves in function of laser power. Furthermore, to confirm the experimental outcome, the probability of tunneling and adiabaticity parameter was determined from density functional theory (DFT) calculations, using basis set functions 6-311g(3d,2p) and a exchange and correlation functional B3LYP. The number of photons obtained experimentally showed a mechanism of ionization by electric field as the most probable, nevertheless the DFT calculations suggest a ionization process by tunneling as mechanism most probable. In conclusion, was discussed the possible reasons that generate the discrepancy between the experimental outcome and the theoretical model.

---

\* Work Degree

\*\* Sciences Faculty. Chemistry School. Advisors: Enrique Mejía Ospino, Químico Ph.D y Juan Carlos Poveda Jaramillo, Químico Ph.D.

## INTRODUCCIÓN

El estudio de la fotoionización y fotodisociación de moléculas orgánicas con fuentes láser intensas, proporciona información valiosa sobre los mecanismos de acoplamiento radiación-materia [1]. Al parecer, el estudio de unos pocos compuestos pertenecientes a un grupo químico permite predecir el mecanismo de interacción para toda una serie de compuestos [2].

Los mecanismos de fotoionización se clasifican en dos: Ionización por Absorción Múltiple de Fotones, MPI, e Ionización por Campo, IC. En los procesos MPI, la molécula absorbe el número de fotones necesarios para alcanzar o superar el Potencial de Ionización,  $PI$  [3]. Los procesos IC se dividen en dos, Ionización por Tunelaje, IT, e Ionización por Supresión de Barrera, ISB [4]. En la IT el campo externo distorsiona el potencial electrónico molecular, deformando la barrera de potencial a través de la cual el electrón experimenta un proceso de tunelaje. Si el campo eléctrico de la radiación es suficientemente fuerte, la distorsión del potencial electrónico molecular es tal, que el potencial puede caer por debajo del  $PI$ , liberando el electrón. El mecanismo de ionización que experimenta un sistema molecular, depende de la intensidad y frecuencia de la radiación, así como de la estructura y  $PI$  molecular [2].

Keldysh desarrolló la primera teoría para predecir el mecanismo de ionización en átomos [5], sin embargo, el modelo predice bien los mecanismos de ionización en campos fuertes para algunas moléculas pequeñas, pero conduce a errores en sistemas moleculares más complejos [1, 2, 5]. La inconsistencia del modelo de Keldysh al aplicarse sobre moléculas complejas, radica en que no considera el efecto de la estructura molecular, factor determinante en la predicción de los mecanismos de acoplamiento radiación-materia. Más recientemente, se han desarrollado métodos numéricos que consideran la estructura molecular [1] y los orbitales moleculares [6], permitiendo obtener resultados más realistas. DeWiit *et. al.* [1] proponen un modelo basado en la estructura molecular, donde el mecanismo de acoplamiento puede ser predicho utilizando el potencial electrostático

molecular que contenga la mayor separación entre puntos de inflexión, que son aquellos puntos donde el potencial electrónico molecular es igual al  $PI$ . Por otro lado, Wu *et. al.* [6] proponen un modelo basado en orbitales moleculares, asumiendo que solo los electrones de los orbitales HOMO son susceptibles de ser eyectados a lo largo del vector de mayor densidad electrónica. El cálculo del potencial electrostático por métodos *ab initio* es la clave del éxito de métodos basados en las estructuras y orbitales moleculares.

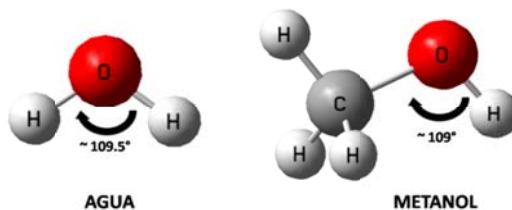
El número de fotones absorbido por un sistema molecular durante un proceso de fotoionización, es un observable experimental que sirve como punto de partida en el planteamiento de mecanismos de acoplamiento radiación-materia [3,7]. La Espectrometría de Masas de Tiempo de Vuelo, MS-ToF, asistida por Ionización Láser, es una herramienta que permite situar dicho punto de partida. Adicionalmente, permite obtener espectros de masas en tiempo real, obteniendo un espectro por cada disparo láser y sobre un rango de masas prácticamente ilimitado [8].

En el presente trabajo se estudió la Fotoionización y Fotodisociación de Alcoholes Lineales por Absorción Múltiple de Fotones. El objetivo principal fue determinar el mecanismo de Fotoionización para el Metanol, Etanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol y *n*-Pentanol en un campo láser intenso a 266 nm. Los resultados experimentales se complementaron mediante cálculos *ab initio*, con el fin de tener una base más sólida para explicar los mecanismos de Fotoionización y Fotodisociación para la serie de alcoholes. Dos razones fundamentales nos motivó a realizar el estudio: los alcoholes son sistemas de interés biológico y, para nuestro conocimiento, solo hay un reporte donde se aplica el método numérico que elegimos sobre Metanol, Etanol y *n*-Propanol en la predicción del mecanismo de fotoionización [9].

## 1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS.

### 1.1 ALCOHOLES.

Los alcoholes se caracterizan por poseer un grupo hidroxilo, -OH, enlazados a átomos de carbono con hibridación  $sp^3$ , formar puentes de hidrogeno y poseer un dipolo eléctrico permanente. Son compuestos que se consideran derivados del agua, donde un átomo de hidrogeno ha sido sustituido por una cadena alquílica y la distribución espacial alrededor del átomo de oxígeno es aproximadamente tetraédrica, i.e. el ángulo R-O-H es de  $\sim 109^\circ$  en el Metanol.



**Figura 1.** Comparación entre Agua y Metanol.

Los alcoholes se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza, y una gran cantidad de biomoléculas contienen grupos hidroxilos en su estructura, como son los carbohidratos.

### 1.2 PROCESOS DE IONIZACIÓN.

Se pueden citar dos mecanismos generales de ionización láser: Ionización Multifotónica, MPI, e Ionización por Campo, IC. A su vez, la IC se puede presentar por dos vías diferentes: Ionización por Tunelaje, IT, o Ionización por Supresión de Barrera, ISB. A continuación se explicarán los principios en los que se basa cada uno de los procesos mencionados anteriormente.

### 1.2.1 IONIZACIÓN MULTIFOTÓNICA

Los procesos MPI representan el caso de ionización de moléculas en campos láser muy intensos ( $I \geq 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup>), y se caracterizan por la absorción de dos o más fotones que suministran al sistema la energía necesaria para que uno de sus electrones supere el  $PI$  molecular. Este fenómeno puede ser entendido como un proceso secuencial rápido mediado por estados virtuales permitidos por el principio de incertidumbre [10]:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1)$$

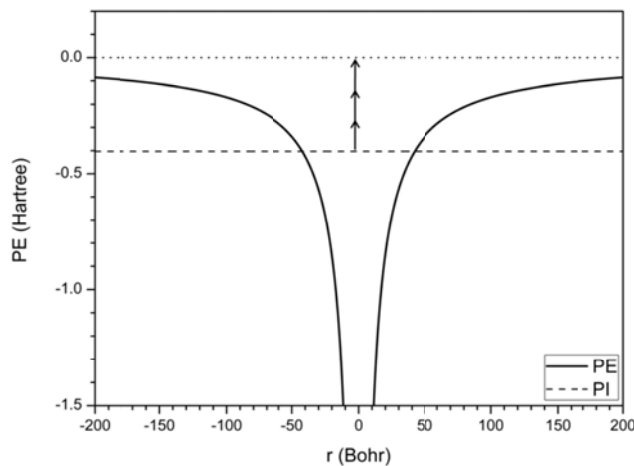
Es decir, el electrón puede tener energías prohibidas por periodos cortos de tiempo, fs.

La teoría de perturbaciones de bajo orden, permite obtener una expresión para determinar la dependencia de la velocidad de ionización total en función de la intensidad de la radiación láser, con una energía por fotón  $E_p$  [11]:

$$W_T = \sum_{S=0}^{\infty} \sigma^{(N,S)} I^{N+S} \quad (2)$$

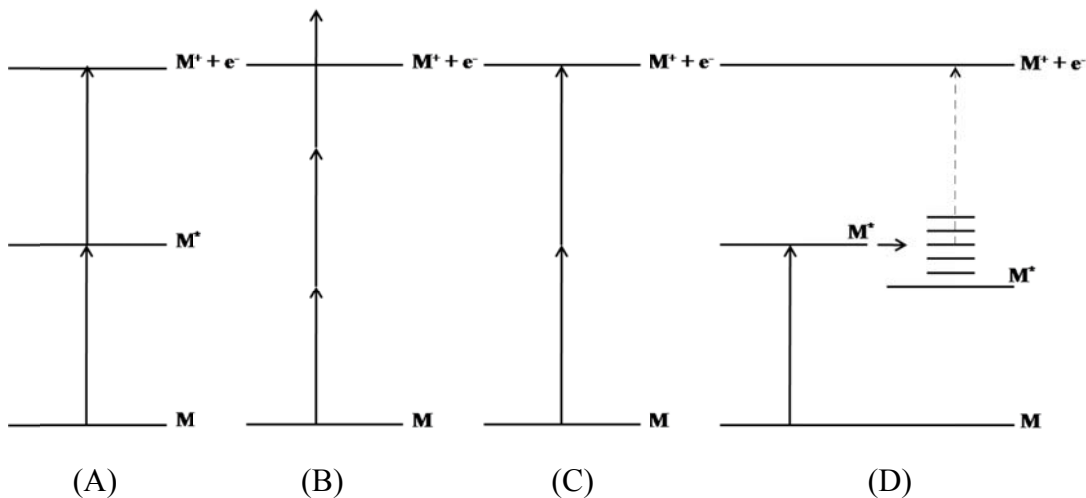
donde  $I$  es la intensidad láser,  $N$  es el número mínimo de fotones con energía  $E_p$  necesarios para alcanzar el continuo, también denominado orden del proceso,  $S$  es el número de fotones absorbidos sobre el umbral de ionización, y  $\sigma^{(N,S)}$  es un valor proporcional al cuadrado de una matriz elemental de orden  $(N + S)$  dependiente de la estructura atómica, la polarización de la luz y la energía  $E_p$  del fotón. La ecuación 2 es de gran importancia en el estudio de procesos de acoplamiento radiación-materia, ya que

permite diferenciar entre procesos MPI e IC, donde la influencia del campo eléctrico sobre el potencial electrostático molecular cobra importancia. En la Fig. 2 se esquematiza la MPI.



**Figura 2.** Absorción de  $N$  fotones en un proceso MPI.

Los procesos MPI pueden clasificarse como resonantes o no-resonantes. En la fig. 3 se presenta la diferencia entre ambos procesos.



**Figura 3.** Procesos intramoleculares durante excitación láser. (A) Ionización (1+1)-MPI; (B) (3)-MPI; (C) 2-MPI; y (D) relajación intermolecular en un proceso (1+1)-MPI. [(a+b)-MPI donde a es el número de fotones para llegar al estado intermedio, y b es el número de fotones para llegar al estado ionizado].

### **1.2.1.1 Fotoionización por Absorción Resonante Multifotónica.**

Proceso conocido como REMPI, acrónimo proveniente de su nombre en inglés, Resonance Enhanced Multiphoton Ionization. El proceso REMPI implica la absorción resonante de uno o más fotones hasta un estado electrónico excitado intermedio, seguido por la absorción de un fotón adicional que ioniza el átomo o la molécula. La región utilizada del espectro electromagnético es el Visible y UV cercano ( $200\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$ ).

La Fig. 3(a) representa un proceso resonante (1+1)-MPI, donde el primer y segundo fotón son absorbidos resonantemente, ya que su energía corresponde exactamente a la separación entre el estado fundamental  $M$  y  $M^*$ , que es la especie excitada del estado intermedio estacionario, y entre  $M^*$  y  $M^+$ , la especie ionizada. La Fig. 3(c) también representa una ionización resonante 2-MPI sin la participación de estados estacionarios intermedios del sistema, y se considera que ocurre por la participación de un estado virtual [7, 8].

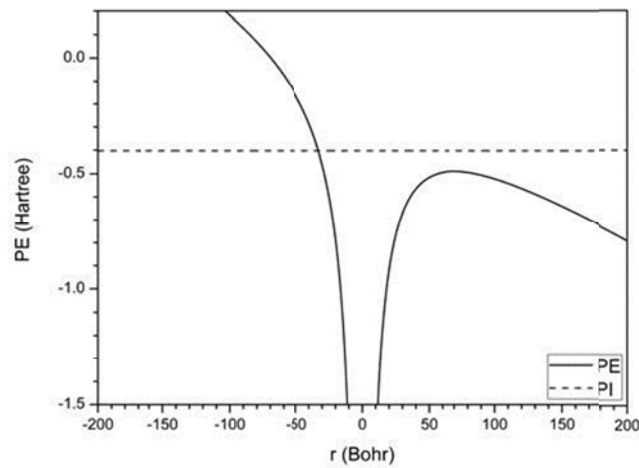
### **1.2.1.2 Fotoionización No Resonante por Absorción de Múltiples Fotones.**

La Fig. 3(b) representa un proceso (3)-MPI, que es la absorción no resonante de tres fotones, es decir, la energía del conjunto de fotones absorbidos no es exactamente igual a la separación entre las especies  $M$  y  $M^+$ .

La Fig. 3(d) representa una transición (1+1)-MPI, donde la absorción del primer fotón ocurre resonantemente, pero el sistema se relaja rápidamente por entrecruzamientos de estados electrónicos, ocupando un estado vibracional excitado del estado electrónico con el que ocurre el entrecruzamiento haciendo que la absorción del segundo fotón sea no resonante [7, 8].

### 1.2.2 IONIZACIÓN POR SUPRESIÓN DE BARRERA.

Al irradiar un sistema molecular con un campo láser de alta potencia ( $\geq 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>), la barrera de energía potencial puede disminuir hasta perder su carácter enlazante. Este proceso se denomina Ionización por Supresión de Barrera, ISB. El fenómeno es representado en la Fig. 4.



**Figura. 4.** Distorsión del Potencial electrostático molecular por efecto el campo eléctrico del láser, induciendo ISB.

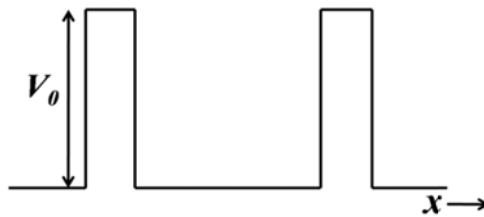
El valor de Intensidad de Campo Crítico para inducir un proceso ISB, en un átomo, se puede calcular desde la ecuación 3.

$$I_{ISB} = \frac{\pi^2 c \epsilon_0^3 P I^4}{2 Z^2 e^6} \quad (3)$$

Donde  $Z$  es la carga del estado ionizado,  $c$  es la velocidad de la luz,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío,  $PI$  el potencial de ionización del átomo y  $e$  la carga del electrón [3].

### 1.2.3 IONIZACIÓN POR TUNELAJE.

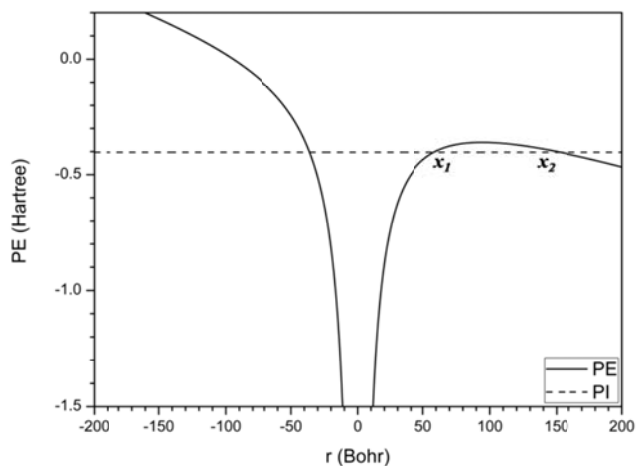
Desde el punto de vista clásico, al solucionar el problema de una partícula en una caja unidimensional con paredes de altura y espesor finitos, Fig. 5, se encuentra que la partícula no puede escapar desde la caja si su energía cinética no supera en magnitud la barrera de energía potencial  $V_0$ .



**Figura 5.** Energía potencial para una partícula en una caja unidimensional con paredes de altura y espesor finitos.

Un análisis más elaborado, desde la teoría cuántica, predice una probabilidad finita de encontrar la partícula fuera de la caja sin necesidad de que su energía cinética supere la barrera  $V_0$ . Este fenómeno se denomina Tunelaje, y consiste en la penetración y paso de una partícula en regiones clásicamente prohibidas a través de una barrera de energía potencial superior a la energía de la partícula [10]. El Tunelaje puede ser inducido al distorsionarse asimétricamente el potencial electrónico atómico o molecular por efecto de un campo láser intenso, generándose una barrera suficientemente estrecha por donde el electrón puede experimentar un proceso de tunelaje [1, 2]. Este proceso es esquematizado en la Fig. 6.

Los dos puntos  $x_1$  y  $x_2$ , por donde el potencial electrónico perturbado, PE, intercepta el PI, reciben el nombre de Puntos de Inflexión Clásicos, y la probabilidad de Tunelaje depende en gran medida de la separación entre ellos, denominada la Longitud de Tunelaje. La altura de la barrera es también determinante para la probabilidad de Tunelaje.



**Figura 6.** Potencial electrostático perturbado por el campo eléctrico del láser induciendo ionización por Tunelaje.

### 1.3 DIFERENCIACIÓN ENTRE PROCESOS MPI, IT E ISB.

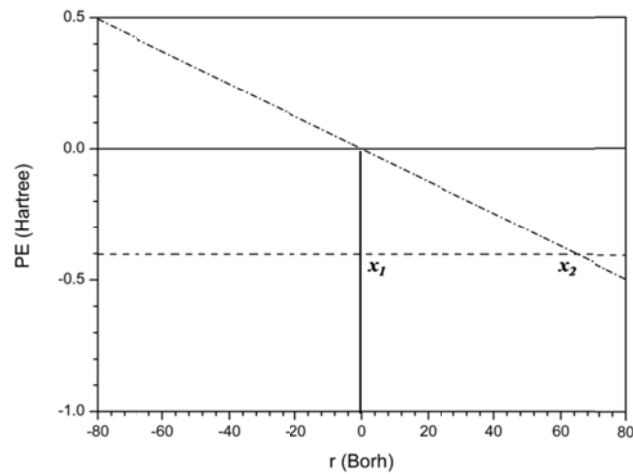
La determinación del grado de adiabaticidad en un proceso de ionización, permite determinar si el proceso es MPI o IC. Keldysh (1965) fue el primero en proponer una expresión que permite calcular  $\gamma$ , y relacionar su valor con el mecanismo de acoplamiento radiación-materia [12]. Posteriormente, Ammosov *et. al.* (1986) proponen otro modelo que permite calcular la velocidad de Tunelaje para átomos complejos [13]. La Velocidad de tunelaje es, en parte, una medida de la probabilidad de Tunelaje.

Más recientemente, se han propuesto dos modelos basados en la estructura molecular y la estructura de orbitales moleculares [1, 6]. Estos modelos utilizan métodos *ab initio* para calcular analíticamente los potenciales electrónicos y obtener el potencial perturbado mediante métodos numéricos, utilizado para determinar el parámetro de adiabaticidad y la probabilidad de Tunelaje con base en la aproximación Wentzel-Kramers-Brillouin, WKB [14], o la Matriz de Transferencia [15].

### 1.3.1 CÁLCULO DEL PARÁMETRO ADIABATICIDAD, $\gamma$ .

#### 1.3.1.1 Teoría de Keldysh.

El tratamiento de Keldysh modela la interacción radiación-materia con base al potencial de rango cero, Fig. 7. Al perturbar el potencial de rango cero por la superposición de un campo láser intenso, se generan dos puntos de inflexión,  $x_1$  y  $x_2$ . La separación entre puntos de inflexión define la longitud de Tunelaje, parámetro del que dependerá  $\gamma$  y la probabilidad de Tunelaje, como se comprobará más adelante.



**Figura 7.** Potencial de rango cero.  $x_1$  y  $x_2$  representan los puntos de inflexión interno y externo, respectivamente.

En la Fig. 7, la línea horizontal punteada representa el  $PI$  del átomo, y la línea punteada inclinada representa el campo externo de excitación. La longitud de barrera entre los dos puntos de inflexión es:

$$l = \frac{PI}{eE_0} \quad (4)$$

donde  $E_0$  es el campo eléctrico de la radiación. Del Teorema de Virial se concluye que el promedio de la energía cinética para un electrón es igual a su  $PI$ , por tanto, su velocidad promedio es:

$$\langle v \rangle = \left( \frac{2PI}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

El tiempo de Tunelaje puede determinarse de las ecuación 4 y 5, y el inverso es la frecuencia de Tunelaje:

$$\omega_t = \frac{\langle v \rangle}{l} = \sqrt{\frac{2e^2 E_0^2}{m_e PI}} \quad (6)$$

El parámetro de adiabaticidad es definido como la razón entre la frecuencia láser  $\omega_0$ , y la frecuencia de Tunelaje  $\omega_t$ :

$$\gamma = \frac{\omega_0}{\omega_t} \quad (7)$$

Si  $\gamma > 1$ , el tiempo es insuficiente para que ocurra Tunelaje y el proceso dominante es MPI; si  $\gamma < 1$  el proceso dominante es el Tunelaje. Se puede apreciar a grandes rasgos que, en el potencial de rango cero, el  $PI$ ,  $E_0$  y  $\omega_0$  son factores determinantes en la caracterización del tipo de proceso que domina la ionización. No tomar en cuenta el potencial electrónico molecular genera desviaciones importantes al aplicar el modelo sobre sistemas moleculares, ya que la estructura molecular es un factor determinante en los procesos de acoplamiento radiación-materia.

### 1.3.1.2 Modelo Basado en la Estructura Molecular: $\gamma(\psi)$

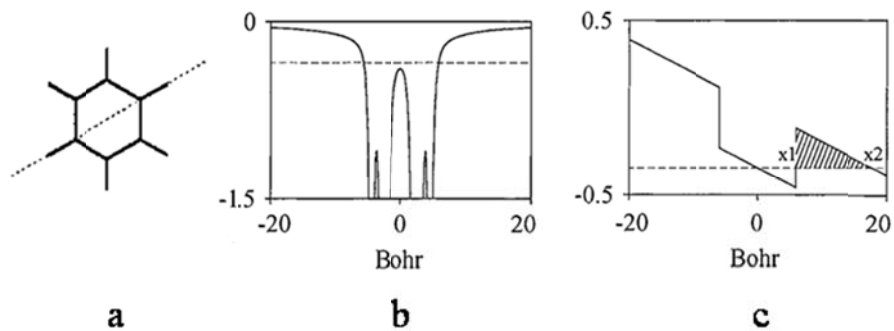
En 1998, DeWitt *et. al.*, propusieron un método numérico para determinar el parámetro de adiabaticidad en función de la superficie de energía potencial y el *PI* atómico o molecular, así como de la fuerza del campo eléctrico y la frecuencia del láser. Se ha demostrado que la aproximación numérica permite estimar valores de  $\gamma$  más realistas para moléculas grandes en comparación a la teoría de Keldysh basada en el potencial de rango cero.

La aproximación consiste en cinco etapas:

- i. Optimización de la estructura molecular neutra mediante un método *ab initio*.
- ii. Partiendo de la estructura optimizada, se calcula la función de onda de la molécula adicionando una carga y manteniendo las coordenadas constantes.
- iii. Con la función de onda se calcula el potencial electrostático bidimensional, del cual se deriva un pozo de potencial rectangular. El ancho corresponde a la distancia entre los puntos de intercepción entre el PE y el PI, y la profundidad es equivalente a la energía de ionización de la molécula neutra.
- iv. El potencial rectangular es modificado por la superposición de un potencial estático externo que se aproxima al campo eléctrico del haz de excitación.
- v. La velocidad de Tunelaje se calcula desde el pozo perturbado utilizando la aproximación Wentzel-Kramers-Brillouin, WKB, y la frecuencia de Tunelaje es estimada con base en longitud de Tunelaje, separación entre  $x_1$  y  $x_2$ , para calcular el Parámetro de Keldysh Modificado por la Estructura.

En la Fig. 8 se representan los pasos cruciales en la aplicación del método. La línea punteada que atraviesa el benceno, Fig. 8(a), representa el vector sobre el cual se determinará el potencial electrostático bidimensional. En la Fig. 8(b) se observa el potencial electrostático molecular del que se deriva el pozo rectangular representado en la Fig. 8(c),

sobre el cual se superpone el campo externo. El área triangular sombreada es generada por la superposición del campo externo y representa la barrera de ionización.



**Figura 8.** Pasos cruciales en la determinación de  $\gamma$  basado en la estructura [2].

### 1.3.2 PROBABILIDAD DE TUNELAJE

#### 1.3.2.1 Aproximación WKB.

Este método fue desarrollado por Wentzel, Kramers y Brillouin, para obtener soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en problemas unidimensionales [14].

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar}(E - V) = 0 \quad (9)$$

Si en la ecuación 9,  $V$  es constante o varía muy poco con la coordenada  $x$ , entonces la solución tendrá la forma de la expresión 10.

$$\psi = \exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right) \quad (10)$$

Dónde  $p = \sqrt{2m(E - V)}$ . Si  $V$  es constante, entonces podemos expresar la ecuación 10 como:

$$\psi = \exp\left(\frac{iS}{\hbar}\right) \quad (11)$$

Con  $S \approx px$ .  $S$  puede ser aproximado mediante una serie de potencias de  $\hbar$ :

$$S = S_0(x) + \hbar S_1(x) + \frac{\hbar^2}{2} S_2(x) + \dots \quad (12)$$

Los primeros términos de la serie presentada en la ecuación 12, son una buena aproximación si  $\frac{\hbar S_1}{S_0}$ ,  $\frac{\hbar S_2}{2S_1}$ , etc., tienen un valor pequeño. Al reemplazar 12 en 11, y 11 en 9, se encuentra un sistema de  $n$  ecuaciones, donde  $n$  es el número de términos en la ecuación 12. Los términos de orden cero y orden uno,  $S_0$  y  $S_1$ , no se pueden eliminar, pero el término de segundo orden y de orden superior, se hacen muy pequeños si  $V$  varía muy poco con  $x$ . La condición que se debe cumplir es:

$$\frac{\hbar m \left( \frac{dV}{dx} \right)}{[2m(E - V)]^{3/2}} \ll 1 \quad (13)$$

La solución que se alcanza con las anteriores consideraciones será igual a:

$$\psi = \frac{A}{\sqrt[4]{E - V}} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x \sqrt{2m(E - V)} dx\right] + \frac{B}{\sqrt[4]{E - V}} \exp\left[\frac{-i}{\hbar} \int_{x_0}^x \sqrt{2m(E - V)} dx\right] \quad (14)$$

La aproximación WKB permite resolver problemas mecano-cuánticos unidimensionales, como la penetración de barrera o Tunelaje, obteniéndose una expresión que permite calcular la probabilidad de Tunelaje o coeficiente de transmisión:

$$T = \frac{|\psi_{trans}|^2 v_{trans}}{|\psi_{inc}|^2 v_{inc}} \quad (25)$$

Donde  $v_{trans}$  y  $v_{inc}$  es la velocidad de la partícula transmitida e incidente, respectivamente,  $|\psi_{inc}|^2$  y  $|\psi_{trans}|^2$  es la probabilidad de encontrar la partícula en la zona de incidencia o en la zona de transmisión. Resolviendo la ecuación 25, basándose en las suposiciones planteadas se obtiene:

$$T = \exp\left[-2 \int_{x_0}^x \sqrt{2(E-V)} dx\right] \quad (26)$$

Los límites de integración en la ecuación 26, para la aplicación al problema de ionización por Tunelaje como consecuencia de la distorsión en el potencial electrónico molecular, son los puntos de inflexión internos y externos.

### 1.3.2.2 Aproximación Ammosov – Delone – Krainov: ADK.

La Teoría ADK nos permite calcular la velocidad de Tunelaje  $w$ , e integrando este valor con respecto al tiempo se obtiene la probabilidad de Tunelaje [3,16].

$$w = \left(\frac{3e}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z^2}{3n^{*3}} \frac{2l+1}{2n^*-1} \left[ \frac{4eZ^3}{(2n^*-1)n^{*3}F} \right]^{2n^*-\frac{3}{2}} \exp\left[\frac{-2Z^3}{3n^*F}\right] \quad (8)$$

donde  $e = 2.71828 \dots$ ,  $Z$  es la carga iónica,  $F$  es la fuerza del campo láser,  $l$  el número cuántico de momento angular y  $n^* = Z/\sqrt{2PI}$  el número cuántico principal efectivo. Este modelo predice muy bien la probabilidad de Tunelaje para átomos, moléculas diatómicas homonucleares y heteronucleares, así como algunas moléculas triatómicas heteronucleares [16].

#### 1.4 ESPECTROMETRÍA DE MASAS: ANALIZADOR DE TIEMPO DE VUELO.

En un analizador MS-ToF, iones con diferentes relaciones  $m/z$  ( $z$  es el número de cargas elementales  $q$ ) son sometidos a la acción de un campo eléctrico uniforme para ser acelerados y posteriormente liberados a una zona libre de campo, denominada tubo de tiempo de vuelo. La energía cinética adquirida por cada ion es función de la relación  $m/z$ , y iones de la misma relación  $m/z$  llegan al detector a tiempos iguales [7,8,17]. En la Fig. 9 se esquematiza el funcionamiento de un analizador MS-ToF lineal.

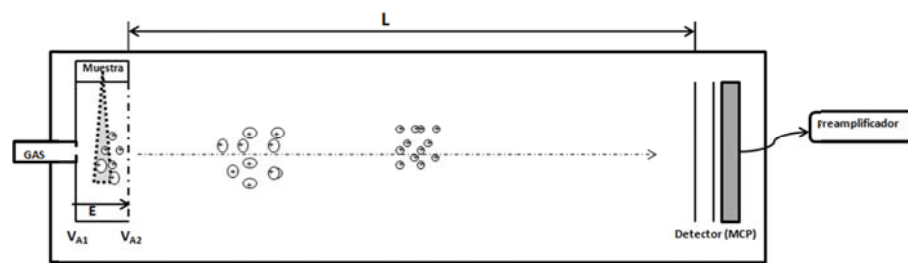


Figura 9. Sistema MS-ToF lineal.

$V_{A1}$  y  $V_{A2}$  son los potenciales de extracción y de aceleración respectivamente,  $E$  es el campo eléctrico generado por la diferencia de potencial, el flujo de muestra es ortogonal a la dirección de vuelo de los iones y  $L$  es la longitud de la zona libre de campo; adicionalmente puede inyectarse un flujo de gas noble con el fin de enfriar traslacional y vibracionalmente la muestra. Al final del tubo de tiempo de vuelo se encuentra un detector,

comúnmente un Detector de Microcanales, MCP (Microchannel Plates), que genera una señal que se envía a un preamplificador como primera etapa en la digitalización de la señal. La zona entre las placas de extracción y de aceleración es la zona de ionización.

El tiempo de vuelo total es la suma del tiempo de aceleración,  $t_a$ , y el tiempo de vuelo en la zona libre de campo,  $t_L$ :

$$t_T = t_a + t_L \quad (10)$$

El tiempo de aceleración se determina a partir de la segunda ley de Newton, la expresión para la fuerza eléctrica y la energía cinética,  $U$ :

$$t_a = \frac{\sqrt{2mU}}{qE} \quad (11)$$

El tiempo  $t_L$  dependerá de la energía cinética  $U$  adquirida por los iones durante el tiempo  $t_a$ .  $E$  es el campo eléctrico generado por la diferencia de potencial entre las placas de extracción y de aceleración.

$$t_L = \sqrt{\frac{m}{2U}}L \quad (12)$$

Las expresiones presentadas hasta el momento, son formuladas considerando que todos los iones son formados en un mismo punto de la zona de ionización, siendo esto una idealización del sistema, ya que iones de igual masa son formados en diferentes puntos del espacio como consecuencia del volumen finito de la zona de ionización. Estos diferentes puntos de nacimiento de iones idénticos introducen dispersión en la energía cinética. En sistemas con ionización asistida por pulsos láser, el ancho temporal del pulso puede

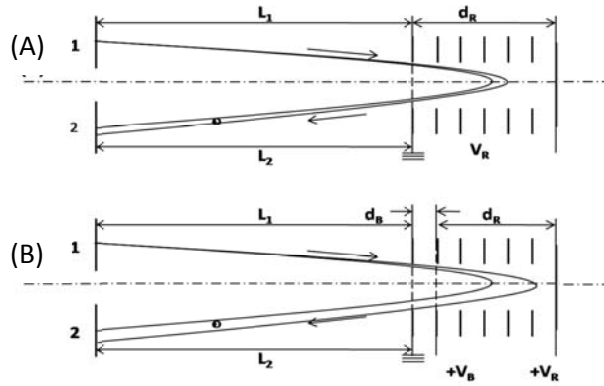
introducir una dispersión temporal. La dispersión temporal es atenuada por la optimización de los potenciales de aceleración y extracción. La dispersión espacial se corrige a partir de una variante del analizador de masas lineal, introduciendo un potencial de reflexión al final del tubo de tiempo de vuelo. Esta variante se denomina Analizador de Masas de Tiempo de Vuelo en modo Reflectrón, R-ToF [7,8].

#### 1.4.1 ANALIZADOR DE MASAS R-TOF.

Iones de la misma relación  $m/z$ , con una dispersión de energía cualquiera, pueden ser enfocados sobre un plano antes del detector mediante la adición de un potencial de reflexión en un analizador ToF lineal [7,8,17]. El campo eléctrico debe retardar y reflejar los iones de acuerdo a la expresión  $V_x = ax^2$ , donde  $V_x$  es el potencial de retardo-reflexión,  $a$  es un coeficiente constante y  $x$  es la longitud de vuelo dentro del campo de desaceleración. El tiempo que se tarda el ion en el proceso retardo-reflexión se determina mediante la ecuación 13:

$$t = 2 \int_0^{x_{\max}} \frac{dx}{\left[ \frac{2q}{m} (V - ax^2) \right]^{1/2}} = \frac{\pi}{\left( \frac{2qa}{m} \right)^{1/2}} \quad (13)$$

En la ecuación 13,  $q$  y  $m$  son la carga y la masa del ion respectivamente,  $qV$  es su energía y  $x_{\max} = (V/a)^{1/2}$  es la distancia al punto de reflexión [12]. El efecto de enfoque, para un reflector de una y dos etapas, se presenta en la Fig. 10.



**Figura 10.** Enfoque del tiempo de vuelo por reflexión en un campo eléctrico homogéneo: (A) Reflector de una etapa; (B) Reflector de dos etapas (desaceleración-aceleración).

#### 1.4.1.1 Reflector de una etapa.

El tiempo total de movimiento de un ion en un analizador de masas con sistema reflector de una sola etapa, después del proceso de extracción de la fuente de iones, es igual a:

$$t = t_L + t_R \quad (14)$$

donde

$$t_L = \frac{L}{\left(\frac{2qV_R}{m}\right)} \quad (15)$$

es el tiempo de movimiento en zona libre de campo.

$$t_R = \frac{2d_R}{V_R} \left(\frac{2qV}{m}\right)^{1/2} \quad (16)$$

La ecuación 16 determina el tiempo de movimiento en el campo de reflexión,  $L = L_1 + L_2$ ;  $d_R$  y  $V_R$  son la distancia y diferencia de potencial entre las placas de desaceleración-

reflexión, respectivamente;  $qV$  es la energía del ion ( $V$  es la diferencia de potencial entre las placas de extracción y aceleración).

Podemos asumir que el potencial de extracción de la fuente de iones es  $V = KV_0$ , donde  $V_0$  corresponde a la energía media de los iones, y  $K$  es un factor cercano a la unidad. Partiendo de la consideración anterior podemos representar la ecuación 14 como:

$$t = \frac{L}{\left(\frac{2qV_0}{m}\right)^{1/2}} F \quad (17)$$

donde

$$F = K^{1/2} + B(K)^{1/2} \quad (18)$$

y

$$B = \frac{4d_R V_0}{LV_R} \quad (19)$$

La débil dependencia del tiempo de vuelo total del ion de su energía cinética corresponde a la condición  $dF/dK = 0$  en el punto  $K = 1$ . La expresión resultante para la elección del campo de reflexión es:

$$E_R = \frac{V_R}{d_R} = 4 \frac{V_0}{L} \quad (20)$$

La condición  $dF/dK = 0$  corresponde a una corrección de primer orden, haciendo inalcanzable la corrección de segundo orden [8].

### 1.4.1.2 Reflector de dos etapas.

Mediante la reflexión de dos etapas se puede alcanzar un mayor efecto de enfoque sobre la dispersión energética en iones de igual relación  $m/z$  [7,8]. El tiempo total de vuelo después de la extracción de la zona de ionización es:

$$t = t_L + t_B + t_R \quad (21)$$

donde  $t_L$  es el tiempo de vuelo en la zona libre de campo,  $t_B$  y  $t_R$  son los tiempos en la región de desaceleración-reflexión. La ecuación 21, de acuerdo a las consideraciones presentadas para el reflector de una sola etapa, es igual a:

$$t = \frac{L}{\left(\frac{2qV_0}{m}\right)^{1/2}} K^{1/2} + \frac{4d_B}{\left(\frac{2qV_0}{m}\right)^{1/2}} \frac{V_0}{V_B} \times \left[ K^{1/2} - \left(K - \frac{V_B}{V_0}\right)^{1/2} \right] + \frac{4d_R}{\left(\frac{2qV_0}{m}\right)^{1/2}} \frac{V_0}{V_R} \left(K - \frac{V_B}{V_0}\right)^{1/2} \quad (22)$$

$$t = \frac{L}{\left(\frac{2qV_0}{m}\right)^{1/2}} \left\{ K^{1/2} + A_B \times \left[ K^{1/2} - (K - P)^{1/2} \right] + A_R (K - P)^{1/2} \right\} \quad (23)$$

por lo tanto

$$t = \frac{L}{\left(\frac{2qV_0}{m}\right)^{1/2}} F_1 \quad (24)$$

En la ecuación 23, los parámetros adimensionales son:

$$A_B = \frac{4d_B V_0}{L V_B}; A_R = \frac{4d_R V_0}{L V_R}; P = \frac{V_B}{V_0} \quad (25)$$

y  $F_1$  es una función que representa la dependencia del tiempo de vuelo total en  $K = \frac{V}{V_0}$ . De

las expresiones anteriores se hace evidente que  $t$  es una función de

$$t = t \left[ \frac{d_R}{L}, \frac{d_B}{L}, \frac{V_R}{V_0}, \frac{V_B}{V_0} \right] \quad (26)$$

Los cuatro parámetros de los que depende  $t$ , son los parámetros a optimizar en un analizador de masas R-ToF [8].

### 1.4.2 IONIZACIÓN ASISTIDA POR LÁSER.

En la tabla 1 se presentan las propiedades de una fuente láser y un analizador de masas R-ToF. Las características de la ionización láser se complementan con las propiedades del analizador de masas R-ToF como se aprecia en la tabla 1.

**Tabla 1.** Propiedades de fuente láser de iones y analizadores de masas R-ToF [8].

<b>Fuentes de iones asistida por Láser</b>	<b>Analizador de masas R-ToF</b>
Generación de iones con un perfil temporal y espacial pequeño (3-20 ns).	Para alcanzar alta resolución se requieren paquetes de iones con baja dispersión temporal y espacial.
Iones de todas las masas son concentrados en paquetes cortos, adicionalmente no hay generación de iones entre pulsos.	El tiempo de registro de un analizador ToF permite detectar iones de todas las masas generados en cada pulso.
Iones de una misma masa son generados con dispersiones de energía considerables.	Propiedades de enfoque de segundo orden con respecto a al dispersiones energética, elimina casi totalmente la dispersión energética.
Se pueden generar iones de cientos y miles de unidades de masa.	El rango de análisis de masas es ilimitado.
El límite de sensibilidad de grandes agregados atómicos y moleculares pueden ser alcanzados mediante ionización resonante.	Las técnicas modernas de adquisición de datos permite promediar espectros registrados por cada disparo láser.

### 1.5 FUENTE DE ESPECIES NEUTRAS.

Tres métodos son utilizados principalmente como fuentes de especies neutras para su posterior ionización y análisis mediante MS-ToF: Haz molecular efusivo, Haz molecular supersónico y la Desorción láser.

### 1.5.1 HAZ MOLECULAR EFUSIVO.

Es un método simple pero eficiente para suministrar especies neutras. Consiste en una pequeña cánula (0.03-0.01 mm de diámetro) ubicada entre los dos electros de la fuente de iones (aceleración y extracción), como se aprecia en la Fig. 11.

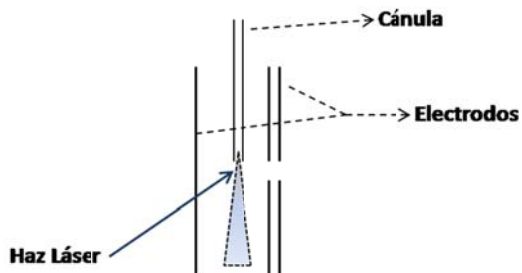


Figura 11. Haz molecular efusivo desde una cánula delgada.

Una desventaja es que la inyección de muestra es continua; sin embargo, esto puede ser compensado mediante la frecuencia de repetición láser y distancia del punto focal a la salida de la cánula. También el flujo es un parámetro crítico, ya que si se elige el valor adecuado para el diámetro de salida de la cánula se presenta un efecto de colimación, reduciendo de este modo la distribución de velocidades perpendicular al eje del haz molecular, alcanzándose mejores resoluciones.

### 1.5.2 HAZ MOLECULAR SUPERSÓNICO.

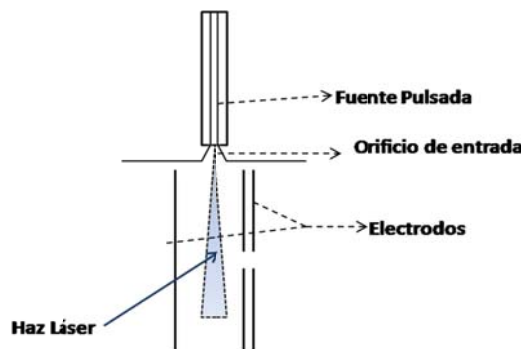
Consiste en mezclar la muestra con un gas noble y su subsecuente expansión a través de un pequeño orificio o inyector hacia una cámara en condiciones de alto vacío [8]. Este método es especialmente ventajoso al utilizar fuentes láser pulsadas como medio de ionización. Algunas características que lo hacen especial en tales condiciones son:

- (i) La fuente del haz molecular puede ser pulsada.
- (ii) Permite alcanzar un eficiente enfriamiento de grados de libertad internos y traslacionales.

- (iii) Produce eficientemente clústeres moleculares y atómicos.
- (iv) El haz entra a la cámara de ionización con un alto grado de colimación, suministrando altas densidades de muestra.

Las válvulas pulsadas son magnéticas o piezoeléctricas, y pueden alcanzar frecuencias de repetición hasta de 100Hz, suministrando de esta forma altas densidades de gas en cada pulso sin aumentar considerablemente la presión en el sistema vacío.

La principal ventaja del haz molecular supersónico es el enfriamiento de los grados de libertad traslacionales e internos. El enfriamiento rotacional ( $<4K$ ) y vibracional ( $<100K$ ) molecular simplifica drásticamente el espectro de masas por supresión de los canales de fragmentación asociados a estados rotacionales y vibracionales excitados.



**Figura 12.** Haz molecular efusivo desde una válvula pulsada.

La generación eficiente de clústeres moleculares y atómicos, se deriva de la alta densidad del gas introducido en la cámara de ionización. Por último, el haz molecular colimado disminuye la distribución de velocidades permitiendo alcanzar altas resoluciones.

### 1.5.3 DESORCIÓN LÁSER.

Este método permite el estudio de especies poco volátiles y macromoléculas térmicamente lábiles [7,8,17,18]. Es comúnmente utilizada en conjunto con el método del haz molecular supersónico [19,20]. Las moléculas desorbidas con láser son enfriadas y arrastradas al

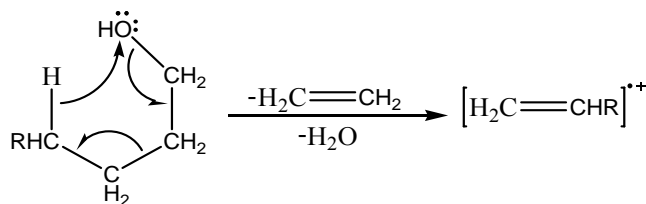
interior de la cámara de ionización por el flujo del gas noble, donde la ionización se realiza mediante un segundo pulso láser.

## 1.6 INTERPRETACIÓN DE ESPECTROS MASAS: ALCOHOLES.

La probabilidad de que se rompa un enlace molecular en particular, depende de la fuerza de enlace, la posibilidad de experimentar una transición hacia estados de menor energía, y la estabilidad de los fragmentos, neutros y cargados, que se generan durante el proceso disociativo [21]. En la asignación de señales, es importante tener en cuenta que durante los procesos de disociación ocurren rearrreglos mediante reacciones intermoleculares, dando origen a señales que no se pueden explicar mediante mecanismos de disociación simples.

La adición de un grupo hidroxilo a un compuesto alifático genera una disminución en el *PI*, y la abundancia del ion molecular se ve drásticamente disminuida, generalmente no es detectado.

En un espectro de masas de alcoholes primarios, obtenido mediante ionización por impacto de electrones, un fragmento característico es  $[M - (\text{Alqueno} + \text{H}_2\text{O})]$ . El esquema general del mecanismo es presentado en la Fig. 13.

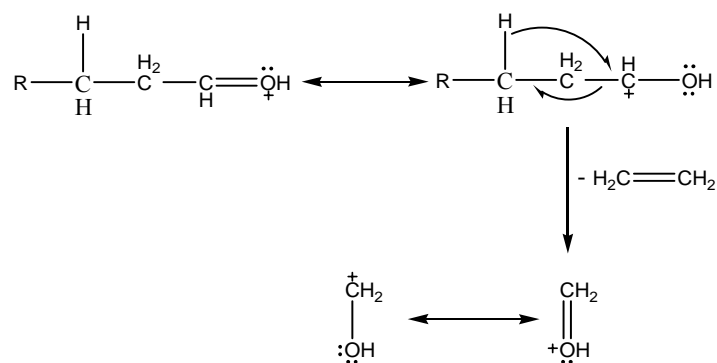


**Figura. 13.** Mecanismo de fragmentación característico de alcoholes primarios para ionización por impacto de electrones.

El mecanismo de fragmentación de la Fig. 13, es precedido por la descomposición del ion alqueno por eliminación sucesiva de etileno.

En alcoholes primarios, una señal a  $m/z = 31$  es más intenso que  $m/z = 45, 59, 73, \dots$ . Alcoholes ramificados presentan una señal intensa a  $[M - 33]$ , resultante de la eliminación de  $\text{CH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Para alcoholes secundarios, el primer ion formado puede descomponerse para formar un pico con intensidad considerable a  $m/z = 31$ . El mecanismo de fragmentación se muestra en la Fig. 14.



**Figura. 14.** Generación de señal a  $m/z = 31$  para alcoholes primarios.

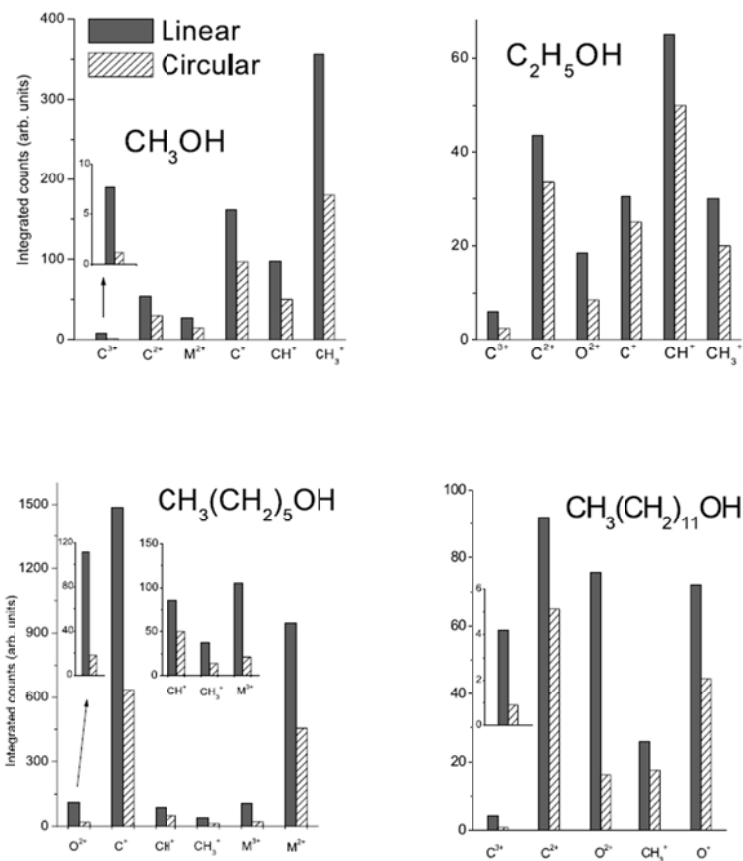
Lo mencionado con relación a mecanismos disociativos en alcoholes, es aplicable a espectros de masas obtenidos mediante ionización por Impacto de Electrones. Hasta el momento, no ha sido desarrollado un esquema general para la asignación de señales en los espectros de masas obtenido por fotoionización. De hecho, los canales disociativos observados en un espectro de masas asistido por fotoionización, son distintos de los obtenidos por impacto de electrones, y dependen de la longitud de onda empleada, así como de la intensidad y ancho temporal del pulso láser.

## 1.7 ALCOHOLES LINEALES EN CAMPOS LÁSER INTENSOS: DISOCIACIÓN.

En la Fig. 15 se presenta los fragmentos obtenidos por irradiación láser a 806nm y  $10^{16}$  W/cm<sup>2</sup> de algunos alcoholes lineales: Metanol, Etanol, Hexanol y Dodecanol [23]. Bajo estas condiciones, en los espectros ToF, se detectaron iones  $C^{q+}$ , con  $q=1-3$ ,  $O^{2+}$ ,  $CH^+$  y  $CH_3^+$  como fragmentos mayoritarios.

La fragmentación, de los alcoholes presentados en la Fig. 15, es inducida por la población de estados electrónicos excitados del ión molecular cuya superficie de energía potencial es repulsiva, al menos en la región de Frack-Condon accesible verticalmente desde el estado electrónico basal de la molécula neutra. En campos fuertes, como ya ha sido mencionado, la superficie de energía potencial es distorsionada por efecto del campo eléctrico de la radiación láser. La formación de iones fragmento dependerá del grado de distorsión inducida por el campo láser, así como de los caminos de mínima energía en la superficie de energía potencial multidimensional. “*Obtener una visión teórica adecuada en este sentido sigue siendo un desafío para los teóricos*” [23].

Para entender, al menos a nivel cualitativo, los procesos de ionización en campos eléctricos fuertes, se debe considerar los procesos de redispersión de electrones. Los electrones de una molécula, aun después de un proceso de ionización, son fuertemente influenciados por el campo eléctrico de la radiación láser. El paquete de electrones, inmediatamente después de la ionización, se alejan del ión molecular, sin embargo, si la luz es linealmente polarizada, los electrones son impulsados nuevamente hacia el ión molecular. La probabilidad de recoliación entre los electrones y su precursor ionizado, dependerá de la fase de la radiación, así como de la velocidad inicial y la posición inicial de los electrones. La redispersión electrónica en presencia de campos eléctricos intensos influencia fuertemente los procesos de ionización múltiple y excitación del ión molecular, influenciando a su vez la fragmentación del mismo.



**Figura. 15.** Rendimiento iónico de los fragmentos obtenidos por irradiación láser de alcoholes lineales con luz lineal y circularmente polarizada [23].

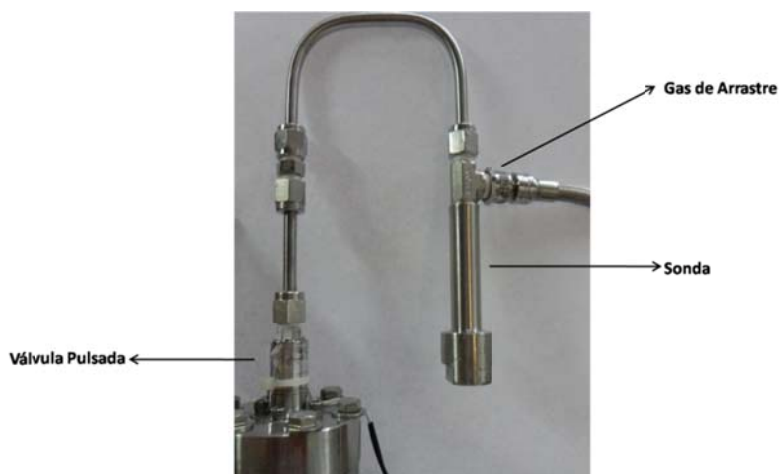
En campos suficientemente fuertes,  $>10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>, los alcoholes lineales son ionizados por tunelaje. El electrón extraído desde la molécula no es liberado completamente, y se ve fuertemente influenciado por fuerzas de Coulomb generadas por el ión molecular, así como por fuerzas generadas por el campo eléctrico. A  $\sim 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>, el campo de Coulomb determina el movimiento del paquete de electrones. Por otro lado, si el campo eléctrico del haz láser es  $\sim 10^{16}$  W/cm<sup>2</sup> se hace comparable al campo de Coulomb y ejerce una gran influencia sobre la trayectoria del paquete de ondas electrónicas. Una disminución de la energía de redispersión, puede influenciar adversamente la fragmentación e ionización múltiple del ión molecular.

## 2. METODOLOGÍA.

### 2.1 EXPERIMENTOS.

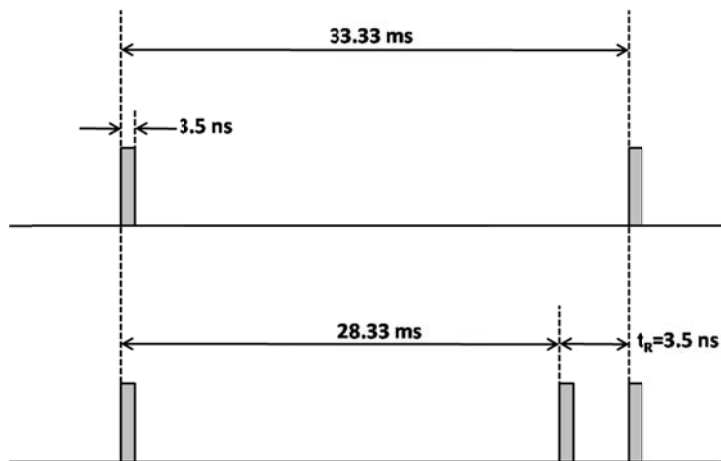
### 2.2 MUESTRA: GENERACIÓN DEL JET MOLECULAR.

La muestra problema consistió de cinco alcoholes lineales: Metanol, Etanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol y *n*-Pentanol. Se almacenaron 2mL de la muestra en una sonda de acero inoxidable unida a una válvula pulsada, como se aprecia en la Fig. 16. La sonda posee una entrada lateral para el ingreso de un gas de arrastre, He en el estudio realizado.



**Figura 16.** Sistema de inserción de muestra a la cámara de ionización.

El ingreso de muestra a la cámara de ionización se controló mediante la válvula pulsada activada por una señal TTL generada por cada disparo láser. El tiempo de retraso de la válvula con respecto al pulso láser fue de 5 ms, con el fin de dar tiempo a que las moléculas alcanzaran la zona de interacción con el haz láser. En la Fig. 17 se presenta la secuencia de pulsos.



**Figura 17.** Sincronía entre la válvula y los pulsos de luz láser.

El tiempo de apertura de la válvula fue variable, y se ajustaba constantemente con el fin de mantener la presión aproximadamente a  $2 \times 10^{-6}$  Torr al interior de la cámara de ionización. La radiación láser se enfocó con una lente de longitud focal igual a 15 cm.

### 2.2.1 FUENTES LÁSER.

Se utilizó como fuente de ionización un láser de Nd:YAG Spectra-Physics operando a 30 Hz, 266 nm (cuarto armónico) y un ancho temporal por pulso igual a 3.5 ns. Adicionalmente, para confirmar el orden del proceso de fotoionización del Metanol, se utilizó un láser de Nd:YAG Spectra-Physics operando a 10 Hz, 355 nm (tercer armónico) y un ancho temporal por pulso igual a 4.5 ns.

Los espectros se registraron en el rango de 0.3 - 2.7 mJ/pulso, aproximadamente. Los espectros fueron registrados para cada valor de energía, cuando el promedio de 2700 pulsos, para el láser a 30 Hz, y 900 disparos para el láser a 10 Hz, permaneciera constante.

### 2.2.2 ANALIZADOR DE TIEMPO DE VUELO: R-ToF.

En la tabla 2 se presenta los parámetros operacionales del analizador de masas R-ToF.

**Tabla 2.** Voltajes utilizados para separación de masas en el analizador R-ToF. Todos los parámetros tienen unidades de Volts.

Parámetros Analizador R-ToF	
$V_{A1}$	4500
$V_{A2}$	3500
Lente Einzel	200
$V_{xy}$	125
$V_{R1}$	4400
$V_{R2}$	2975
$V_D$	-3200

$V_{A1}$  y  $V_{A2}$  son los voltajes de extracción-aceleración. La lente Einzel y el potencial  $V_{xy}$  son destinados al alineamiento de la trayectoria de los iones.  $V_{R1}$  y  $V_{R2}$  son los potenciales de reflexión, y  $V_D$  es el voltaje del detector, razón por la cual es negativo.

### 2.2.3 DETECCIÓN Y DIGITALIZACIÓN.

Se utilizó como sistema de detección un detector de microcanales. La señal eléctrica generada fué preamplificada y posteriormente digitalizada por un analizador de tiempo ORTEC Modelo 9308-PCI con una resolución digital de 1.25 ns/canal.

### 2.4 CÁLCULOS.

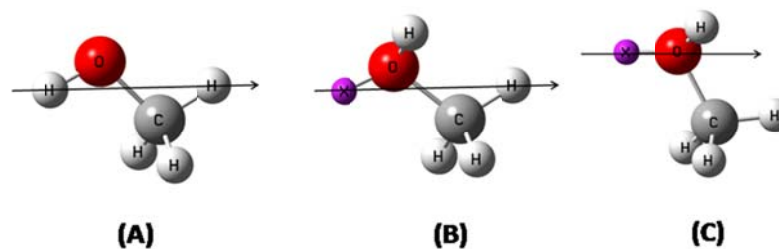
Los cálculos se desarrollaron con el software GAMESS versión 2010 [25]. Consideramos que realizando los cálculos para Metanol, Etanol, *n*-Propanol y *n*-Butanol se obtiene la

información suficiente para determinar el efecto de la longitud de cadena sobre el mecanismo de acoplamiento radiación-materia, razón por la cual no se desarrollaron cálculos para el *n*-Pentanol.

En una primera etapa, se optimizaron geoméricamente las estructuras moleculares utilizando la teoría de los funcionales de la densidad, utilizando funciones base 6-311G(3d,2p), con un funcional Beck, que combina tres funcionales Lee-Yang-Parr, B3LYP.

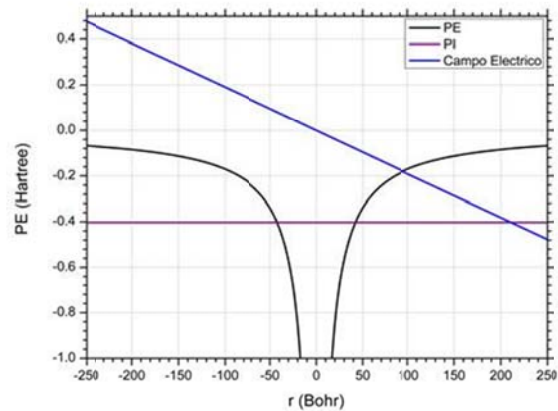
Partiendo de las estructuras optimizadas, se calculó la función de onda del sistema cargado manteniendo las coordenadas fijas, simulando la ionización mediante una transición vertical (Teorema de Koopmans) [10].

Desde la función de onda molecular se calculó el potencial electrónico sobre tres vectores diferentes a lo largo de las moléculas, como se observa en la Fig. 18



**Figura 18.** Vectores sobre los cuales se calculó el potencial electrónico. (A) Dos hidrógenos más distantes, Vector 1; (B) Hidrógenos más distante a uno de los pares libres del oxígeno, Vector 2; (C) Par electrónico – oxígeno, Vector 3.

Una vez calculado el potencial electrónico, se superpuso el campo eléctrico del haz láser a los valores que se desarrollaron los experimentos,  $\sim 10^{11}$ - $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>, obteniendo de este modo el potencial perturbado utilizado en la determinación de las probabilidades de Tunelaje teóricas desde la aproximación WKB. En la Fig. 19 se presenta el potencial perturbado para el metanol en un campo láser a 355nm y una energía de 1.5 mJ/pulso.



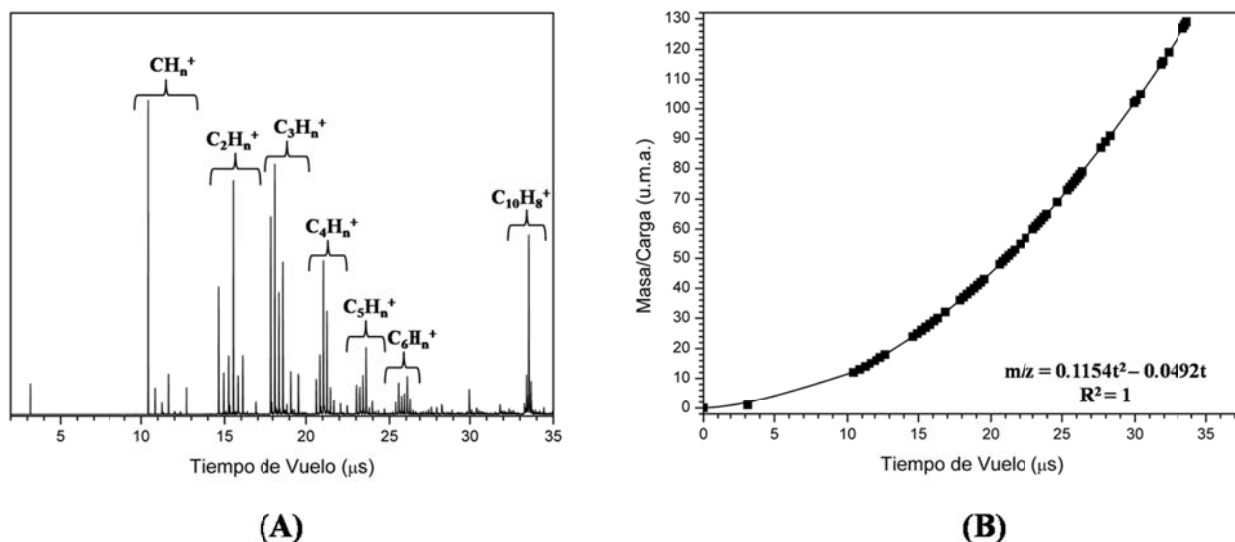
**Figura 19.** Potencial electrostático perturbado en el metanol en una campo láser a 266 nm y 0.3 mJ/pulso.

De la Fig. 19 se puede obtener la longitud  $l$  característica para cada molécula y para cada vector sobre el cual se calculó el potencial electrónico. Este parámetro corresponde a la distancia entre los dos puntos donde el PI corta el PE, y es utilizado en la determinación del parámetro de adiabaticidad (ecuaciones de la 5-7).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1 CALIBRACIÓN.

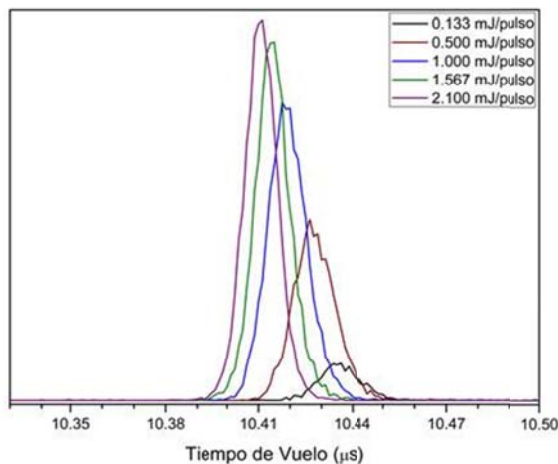
En la Fig. 20 se presenta el espectro de masas para el Naftaleno y la correspondiente curva de calibración construida para la asignación de masas.



**Figura 20.** Calibración del analizador R-ToF. (A) Espectro R-ToF del Naftaleno a 0.6 mJ/pulso; (B) Curva de calibración.

Una característica importante del espectro en la Fig. 20(A) es la alta intensidad presentada para el ión molecular,  $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$  [22]. La Fig. 20(B) muestra una tendencia cuadrática para el proceso de separación de masas en el analizador R-ToF. Es importante recalcar que la ecuación presentada en la Fig. 20(B) no es aplicable en otras muestras, consecuencia de pequeñas variaciones en los tiempos de vuelos para diferentes experimentos. Nosotros adjudicamos dichas variaciones a fluctuaciones muy pequeñas en los voltajes de polarización de las placas de extracción-aceleración, reflexión, así como del sistema de alineamiento de iones de un experimento a otro. Adicionalmente, al variar la energía por pulso también se presentan variaciones temporales en un mismo experimento, consecuencia

de un posible acoplamiento entre el campo eléctrico de la radiación y el campo estático de las placas de extracción-aceleración, esto es presentado en la Fig. 21.



**Figura 21.** Corrimiento temporal con el cambio de la energía/pulso láser. Señal correspondiente a  $C^+$ .

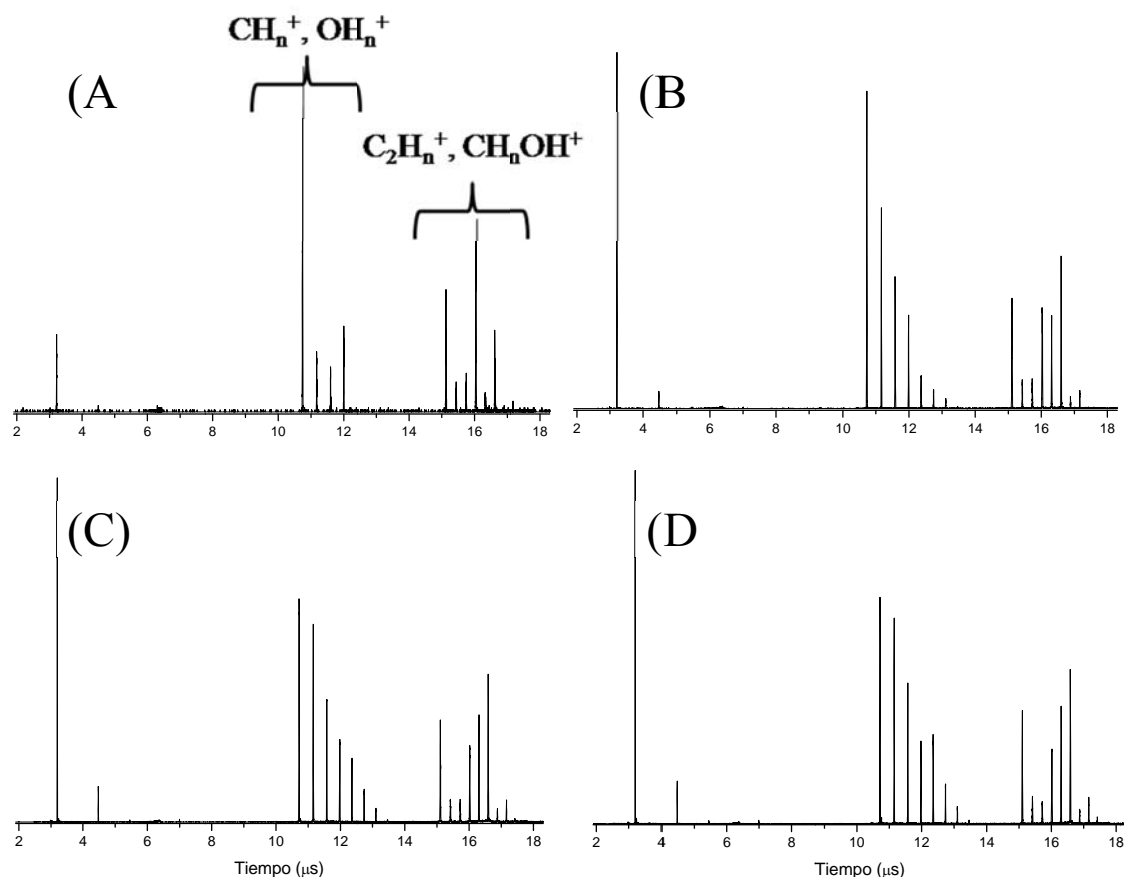
## 3.2 FOTODISOCIACIÓN.

A continuación se presentará y discutirá los perfiles espectrales para los alcoholes estudiados.

### 3.2.1 METANOL.

En la Fig. 22 se presentan cuatro espectros R-ToF del Metanol generados por fotoionización láser a 266 nm a energías por pulso de: 0.300, 1.020, 2.070 y 2.610 mJ/pulso. La señal aproximadamente a 3.0  $\mu s$ , corresponde al ion  $H^+$ . El primer grupo de señales, entre 10.0-12.3  $\mu s$ , corresponde a los iones  $CH_n^+$  y  $OH_n^+$  generados durante la fragmentación del Metanol. El segundo grupo de señales, entre 15.0-18.0  $\mu s$  corresponde a los iones  $C_2H_n^+$  y  $COH_n^+$ . Para las especies  $CH_n^+$ ,  $n=0-3$ ; para  $OH_n^+$ ,  $n=0-3$ ; para  $C_2H_n^+$ ,  $n=0-3$ ; y finalmente, para  $COH_n^+$ ,  $n=0-3$ .

En espectros generados por fotoionización a bajas energías por pulso, la señal más prominente corresponde al ión  $C^+$ , y a valores altos de energía predomina la señal del ión  $H^+$ , seguido en intensidad por la señal del  $C^+$ . El alto rendimiento para las corrientes iónicas de hidrogeno y carbono atómico ionizados, es una clara evidencia del fuerte acoplamiento radiación-materia. Un aumento en la energía también da origen a las especies  $O^+$ ,  $OH^+$ ,  $H_2O^+$  y  $H_3O^+$ , la última con muy baja intensidad.

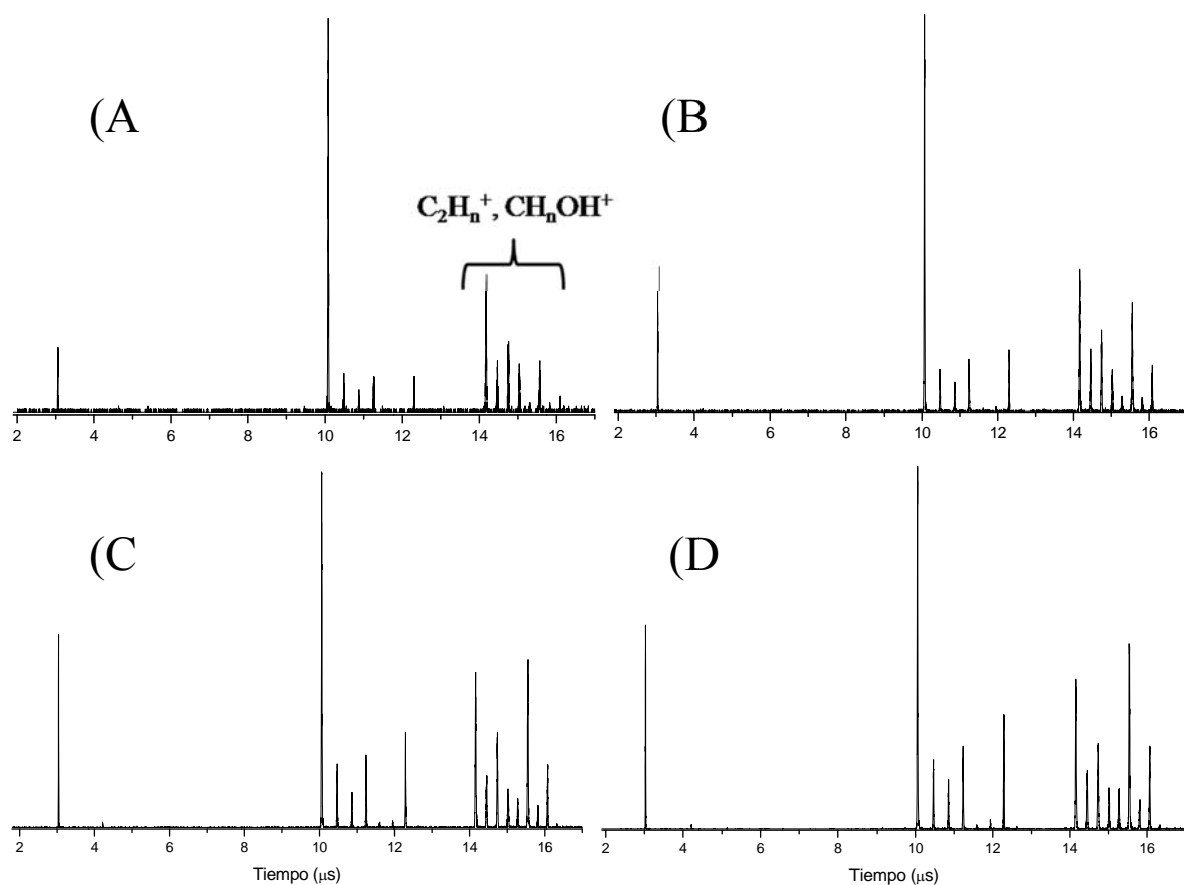


**Figura 22.** Espectros R-ToF del Metanol a diferentes energías por pulso: (A) 0.300 mJ/pulso, (B) 1.020 mJ/pulso, (C) 2.070 mJ/pulso y (D) 2.610 mJ/pulso a 266nm.

Es importante mencionar que la señal correspondiente al ión molecular es prácticamente indetectable, solo a altos valores de energía se hace visible con muy baja intensidad. Esto puede ser explicado de dos formas diferentes: el ión molecular se fragmenta muy rápidamente, o la molécula experimenta un proceso de disociación-ionización. Pensamos

que la primera razón explica de una forma más general las características presentadas en los espectros, ya que las señales de los iones  $[M-H]^+$ ,  $[M-2H]^+$ ,  $[M-3H]^+$  y  $[M-4H]^+$  son detectados desde espectros generados a bajas energías/pulso.

Sin embargo, en los espectros registrados a bajas energías, no se detecta señales de los iones  $O^+$ ,  $OH^+$  y  $H_2O^+$ . Esto puede ser un indicio de que el sistema también sufre procesos de disociación-ionización, generando  $H_2O$  neutro que es posteriormente ionizado. Esto es posible por el ancho temporal del pulso láser, 3.5 ns.



**Figura 23.** Espectros R-ToF del Metanol – 355 nm a diferentes energías por pulso: (A) 2.6, (B) 5.6, (C) 7.9 y (D) 10 mJ/pulso.

En la Fig. 23 se presentan cuatro espectros R-ToF para el Metanol fotoionizado a 355 nm a energías/pulso de 2.6, 5.6, 7.9 y 10.0 mJ/pulso. La variación con respecto a los espectros

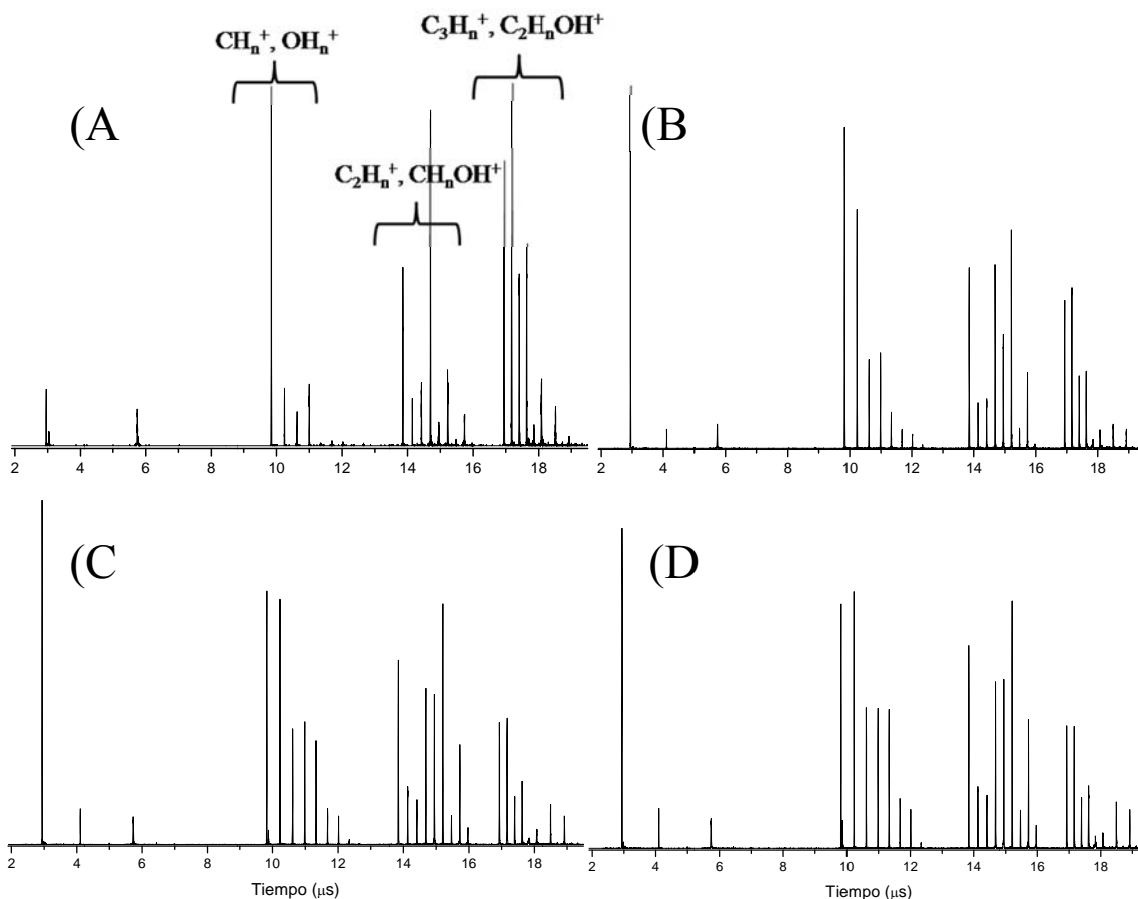
registrados a 266 nm es considerable. A todos los valores de energía, la señal del ion  $C^+$  es dominante, y desde bajos valores de energía se observa la señal correspondiente al ion  $H_2O^+$ . Las señales de los fragmentos  $[M-H]^+$ ,  $[M-2H]^+$ ,  $[M-3H]^+$  y  $[M-4H]^+$  son considerablemente más prominentes que en aquellos espectros registrados a 266 nm. Al igual que los espectros de la Fig. 21, el ion molecular presenta intensidades muy bajas.

Las características espectrales permiten concluir que a 355 nm, el Metanol experimenta un proceso de ionización-disociación. Las señales correspondientes a los iones  $C_2H_n^+$ , con  $n=0-3$ , para la ionización a 266 nm y 355 nm, resultan probablemente de fotorreacciones entre unidades moleculares en clústeres formados por interacciones tipo puente de hidrógeno.

### 3.2.2 ETANOL.

En la Fig 24 se presentan cuatro espectros R-ToF para el Etanol fotoionizado a 266 nm a energías de 0.300, 1.100, 2.067 y 2.567 mJ/pulso. Al grupo de señales que se definieron en la discusión de los espectros R-ToF del Metanol, se suma el grupo de señales correspondiente a los iones  $C_3H_n^+$  y  $C_2H_nOH^+$ , con  $n=0-3$  para los iones  $C_3H_n^+$ , y  $n=0-5$  para los iones  $C_2H_nOH^+$ .

El ión de masa 45,  $[M-H]^+$ , es detectado sin ambigüedades, sugiriendo que el Etanol experimenta un proceso de ionización-disociación, donde el ión molecular libera rápidamente un protón como consecuencia de la alta energía alcanzada durante la transición vertical. Sin embargo, no es posible asegurar que el único mecanismo de generación del ion de masa 45 sea la ionización-disociación, ya que existe la posibilidad de que el sistema alcance un estado disociativo que genere un átomo de hidrogeno y el fragmento  $[M-H]$  neutros que pueden ser ionizados posteriormente.



**Figura 24.** Espectros R-ToF del Etanol a diferentes energías por pulso: (A) 0.3 mJ/pulso, (B) 1.1 mJ/pulso, (C) 2.067 mJ/pulso y (D) 2.567 mJ/pulso.

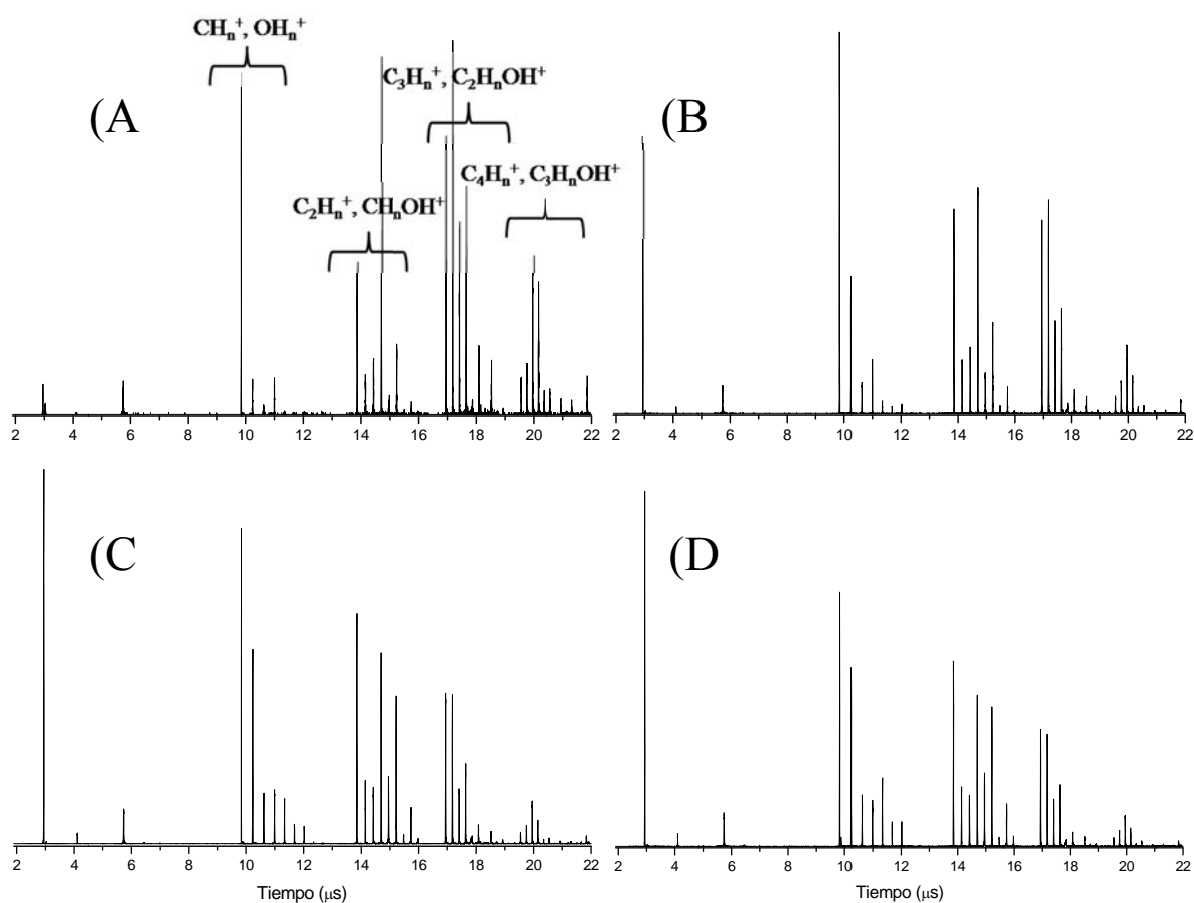
Otros iones posiblemente provenientes del proceso de ionización-disociación del ion molecular son  $[M-3]^+$ ,  $[M-5]^+$  y  $[M-6]^+$ . El ion molecular, y los iones  $[M-2]^+$  y  $[M-4]^+$ , presentan intensidades muy bajas, generando inconvenientes en su asignación. El espectro R-ToF del Etanol, presenta características adicionales a las encontradas en los espectros del Metanol, como la generación de  $H_2^+$  y  $H_3O^+$ , evidencia de un mecanismo de ionización-disociación más complejo al ampliar la longitud de cadena por adición de un grupo Metilo,  $CH_3-$ . La señal correspondiente a las especies  $C_3H_n^+$ , con  $n=0-3$ , pensamos que provienen de procesos disociativos en clústeres formados por interacciones de puentes de hidrógeno. La generación de Metanol durante la fragmentación es otra característica importante en los espectros, haciéndose más prominente con el aumento de la energía/pulso.

Otras características apreciables en los espectros de la Fig. 24, son la variación de la relación de intensidades relativas entre grupos de señales en función de la energía/pulso láser: un aumento de la energía conlleva a un aumento en las corrientes iónicas para fragmentos de relación masa/carga pequeñas. Esto puede ser consecuencia de una reabsorción de fotones por parte de fragmentos provenientes de la disociación del ión molecular, desestabilizándolos e induciendo una refragmentación. Sin embargo, la tendencia general es un aumento de intensidad para todas las señales.

### 3.2.3 *n*-PROPANOL.

En la Fig. 25 se presentan cuatro espectros del *n*-Propanol medidos a 0.267, 0.967, 1.833 y 2.5 mJ/pulso. Los iones provenientes de la desprotonación directa del ión molecular no son detectados claramente. La señal de baja intensidad antes de 22  $\mu$ s, corresponde a un ión de 60 u.m.a., el ión molecular, indicando que el mecanismo experimentado por el *n*-Propanol es ionización-disociación. A diferencia de los espectros presentados anteriormente, no se observan las señales correspondientes a iones generados por la desprotonación del ion molecular, indicando que la molécula se disocia muy rápidamente, consecuencia de un acoplamiento más efectivo con la radiación láser. Al igual que en los espectros de R-ToF del Etanol, se observan las señales correspondientes a los iones  $H_2^+$  y  $H_3O^+$ , y una variación de la relación de intensidades entre grupos de señales al aumentar la energía/pulso láser, reforzando nuestra idea de un acoplamiento más efectivo radiación-materia al aumentar la longitud de cadena.

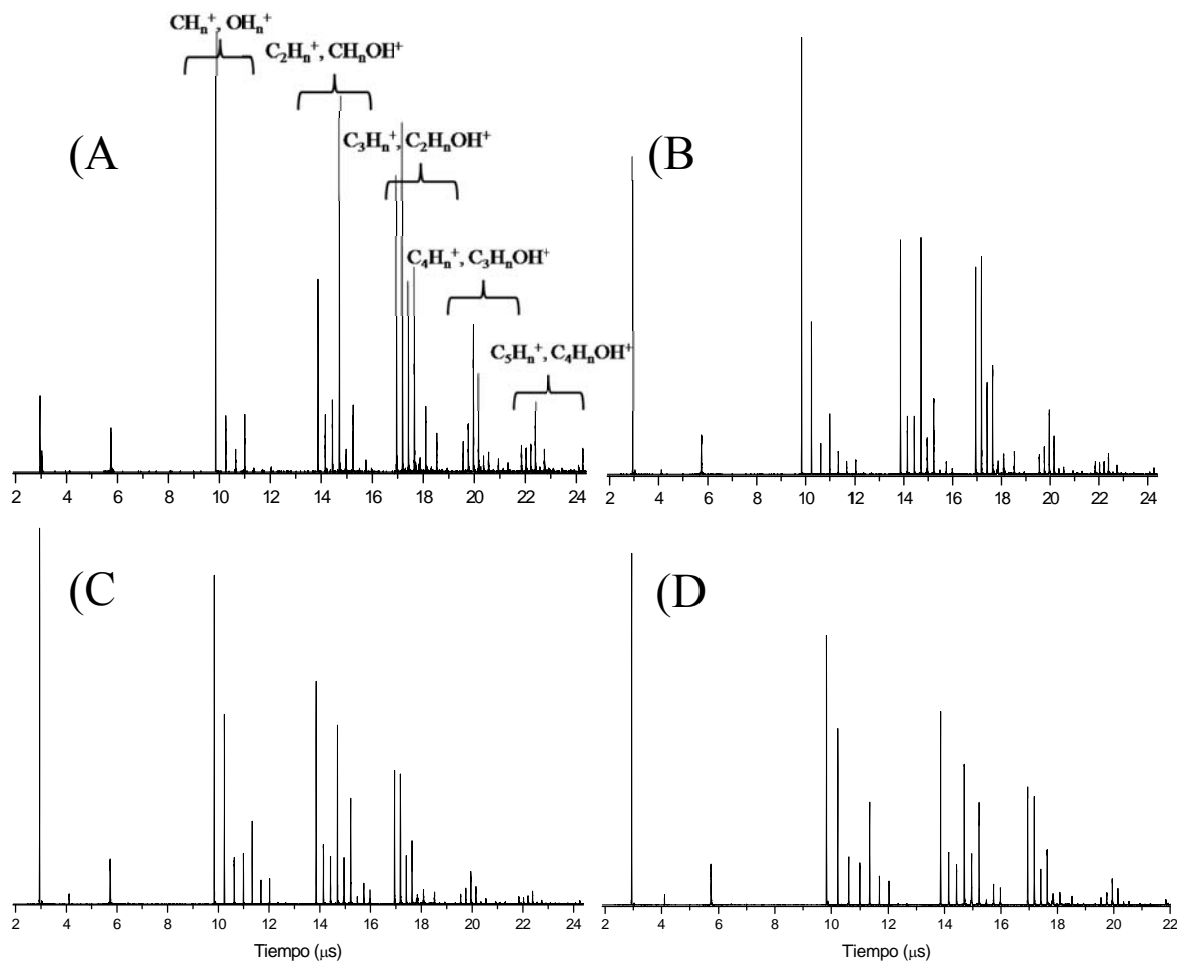
Es importante recalcar la detección de iones de 32 y 44 u.m.a., así como los generados por desprotonación de los mismos, indicativo, a nuestro parecer, de formación de Metanol y Etanol por fragmentación del *n*-Propanol. Sin embargo, la señal de 44 u.m.a. podría corresponder a Propano,  $CH_3CH_2CH_3$ , formado por la transferencia del hidrógeno hidroxílico hacia el grupo propilo, un rearrreglo menos probable.



**Figura 25.** Espectros R-ToF del *n*-Propanol a diferentes energías por pulso: (A) 0.267 mJ/pulso, (B) 0.967 mJ/pulso, (C) 1.833 mJ/pulso y (D) 2.5 mJ/pulso.

### 3.2.4 *n*-BUTANOL.

En la Fig. 26 se presentan cuatro espectros R-ToF del Butanol a energías iguales a 0.367, 1.1, 2.133 y 2.567 mJ/pulso. El aumento de la energía conlleva a un notable aumento en la eficiencia de fragmentación, esto es inferido desde el aumento en la intensidad para las señales presentes al comienzo de cada grupo. Al igual que el *n*-Propanol, se detecta una señal correspondiente a 32 u.m.a., Metanol, y una señal de 44 u.m.a., correspondiente a la pérdida de dos protones en el Etanol, misma asignación que en el espectro R-ToF del *n*-Propanol. Una señal correspondiente a 60 u.m.a., según la tendencia observada hasta el momento, podría corresponden a la generación de *n*-Propanol durante la fragmentación.

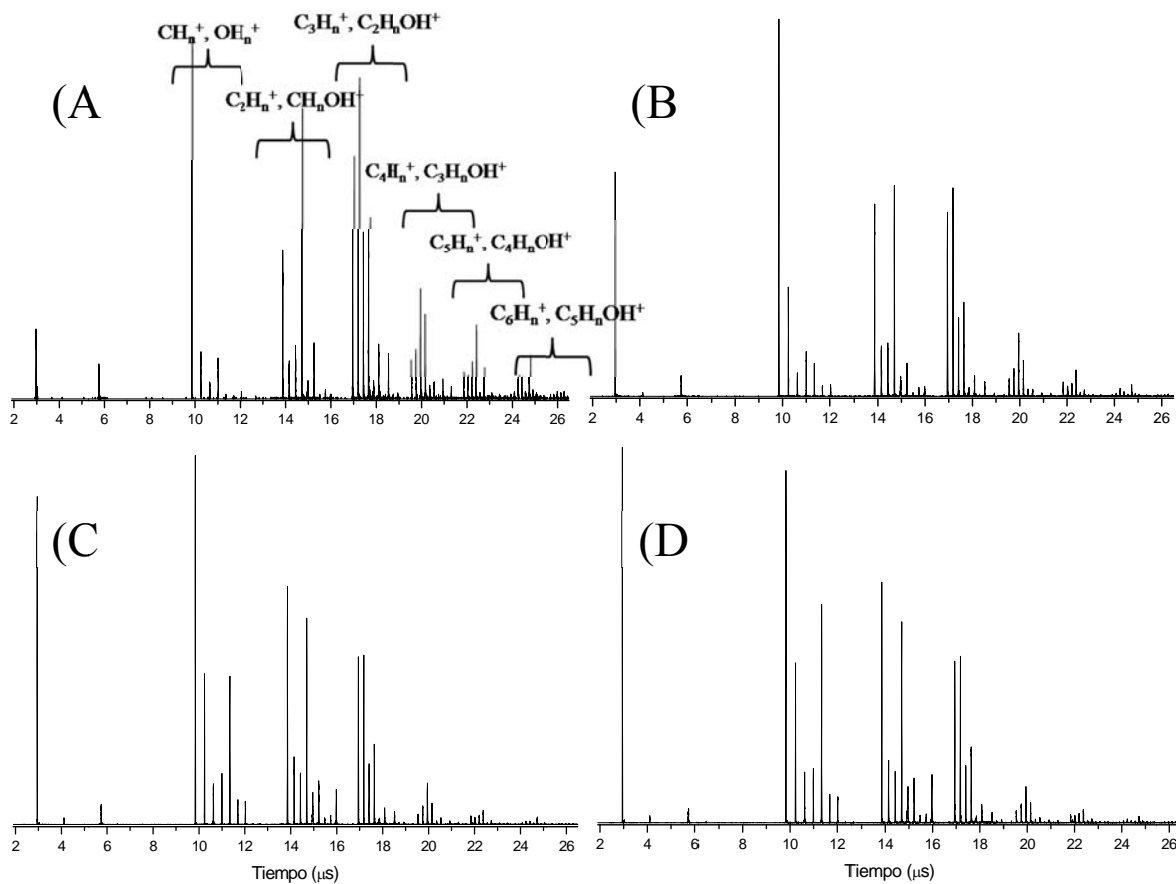


**Figura 26.** Espectros R-ToF del Butanol a diferentes energías por pulso: (A) 0.367 mJ/pulso, (B) 1.1 mJ/pulso, (C) 2.133 mJ/pulso y (D) 2.567 mJ/pulso.

La última señal, aproximadamente a 24.25 $\mu\text{s}$ , tiene una masa de 74 u.m.a., correspondiente al ión molecular. La detección del ion molecular permite clasificar el proceso como un proceso de ionización-disociación. Al igual que con los alcoholes de cadena carbonada más corta, se presentan fragmentos con un número de carbonos mayor a la cadena carbonada del alcohol neutro, y lo interpretamos como fragmentos resultantes de reacciones intermoleculares en clústeres de puentes de hidrógeno.

### 3.2.5 *n*-PENTANOL.

En la Fig. 27 se presentan cuatro espectros R-ToF para el *n*-Pentanol registrados a 0.300, 1.033, 1.900 y 2.700 mJ/pulso.



**Figura 27.** Espectros R-ToF del Pentanol a diferentes energías por pulso: (A) 0.3 mJ/pulso, (B) 1.033 mJ/pulso, (C) 1.9 mJ/pulso y (D) 2.7 mJ/pulso.

El espectro del *n*-Pentanol presenta las mismas características que los espectros de alcoholes de longitud inferior, excepto por la no detección del ión molecular, masa 88. La ausencia de una señal correspondiente al ión molecular, nos hace pensar que el *n*-Pentanol experimenta un mecanismo de disociación-ionización bajo las condiciones experimentales utilizadas.

La detección de un fragmento de 32 u.m.a, Metanol, es particularmente intensa con respecto a las presentadas para alcoholes más pequeños. Nuevamente, se presentan las señales de 43, 44 y 45 u.m.a, provenientes, aparentemente, de la desprotonación de Etanol generado como ion fragmento; un ión de 60 u.m.a., correspondiente a la masa del *n*-Propanol, es detectado, así como iones de masa correspondiente a la desprotonación del mismo. Como podría esperarse, según el patrón encontrado hasta el momento, se detecta un fragmento que corresponde a la masa del *n*-Butanol.

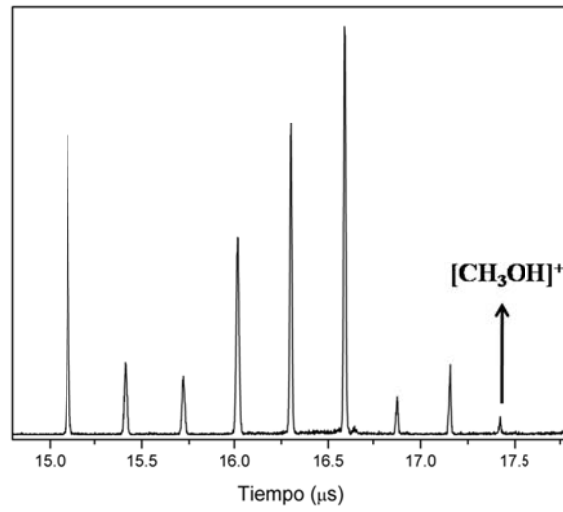
### **3.3 ORDEN DEL PROCESO DE IONIZACIÓN.**

A continuación, se presentará el análisis del orden del proceso en la generación de los fragmentos más importantes para cada uno de los alcoholes. De esta forma tendremos bases más solidas sobre las cuales proponer un mecanismo de fragmentación: ionización-disociación, ó disociación-ionización. También nos permitirá proponer un mecanismo de acoplamiento entre la radiación láser y los diferentes alcoholes: MPI ó IC.

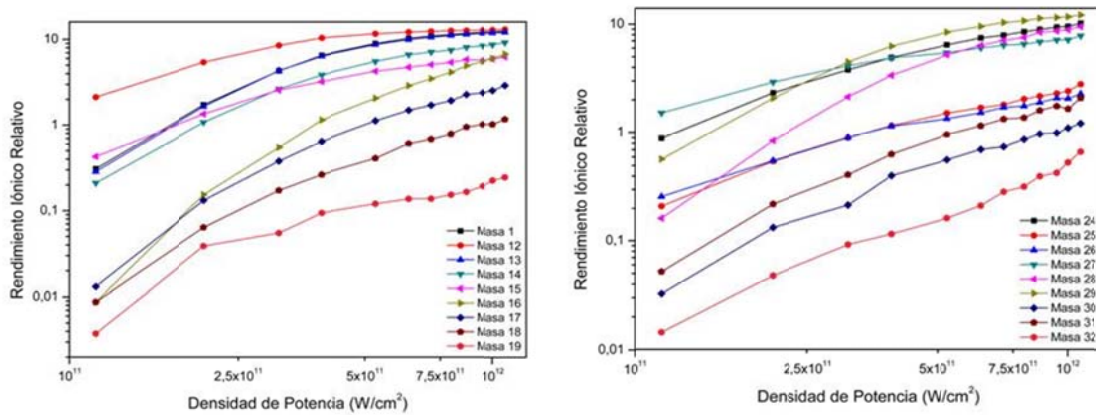
#### **3.3.1 METANOL.**

En la Fig. 28 se presenta el complejo de señales más representativo al momento de proponer el orden del proceso y el mecanismo de ionización para el Metanol:  $m/z = 24-32$ .

En la Fig. 29 se presentan las corrientes iónicas para el ión molecular y todos los fragmentos generados a partir de este, así como las corrientes de los iones de composición  $C_2H_n^+$ , con  $n=0-3$ , provenientes de reacciones intermoleculares en clústeres de puentes de hidrógenos, como se mencionó anteriormente.



**Figura 28.** Señales utilizadas para determinar el orden del proceso para el Metanol a 266 nm. Región correspondiente a iones con relación  $m/z = 24-32$  (2.61 mJ/pulso).



**Figura 29.** Corrientes Iónicas para las señales R-ToF del Metanol a 266nm. (A) Rango de  $m/z=24-32$ ; (B) rango  $m/z=1-19$ .

sección transversal de orden  $n$ ,  $I$  es la potencia láser, y  $n$  es el número de fotones involucrados en el proceso, también conocido como orden del proceso [22]. El ajuste de las corrientes iónicas a una ecuación de potencias, como la descrita anteriormente, es presentado en la tabla 3 con los correspondientes coeficientes de correlación,  $R^2$ . Es

importante aclarar que la ecuación de potencias utilizada para determinar el orden del proceso, fue desarrollada para átomos, conllevando a posibles errores al ser aplicada sobre sistemas moleculares.

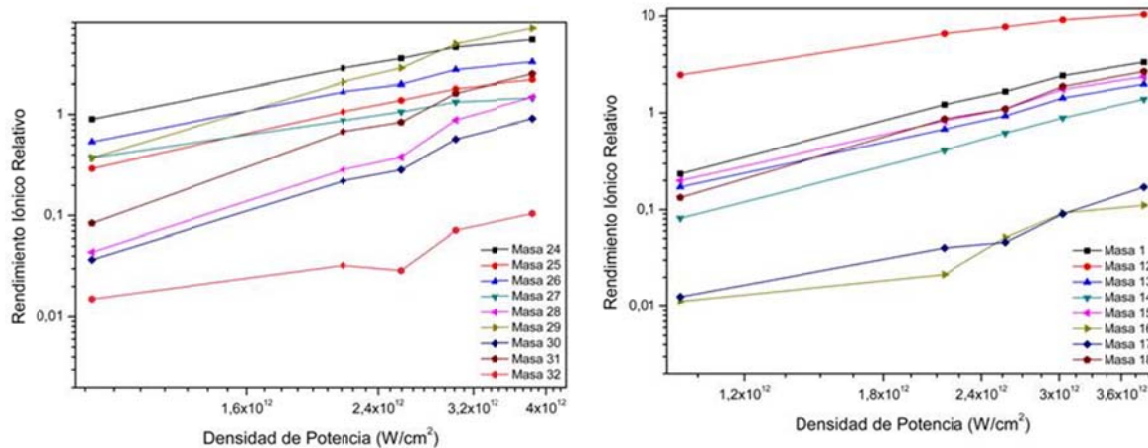
**Tabla 3.** Orden del proceso Ionización-Fragmentación para el Metanol en el rango de relación masa/carga=1-32.

Masa/Carga	$C = f(\sigma_n) \cdot I^n$		
	$f(\sigma_n)$	$n$	$R^2$
1	$1 \times 10^{-17}$	1.5139	0.8960
12	$4 \times 10^{-8}$	0.7128	0.8505
13	$8 \times 10^{-18}$	1.5265	0.8912
14	$2 \times 10^{-18}$	1.5588	0.9279
15	$4 \times 10^{-13}$	1.1046	0.9334
16	$1 \times 10^{-32}$	2.7443	0.9513
17	$6 \times 10^{-27}$	2.2282	0.9518
18	$3 \times 10^{-25}$	2.0504	0.9651
19	$4 \times 10^{-20}$	1.5651	0.8942
24	$5 \times 10^{-12}$	1.0287	0.9635
25	$5 \times 10^{-13}$	1.0643	0.9756
26	$2 \times 10^{-11}$	0.9163	0.9753
27	$9 \times 10^{-8}$	0.6638	0.9562
28	$3 \times 10^{-20}$	1.7176	0.9461
29	$7 \times 10^{-15}$	1.2763	0.9234
30	$5 \times 10^{-19}$	1.5298	0.9704
31	$9 \times 10^{-19}$	1.5298	0.9704
32	$5 \times 10^{-20}$	1.5848	0.9892

La intensidad del ion molecular para el Metanol es baja, sin embargo, fue posible determinar el orden del proceso con un coeficiente de correlación aceptable, obteniéndose un valor de 1.58, aproximadamente 2. Los fotones a 266 nm tienen una energía igual a 4.665 eV, y la energía de ionización vertical del Metanol es 10.960 eV [24], siendo necesaria la absorción de tres fotones para superar la energía de ionización vertical. Esto sugiere que el mecanismo de ionización podría no ser consecuencia únicamente de la absorción de múltiples fotones, y que el proceso de ionización puede estar influenciado por la distorsión del potencial electrónico molecular, induciendo un mecanismo de IC.

Para verificar la validez de la conclusión alcanzada desde la ionización a 266 nm del Metanol, referente al mecanismo de ionización, decidimos realizar el mismo análisis

utilizando fotones a 355 nm, con una energía de 3.485 eV. El resultado de este experimento es presentado en las Fig. 30 y la tabla 4.



**Figura 30.** Corrientes Iónicas para las señales R-ToF del Metanol a 355 nm. (A) Rango de  $m/z=24-32$ ; (B) rango  $m/z=1-18$ .

En la Figura 30 se puede apreciar que la tendencia para las corrientes iónicas en el Metanol a 355 nm, es similar a la obtenida para fotones de 266 nm. Al determinar el orden del proceso desde la corriente iónica para el ion molecular, se obtuvo un valor de 1.3772, correspondiente a la absorción de un solo un fotón de 355 nm, sin embargo, el coeficiente de correlación es bajo, 0.8394, siendo insuficiente para alcanzar una conclusión. Para el ion de masa 31,  $[M-1]^+$ , que indudablemente debe provenir del ión molecular, y por lo tanto es representativo del proceso de ionización que experimenta este, se obtiene un valor de 2.54 para el orden del proceso, aproximadamente 3, y un coeficiente de correlación bastante bueno, 0.9933. Para alcanzar la energía de ionización vertical a 355 nm, deberían presentarse la absorción de cuatro fotones, sin embargo, se determinó que se absorben solo tres fotones, reforzando la idea sobre la influencia de la distorsión en el potencial electrostático molecular sobre el mecanismo de ionización del Metanol, induciendo un posible mecanismo de IC.

Es importante aclarar, que aunque el mecanismo de ionización predominante es la IC, la generación de  $O^+$  a 266 nm, requirió la absorción de tres fotones, y que los iones

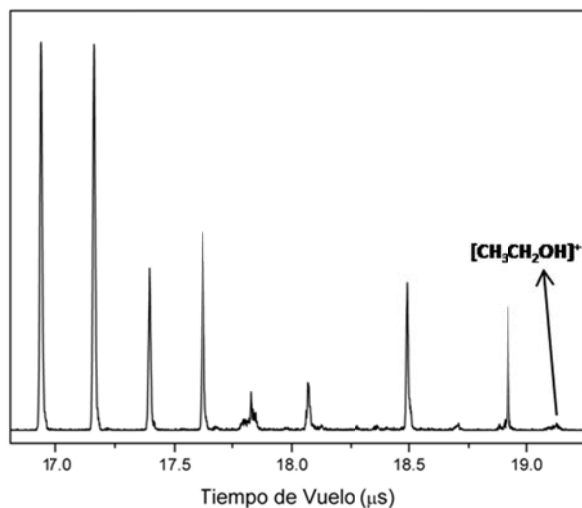
fragmentos con un orden inferior al presentado por el ión molecular y los fragmentos generados por la pérdida de protones de los mismos, así como bajos coeficientes de correlación, son consecuencia de una posible reabsorción de fotones que inducen una rápida refragmentación. Lo último, es consecuencia del ancho temporal del pulso láser utilizado en los experimentos, 3.5 ns, para 266 nm, y 5.5 ns, para 355 nm.

**Tabla 4.** Orden del proceso de Ionización-Fragmentación para el Metanol a 355nm en el rango de relación  $m/q = 1-32$ .

Masa/Carga	$C = f(\sigma_n) \cdot I^n$		
	$f(\sigma_n)$	$n$	$R^2$
1	$2 \times 10^{-25}$	2.0142	0.9957
12	$2 \times 10^{-13}$	1.1015	0.9818
13	$1 \times 10^{-23}$	1.8409	0.9973
14	$3 \times 10^{-27}$	2.1200	0.9995
15	$9 \times 10^{-24}$	1.8632	0.9958
16	$3 \times 10^{-24}$	1.7907	0.8858
17	$6 \times 10^{-25}$	1.8572	0.9461
18	$1 \times 10^{-28}$	2.2620	0.9940
24	$3 \times 10^{-17}$	1.3778	0.9908
25	$1 \times 10^{-19}$	1.5352	0.9908
26	$2 \times 10^{-17}$	1.3772	0.9919
27	$1 \times 10^{-13}$	1.0436	0.9849
28	$2 \times 10^{-33}$	2.6062	0.9864
29	$1 \times 10^{-27}$	2.2127	0.9960
30	$1 \times 10^{-30}$	2.3742	0.9924
31	$3 \times 10^{-32}$	2.5408	0.9933
32	$4 \times 10^{-19}$	1.3772	0.8394

### 3.3.2 ETANOL.

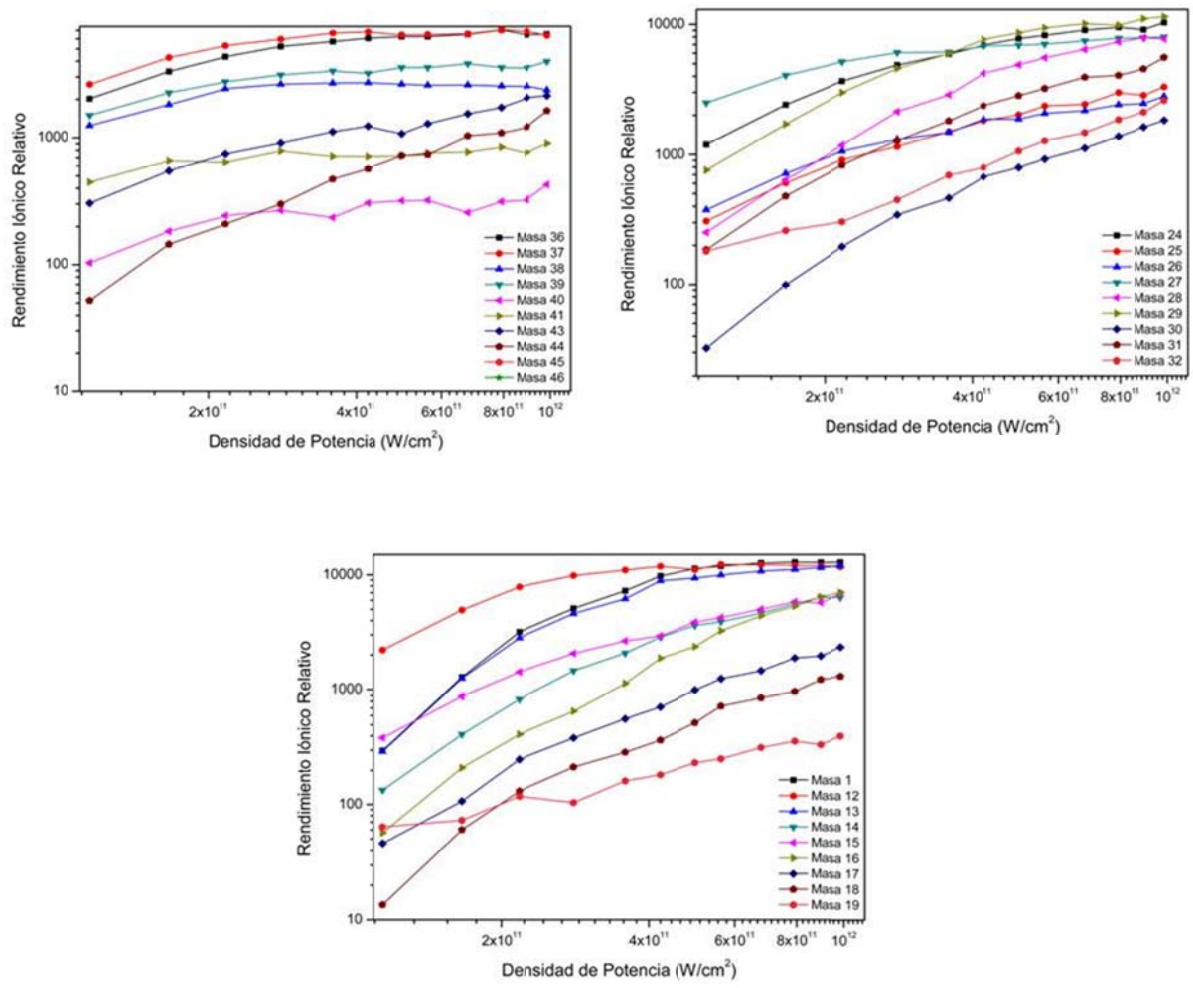
En la Fig. 31 se presentan las señales más importantes en la determinación del orden del proceso de ionización para el Etanol a 266 nm. En la Fig. 32 se presentan las corrientes iónicas para los fragmentos detectados en los espectros R-ToF del Etanol. La tendencia general de las corrientes iónicas es similar a las obtenidas para el Metanol, sin embargo, el incremento en la Fig. 32(A) es menor al aumentar la potencia láser para iones de mayor masa en comparación a la tendencia presentada para iones más pequeños. Una vez más debemos hacer referencia al ancho temporal del pulso láser, ya que la reabsorción de fotones induce una rápida fragmentación causando una disminución en la pendiente de las corrientes iónicas de los precursores de fragmentos pequeños.



**Figura 31.** Señales utilizadas para determinar el orden del proceso para el Etanol a 266nm. Región correspondiente a iones con relación  $m/z = 36-46$  (2.567 mJ/pulso).

En la tabla 5 se presenta el orden del proceso para cada uno de las señales detectadas en el los espectro R-ToF del Etanol. Una vez más se encuentra que el número de fotones absorbidos por el ión molecular es menor al requerido para que el proceso sea clasificado como MPI. Se determinó un valor de 1.23, correspondiente a la absorción de un solo fotón, y, al igual que el Metanol, el orden del proceso debería ser 3 para alcanzar el potencial de ionización vertical, 10.640 eV [24], y el proceso sea MPI.

Nuevamente, la generación de  $\text{O}^+$  es el único evento que ocurre por absorción de 3 fotones, los iones restantes son generados por absorción de una cantidad de energía inferior a la necesaria para liberar un electrón. Concluimos que la ionización del Etanol también es mediada por la distorsión en el potencial electrónico molecular. En conclusión, el mecanismo aparente de ionización es la IC.



(C)

**Figura 32.** Corrientes Iónicas para las señales R-ToF del Etanol a 266nm. (A) Rango de m/z=36-46; (B) rango de m/z=24-32; (C) rango m/z=1-18.

**Tabla 5.** Orden del proceso de Ionización-Fragmentación para el Etanol en el rango de relación masa/carga=1-46.

Masa/Carga	$C = f(\sigma_n) \cdot I^n$		
	$f(\sigma_n)$	$n$	$R^2$
1	$8 \times 10^{-17}$	1.4529	0.8239
12	$1 \times 10^{-6}$	0.5879	0.7594
13	$1 \times 10^{-16}$	1.4376	0.8265
14	$1 \times 10^{-19}$	1.6727	0.9479
15	$3 \times 10^{-14}$	1.2153	0.9542
16	$5 \times 10^{-30}$	2.5269	0.9795
17	$7 \times 10^{-26}$	2.1401	0.9799
18	$1 \times 10^{-21}$	1.772	0.9686
19	$1 \times 10^{-21}$	1.7089	0.9694
24	$3 \times 10^{-10}$	0.8878	0.9013
25	$1 \times 10^{-12}$	1.0518	0.9582
26	$5 \times 10^{-10}$	0.8261	0.9428
27	$3 \times 10^{-5}$	0.4614	0.8594
28	$4 \times 10^{-17}$	1.4655	0.9396
29	$5 \times 10^{-12}$	1.0449	0.8661
30	$7 \times 10^{-20}$	1.6367	0.9699
31	$2 \times 10^{-16}$	1.3938	0.9698
32	$2 \times 10^{-19}$	1.5772	0.9849
36	$9 \times 10^{-6}$	0.5057	0.8139
37	0.0007	0.3469	0.7202
38	0.0046	0.2433	0.5383
39	0.0004	0.3439	0.8046
40	$5 \times 10^{-10}$	0.795	0.9676
41	0.0006	0.2875	0.8682
43	$4 \times 10^{-10}$	0.823	0.9881
44	$6 \times 10^{-12}$	0.8944	0.9594
45	$7 \times 10^{-16}$	1.2948	0.9905
46	$9 \times 10^{-16}$	1.2261	0.978

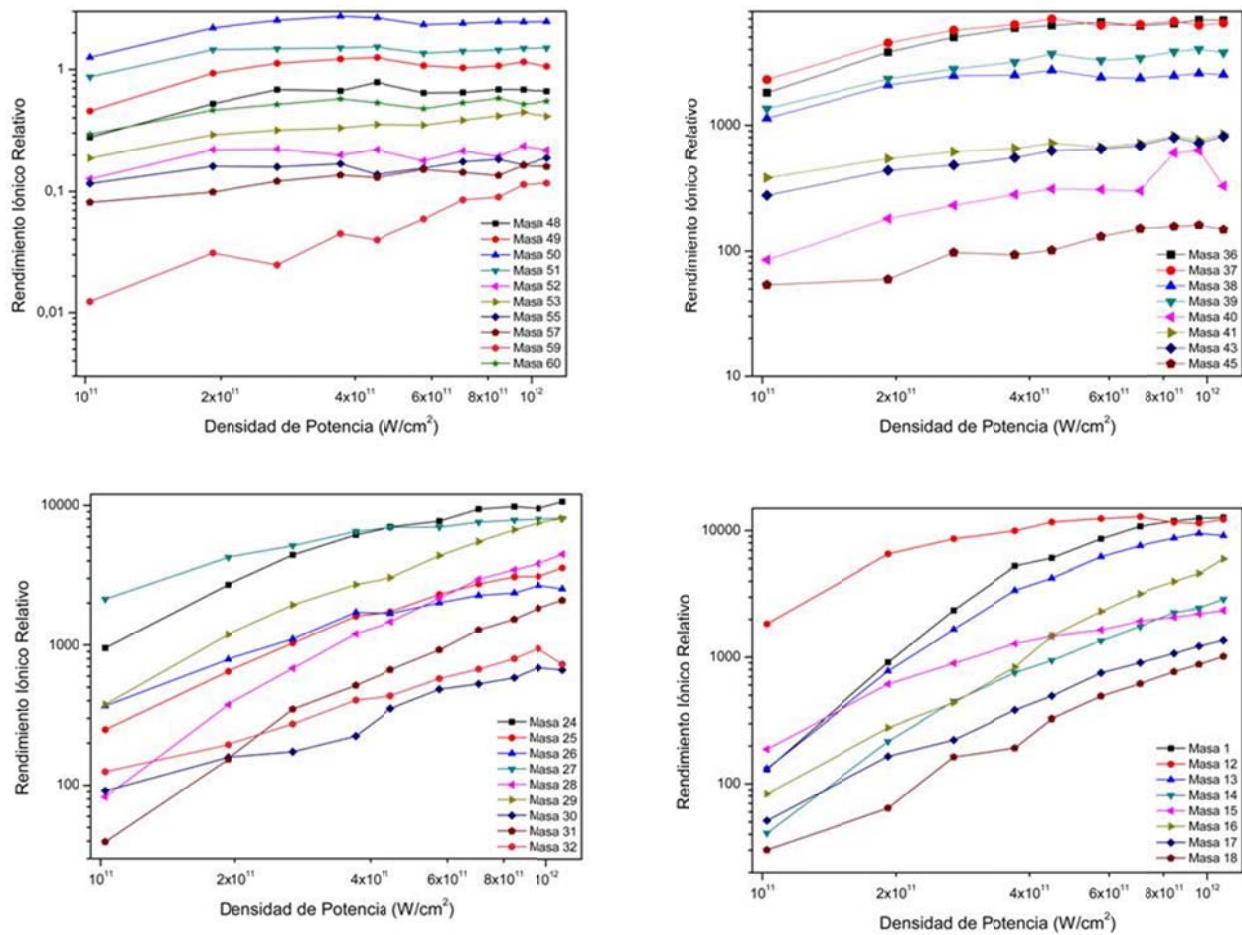
### 3.3.3 *n*-PROPANOL.

Para determinar el orden del proceso en la ionización del *n*-Propanol, no se utilizó ningún grupo de señales en especial, debido a que al aumentar la potencia láser, para alcoholes con una cadena con más de dos átomos de carbono, el ion molecular y los fragmentos generados por la desprotonación del mismo dificultan la obtención de un buen coeficiente de correlación al ajustar la función de potencias que describe el orden del proceso. Esto indica un acoplamiento más efectivo entre la radiación de excitación y el sistema

molecular. Esto también se refleja en la gráfica de corrientes iónicas del grupo de señales en el rango  $m/z=48-60$ , que contiene el ión molecular (Fig. 33(A)).

En la Fig. 33(A) se puede apreciar que las corrientes iónicas de los fragmentos más grandes, incluyendo el ion molecular con una masa de 60 u.m.a., varían muy ligeramente con un aumento de la potencia láser. Lo citado anteriormente, se hace evidente al observar el valor de  $n$  y  $R^2$  obtenidos al determinar el orden del proceso de ionización para los fragmentos en el rango  $m/z=48-60$ . Sin embargo, la detección de fragmentos como el Metanol, que indudablemente debe provenir de la fragmentación directa del ion molecular, permite determinar, indirectamente, el orden del proceso experimentado por el *n*-Propanol.

El orden del proceso para generar Metanol es igual a 1.39, y para generar [Etanol-H], masa 45, es igual a 0.81, aproximándose 1 para los dos valores. Si nuestra suposición es correcta, con respecto a la generación directa de dichos fragmentos por ionización-disociación del *n*-Propanol, la absorción de un solo fotón está lejos de alcanzar y superar el potencial de ionización vertical, 10.51 eV [24], para generar el ión molecular, al igual que el Metanol, el orden del proceso indica que el mecanismo de ionización está influenciado por la distorsión del potencial electrostático molecular, induciendo un posible mecanismo de IC.



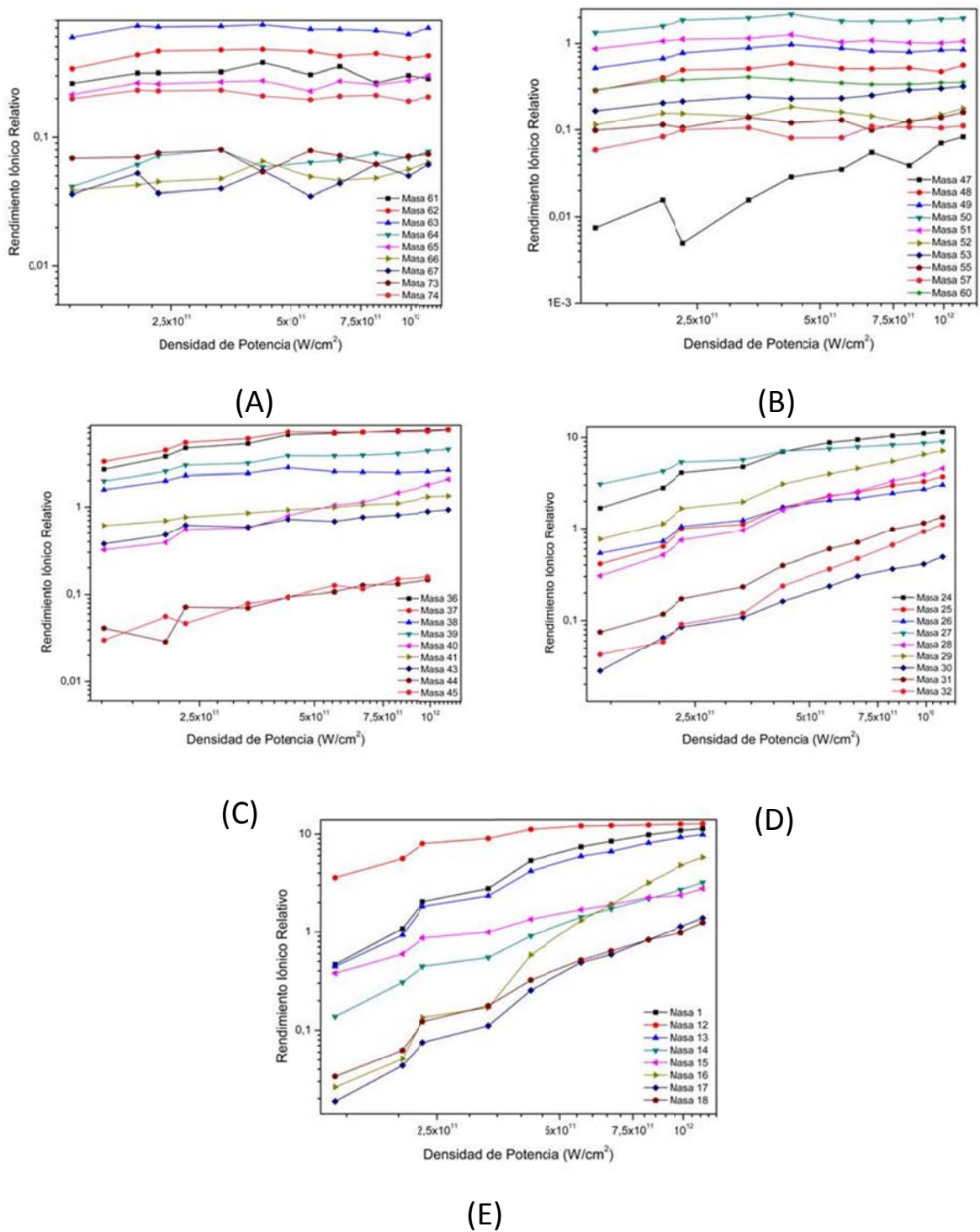
**Figura 33.** Corrientes Iónicas para las señales R-ToF del Propanol a 266nm. (A) Rango de  $m/z=48-60$  (B) rango de  $m/z=36-46$ ; (C) rango de  $m/z=24-32$ ; (D) rango  $m/z=1-18$ .

**Tabla 6.** Orden del proceso de Ionización-Fragmentación para el *n*-Propanol en el rango de relación masa/carga=1-60.

Masa/Carga	$C = f(\sigma_n) \cdot I^n$		
	$f(\sigma_n)$	$n$	$R^2$
1	$2 \times 10^{-20}$	1.7420	0.9037
12	$5 \times 10^{-7}$	0.6271	0.7681
13	$7 \times 10^{-20}$	1.6943	0.9333
14	$3 \times 10^{-20}$	1.6761	0.9711
15	$4 \times 10^{-12}$	0.9936	0.9360
16	$1 \times 10^{-29}$	2.4529	0.9924
17	$3 \times 10^{-26}$	2.1344	0.9914
18	$5 \times 10^{-22}$	1.781	0.9947
19	$2 \times 10^{-23}$	1.8112	0.9555
24	$1 \times 10^{-10}$	0.9313	0.9062
25	$4 \times 10^{-13}$	1.0879	0.9709
26	$5 \times 10^{-10}$	0.8221	0.9443
27	$1 \times 10^{-5}$	0.4986	0.8682
28	$1 \times 10^{-17}$	1.4867	0.9835
29	$5 \times 10^{-14}$	1.1938	0.9771
30	$7 \times 10^{-19}$	1.5090	0.9820
31	$2 \times 10^{-17}$	1.4354	0.9911
32	$1 \times 10^{-17}$	1.3908	0.9939
36	$1 \times 10^{-5}$	0.4981	0.7932
37	0.0003	0.3706	0.7232
38	0.0024	0.2649	0.5764
39	0.0001	0.3885	0.8615
40	$5 \times 10^{-11}$	0.8813	0.9762
41	$4 \times 10^{-5}$	0.3809	0.9576
43	$5 \times 10^{-6}$	0.4502	0.9325
44	$1 \times 10^{-11}$	0.8609	0.9802
45	$6 \times 10^{-11}$	0.8070	0.9648
48	0.0003	0.2829	0.5471
49	0.0010	0.2583	0.4610
50	0.0121	0.1958	0.4540
51	0.0300	0.1431	0.4251
52	0.0051	0.1369	0.3333
53	$9 \times 10^{-5}$	0.3081	0.8995
55	0.0035	0.1422	0.5837
57	$9 \times 10^{-5}$	0.2694	0.885
59	$8 \times 10^{-13}$	0.9266	0.951
60	0.0028	0.1928	0.5654

### 3.3.4 *n*-Butanol .

En la Fig. 34 se presentan las corrientes iónicas para el *n*-Butanol. La Fig. 34(A) y 34(B) evidencian claramente la rápida fragmentación del ión molecular y los iones generados por desprotonación directa del mismo. Las pendientes en dichas gráficas son prácticamente constantes con la potencia láser, indicativo de que el ión molecular, y los fragmentos generados por desprotonación de este, son altamente inestables y desaparecen rápidamente indiferentemente de la potencia del haz láser de excitación. Como se discutió anteriormente, el ión molecular del *n*-Butanol, 74 u.m.a., es detectado, sin embargo, es difícil obtener información desde la señal correspondiente a este ión debido a su rápida fragmentación e indistinguible dependencia de la corriente iónica como función de la potencia láser. Al igual que con el *n*-Propanol, la información proveniente desde iones generados directamente por fragmentación del ión molecular, proporciona bases suficientes para proponer un mecanismo de ionización. La generación de Metanol presentó un orden de 1.64, aproximadamente 2; la generación de [Etanol-H] presentó un orden de 0.82, aproximadamente 1. Ambos procesos absorben una cantidad de fotones insuficientes para alcanzar el potencial de ionización vertical, igual a 10.430 eV [24]. La generación de O<sup>+</sup>, al igual que en los experimentos para el Metanol, Etanol y *n*-Propanol, presenta un orden que indica la absorción de 3 Fotones. Una inspección detallada de los datos en la tabla 7, permite concluir que el proceso de ionización más probable es la IC, ya que ningún fragmento es generado por la absorción de más de 2 fotones, excepto el O<sup>+</sup>.



**Fig. 34.** Corrientes Iónicas para las señales R-ToF del *n*-Butanol a 266nm. (A) Rango de  $m/z=61-74$  (B) rango de  $m/z=47-60$ ; (C) rango de  $m/z=36-45$ ; (D) rango  $m/z=24-37$ ; (E) rango de  $m/z=1-18$ .

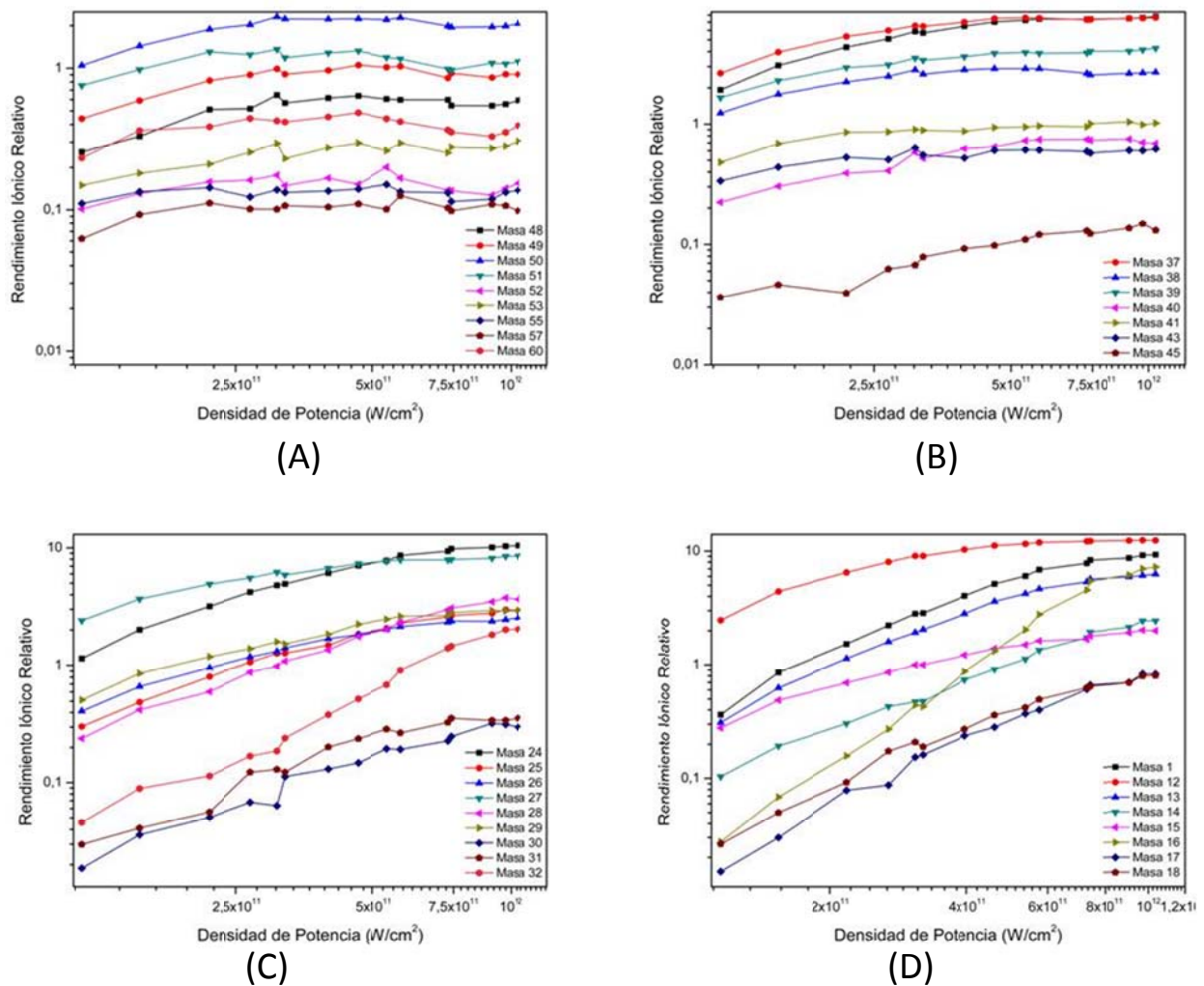
**Tabla 7.** Orden del proceso de Ionización-Fragmentación para el *n*-Butanol relación masa/carga=1-60.

Masa/Carga	C = f( $\sigma_n$ )·I <sup>n</sup>		
	<i>n</i> -Butanol		
	f( $\sigma_n$ )	n	R <sup>2</sup>
1	1x10 <sup>-17</sup>	1.5023	0.9372
12	4x10 <sup>-6</sup>	0.5473	0.8229
13	4x10 <sup>-17</sup>	1.4555	0.9501
14	1x10 <sup>-17</sup>	1.4516	0.9849
15	4x10 <sup>-11</sup>	0.9069	0.9718
16	1x10 <sup>-32</sup>	2.7178	0.9852
17	2x10 <sup>-25</sup>	2.076	0.9889
18	2x10 <sup>-21</sup>	1.7235	0.9813
24	2x10 <sup>-10</sup>	0.899	0.9418
25	1x10 <sup>-12</sup>	1.0332	0.971
26	6x10 <sup>-10</sup>	0.8072	0.9675
27	2x10 <sup>-5</sup>	0.4724	0.9181
28	1x10 <sup>-15</sup>	1.2912	0.9889
29	8x10 <sup>-13</sup>	1.0765	0.9854
30	1x10 <sup>-16</sup>	1.3018	0.9802
31	1x10 <sup>-17</sup>	1.4228	0.9930
32	2x10 <sup>-20</sup>	1.6400	0.9910
36	2x10 <sup>-5</sup>	0.4678	0.8788
37	0.0006	0.3457	0.8067
38	0.0195	0.1785	0.5855
39	0.0003	0.3521	0.9109
40	4x10 <sup>-11</sup>	0.8862	0.9831
41	6x10 <sup>-5</sup>	0.358	0.9879
43	3x10 <sup>-5</sup>	0.3718	0.9042
44	2x10 <sup>-10</sup>	0.7505	0.832
45	2x10 <sup>-11</sup>	0.8229	0.9541
47	1x10 <sup>-16</sup>	1.2308	0.8539
48	0.0022	0.1998	0.4694
49	0.0103	0.1619	0.4154
50	0.0892	0.1122	0.3507
51	0.601	0.0212	0.0232
52	0.0272	0.0635	0.0874
53	0.0002	0.2622	0.905
55	0.0024	0.1462	0.4184
57	0.0003	0.2112	0.5125
60	0.2872	0.0079	0.0036

### 3.3.5 *n*-Pentanol.

En la Fig. 35 se presentan las corrientes iónicas de los fragmentos que proporcionan información sobre el proceso de ionización del *n*-Pentanol. La tendencia presentada es la misma que para el *n*-Butanol y el *n*-Propanol. Los datos correspondientes al orden del

proceso obtenidos desde la Fig. 35 son presentados en la tabla 7. Al analizar los valores obtenidos para  $n$  de cada uno de los iones detectados en los espectros R-ToF, se puede concluir que el proceso de más probable de ionización es la IC. El potencial de ionización vertical del  $n$ -Pentanol es 10.380 eV [24], y el máximo número de fotones involucrados en la generación de fragmentos es 2, excepto para el  $O^+$ , como ha sido encontrado hasta el momento para todos los alcoholes analizados.



**Figura 35.** Corrientes Iónicas para las señales R-ToF del  $n$ -Pentanol a 266nm. (A) Rango de  $m/z=47-60$ ; (B) rango de  $m/z=36-45$ ; (C) rango  $m/z=24-37$ ; (D) rango de  $m/z=1-18$ .

**Tabla 8.** Orden del proceso de Ionización-Fragmentación para el *n*-Pentanol en el rango de relación masa/carga=1-60.

Masa/Carga	C = f( $\sigma_n$ )·I <sup>n</sup>		
	<i>n</i> -Pentanol		
	f( $\sigma_n$ )	n	R <sup>2</sup>
1	2x10 <sup>-16</sup>	1.3916	0.9483
12	6x10 <sup>-7</sup>	0.6191	0.8167
13	1x10 <sup>-15</sup>	1.3158	0.9530
14	2x10 <sup>-17</sup>	1.4361	0.9928
15	3x10 <sup>-10</sup>	0.8211	0.9419
16	3x10 <sup>-31</sup>	2.6219	0.9913
17	3x10 <sup>-22</sup>	1.7982	0.9771
18	6x10 <sup>-19</sup>	1.5177	0.9688
24	7x10 <sup>-11</sup>	0.9400	0.9389
25	4x10 <sup>-12</sup>	0.9973	0.9566
26	2x10 <sup>-9</sup>	0.7672	0.9310
27	1x10 <sup>-5</sup>	0.4889	0.8702
28	5x10 <sup>-15</sup>	1.2168	0.9887
29	4x10 <sup>-9</sup>	0.7443	0.9341
30	3x10 <sup>-16</sup>	1.2611	0.9685
31	3x10 <sup>-15</sup>	1.1819	0.9311
32	3x10 <sup>-22</sup>	1.8273	0.9865
36	3x10 <sup>-6</sup>	0.5359	0.8236
37	0.0002	0.3831	0.7460
38	0.0035	0.2450	0.5242
39	0.0004	0.3424	0.8186
40	7x10 <sup>-7</sup>	0.5091	0.8453
41	0.0012	0.2449	0.7272
43	0.0025	0.2011	0.6497
45	1x10 <sup>-9</sup>	0.6713	0.9318
48	0.0004	0.2656	0.4893
49	0.0021	0.2243	0.4344
50	0.0137	0.1853	0.3628
51	0.4057	0.0381	0.0273
52	0.0300	0.0598	0.063
53	0.0004	0.2437	0.6513
55	0.0879	0.015	0.0145
57	0.0038	0.1221	0.3002
60	0.0661	0.066	0.0625

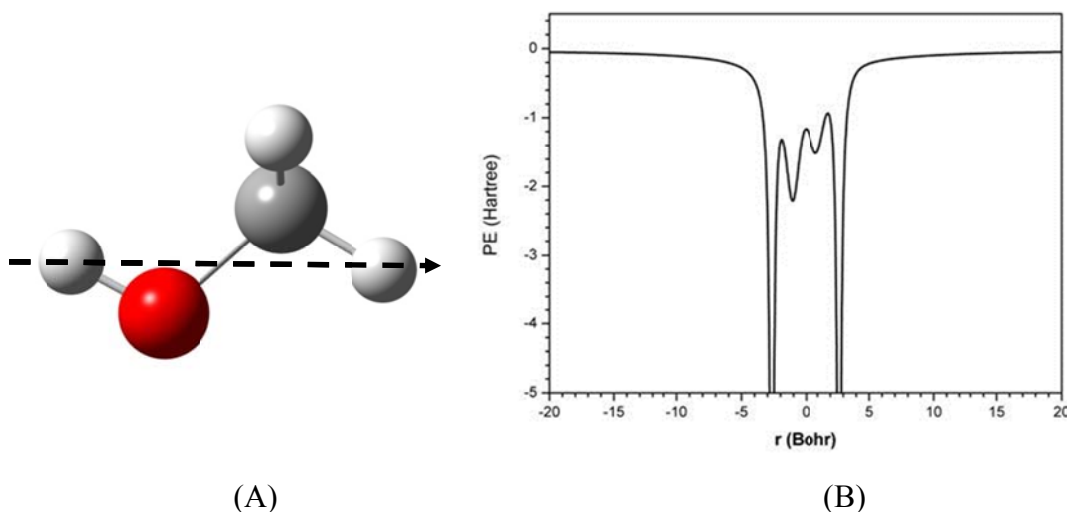
### 3.4 CONFIRMACIÓN DEL MECANISMO DE IONIZACIÓN: CÁLCULOS.

A continuación se presentaran los resultados de los cálculos realizados para el parámetro de adiabaticidad desde el modelo basado en la estructura,  $\gamma(\psi)$ , y desde la teoría de Keldysh,  $\gamma$ . También se presentaran las curvas de probabilidad de Tunelaje calculadas desde la aproximación WKB. La notación utilizada para los cálculos corresponde a los vectores

descritos en la Fig. 18, por ejemplo,  $\gamma_1(\psi)$  hace referencia al parámetro de adiabaticidad calculado para el vector 1.

### 3.4.1 METANOL.

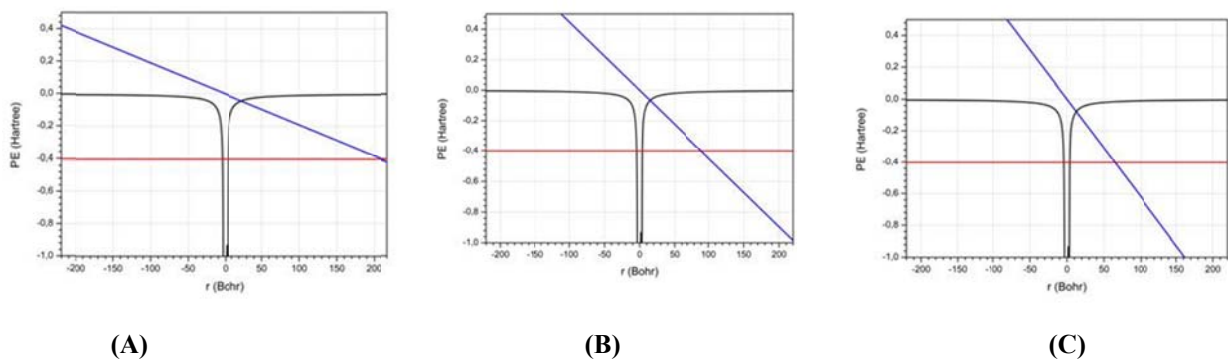
El criterio para determinar cuál de los vectores descritos en la Fig. 18 contiene la mayor información molecular necesaria para describir el acoplamiento con el campo eléctrico de la radiación láser, es la distancia  $l$  entre puntos de inflexión externos, es decir, los puntos donde el PI se intercepta con el potencial electrónico molecular sin perturbar, PE. Para el Vector 1,  $l=8.107$  Bohr; para el Vector 2,  $l=5.934$  Bohr; y para el Vector 3,  $l=3.836$  Bohr. Concluimos que el Vector 1 captura la mayor información molecular útil para determinar el efecto del campo eléctrico sobre la distorsión del potencial electrónico molecular (Fig. 36), y todas las gráficas se basan en el resultado para ese vector. Sin embargo, los resultados numéricos obtenidos para cada uno de los vectores serán presentados.



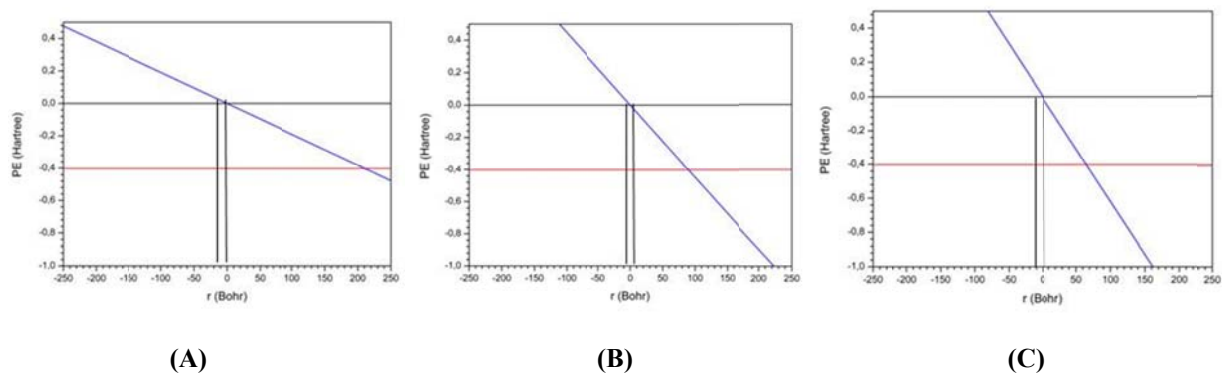
**Figura 36.** (A) Vector 1 para el Metanol, (B) Potencial electrostático sobre el Vector 1

En la Fig. 37 se presenta el potencial electrostático para el Metanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm, donde el campo externo ha sido superpuesto con el fin de representar la perturbación. La línea negra es el PE; la línea violeta es el PI; y la línea

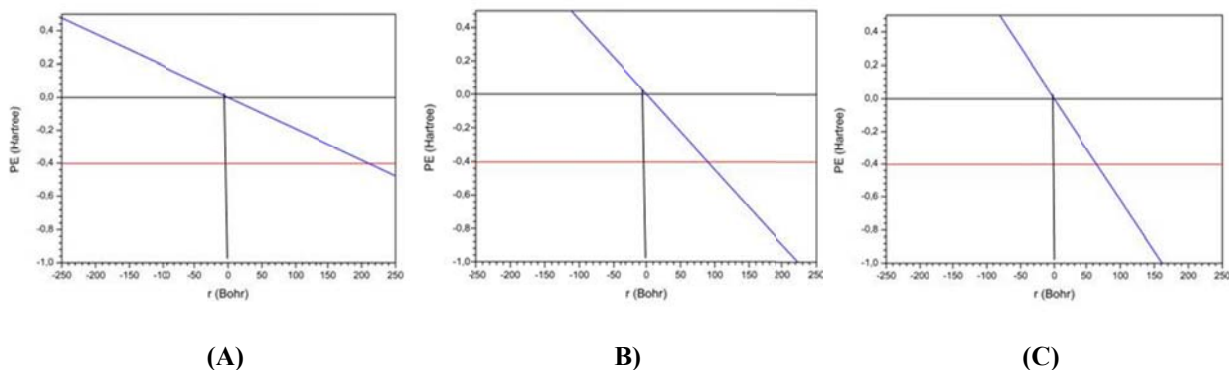
azul representa el campo eléctrico. En la Fig. 37, el valor de campo eléctrico aumenta de izquierda a derecha: 0.098, 0.230 y 0.318 V/Å, respectivamente. El área triangular formada por la intersección entre el PE, PI y Campo externo, representa la barrera generada por la perturbación. Si la barrera se hace lo suficientemente pequeña, el electrón puede pasar a través de ella e ionizarse la molécula por un mecanismo IC. Desde la Fig. 37 se construye el potencial rectangular desde el cual es posible calcular  $\gamma(\psi)$ , y la probabilidad de Tunelaje con base en la aproximación WKB. Esto es presentado en la Fig. 38, y en la Fig. 39 se presenta para el potencial de rango cero de la teoría de Keldysh.



**Figura 37.** Potencial electrónico del Metanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. (A) 0.098, (B) 0.230 y (C) 0.318 V/Å.



**Figura 38.** Potencial rectangular del Metanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. (A) 0.098, (B) 0.230 y (C) 0.318 V/Å.

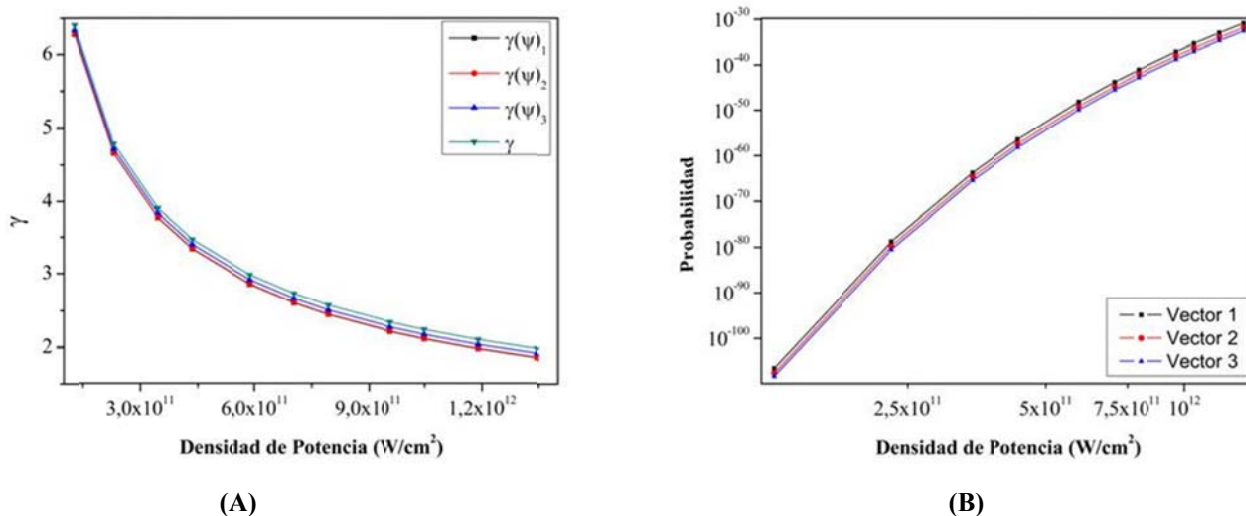


**Figura 39.** Potencial de rango cero para el Metanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. (A) 0.098, (B) 0.230 y (C) 0.318 V/Å.

Ya que el parámetro de Keldysh y la probabilidad de Tunelaje dependerá en gran medida de la longitud de los lados del triángulo rectángulo formado por la intercepción de la línea vertical negra, el PI y el campo eléctrico externo, así como del área del mismo, no debería sorprender que, para el rango de potencias láser estudiadas, no existan grandes diferencias entre  $\gamma$  y  $\gamma(\psi)$ , así como entre las probabilidades de tunelaje. Nosotros consideramos que al comparar las diferencias entre el parámetro de adiabaticidad es suficiente para observar la importancia de la estructura molecular sobre la predicción de los posibles mecanismos de ionización que pueden presentarse, por lo cual, calculamos la probabilidad de Tunelaje solo desde los datos obtenidos del modelo basado en la estructura molecular.

En la Fig. 40(A) se presentan los resultados del cálculo del parámetro de adiabaticidad desde el modelo basado en la estructura molecular y desde la teoría de Keldysh, y en la Fig. 40(B) se presenta la probabilidad de Tunelaje calculada desde la aproximación WKB. Sobre el rango de potencias estudiadas, el parámetro de Keldysh varía muy poco al ser calculado desde el modelo basado en la estructura molecular por dos posibles razones: el campo externo no es suficientemente potente, ó el sistema molecular es suficientemente pequeño, pudiéndose aproximar a un sistema atómico. La segunda posibilidad es completamente descartable, ya que la estructura mecanocuántica de un sistema molecular es considerablemente más compleja que la de un sistema atómico, concluyéndose que sobre

el rango de potencias investigadas, el parámetro de adiabaticidad obtenido desde el modelo basado en la estructura molecular, y el parámetro de adiabaticidad calculado con base en la teoría de Keldysh, varían muy poco.

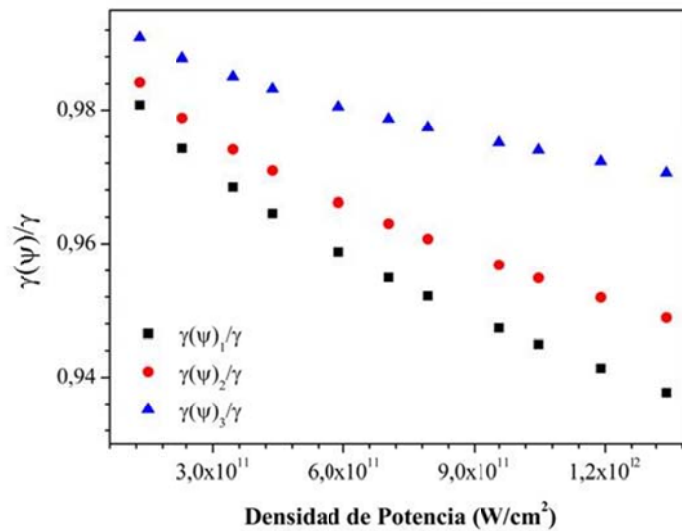


**Figura 40.** Cálculos para el Metanol a 266nm. Parámetro de adiabaticidad (A) y probabilidad de Tunelaje (B).

En la tabla 8 se presentan los valores para los parámetros de adiabaticidad calculados a los valores de campo eléctrico que se registraron los espectros R-ToF del Metanol. El parámetro de Keldysh,  $\gamma$ , es  $\sim 0.12$  unidades mayor que  $\gamma_1(\psi)$  a todos los valores de campo eléctrico, diferencia bastante pequeña. Es importante notar que sobre todo el rango de potencias  $\gamma$  es mayor que  $\gamma(\psi)$ , y que el hecho de que la diferencia entre  $\gamma$  y  $\gamma(\psi)$  se mantenga aproximadamente constante al aumentar la potencia láser, indica una disminución en la razón  $\gamma(\psi)/\gamma$ , y a su vez, un aumento en la importancia de la estructura molecular al predecir mecanismos de ionización para el Metanol al aumentar la intensidad de haz láser (Fig. 41). La mayor desviación presentada para el cálculo realizado sobre el Vector 1, es, posiblemente, consecuencia de la mayor información molecular contenida en este con respecto al Vector 2 y 3. Ya que todos los valores de  $\gamma(\psi) > 1$ , se concluye que sobre el rango de potencias que se registraron los espectros R-ToF, el proceso de ionización ocurre a través de un proceso MPI.

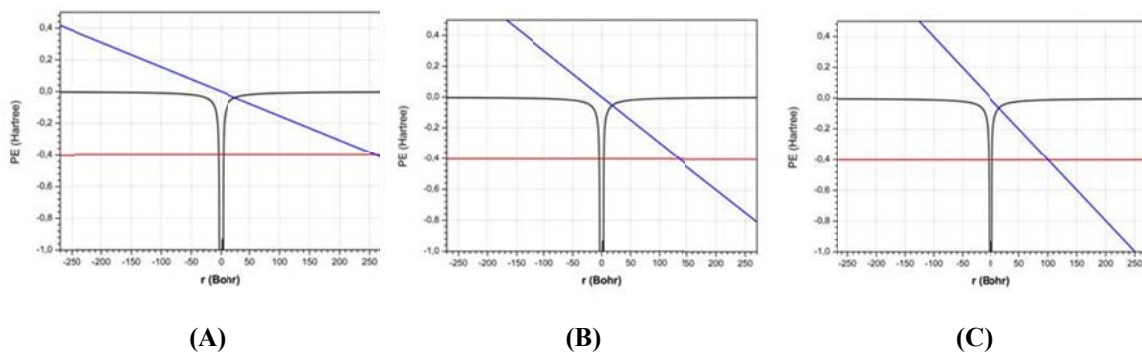
**Tabla 9.** Parámetro de adiabaticidad para el Metanol a 266nm calculado a diferentes valores de campo.

Energía por Pulso (mJ)	Campo Eléctrico (V/Å)	$\gamma_1(\psi)$	$\gamma_2(\psi)$	$\gamma_3(\psi)$	$\gamma$
0.333	0.098	6.284	6.306	6.349	6.407
0.600	0.132	4.653	4.675	4.718	4.776
0.900	0.161	3.776	3.798	3.841	3.899
1.133	0.181	3.352	3.374	3.417	3.475
1.533	0.211	2.864	2.886	2.929	2.988
1.833	0.230	2.609	2.631	2.674	2.732
2.067	0.244	2.450	2.472	2.515	2.573
2.500	0.269	2.217	2.239	2.281	2.340
2.733	0.281	2.114	2.137	2.179	2.238
3.100	0.299	1.978	2.000	2.043	2.101
3.500	0.318	1.854	1.876	1.919	1.977

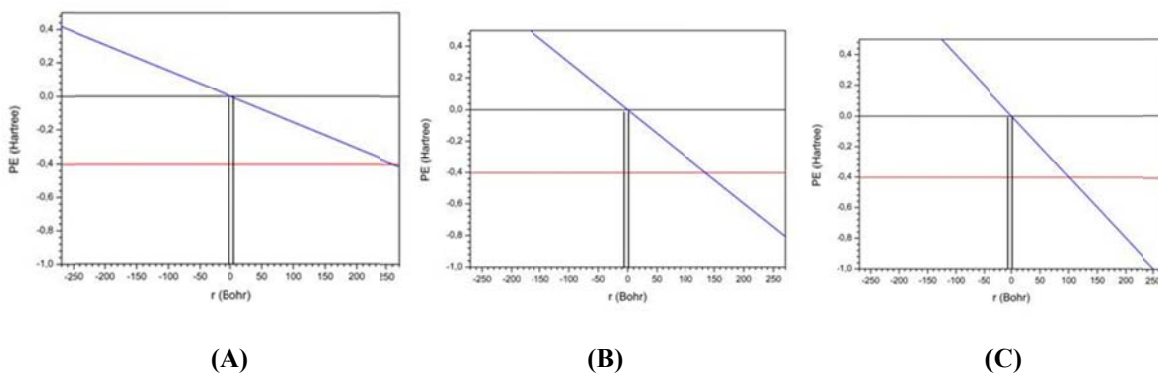


**Figura 41.** Desviación entre  $\gamma$  y  $\gamma(\psi)$  para el Metanol a 266 nm.

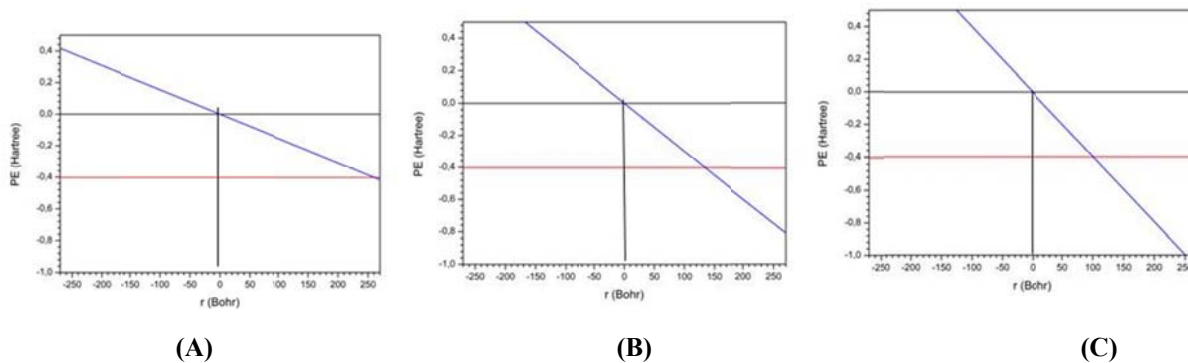
En las Fig. 42, 43 y 44 se presentan los potenciales electrostáticos perturbados a 355 nm, los potenciales rectangulares contruidos desde los potenciales electrostáticos, y los potenciales de rango cero utilizados en la teoría de Keldysh, respectivamente. Los valores de campo presentados son 0.079, 0.154 y 0.205 V/Å, y se organizan de izquierda a derecha. Al observar las áreas de los triángulos rectángulos generados por la intercepción de las tres líneas, ya definidas anteriormente, para el potencial rectangular derivado del potencial electrostático molecular, y el potencial de rango cero, se presenta la misma tendencia observada a 266 nm.



**Figura 42.** Potencial electrostático del Metanol perturbado por un campo eléctrico externo a 355 nm. (A) 0.079, (B) 0.154 y (C) 0.205 V/Å.



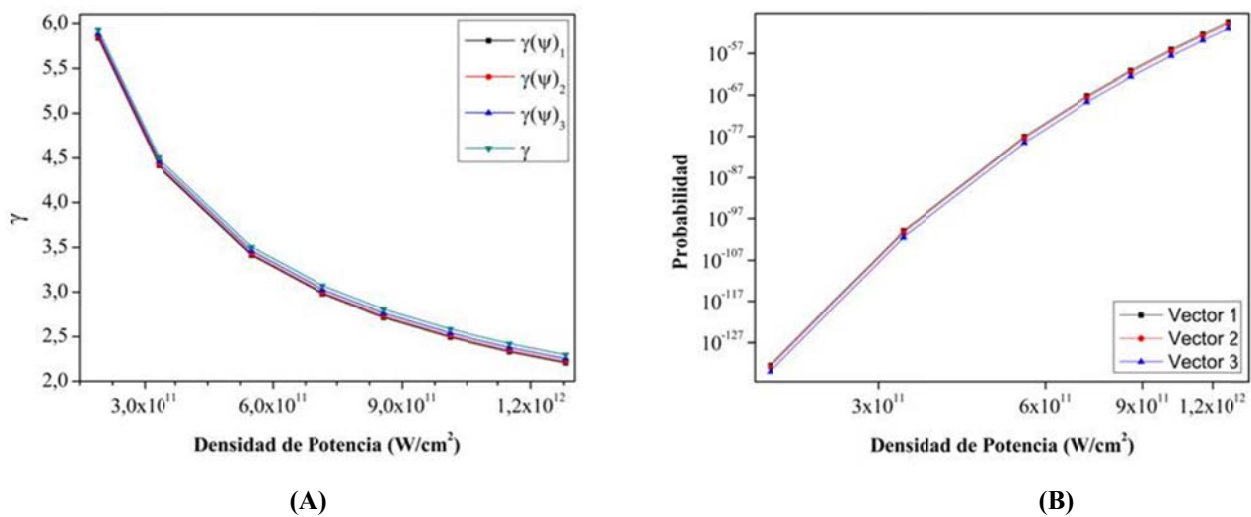
**Figura 43.** Potencial rectangular del Metanol perturbado por un campo eléctrico externo a 355 nm. (A) 0.098, (B) 0.230 y (C) 0.318 V/Å.



**Figura 44.** Potencial de rango cero para el Metanol perturbado por un campo eléctrico externo a 355 nm. (A) 0.098, (B) 0.230 y (C) 0.318 V/Å.

En la Fig. 45 se presentan la tendencia del parámetro de adiabaticidad para el Metanol a 355 nm. Al igual que con el Metanol a 266 nm, la diferencia entre  $\gamma(\psi)$  y  $\gamma$  no es considerable a simple vista, sin embargo, una inspección de la razón  $\gamma(\psi)/\gamma$  revela una clara desviación de la tendencia para cada modelo al aumentar la potencia láser.

La tendencia para la probabilidad de Tunelaje es igual a la obtenida para el Metanol a 266 nm, sin embargo, al observar la escala del eje vertical en la figura 40(B) y en la figura 45(B) se hace evidente que a 266 nm la probabilidad de Tunelaje es mayor. Este resultado no es de sorprender, ya que la energía de la radiación láser tiene un efecto marcado sobre la fuerza de campo eléctrico, y por tanto, tendrá un fuerte efecto sobre la naturaleza de la distorsión generada sobre el potencial electrostático molecular.



**Figura 45.** Cálculos para el Metanol a 355 nm. Parámetro de adiabaticidad (A) y probabilidad de Tunelaje (B).

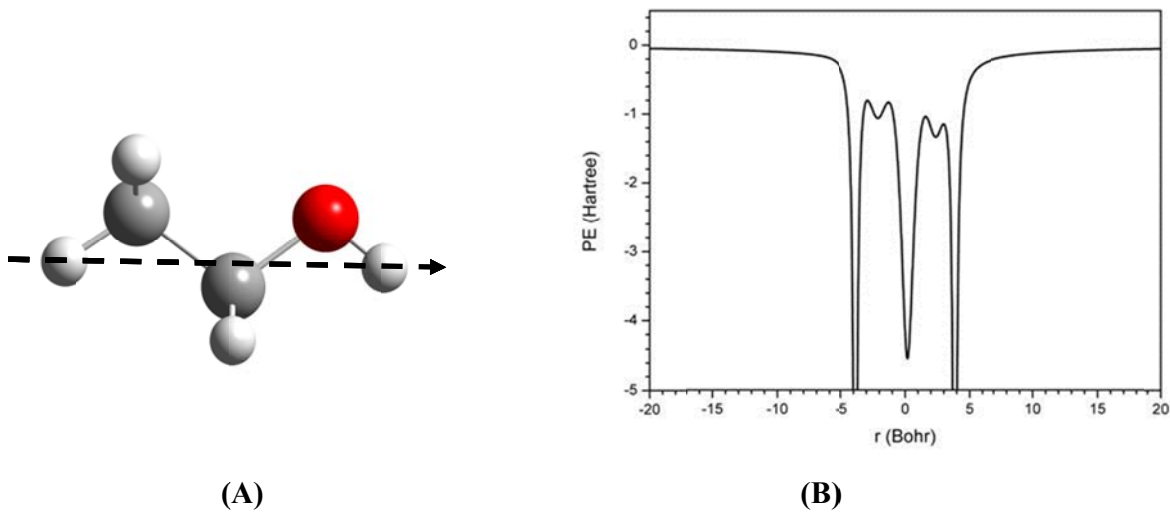
La tabla 9 contiene los valores para los parámetros de adiabaticidad. La diferencia entre los valores obtenidos desde el modelo basado en la estructura calculados sobre el vector 1, y el modelo de Keldysh, es  $\sim 0.1$  unidades.

**Tabla 10.** Parámetro de adiabaticidad para el Metanol calculado a diferentes valores de campo a 355nm.

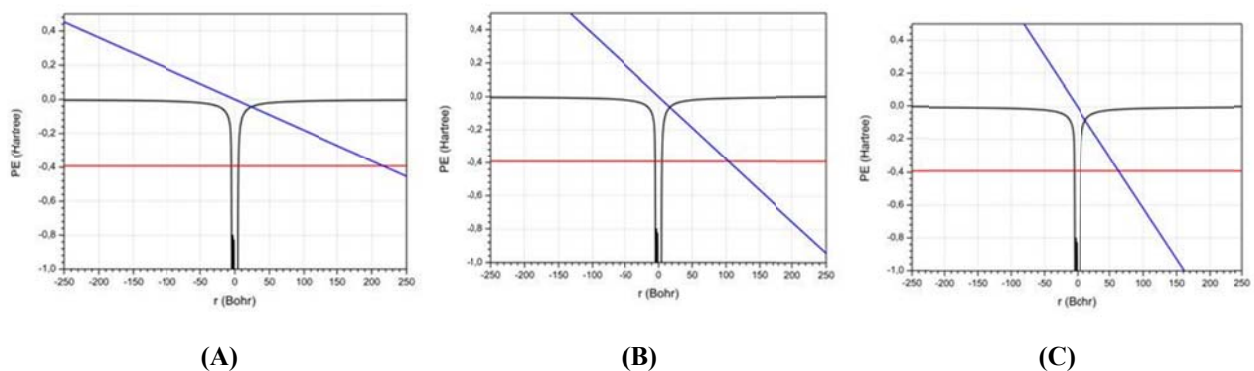
Energía por Pulso (mJ)	Campo Eléctrico (V/Å)	$\gamma_1(\psi)$	$\gamma_2(\psi)$	$\gamma_3(\psi)$	$\gamma$
0.500	0.080	5.840	5.856	5.889	5.932
0.867	0.105	4.414	4.430	4.462	4.506
1.433	0.135	3.411	3.428	3.460	3.504
1.867	0.154	2.978	2.995	3.027	3.070
2.233	0.168	2.715	2.731	2.763	2.807
2.633	0.182	2.493	2.509	2.541	2.585
3.000	0.195	2.330	2.346	2.378	2.422
3.333	0.205	2.205	2.222	2.254	2.298

### 3.4.2 ETANOL.

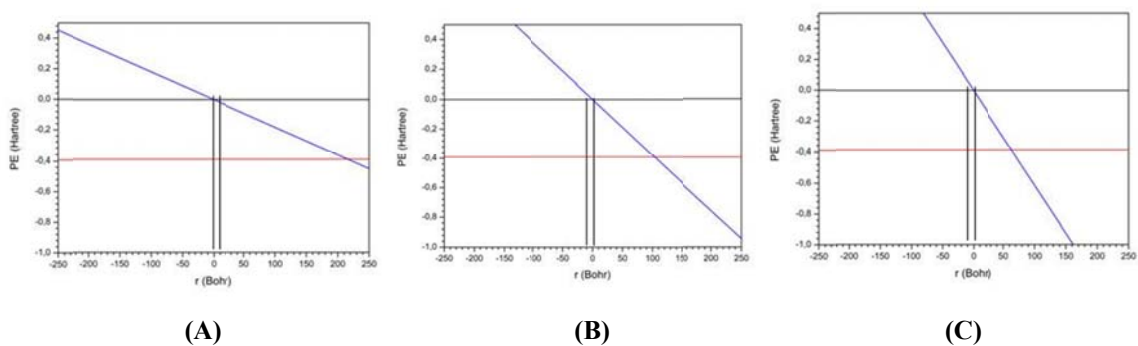
La separación entre puntos de inflexión  $l$ , correspondientes a la intercepción entre el PI y el PE, son 10.299, 5.216 y 3.628 Bohr para el PE sobre el Vector 1, Vector 2 y Vector 3, respectivamente. En la Fig. 46 se presenta el potencial electrostático obtenido sobre el Vector 1. En las Fig. 47, 48 y 49 se presentan los potenciales electrónicos utilizados para realizar los cálculos para el Etanol.



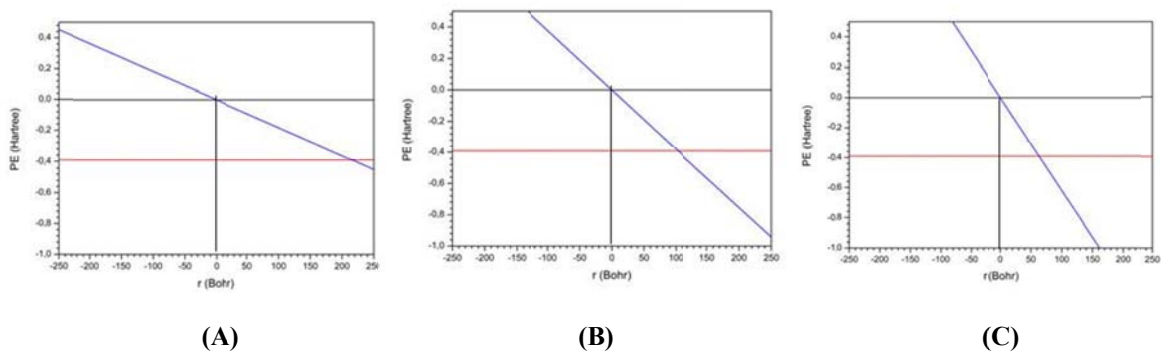
**Figura 46.** (A) Vector 1 sobre el Metanol, (B) Potencial electrostático sobre el Vector 1.



**Figura 47.** Potencial electrónico del Etanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. (A) 0.093, (B) 0.226 y (C) 0.318 V/Å.

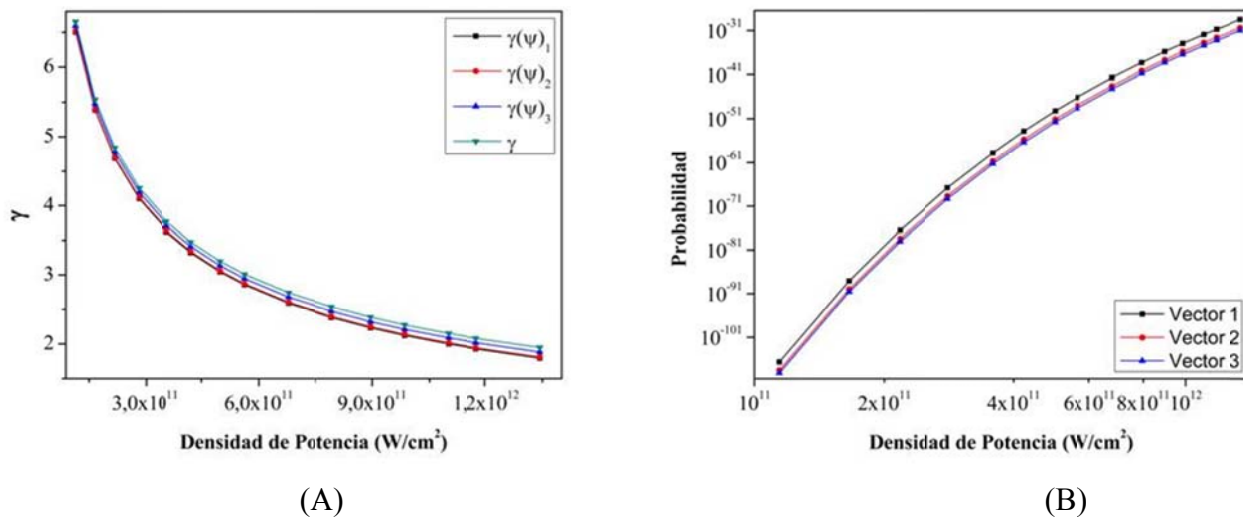


**Figura 48.** Potencial rectangular del Etanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. (A) 0.093, (B) 0.226 y (C) 0.318 V/Å.



**Figura 49.** Potencial de rango cero para el Etanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. A) 0.093, (B) 0.226 y (C) 0.318 V/Å.

En la figura 50 se presenta la tendencia presentada para el parámetro de Keldysh calculado desde los dos modelos utilizados y la probabilidad de Tunelaje. La tendencia es igual a la presentada por el Metanol. Es importante recalcar que la probabilidad de Tunelaje presenta un aumento en dos órdenes de magnitud con respecto al Metanol a cuando la energía por pulso es de 3.5 mJ, siendo esto un indicativo de una acoplamiento radiación-materia mayor al aumentar la longitud de cadena por un Metilo.

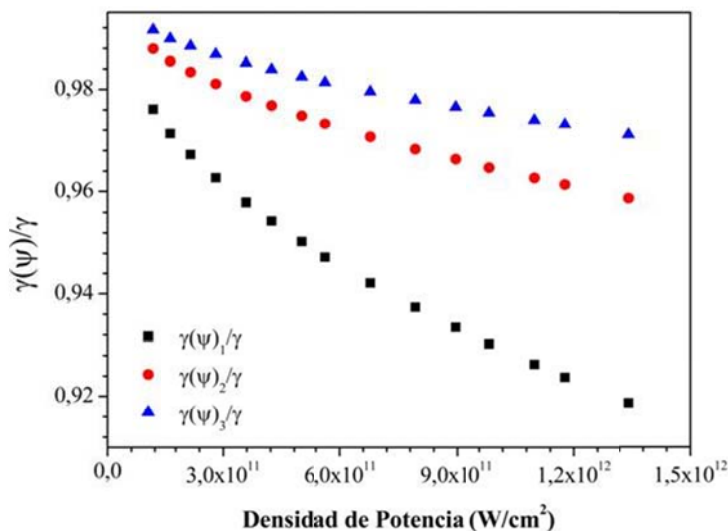


**Figura. 50.** Cálculos para el Etanol a 266 nm. Parámetro de adiabaticidad (A) y probabilidad de Tunelaje (B).

En la tabla 10 se reportan los valores numéricos para  $\gamma(\psi)$  y  $\gamma$ . Para todo el rango de potencias, la diferencia entre  $\gamma$  y  $\gamma_1(\psi)$  es  $\sim 0.159$ , presentándose un aumento con respecto a la diferencia en el Metanol, indicativo de una desviación más importante entre la teoría de Keldysh y el modelo basado en la estructura la aumentar la separación entre puntos externos de inflexión. En la Fig. 51 se presenta la tendencia de la desviación presentada entre los dos modelos. La variación más marcada para los cálculos realizados sobre el Vector 1 es interpretada como una consecuencia de la mayor información molecular contenida sobre este con respecto al Vector 2 y 3, al igual que el Metanol.

**Tabla 11.** Parámetro de Adiabaticidad para el Etanol calculado a diferentes valores de campo a 266nm.

Energía por Pulso (mJ)	Campo Eléctrico (V/Å)	$\gamma_1(\psi)$	$\gamma_2(\psi)$	$\gamma_3(\psi)$	$\gamma$
0.300	0.093	6.496	6.574	6.599	6.655
0.433	0.112	5.378	5.457	5.481	5.537
0.567	0.128	4.683	4.762	4.786	4.842
0.733	0.146	4.098	4.176	4.200	4.256
0.933	0.164	3.614	3.692	3.717	3.773
1.100	0.178	3.317	3.395	3.419	3.475
1.300	0.194	3.038	3.116	3.141	3.197
1.467	0.206	2.851	2.929	2.954	3.010
1.767	0.226	2.584	2.662	2.686	2.742
2.067	0.244	2.377	2.455	2.480	2.535
2.333	0.260	2.227	2.306	2.330	2.386
2.567	0.272	2.116	2.195	2.219	2.275
2.867	0.288	1.994	2.072	2.097	2.153
3.067	0.298	1.923	2.001	2.025	2.081
3.500	0.318	1.790	1.868	1.892	1.948



**Figura 51.** Desviación entre  $\gamma$  y  $\gamma(\psi)$  en el Etanol.

### 3.4.3 *n*-PROPANOL.

La separación entre puntos de inflexión,  $l$ , en el propanol son 12.642, 6.831 y 3.411 Bohr para el Vector 1, Vector 2 y Vector 3, respectivamente. Una vez más se demuestra que el Vector 1 contiene la mayor información molecular, y en la Fig. 52 se presenta el potencial electrostático obtenido para el Etanol.

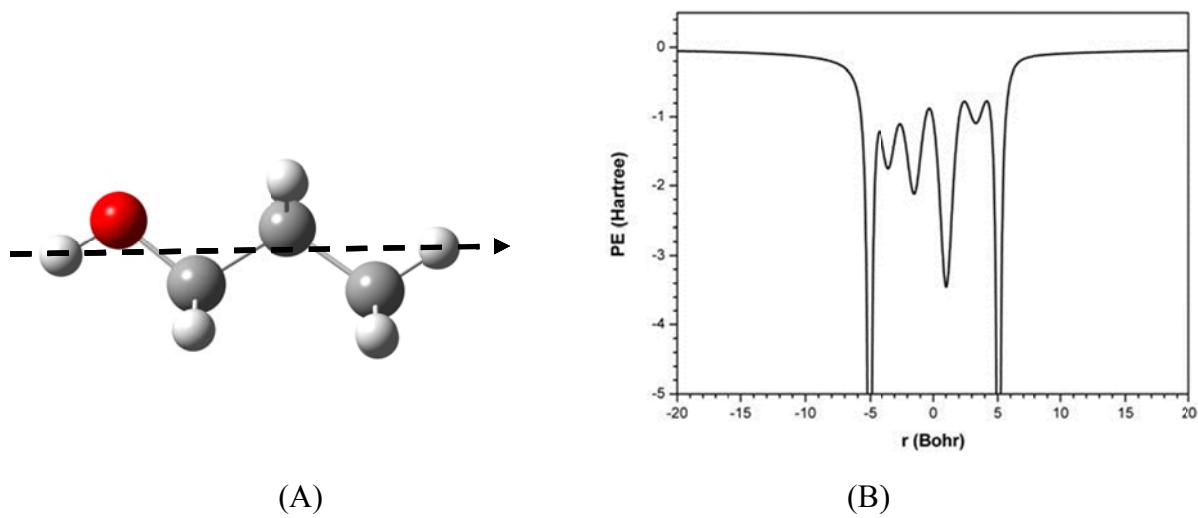


Figura 52. (A) Vector 1 trazado sobre el Etanol, (B) Potencial electrostático del Etanol.

En las Fig. 53, 54 y 55 se presentan los potenciales electrostáticos perturbados, utilizados para calcular el parámetro de Keldysh y la probabilidad de Tunelaje WKB. Al igual que al comparar el Metanol con el Etanol, al comparar el Etanol con el *n*-Propanol se encuentra que para la molécula de mayor tamaño, la distorsión del campo eléctrico sobre el potencial electrónico es más importante.

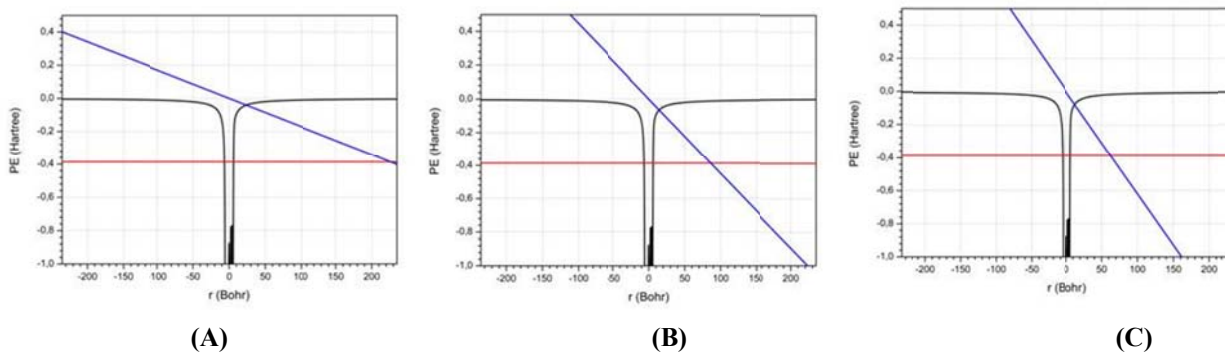
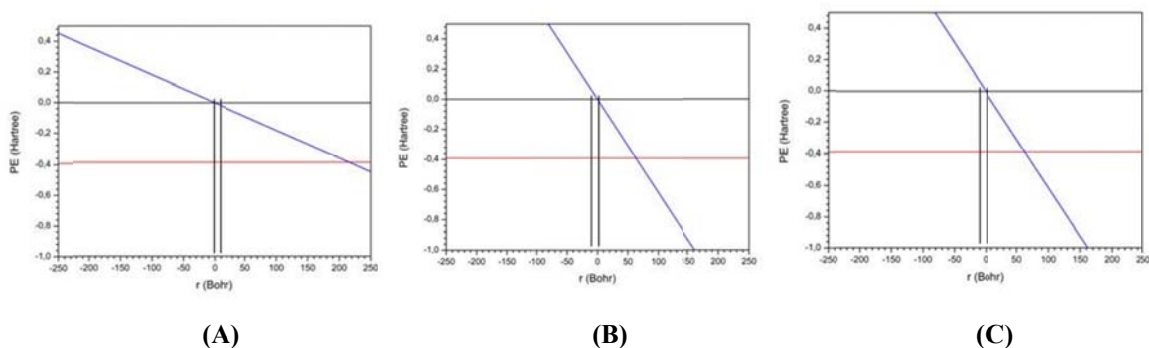
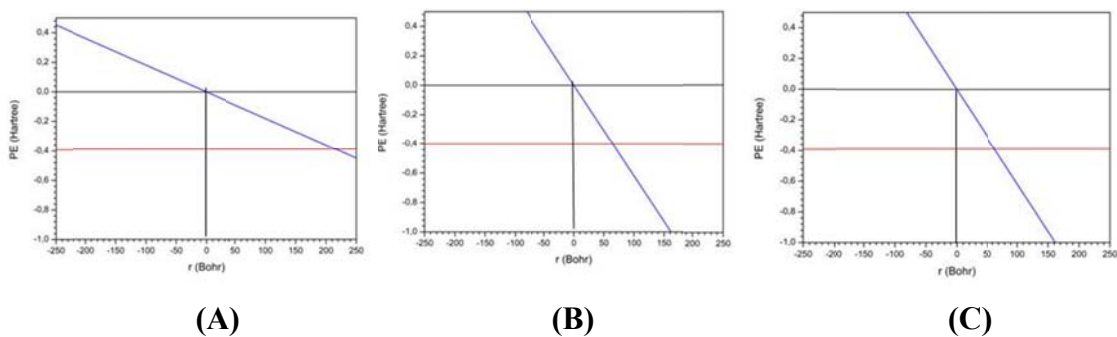


Figura 53. Potencial electrónico del *n*-Propanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. (A) 0.088, (B) 0.230 y (C) 0.318 V/Å.

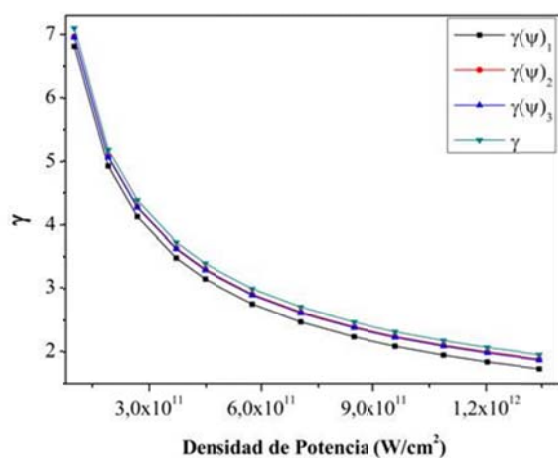


**Figura 54.** Potencial rectangular del *n*-Propanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. (A) 0.088, (B) 0.230 y (C) 0.318 V/Å.

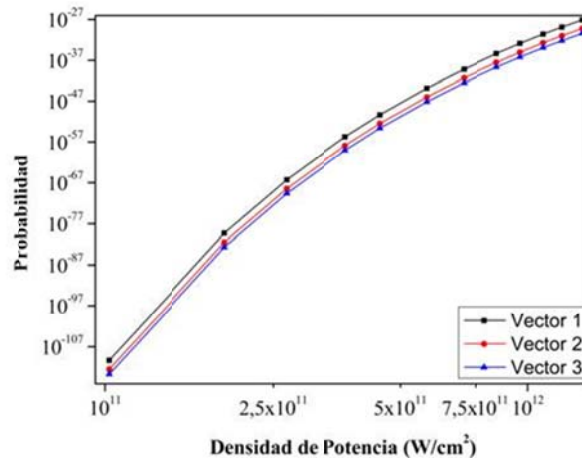


**Figura 55.** Potencial de rango cero para el *n*-Propanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. A) 0.088, (B) 0.223 y (C) 0.318 V/Å.

La figura 56 muestra las curvas de tendencia para el parámetro de adiabaticidad en el *n*-Propanol, y la probabilidad de tunelaje para el mismo. La separación entre la tendencia para  $\gamma$  y  $\gamma(\psi)$  se hace mas notoria que para las moléculas presentadas anteriormente. Esto ultimo, se hace más evidente al inpeccionar los datos presentados en la tabla 12, con una diferencia de  $\sim 0.206$  entre  $\gamma$  y  $\gamma_1(\psi)$ , registrandose un aumento con respecto al Etanol. En la Fig. 57 se presenta la tendencia de las desviaciones entre modelos en los cálculos realizados para *n*-Propanol.



(A)



(B)

**Figura 56.** Cálculos para el *n*-Propanol a 266 nm. Parámetro de adiabaticidad (A) y probabilidad de Tunelaje (B).

**Tabla 12.** Parámetro de Adiabaticidad para el *n*-Propanol calculado a diferentes valores de campo a 266nm.

Energía por Pulso (mJ)	Campo Eléctrico (V/Å)	$\gamma_1(\psi)$	$\gamma_2(\psi)$	$\gamma_3(\psi)$	$\gamma$
0.008	0.088	6.819	6.909	6.959	7.102
0.015	0.120	4.927	5.017	5.066	5.187
0.021	0.142	4.134	4.224	4.273	4.383
0.029	0.167	3.488	3.578	3.628	3.730
0.035	0.184	3.158	3.248	3.297	3.395
0.045	0.208	2.761	2.852	2.901	2.994
0.055	0.230	2.479	2.569	2.619	2.709
0.066	0.252	2.246	2.336	2.386	2.473
0.075	0.269	2.095	2.185	2.234	2.319
0.085	0.286	1.956	2.046	2.095	2.179
0.094	0.301	1.850	1.940	1.990	2.072
0.105	0.318	1.740	1.830	1.880	1.960

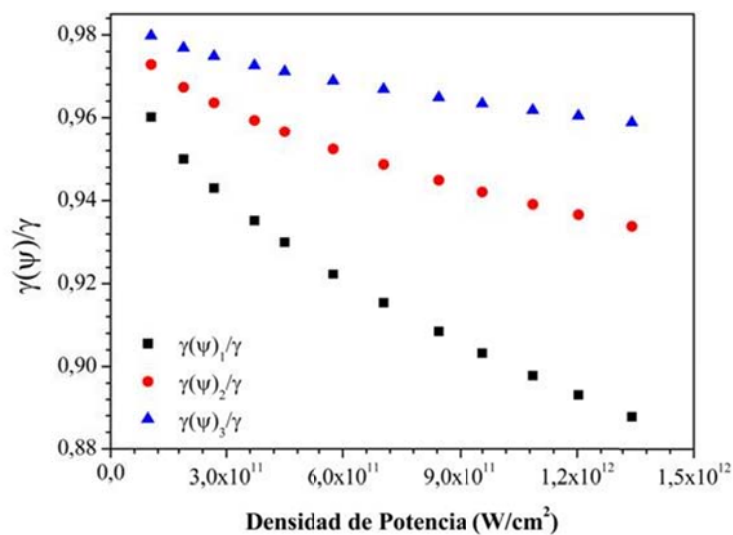


Figura 57. Desviación entre  $\gamma$  y  $\gamma(\psi)$  en el *n*-Propanol.

### 3.4.4 *n*-BUTANOL.

Para el *n*-Butanol, la separación entre puntos de inflexión son 15.004, 9.241 y 3.496 Bohr para el Vector 1, 2 y 3, respectivamente. En la Fig. 58 se presenta el perfil del potencial electrostático obtenido desde el cálculo sobre el vector 1.

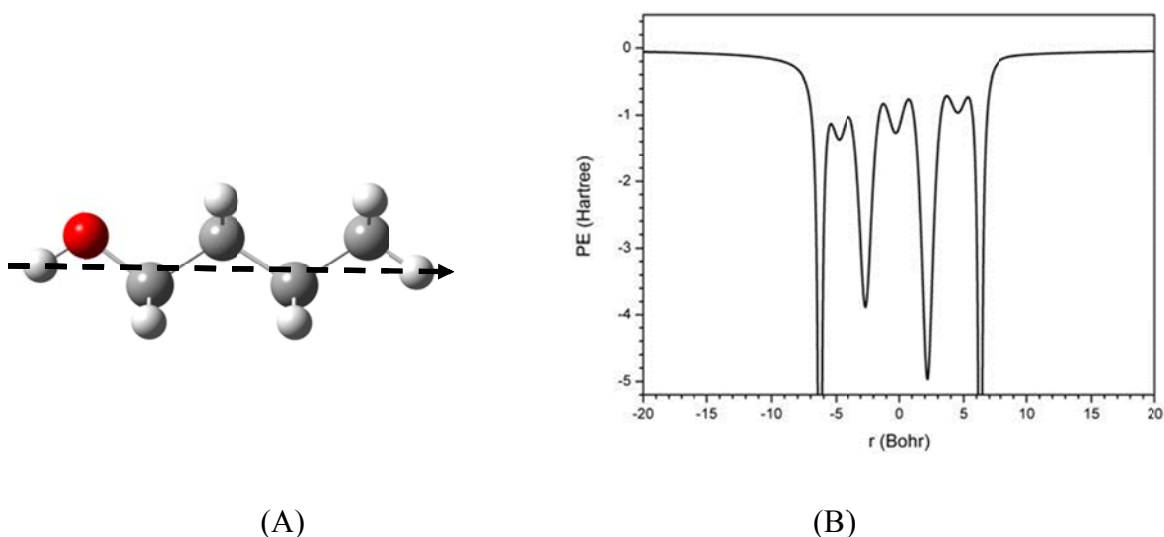
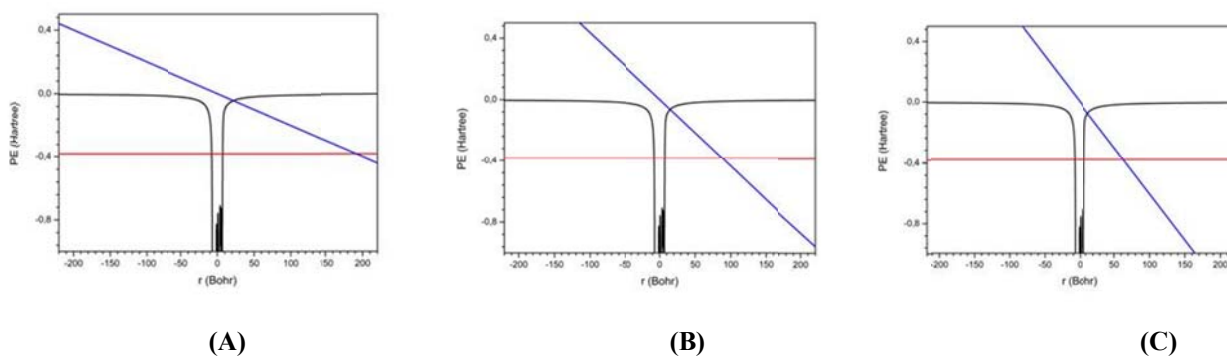
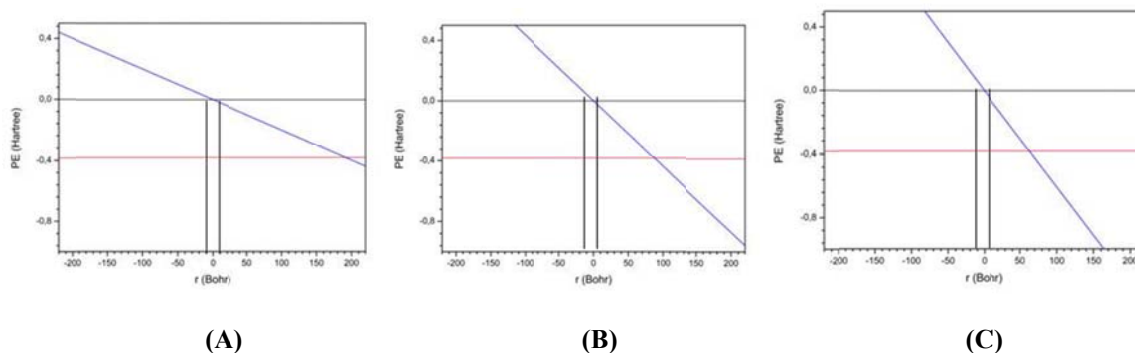


Figura 58. (A) Vector 1 sobre el *n*-Butanol, (B) Potencial electrostático para el *n*-Butanol.

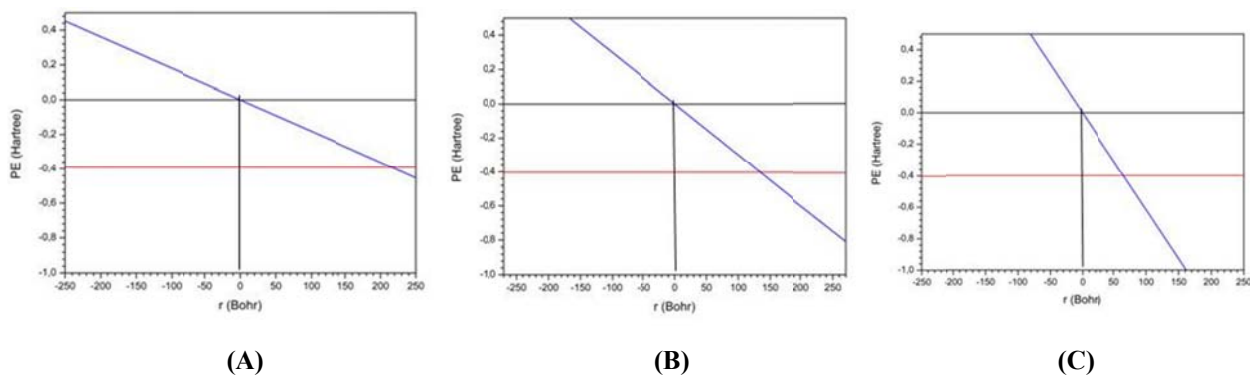
En las Fig. 59, 60 y 61 se encuentran los potenciales utilizados para determinar el parámetro de adiabaticidad del *n*-Butanol, el resultado sigue la tendencia presentada para el Metanol, Etanol y *n*-Propanol, es decir, el potencial electrónico del *n*-Butanol se ve perturbado más fuertemente en comparación a alcoholes más pequeños. Ya que la perturbación es mayor que la obtenida con otras muestras, es de esperarse que la separación entre la aproximación de Keldysh y el modelo basado en la estructura aumente, observándose esto claramente en la Fig. 62.



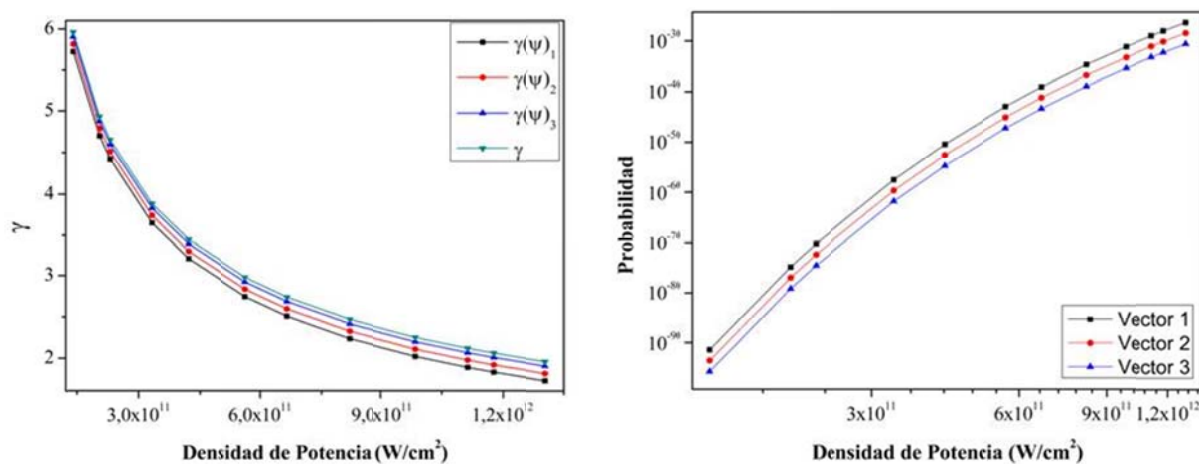
**Figura 59.** Potencial electrónico del *n*-Butanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. (A) 0.103, (B) 0.224 y (C) 0.314 V/Å.



**Figura 60.** Potencial rectangular del *n*-Butanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. (A) 0.103, (B) 0.224 y (C) 0.314 V/Å.



**Figura 61.** Potencial de rango cero para el *n*-Butanol perturbado por un campo eléctrico externo a 266 nm. A) 0.103, (B) 0.224 y (C) 0.314 V/Å

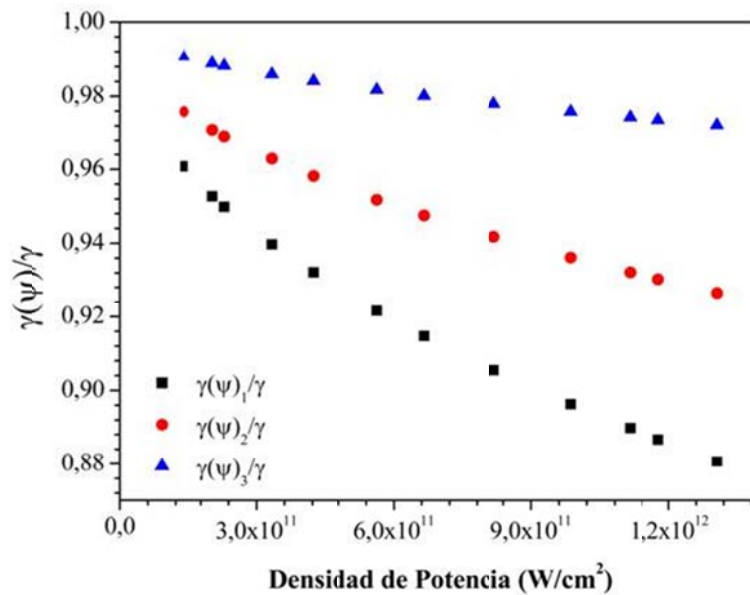


**Figura 62.** Cálculos para el *n*-Butanol a 266 nm. Parámetro de adiabaticidad (A) y probabilidad de Tunelaje (B).

En la tabla 13 se presenta los valores numéricos contenidos en la figura 62(A). La diferencia entre  $\gamma$  y  $\gamma(\psi)$  es  $\sim 0.234$ , registrándose un incremento con respecto al *n*-Propano, evidenciando una vez más el aumento de la importancia de la estructura molecular al aumentar el tamaño del sistema. En la Fig. 63 se presenta la desviación entre la teoría de Keldysh y el modelo basado en la estructura, presentado en los cálculos para el *n*-Butanol.

**Tabla 13.** Parámetro de Adiabaticidad para el *n*-Butanol calculado a diferentes valores de campo a 266nm.

Energía por Pulso (mJ)	Campo Eléctrico (V/Å)	$\gamma_1(\psi)$	$\gamma_2(\gamma)$	$\gamma_3(\gamma)$	$\gamma$
0.367	0.103	5.726	5.816	5.905	5.960
0.533	0.124	4.708	4.798	4.887	4.942
0.600	0.132	4.425	4.515	4.605	4.659
0.867	0.158	3.643	3.733	3.822	3.876
1.100	0.178	3.207	3.297	3.386	3.441
1.467	0.206	2.746	2.836	2.925	2.980
1.733	0.224	2.507	2.597	2.687	2.741
2.133	0.248	2.237	2.327	2.416	2.471
2.567	0.272	2.019	2.109	2.198	2.253
2.900	0.290	1.886	1.975	2.065	2.119
3.067	0.298	1.827	1.917	2.006	2.061
3.400	0.314	1.724	1.813	1.903	1.957



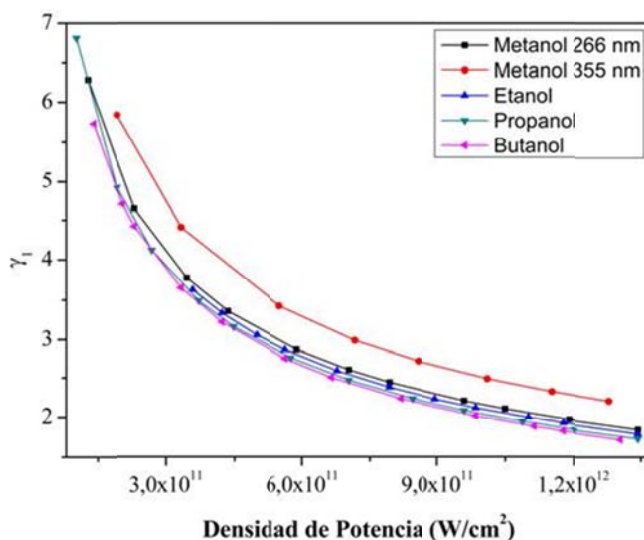
**Figura 63.** Desviación entre modelos en el *n*-Butanol.

Hasta el momento es apreciable el aumento del efecto de la estructura molecular sobre el valor para el parámetro de adiabaticidad, y por lo tanto, sobre la probabilidad de Tunelaje. Para tener una visión más clara, a continuación, compararemos directamente los valores de

$\gamma_1(\psi)$  entre el Metanol, Etanol, *n*-Propanol y *n*-Butanol, así como la desviación presentada entre  $\gamma$  y  $\gamma_1(\Psi)$  para los cuatro alcoholes.

### 3.4.5 COMPARACIÓN DE $\gamma(\psi)$ ENTRE ALCOHOLES.

En la Fig. 64 se presentan las curvas para los parámetros de adiabaticidad calculados para cada uno de los alcoholes. Cada punto corresponde a un valor de potencia láser al que se realizó la medida R-ToF a una  $\lambda$  de 266 nm y para el Metanol a una  $\lambda$  de 355 nm. El Metanol presenta los mayores valores de  $\gamma(\psi)$  y el *n*-Butanol presenta los menores valores de  $\gamma(\psi)$ . Esta tendencia, vista como una función de la estructura molecular y de la fuerza de campo eléctrico, nos indica que cuando la estructura molecular incrementa, el acoplamiento con la radiación electromagnética es más efectivo, conllevando a una distorsión más importante sobre el potencial electrónico molecular. Para llegar a una conclusión sobre los mecanismos de ionización predominantes sobre el rango de potencias que se estudiaron los alcoholes, se deben comparar directamente los valores obtenidos para  $\gamma(\psi)$  para cada alcohol.



**Figura 64.** Comparación parámetro de adiabaticidad calculado para la serie de alcoholes a los valores de campo eléctrico que se realizó el experimento.

En la tabla 13 se comparan los valores de  $\gamma(\psi)$  para los cuatro alcoholes. Todos los resultados presentados hasta el momento se han desarrollado con los valores de energía experimentales, sin embargo, en la tabla 13 se calcularon datos extras con fines comparativos. Para todos los alcoholes, en todo el rango de potencias,  $\gamma > 1$ , indicativo del que proceso ocurre por un mecanismo MPI, siendo insuficiente la distorsión del potencial electrónico molecular para inducir un proceso de IT o ISB. En la Fig. 65 se presenta la desviación entre  $\gamma$  y  $\gamma_1(\psi)$  para cada uno de los alcoholes. En la Fig. 65 se aprecia claramente el aumento de la desviación entre  $\gamma$  y  $\gamma_1(\psi)$  al aumentar el tamaño molecular. En conclusión, al aumentar el tamaño molecular, la teoría de Keldysh introduce posibles errores en la determinación del parámetro de adiabaticidad al ignorar la influencia de la estructura mecanocuántica.

**Tabla 14.**  $\gamma_1(\psi)$  para el Metanol, Etanol, *n*-Propanol y *n*-Butanol a 266 nm.

Energía (mJ/pulso)	Potencia Láser (W/cm <sup>2</sup> )	$\gamma_1(\psi)$			
		Metanol	Etanol	<i>n</i> -Propanol	<i>n</i> -Butanol
0.267	1.024x10 <sup>11</sup>	5.272	5.167	5.106	5.058
0.300	1.152x10 <sup>11</sup>	4.968	4.867	4.809	4.762
0.333	1.280x10 <sup>11</sup>	4.711	4.614	4.557	4.511
0.367	1.408x10 <sup>11</sup>	4.483	4.389	4.334	4.289
0.433	1.664x10 <sup>11</sup>	4.120	4.031	3.978	3.934
0.500	1.920x10 <sup>11</sup>	3.828	3.743	3.692	3.649
0.533	2.048x10 <sup>11</sup>	3.704	3.622	3.571	3.529
0.567	2.176x10 <sup>11</sup>	3.589	3.508	3.458	3.416
0.600	2.304x10 <sup>11</sup>	3.486	3.407	3.357	3.316
0.700	2.688x10 <sup>11</sup>	3.221	3.145	3.097	3.057
0.733	2.816x10 <sup>11</sup>	3.145	3.071	3.024	2.983
0.867	3.328x10 <sup>11</sup>	2.885	2.814	2.768	2.729
0.900	3.456x10 <sup>11</sup>	2.830	2.760	2.714	2.675
0.933	3.583x10 <sup>11</sup>	2.777	2.708	2.663	2.624
0.967	3.711x10 <sup>11</sup>	2.726	2.658	2.613	2.575
1.100	4.223x10 <sup>11</sup>	2.551	2.485	2.441	2.403
1.833	7.039x10 <sup>11</sup>	1.955	1.898	1.858	1.822
2.767	1.602x10 <sup>12</sup>	1.574	1.523	1.485	1.451
3.500	1.344x10 <sup>12</sup>	1.389	1.341	1.304	1.270

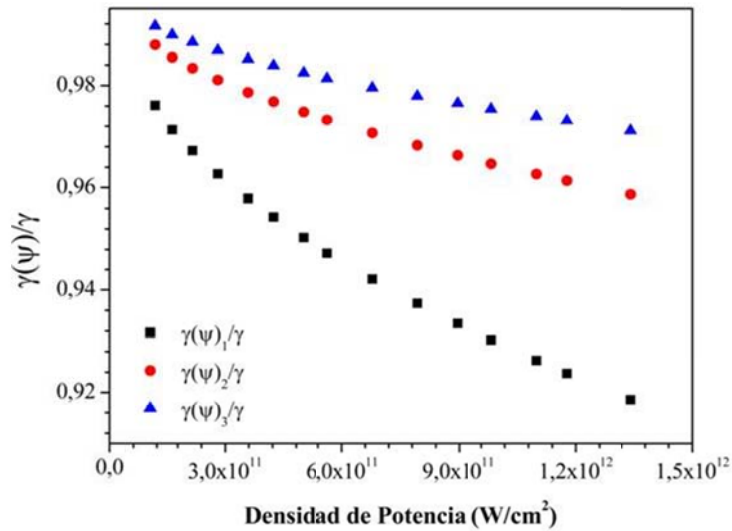


Figura 65. Desviación presentada entre  $\gamma$  y  $\gamma(\psi)$  para cada uno de los alcoholes.

En la Fig. 66 se presenta la probabilidad de Tunelaje calculada desde la teoría WKB para los cuatro alcoholes con los que se desarrollaron los cálculos. La tendencia es congruente con lo discutido hasta el momento, tanto experimentalmente como teóricamente y se puede concluir que un aumento en el tamaño molecular genera un acoplamiento radiación-materia más eficiente, reflejándose en un aumento de la probabilidad de Tunelaje.

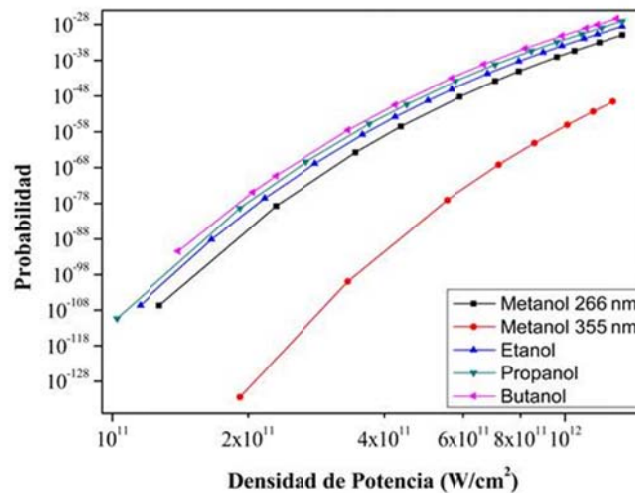


Figura 66. Comparación probabilidad de Tunelaje calculada sobre el Vector 1.

#### 4. CONCLUSIONES.

Mediante espectrometría de masas R-ToF y cálculos *ab initio*, se estudió la Fotoionización y Fotodisociación de alcoholes lineales con el fin de proponer un mecanismo de ionización y disociación cuando interaccionan con un haz láser de alta potencia a 266 nm.

Se encontró para todas las muestras que el orden del proceso es menor que el necesario para que ocurra la MPI, sugiriendo este resultado que la distorsión del potencial electrónico molecular es suficientemente importante sobre el rango de potencias analizado y que el mecanismo de ionización más probable es la IC.

Adicionalmente, el orden del proceso para los iones moleculares, y los fragmentos más representativos en la proposición de un mecanismo de ionización y disociación, demuestra que la longitud de cadena en alcoholes lineales es un factor altamente importante en el acoplamiento radiación-materia. En conclusión, la distorsión inducida por el campo láser aumenta con la longitud de cadena, aumentando a su vez la probabilidad de IC.

Para el Metanol y Etanol se detectó el ión molecular y el ión molecular menos un protón [M-H], respectivamente, sin ningún tipo de ambigüedades. Este hecho demuestra que el mecanismo de ionización para estas dos moléculas es la ionización-disociación.

Para el *n*-Propanol, *n*-Butanol y *n*-Pentanol, el ión molecular no pudo ser asignado con seguridad. Sin embargo, el orden del proceso experimentado por estos alcoholes se pudo determinar indirectamente desde la detección de fragmentos correspondientes a la masa de alcoholes de tamaño inferior, por ejemplo, las tres muestras dan origen a una señal correspondiente a 32 u.m.a., correspondiente al Metanol. Desde la determinación indirecta del orden del proceso, concluimos que el *n*-Propanol y *n*-Butanol experimentan, al igual que el Metanol y Etanol, un mecanismo de ionización-disociación. Para el *n*-Pentanol, se concluye que el mecanismo de disociación es la disociación-ionización.

Mediante cálculos *ab initio* se encontró que para el Metanol, Etanol, *n*-Propanol y *n*-Butanol, en el rango de potencias de  $10^{11}$ - $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> el parámetro de adiabaticidad es mayor que uno, prediciendo un mecanismo de ionización del tipo MPI.

La teoría de Keldysh presenta un buen grado de concordancia con el modelo basado en la estructura molecular. Sin embargo, se hace evidente que al aumentar la potencia láser y el tamaño molecular, se presentan discrepancias en las predicciones del mecanismo de ionización entre ambos modelos.

La probabilidad de Tunelaje calculada desde la teoría WKB presenta una clara dependencia de la estructura molecular, al aumentar el tamaño molecular, desde el Metanol hasta el *n*-Butanol, la probabilidad de Tunelaje aumenta varios órdenes de magnitud para un mismo rango de potencias láser.

La discrepancia entre el mecanismo de ionización propuesto mediante la determinación del orden proceso, IC, y el sugerido por los cálculos, MPI, es consecuencia de la naturaleza atómica de la ecuación de potencias utilizada en la determinación del orden del proceso de ionización.

## **5. RECOMENDACIONES.**

Es importante comparar el efecto de la longitud de onda, el ancho temporal del pulso láser y la potencia láser, sobre los patrones de fragmentación y perfil de intensidades en la Fotoionización de alcoholes lineales con el fin de entender más claramente los posibles mecanismos de acoplamiento radiación-materia.

Aplicar la metodología empleada para estudiar experimental y teóricamente la fotoionización de aminas y compuestos carbonílicos.

Probar otros métodos teóricos para predecir mecanismos de acoplamiento radiación-materia, como el método basado en la Matriz de Transferencia.

Determinar el efecto en el mecanismo de Fotoionización y Fotodisociación al aumentar el grado de sustitución sobre la cadena carbonada en los alcoholes estudiados.

## REFERENCIAS

- [1] Merrick J. DeWitt, Robert J. Levia, *J. Chem. Phys.*, 108, 7739 (1998).
- [2] Robert J. Levia, Merrick J. DeWitt, *J. Phys. Chem. A*, 103, 6493 (1999).
- [3] M. Protopapas, C.H. Keitel, P.L. Knight, *Rep. Prog. Phys.*, 60, 389 (1997).
- [4] Peter Dietrich, Paul B. Corkum, *J. Chem. Phys.* 97, 3187 (1992).
- [5] Bradley S. Prall, Merrick J. DeWitt, Robert J. Levis, *J. Chem. Phys.*, 111, 2865 (1999).
- [6] Chengyin Wu, Yijia Xiong, Na Ji, Yong He, Zhen Gao, Fan'ao Kong, *J. Phys. Chem. A.*, 105, 374 (2001).
- [7] B.A. Mamyrin, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 131, 1 (1994).
- [8] U. Boesl, R. Weinkauf, C. Weickhardt, E.W. Schlag, *Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 131, 87 (1994).
- [9] D. Mathur, T. Hatamoto, M. Okunishi, G. Prünper, T. Lischke, K. Shimada, K. Ueda, *J. Phys. Chem. A*, 111, 9299 (2007).
- [10] Ira N. Levine, *Quantum Chemistry*, 4<sup>o</sup> Edición, Prentice Hall, 1991; pag. 5-7, 1-32, 475.
- [11] F. Fabre, G. Petite, P. Agostini, M. Clement, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 15, 1353 (1982).
- [12] Keldysh, L.V., *Sov. Phys. JETP*, 20, 1307 (1965).
- [13] Ammosov M.V., Delone N.B., Krainov V.P., *Sov. Phys. JETP*, 64, 1191 (1986).
- [14] Eugen Merzbacher, *Quantum Mechanics*, 3<sup>o</sup> Edición, John Wiley & Sons, Inc., 1998; pag. 113-133.
- [15] James S. Walker, *Am. J. Phys.*, 62, 408 (1994).
- [16] T.D.G. Walsh, F.A. Ilkov, J.E. Decker, S.L. Chin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 27, 3767 (1994).
- [17] Michael Guilhaus, *Journal of Mass Spectrometry*, 30, 1519 (1995).

- [18] Michael Karas, Franz Hillenkamp, *Anal. Chem.*, 60, 2299 (1988).
- [19] Eyal Nir, Petra Imhof, Karl Kleinermanns, Mattanjah S. de Vries, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 8091 (2000).
- [20] Rami Cohen, Beth Brauer, Eyal Nir, Louis Grace, Mattanjah S. de Vries, *J. Phys. Chem. A*, 104, 6351 (2000).
- [21] Fred W. McLafferty, František Tureček, *Interpretation of Mass Spectra*, 4<sup>o</sup> Edición, *University Science Book*, 1993; pag. 240-246.
- [22] J.C. Poveda, A. Guerrero, I. Álvarez, C. Cisneros, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 215, 140 (2010).
- [23] M. Krishnamurthy, D. Mathur, ***PROGRESS IN ULTRAFAST INTENSE LASER SCIENCE III, Springer Series in Chemical Physics***, 89, 75 (2008).
- [24] National Institute of Standarda and Tecnology Online Database List, ***Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database***.
- [25] M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.J.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery ***J.Comput.Chem.***, 14, 1347-1363(1993)