

15. PARTE EXPERIMENTAL

15.1 Introducción

A continuación se describe sucintamente las particularidades técnicas más salientes que permiten caracterizar tanto la fuente de radiación sincrotrón como las líneas de luz utilizadas en este trabajo de tesis. Algunos detalles relacionados con el funcionamiento de un anillo de almacenamiento de electrones y con los elementos constituyentes de las líneas de luz utilizadas en la zona de energía ultravioleta de vacío y de rayos X suaves se describen en el Apéndice V.

Asimismo se exponen las características de la cámara de trabajo y el sistema de detección utilizados. También se detallan las técnicas espectroscópicas y la metodología de trabajo observada en la ejecución de las medidas experimentales.

Por último se muestran los resultados obtenidos para la molécula de CO utilizando la batería de técnicas disponibles. Se realiza un análisis detallado de estos espectros a fin de mostrar, utilizando un ejemplo sencillo, la calidad de la información contenida en los espectros de coincidencias.

15.2 Fuente de radiación sincrotrón

Se utilizó radiación sincrotrón proveniente de un anillo de almacenamiento de electrones que funciona en el Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron, ubicado en la ciudad de Campinas, Brasil.

El sistema de inyección de electrones consiste en un inyector lineal y un anillo (elipsoidal) de almacenamiento (booster) en el cual los electrones alcanzan una energía de 120 MeV (energía máxima 500 MeV). Este sistema funciona como un preinyector conectado al anillo central.

Una vez introducidos en el anillo principal, los electrones son acelerados hasta alcanzar una energía nominal cercana a 1,37 GeV. La corriente máxima del haz de electrones en el anillo central es 250 mA. El diámetro medio del anillo de almacenamiento es de 29,7 m, con un total de 12 dipolos magnéticos.

La radiación sincrotrón generada para una corriente de electrones de 100 mA tiene una distribución espectral como la que se muestra en la Figura 15.1. Asimismo se indican las líneas de luz disponibles según la zona particular del espectro electromagnético utilizado.

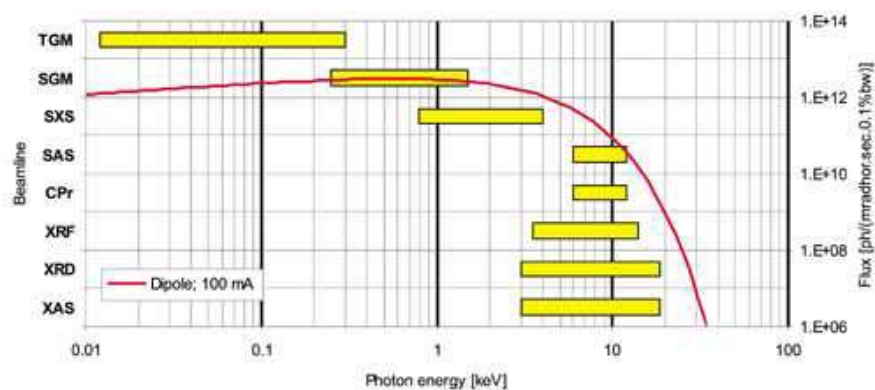


Figura 15.1. Distribución espectral expresada como el brillo de la fuente en función de la energía fotónica del sincrotrón de Campinas funcionando con una corriente de electrones de 100 mA. (Tomado de la página web del LNLS: www.lnls.br)

15.3 Líneas de luz

Se utilizaron las líneas de luz D05A-TGM (Toroidal Grating Monochromator) y D08A-SGM (Spherical Grating Monochromator) [1]. Como sus nombres lo indican, estas líneas de luz difieren principalmente en el tipo de monocromador utilizado y por consiguiente en el rango de energías fotónicas en que puede utilizarse cada uno. Así, mediante la disposición de espejos focalizantes, la línea TGM ofrece la posibilidad de trabajar en la zona de energía conocida como “ultravioleta de vacío” ($12 \text{ eV} < h\nu < 300 \text{ eV}$), mientras que la línea SGM es capaz de monocromatizar fotones de energías comprendidas en la zona de los rayos X suaves ($250 \text{ eV} < h\nu < 1500 \text{ eV}$). Asimismo, ambos monocromadores permiten intercambiar distintas rejillas de difracción de diferente espaciado, de manera de obtener una resolución óptima en toda la zona de energías accesible.

Para el tipo de sistemas estudiados –sustancias en estado gaseoso–, el tamaño del haz de luz incidente sobre la muestra no es un parámetro vital. Con todo, el tamaño de la zona de intersección del haz de luz con el haz molecular, en las condiciones de flujo de radiación y presión de muestra utilizadas, resultó óptima.

Algunas especificaciones y características de ambas líneas se dan en la Tabla 15.1 [2]. En el Apéndice V se describen los principales elementos constituyentes de estas líneas de luz.

Tabla 15.1. Parámetros relevantes de las líneas TGM y SGM disponibles en el LNLS

| | TGM | SGM |
|-------------------------------------|---|---|
| Monocromador | 3 rejillas de difracción toroidales | Dos rejillas de difracción esféricas |
| Región de energía | 12-35 eV (1000-360 Å) 35-100 eV (360-120 Å) 100-300 eV (120-40 Å) | 250-1000 eV (hasta 1500 eV en condiciones de flujo y resolución reducidos) |
| Resolución espectral | Mejor que 1,1 Å (1000-360 Å) Mejor que 0,3 Å (360-120 Å) Mejor que 0,1 Å (120-40 Å) | $E/\Delta E \geq 2000$ |
| Dispersión del haz de luz | Mejor que 30,2 Å/grado | Mejor que 30,2 Å/grado |
| Elemento focalizante | Dos espejos toroidales | Dos espejos esféricos y un espejo toroidal |
| Tamaño del haz en la muestra | $(2 \times 0,5) \text{ mm}^2$ | $(0,5 \times 0,5) \text{ mm}^2$ |

15.4 Cámara experimental

Cada línea de luz permite la instalación de estaciones de trabajo, especialmente diseñadas para estudios específicos. Los estudios que forman parte de la presente tesis de doctorado fueron llevados a cabo utilizando la misma estación de trabajo en ambas líneas (TGM y SGM) utilizadas. Esta estación de trabajo fue diseñada y construida en el LNLS y permite la realización de medidas espectroscópicas de sustancias en fase gaseosa. Básicamente se trata de una cámara de acero inoxidable montada sobre un sistema rotatorio y conectada a la línea de luz mediante un capilar de vidrio muy fino. Una bomba turbomolecular de alta capacidad de bombeo (2000 L/seg) mantiene el sistema con una presión base menor a 10^{-8} mbar. La cámara dispone de válvulas de seguridad y bombas turbomoleculares más pequeñas para bombeos diferenciales de sectores estratégicos y permite además la inserción de una serie de dispositivos de medida. Entre los de mayor relevancia se destaca un fotodiodo que permite controlar la cantidad de radiación incidente y el manómetro para el control de la presión en la cámara de trabajo principal.

Solidario a esta cámara, se tiene un sistema de admisión de muestra, con bombas de vacío específicas que ofrecen la posibilidad de realizar procesos de desgasificado de muestra. La muestra ingresa a la cámara de vacío mediante una

conexión metálica de diámetro pequeño y el flujo gaseoso se controla mediante una válvula de aguja.

El corazón de la cámara experimental corresponde a un espectrómetro de masa de tiempo de vuelo, que permite la medida de espectros de coincidencia PEPICO y PEPIPICO. El espectrómetro de tiempo de vuelo está ubicado perpendicularmente a la dirección del haz de radiación incidente y al flujo de muestra, en el plano del anillo de almacenamiento de electrones. Este espectrómetro fue diseñado y construido en el Departamento de Física de la Universidad de Brasilia, Brasil [3]. En la Figura 15.2 se muestra una representación esquemática de este espectrómetro de masas de tiempo de vuelo y los sistemas electrónicos que permiten obtener los espectros de coincidencia PEPICO y PEPIPICO.

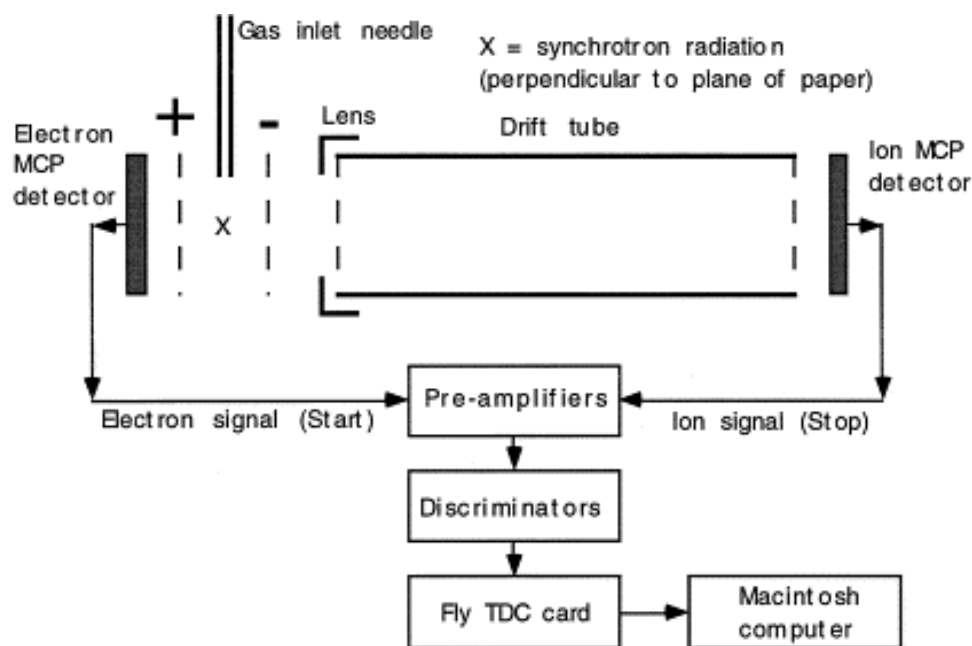


Figura 15.2. Representación esquemática del espectrómetro de masas de tiempo de vuelo utilizado para la medida de los espectros PEPICO. Tomado de la referencia 4.

La ionización de las moléculas de la muestra produce electrones e iones que son acelerados hacia las grillas correspondientes y se detectan mediante la utilización

de detectores de platos multicanal (MCP)¹. La detección de un electrón abre una ventana de tiempo del orden del microsegundo, durante la cual será detectado un ión positivo en el otro MCP. La detección de este ión detiene del proceso de conteo temporal y corresponde a una coincidencia en el espectro PEPICO. Un cierto número de señales “falsas” (coincidencia de un electrón y un ión que no fueron originados en un mismo evento), distribuidas azarosamente, estará siempre presentes en los espectros, pero el aporte de estas señales se disminuye mediante el uso de discriminadores electrónicos. Los preamplificadores se utilizan para incrementar la señal de los detectores. Tanto los amplificadores, como el nivel de discriminación y la ventana temporal para la detección de iones pueden modificarse manualmente. La conversión de la señal temporal en una señal digital y su registro como un espectro en la computadora se realiza por medio de una placa Fly TDC. El procesamiento de las señales debe ser muy rápido, con una resolución del orden de los 10 nanosegundos, con la posibilidad de manejar más de una señal de detención para cada señal de partida.

15.5 Técnicas espectroscópicas

Utilizando el arreglo arriba descrito es posible la realización de las medidas que se detallan a continuación y que representa el núcleo del trabajo experimental realizado en el marco de la presente tesis de doctorado. Asimismo se mencionan algunas condiciones típicas utilizadas en las medidas.

- 1) Espectro de rendimiento total de iones (TIY): la medida de este espectro consiste en la detección de la corriente total de iones que arriban al MCP; sin importar su relación masa/carga, a medida que se varía la energía de la radiación incidente. Debe recordarse que este espectro es complementario y en algunos casos análogo al espectro de absorción de la especie en estudio. Teniendo en cuenta la resolución espectral de las líneas de trabajo utilizadas para la obtención del espectro TIY, las rendijas de entrada y salida del

¹ Conviene mencionar en este punto que los electrones detectados no son analizados, esto es, el método experimental no representa una espectroscopia electrónica. El potencial aplicado en la grilla extractora y el diseño experimental en su conjunto, buscan optimizar la eficiencia de colección de electrones, sin importar su energía cinética.

monocromador se mantuvieron abiertas con un valor de 100 μm . El incremento de energía fotónica, ΔE , se realizó en pasos de 0,2 eV, con tiempos de integración de señal, τ , de 2 segundos por paso. Las señales se normalizaron por posibles variaciones de la presión de muestra y por el decaimiento de la corriente del anillo de almacenamiento de electrones durante la medida.² Con estas condiciones pudo obtenerse un espectro TIY en un rango de energías amplio en un tiempo razonable. Una vez encontradas las zonas de interés, se obtuvieron espectros con una mejor estadística de datos ($\Delta E = 0,1$ eV, $\tau = 4\text{-}5$ segundos).

Espectros PEPICO (Photoelectron Photoion Coincidence): un espectro de este tipo da cuenta de la variación en la intensidad de la corriente de iones que llegan al detector MCP con el tiempo que tardan los iones en alcanzar este detector (tiempo de vuelo). Durante estas medidas la energía fotónica se mantiene fija en un valor constante. Como se mencionó, una señal del espectro PEPICO corresponde a la llegada al detector de un electrón que da el origen temporal para la medida del tiempo de vuelo del ión positivo acelerado en dirección del otro detector MCP. En las condiciones utilizadas, solamente aquellos pares electrón/ión originados en un mismo evento (coincidentes) darán lugar a la aparición de una señal. El eje de las abscisas (tiempo de vuelo) se convierte usualmente en una escala de relación masa/carga (m/z) de iones mediante la calibración con una sustancia de referencia (en nuestro caso argón ó monóxido de carbono). Una aproximación de primer orden resulta en una relación para el tiempo de vuelo (TOF) de un ión de masa m y carga z :

$$\text{TOF} \propto L \times \sqrt{\frac{m}{z}},$$

donde L es la longitud de la sección libre de campo del espectrómetro (“drift tube” Figura 15.2). Un espectro PEPICO requiere de aproximadamente una hora de medida para lograr una estadística de datos adecuada. Durante este tiempo se colectan y superponen automáticamente espectros individuales.

² El eje de las ordenadas de los espectros TIY se muestran como valores de intensidad de señal (“Intensidad”) detectadas en el MCP. No obstante, debido a la aplicación de factores de normalización, las escalas mostradas corresponden a valores de “unidades arbitrarias” [u. a.].

-
- 2) Espectros de rendimiento parcial de iones (PIY): en este caso se detecta la corriente generada por iones que arriban al detector dentro de una ventana de tiempo de vuelo predefinida (correspondiente a una relación específica de m/z), mientras se varía la energía de la radiación incidente. Corresponde por tanto a medidas en coincidencia y la señal mostrada en el espectro PIY equivale a la integración de la señal de espectros PEPICO del ión seleccionado para un número alto de energías consecutivas y equiespaciadas en un rango dado de energía fotónica. En este sentido el espectro PIY no ofrece más información que la contenida en los espectros PEPICO. Sin embargo el sistema de software disponible tiene la ventaja que permite la realización de estas medidas de una manera muy precisa y reproducible, ya que fija el tiempo de integración para cada valor de energía, integra automáticamente y normaliza la presión de muestra y corriente del anillo de almacenamiento para cada uno de las energías estudiadas, mostrando el espectro PIY completo de cada ión en un mismo gráfico. Debido a que implica varias medidas de espectros PEPICO, la obtención de un PIY requiere mucho tiempo de adquisición de datos. Los valores típicos de parámetros utilizados fueron $\Delta E = 0,3$ ó $0,5$ eV, $\tau = 5$ minutos.
- 3) Espectros PEPIPICO (Photoelectron Photoion Photoion Coincidence): la detección de un electrón en una de las placas MCP sirve como disparador o tiempo cero para la medición del tiempo de llegada de los iones positivos a la otra placa MCP. Para la obtención de un espectro PEPIPICO, debe detectarse el arribo de dos iones mientras dure la ventana de tiempo abierta por la detección del electrón. La gráfica de la cantidad de veces (intensidad) que se detectó un par de iones en función de los tiempos de vuelo correspondientes a ambos iones origina el espectro PEPIPICO. Una característica notable del espectro es la de contener información sólo en la zona por encima de la recta a 45° en T_2 vs T_1 . Esto es entendible fácilmente por cuanto el tiempo de arribo del segundo ión (T_2) no puede ser nunca menor que el tiempo de llegada del primero (T_1). En general estos espectros presentan un fondo azul, que corresponde a un valor de intensidad igual a una (1) detección debidas a coincidencias “falsas”, originadas por la llegada de dos iones que no están

correlacionados, esto es, que no se produjeron en un mismo evento disociativo. A medida que aumenta la cantidad de pares iónicos detectados coincidentemente, la señal aparece con una coloración cada vez más rojiza. Debido al carácter de coincidencia triple, la medida de un espectro PEPIPICO requiere de varias horas de almacenamiento de datos a fin de lograr una estadística de datos aceptable. A diferencia de los espectros PEPICO, en la representación gráfica de los espectros PEPIPICO se mantienen las escalas en dimensiones temporales.

- 4) Espectros de proyecciones PEPIPICO: aún para el caso de moléculas que contengan unos pocos átomos, los espectros PEPIPICO resultan sumamente complejos. Conviene por tanto, estudiar primeramente las proyecciones bidimensionales de tales espectros en sus dominios temporales T1 y T2, mediante la integración de las señales de intensidad. Otra posibilidad es realizar proyecciones relativas a un cierto intervalo de tiempo (la llegada de un ión al detector) en ambos dominios temporales. Estas representaciones normalmente son denominadas “Espectros de proyecciones”. Como tales no contienen más información que la disponible en el espectro PEPIPICO, sino que representa una primera aproximación a su interpretación.

El esquema de medida utilizado a lo largo de las experiencias llevadas a cabo en las líneas TGM y SGM del LNLS consistió básicamente en los siguientes pasos:

- 1) Colocación del recipiente conteniendo la muestra al sistema de introducción de muestra. Degasificación de la muestra mediante ciclos de congelamiento/bombeado. Luego se procede a la inserción de la muestra a la cámara de medida y al control de la presión de muestra mediante las válvulas de ingreso de muestra.
- 2) Medición de espectros PEPICO a bajas energías de excitación a fin de analizar la pureza de la muestra ó la presencia de descomposición de la muestra al entrar en contacto con el sistema de inserción de muestra.
- 3) Medición de espectros TIY en un rango amplio de energías a fin de detectar las zonas de interés, con posibles tránsitos electrónicos.

- 4) Medición de espectros TIY con mayor resolución a la utilizada anteriormente en zonas puntuales del espectro.
- 5) Cuando fue factible, se realizaron medidas de PIY en la zona de los bordes de absorción característicos
- 6) Medición de espectros PEPICO para energías fotónicas correspondientes a las transiciones electrónicas (resonancia) y para valores por encima (típicamente 50 eV) y por debajo (típicamente 10 eV) de la energía de ionización en estudio.
- 7) Medición de espectros PEPIICO para energías seleccionadas a partir de un análisis comparativo de los espectros PEPICO.
- 8) Remoción de la muestra y limpieza del sistema de entrada de muestra utilizado.

15.6 Modelo de análisis: Monóxido de carbono

A continuación se muestran los resultados obtenidos a partir de la utilización de las técnicas espectroscópicas arriba mencionadas para el caso de monóxido de carbono, CO. Debido a la simplicidad y abundancia de datos relacionados con esta especie, la medición de esta molécula persigue objetivos relacionados con la calibración y la constatación de los parámetros de calidad de la línea (alineación de espejos, resolución, apertura de rendijas, etc.).

Sin embargo, en este punto del desarrollo de la presente tesis de doctorado, es conveniente realizar un análisis de los resultados obtenidos para CO utilizando las técnicas de coincidencias arriba mencionadas. Estas técnicas no son de uso extendido en laboratorios de espectroscopia molecular por lo que es aconsejable una explicación detallada de la información que brindan, a fin de comprender los alcances y limitaciones de los análisis que de ellas se derivan.

Esta parte persigue entonces un objetivo pedagógico respecto a la interpretación de la información contenida en espectros que utilizan técnicas de detección en coincidencia.

Los puntos 1 y 2 del procedimiento anterior se realizan sin mayores problemas debido a que la medida constituye un trabajo rutinario. Asimismo es conocido que la

región donde se esperan las transiciones electrónicas involucrando electrones 1s del átomo de carbono para CO es cercana a 250 eV.

Continuando con el paso 4 comentado anteriormente, en la Figura 15.3 se muestra el espectro de rendimiento total de iones (TIY) obtenido utilizando la línea SGM del LNLS en un rango de energías fotónicas entre 280 y 290 eV ($\Delta E = 0,2$ eV, $\tau = 5$ seg) para CO en la región correspondiente al umbral de ionización de electrones de carozo atómico 1s del carbono.

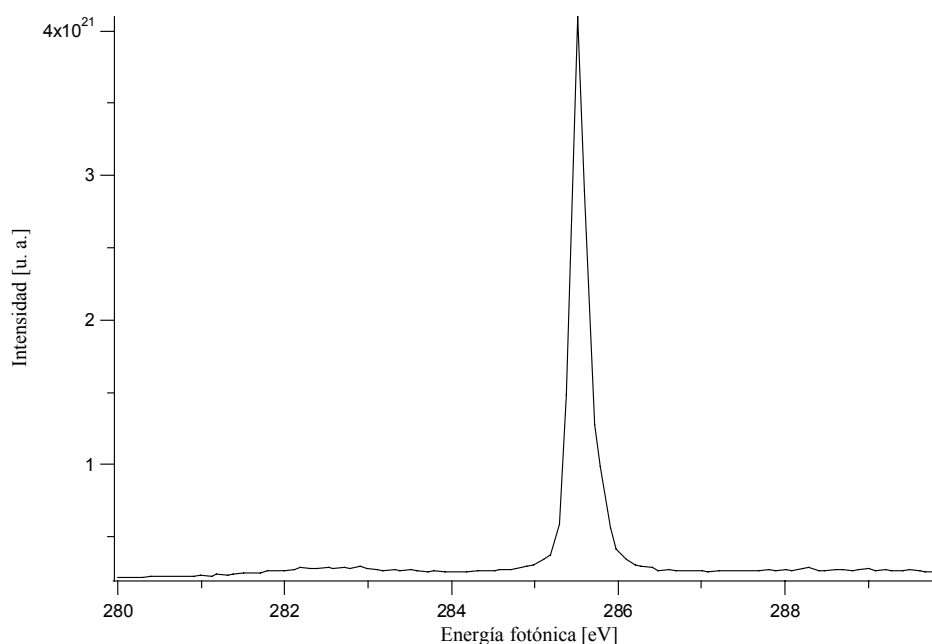


Figura 15.3. Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para CO en la región del C 1s

Se observa la presencia de una única señal, simétrica, con un ancho a media altura de 0,3 eV centrada en 285,5 eV. El valor reportado para la señal más intensa en esta región, correspondiente a la transición C 1s $\rightarrow \pi^*$ es de 287,5 eV [5], por lo que los valores de energías deben ser corregidos.

Para CO no se midieron espectros PIY (paso 5).

El espectro PEPICO medido para CO irradiado con fotones de 285,5 eV de energía se muestra en la Figura 15.4. Se observa que la señal más intensa corresponde al ión molecular CO^+ . La resolución obtenida con el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo permite observar el fragmento correspondiente al isótopo de ^{13}C , ubicada a 29

a.m.u./q. Las señales correspondientes a los fragmentos C^+ y O^+ presentan una intensidad alta, mientras que las restantes señales evidencian la presencia de canales de disociación que involucran iones múltiplemente cargados (C^{3+} , C^{2+} , O^{2+}).

Se observa asimismo la presencia de la especie molecular doblemente cargada, CO^{2+} , caracterizada además por la forma angosta de las señales del espectro PEPICO. No puede excluirse la presencia de trazas de nitrógeno, con aportes a esta señal y a la pequeña señal no resuelta a aproximadamente 7 a.m.u./q.

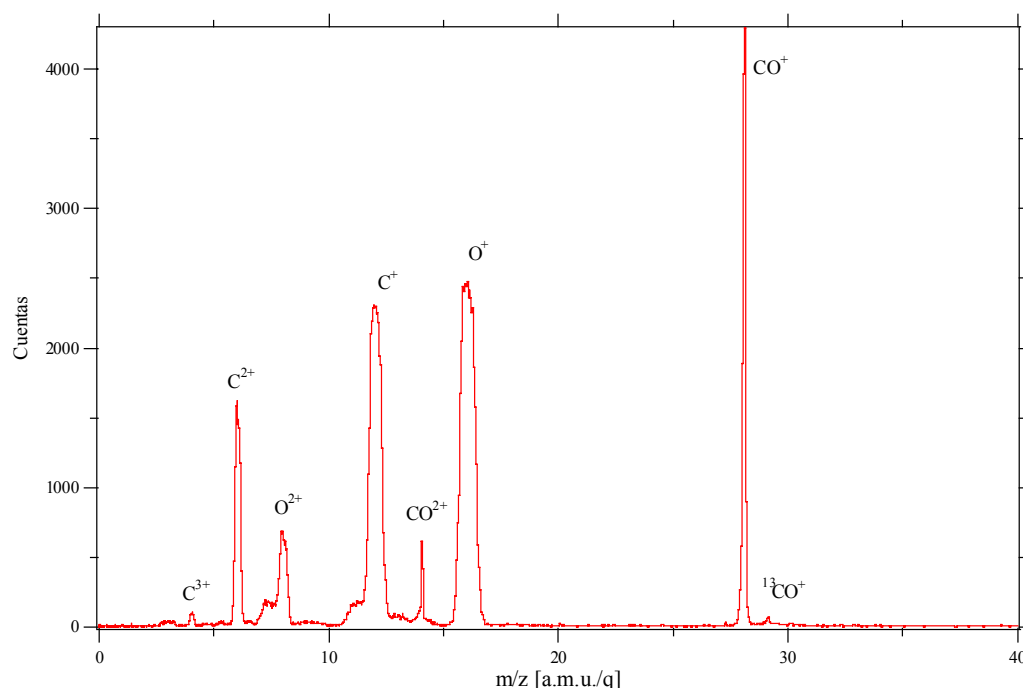


Figura 15.4. Espectro PEPICO de CO medido a la energía resonante correspondiente a la transición C 1s. Se indican los valores de m/z de las señales principales

La medida de espectros PEPICO para energías por fuera del valor de resonancia (paso número 6) fue obviada para CO.

A continuación se consumó el paso séptimo mediante la medida del espectro PEPICO de CO para una energía fotónica de 165,5 eV. Antes de analizar el espectro tridimensional, se presentan las proyecciones obtenidas para este espectro en los ejes temporales T1 y T2 (Figura 15.5).

Se observa que las señales más intensas que aparecen en el dominio temporal T1 corresponden a los fragmentos C^+ , C^{2+} y O^{2+} , mientras que en el dominio T2 se

observa una señal muy intensa para el ión O^+ y dos señales de menor intensidad para tiempos correspondientes al arribo de los iones C^+ y O^{2+} . Primeramente debe notarse que la presencia de una señal muy poco intensa para tiempos correspondientes al ión O^+ en la proyección T1 *debe* corresponder a señales originadas en falsas coincidencias. En efecto, no puede originarse ningún ión más pesado que O^+ a partir de una ruptura de la molécula de CO, por lo que este ión no correlaciona genuinamente a partir del eje T1.

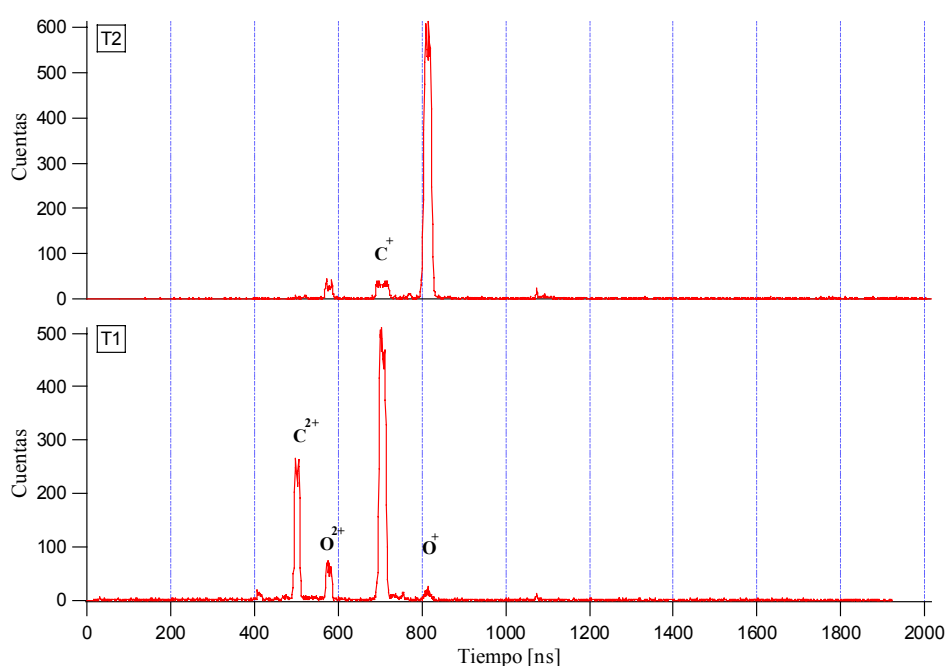


Figura 15.5. Proyección en los ejes T1 y T2 del espectro PEPICO de CO medido a 165,5 eV

También se observa que la señal que aparece a menores TOF en T2 corresponde a la especie O^{2+} . La inspección de la proyección del espectro en el dominio T1 revela que la única especie más liviana que O^{2+} corresponde al ión C^{2+} (la intensidad de la señal correspondiente a C^{3+} está en el límite de detección), por tanto, el aporte de O^{2+} en T2 se explicaría a partir de una coincidencia C^{2+}/O^{2+} .

Es relevante indicar que, en perfecto acuerdo con lo esperado, no se observan aportes de los iones CO^+ ni CO^{2+} . Obviamente a partir de CO no puede producirse ningún fenómeno que produzca un par de especies cargadas tal que una de ellas corresponda a uno de estos iones.

En la Figura 15.6 se muestra el espectro PEPIPICO de CO medido a una energía de 285,5 eV, correspondiente a la resonancia de la transición electrónica $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$. La totalidad de iones que pueden generarse a partir de CO podrían ser observados dentro del rango de TOF mostrados en dicha figura ($\text{TOF CO}^+ = 1075\ \text{ns}$).

Pueden observarse una serie de “islas” correspondientes a señales de coincidencias dobles entre dos iones que llegan al detector de manera correlacionada. A fin de visualizar con mayor profundidad los alcances de esta correlación temporal entre los iones que originan una señal de coincidencias en el espectro PEPIPICO, resulta interesante observar estas señales con más detalle. Una ampliación del espectro PEPIPICO en la zona de señales más intensas se muestra en la Figura 15.7.

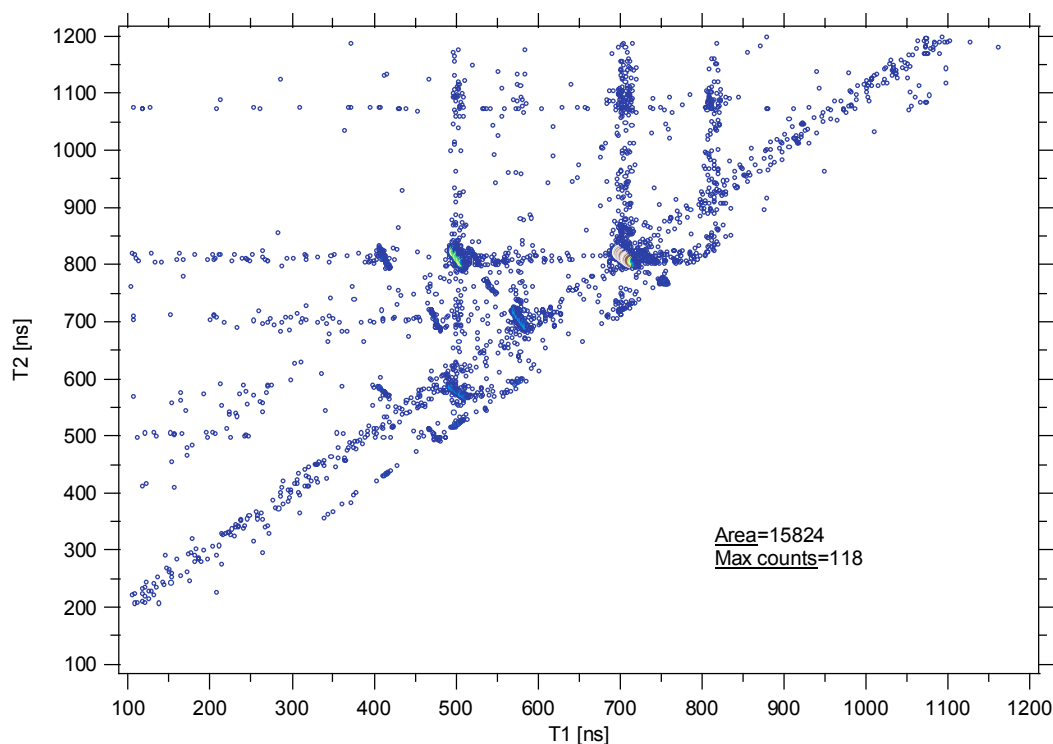


Figura 15.6. Vista del espectro PEPIPICO de CO medido a una energía de irradiación de 285,5 eV

Se observan cuatro islas bien definidas, correspondientes a las coincidencias entre los iones C^{2+}/O^{2+} , C^{2+}/O^+ , O^{2+}/C^+ y C^+/O^+ . La estadística de datos conseguida en el espectro, permite observar que la resolución del espectrómetro de tiempo de vuelo es tal que resuelve contribuciones debidas a la presencia del isotópomo ^{13}C , cuyas

coincidencias aparecen como pequeñas islas orientadas paralelamente a la isla principal.

Para el caso de monóxido de carbono, es fácilmente comprensible que los pares de iones mencionados en el párrafo anterior se producen (en un mismo evento) a partir de la disociación de las especies CO^{4+} , CO^{3+} , CO^{3+} y CO^{2+} , respectivamente. En un sentido negativo, *no* tendría sentido físico observar por ejemplo, una coincidencia entre O^{2+} y O^+ . Puede observarse una isla de muy baja intensidad aproximadamente a tiempos de vuelo $T1/T2= 530/760$ ns, correspondientes a una relación m/z de $7/14$, asignada a los fragmentos N^{2+}/N^+ originados a partir de la fotodisociación de nitrógeno molecular.

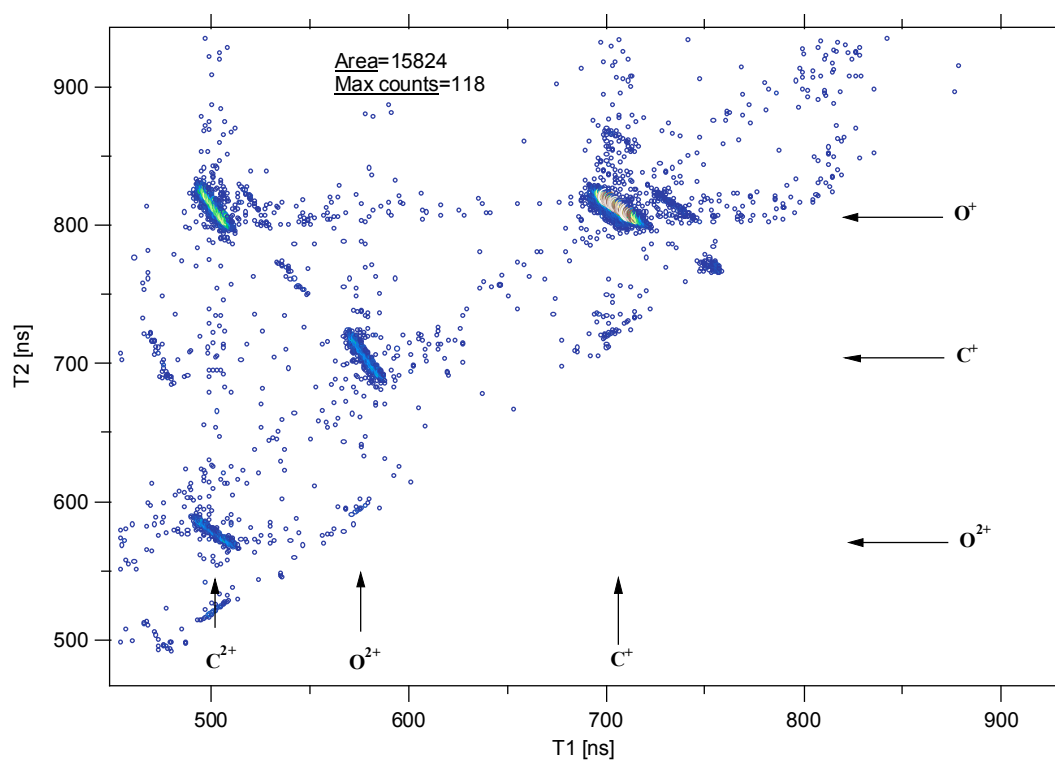


Figura 15.7. Ampliación del espectro PEPICO de CO medido a 285,5 eV en el rango de tiempos $T1$ y $T2$ correspondientes al arribo de iones con una relación m/z comprendida entre 6 y 16 a.m.u./q. Se muestran las asignaciones de los tiempos de vuelo de las especies iónicas correspondientes

Asimismo, puede verse en la Figura 15.6 que; tal lo adelantado a partir del estudio de las proyecciones temporales del espectro PEPICO, no se detectan los iones CO^+ (TOF= 1075 ns) ni CO^{2+} (TOF= 760 ns)(excepto señales espurias). Nuevamente, una señal de coincidencia doble requiere la detección de dos fragmentos

originados en un mismo evento, condición evidentemente imposible para la detección de los anteriores iones a partir de CO^{n+} . Similarmente, un evento del tipo $\text{CO}^{n+} \rightarrow \text{C}^{n+} + \text{O}$ (ó $\text{C} + \text{O}^{n+}$) no podrá estudiarse mediante la técnica de dobles coincidencias PEPIICO, debiendo recurrirse a la información del espectro de simples coincidencias PEPICO.

Resulta claro que ambos espectros PEPICO y PEPIICO son complementarios para el estudio de los canales de disociación de especies cargadas.

Finalmente, el análisis del espectro PEPIICO tendiente a la identificación de canales y mecanismos de fotodisociación se realiza a partir del estudio de la forma y pendiente de las islas, tal como fue discutido en el capítulo anterior de esta tesis de doctorado.

15.7 Referencias

- [1] Lira, A. C.; Rodrigues, A. R. D.; Rosa, A.; Gonçalves da Silva, C. E. T.; Pardine, C.; Scorzato, C.; Wisnivesky, D.; Rafael, F.; Franco, G. S.; Tosin, G.; Lin, L.; Janel, L.; Ferreira, M. J.; Tavares, P. F.; Farias, R. H. A.; Neuenschwander, R. T. In *First Year Operation of the Brazilian Synchrotron Light Source*, European Particle Accelerator Conference, Estocolmo, 1998; EPAC, Estocolmo, 1998.
- [2] Rubens de Castro, A., Optics for a VUV beam line at LNLS. In *Synchrotron Light: Applications and Related Instrumentation*, Editor Craievich, A., World Scientific Publishing: Singapore, 1990; Volume II, pp. 13.
- [3] Naves de Brito, A.; Sundin, S.; Marinho, R. R.; Hjelte, I.; Fraguas, G.; Gejo, T.; Kosugi, N.; Sorensen, S.; Bjorneholm, O., Memories of excited femtoseconds: effects of core-hole localization after Auger decay in the fragmentation of ozone. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 328, (1-2), 177-187.
- [4] Naves de Brito, A.; Feifel, R.; Mocellin, A.; Machado, A. B.; Sundin, S.; Hjelte, I.; Sorensen, S. L.; Bjorneholm, O., Femtosecond dissociation dynamics of core-excited molecular water. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 309, (5-6), 377-385.
- [5] Hitchcock, A. P.; Lablanquie, P.; Morin, P.; Lizon, E.; Lugin, A.; Simon, M.; Thiry, P.; Nenner, I., Ionic fragmentation of K-shell excited and ionized CO. *Phys. Rev. A* **1988**, 37, 2448–2466.