UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

"ESPECTRÔMETRO PARA EXAFS DISPER-
SIVO COM FOCALIZAÇÃO SAGITAL"

Hélio Cesar Nogueira Tolentino

Dissertação apresentada ao Ins-
tituto de Física e Química de
São Carlos, para a obtenção do
título de Mestre em Física Bá-
sica.

Orientador: Prof.Dr. A. Ricardo D. Rodrigues

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - 1986

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

Hélio Cesar Nogueira Tolentino

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 05 DE setembro DE 1986.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Antonio Ricardo D. Rodrigues - Orientador

Dr. Aldo Félix Craievich

Dr. Cesar Cusatis

A minha família

Ao Ricardo e ao Cusatis,
muito mais que orientadores,
amigos

Ao Robson, à Liu e ao Carlos
por estarem sempre juntos,
pela grande amizade

INDICE

Indice	i
Resumo	iii
Abstract	iv
CAPITULO I - FUNDAMENTOS TEORICOS	1
1.1 Teoria de EXAFS	2
1.1.1 A fórmula de EXAFS	6
1.2 Metodologia de análise de dados	8
1.2.1 Remoção da linha de base	9
1.2.2 Problema da escolha da energia de limiar	10
1.2.3 Transformada de Fourier	11
1.3 Possibilidades e limitações do modelo	15
1.3.1 Seletividade	15
1.3.2 Estudo localizado na escala atômica	16
1.3.3 Determinação da amplitude e da função de fase	16
CAPITULO II - MONOCROMADORES	18
2.1 Resolução em energia do monocromador	20
2.1.1 Largura de reflexão e alargamento devido à curvatura	21
2.1.2 Aberração geométrica	22
2.2 Construção dos monocromadores	30

CAPITULO III-ESPECTROMETRO DE EXAFS DISPERSIVO COM	
MONOCROMADOR PARA FOCALIZAÇÃO SAGITAL	38
3.1 Descrição do espectrômetro de EXAFS	39
3.2 Geometria do espectrômetro	42
3.3 Resolução em energia do espectrômetro	44
3.3.1 Dimensão da fonte de raios-X	45
3.3.2 Região ativa do sistema de detecção	47
3.3.3 Penetração no monocromador	48
CAPITULO IV -RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1 A fonte de raios-X	50
4.2 Descrição do microdensitrômetro	51
4.3 Calibração da escala em energia	52
4.4 Sistema de aquisição	54
4.5 Resolução em energia	60
4.6 Ganho em intensidade	65
4.7 Avaliação dos dados experimentais	70
SUGESTÕES	74
Apêndice I	75
Apêndice II	77
Apêndice III	82
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	88

RESUMO

Um novo espectrômetro para estudo de EXAFS em laboratórios, com tubos convencionais de raios-X, é apresentado. Este equipamento faz uso de um monocromador curvo para focalização sagital e usa a divergência na outra direção para fazer a dispersão em energia, permitindo que todos os pontos do espectro sejam coletados simultaneamente. O desempenho do espectrômetro para EXAFS foi avaliado com monocromadores planos e curvos. Aspectos como resolução em energia, redução no tempo de aquisição dos dados experimentais e calibração de energia, foram abordados, mostrando que monocromadores com raios de curvatura tão baixos quanto 60 mm apresentam praticamente a mesma resolução em energia que os planos. Nos testes foram utilizadas amostras de Cobre e filmes como detetores unidimensionais.

ABSTRACT

A new dispersive EXAFS spectrometer, for use with conventional laboratory x-ray sources, is presented. The equipment uses curved silicon monochromators for simultaneous focusing and dispersion of the available radiation, so that the whole spectrum is collected at one time.

The performance of the spectrometer was studied with both curved and plane monochromators with respect to energy resolution, collection time reduction and energy calibration. The results show that there is practically no resolution deterioration, with respect to the plane monochromators, for radii of curvature as low as 60mm. For these tests x-ray films were used as linear detectors, which can be replaced by other low parallax unidimensional detectors, such as CCD type.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O termo EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) refere-se às oscilações do coeficiente de absorção no lado de alta energia da borda de absorção. Apesar de conhecido a mais de meio século, só recentemente este fenômeno foi reconhecido como uma poderosa ferramenta de análise estrutural.

A primeira observação experimental de estrutura fina além da borda de absorção foi feita por Fricke(1920) e Hertz(1920), que detectaram uma estrutura próxima à borda de absorção, que pode ser explicada pela teoria de Kossel(1920). Entretanto, medidas experimentais realizadas em torno de 1930 (Ray,1929; Kievet et al.,1930; Coster,1931) mostravam uma estrutura estendida a algumas centenas de eV acima da borda de absorção e uma nova explicação foi requerida. Kronig(1931) propôs uma interpretação em termos de uma teoria de bandas e que portanto, dependia de uma ordem de longo alcance (OLA) no material. Kronig(1932) também introduziu a idéia de uma teoria de ordem de curto alcance (OCA) que foi empregada para explicar EXAFS em moléculas. Alguns elementos da moderna teoria foram esquecidos em sua teoria original mas a idéia física de base estava correta. Por muitos anos, por causa da escassez dos dados experimentais existentes e da falta de comparação entre teoria e experimento, existiu uma controvérsia entre "teoria de longo alcance" em termos de ondas de Bloch e "teoria de curto alcance" em termos de espalhamento de fotoelétrons por átomos vizinhos.

Todos os elementos da moderna teoria já eram conhecidos, no entanto não haviam sido reunidos em uma formulação geral. O renovado interesse em EXAFS começou com os trabalhos de Sayers, Stern e Lytle (1970,1971) onde eles enfatizaram que uma teoria de espalhamento simples de curto alcance era adequada para explicar a estrutura além de 50 eV da borda de absorção (EXAFS) e que os picos da transformada de Fourier do sinal de EXAFS com relação ao número de onda do fotoelétron, deveriam corresponder às distâncias das primeiras camadas de átomos. A introdução da transformada de Fourier transformou EXAFS de uma confusa curiosidade científica em uma poderosa ferramenta de análise estrutural. Desde então, ocorreu um grande avanço na compreensão do fenômeno. O acesso às medidas de EXAFS foi tremendamente aumentado com a disponibilidade de fontes de radiação de síncrotron. O tempo de aquisição de espectros de amostras concentradas passou da ordem de semanas para minutos. Além disto, estas fontes expandiram as possibilidades, tornando possível a medida de amostras diluídas que não podiam nem ao menos serem contempladas antes.

Hoje em dia é indiscutível a importância de EXAFS como ferramenta de análise estrutural em ciência e em tecnologia.

1.1 - Teoria de EXAFS

A absorção pode ser determinada pela medida da atenuação de raios-X quando de sua passagem através de um material. Quando a energia dos fótons de raios-X é sintonizada em torno da energia

de ligação de algum nível mais interno de um átomo em um material, ocorre um aumento abrupto no coeficiente de absorção, conhecido como borda de absorção. Para átomos isolados, o coeficiente de absorção decresce monotonicamente como função da energia do fóton incidente. Quando os átomos estão contidos em um sólido, numa molécula ou numa solução, o coeficiente de absorção, em função da energia acima da borda, apresenta uma estrutura fina complexa, conhecida como EXAFS. Um espectro de EXAFS próximo à borda de absorção do Cobre é mostrado na figura abaixo.

Fig.1.1 : Espectro de absorção de raios-X do Cobre cristalino na temperatura ambiente. O crescimento abrupto, próximo de 9 keV, identifica a borda de absorção e a modulação além desta energia é a estrutura fina de absorção.

Espectroscopia de EXAFS refere-se à medida deste coeficiente de atenuação de raios-X, $\mu(E)$, como função da energia do fóton incidente, $E=h\nu$. Em um experimento de transmissão, μ ou μt (t é a espessura da amostra), é obtido a partir das medidas de I_0 e I , onde I_0 e I são as intensidades dos feixes incidente e transmitido através da amostra, respectivamente.

$$\mu t = \ln(I_0/I) \quad (1.1)$$

O espectro de EXAFS geralmente refere-se à região entre 50 e 1000 eV acima da borda de absorção. Próximo e abaixo da borda, geralmente aparecem picos de absorção devido a excitações de elétrons mais internos para alguns estados ligados. Esta região pré-borda contém valiosas informações sobre ligações químicas. O estudo da região próxima e acima da borda (XANES - X-ray Absorption Near Edge Structure), que se estende até aproximadamente 100 eV acima da borda, não teve o avanço sofrido por EXAFS, devido aos complexos fenômenos físicos envolvidos próximos ao limiar de fotoionização.

A estrutura fina de absorção de raios-X, que pode se estender até 1000 eV acima da borda e ter amplitudes em torno de 10% ou mais do valor total do coeficiente de absorção, aparece devido a um fenômeno de interferência entre a função de onda do fotoelétron e a parte retroespalhada pelos átomos vizinhos. Os trabalhos de Sayers, Stern e Lytle (1970, 1971, 1974) estabeleceram que uma teoria de curto alcance levando em conta apenas espalhamento simples é adequada na maioria das circunstâncias.

Uma excelente revisão sobre EXAFS foi elaborada por Lee e colaboradores (1981), onde as potencialidades e as limitações da técnica são abordadas.

Do ponto de vista qualitativo, a probabilidade que um fóton de raios-X seja absorvido por um elétron profundo depende tanto do estado final quanto do estado inicial do elétron. O estado inicial é um nível profundo localizado, cuja excitação está associada à borda de absorção. O estado final, é representado por uma onda esférica originando do átomo que absorveu o fóton de raios-X. Se o átomo central (absorvedor) é envolvido por átomos vizinhos, a onda propagante do fotoelétron será retroespalhada por esses átomos e o estado final será então a soma destas ondas, a emitida e a retroespalhada. É a interferência entre ambas que dá origem à variação senoidal do coeficiente de absorção, μ , em função da energia E , conhecida como oscilações EXAFS. Cada par de átomos do tipo absorvedor-vizinho, introduz uma oscilação de EXAFS, cuja superposição é a estrutura fina observada.

O fotoelétron deve ir e voltar do átomo central ao átomo vizinho para produzir a interferência. Logo, a frequência de cada oscilação de EXAFS depende da distância entre ambos. Além da defasagem provocada por esta "viagem" do fotoelétron, existe uma defasagem devido à interação do mesmo com os potenciais do átomo central e dos átomos retroespalhadores. Se conhecermos estas defasagens, seja através de cálculos teóricos, seja através de sua determinação experimental em materiais bem conhecidos, podemos determinar distâncias interatômicas na vizinhança do

absorvedor. A amplitude de cada oscilação de EXAFS depende do número de coordenação e do poder de espalhamento do átomo vizinho, bem como do seu tipo de ligação e da distância ao absorvedor. Informações estruturais importantes podem ser obtidas à partir do conhecimento desta função amplitude.

É importante enfatizar que espectroscopia de EXAFS por transmissão envolve somente medidas intensidades de raios-X, apesar de conceitos como efeito fotoelétrico e espalhamento de elétrons serem invocados na teoria.

1.1.1 - A fórmula de EXAFS

A parte oscilatória do coeficiente de absorção $\mu(E)$, normalizado em relação ao coeficiente de absorção "atômico", $\mu_0(E)$ é dado por

$$\begin{aligned}\chi(k) &= (\mu - \mu_0) / \mu_0 \\ &= - \sum_i (N_i / k r_i) F(\pi, k) \sin(2k r_i + \psi_i(k)) \\ &\quad \times \exp(-2 \sigma_i^2 k^2) \exp(-2 r_i / \lambda_i(k))\end{aligned}\quad (1.2)$$

para excitações de um estado s em um sistema no qual foi feita a média esférica. Esta equação descreve a modificação da função de onda do fotoelétron na origem, devido ao espalhamento por N vizinhos localizados a uma distância r .

A amplitude de retro-espalhamento é dada por

$$f(k, \pi) = F(k) \exp(i\phi(k))$$

$$= 1/2ik \sum_l (2l+1) (\exp(i2\delta_l) - 1) (-1)^l \quad (1.3)$$

onde δ_l são os deslocamentos de fase do espalhamento. O vetor de onda do fotoelêtron é definido como

$$k = (2m/\hbar^2 (\hbar\nu - E_0))^{1/2} \quad (1.4)$$

onde ν é a frequência de raios-X e E_0 é a energia de limiar da respectiva borda de absorção. Ao ser espalhado, vê-se claramente que o elétron será defasado por $2kr$ em sua viagem de ida e volta ao vizinho retroespalhador. A esta defasagem devemos adicionar a defasagem no processo de espalhamento $\phi(k)$ e duas vezes a defasagem devido ao átomo central, $\delta'_l(k)$, para levar em conta o potencial que a onda do fotoelêtron $l=1$ atravessou (o primo denota o fato que o átomo central está fotoexcitado e possui, em geral, um potencial modificado). Logo, a defasagem total é dada por

$$\psi(k) = \phi(k) + 2\delta'_l(k) \quad (1.5)$$

A função de onda na origem é, portanto, modulada de acordo com este fator de fase total, que é responsável pelo termo senoidal na equação 1.2. Desordem estrutural e vibrações térmicas tendem a

obscurecer o sinal de EXAFS e isto é levado em conta, para pequena desordem estrutural e dentro da aproximação harmônica, por um termo do tipo Debye-Waller, $\exp(-2\sigma^2 k^2)$. Finalmente, elétrons que sofreram perdas inelásticas não contribuirão mais para o processo de interferência. Isto é levado em conta por um termo exponencial de amortecimento, $\exp(-2r/\Lambda(k))$, onde $\Lambda(k)$ é o caminho livre médio do elétron dentro do material. É este amortecimento, imposto pelo pequeno caminho livre médio dos fotoelétrons na região de interesse de energia (50 a 1000 eV), que permite uma descrição de ordem de curto alcance em EXAFS, mesmo em materiais cristalinos. (Lee et al, 1981; Teo e Jay, 1981; Bianconi et al, 1983).

1.2 - Metodologia de análise de dados

Na fórmula de EXAFS existem parâmetros do tipo eletrônico e estrutural. Os primeiros são $F(r, k)$, $\phi(k)$ e $\delta(k)$; os do segundo tipo são r , σ e N . Se, de alguma maneira, os termos do primeiro tipo são conhecidos, então o sinal de EXAFS é diretamente ligado, por uma relação matemática simples, à estrutura espacial descrita pelos parâmetros do segundo tipo. Sayers, Stern e Lytle (1971) mostraram que os picos da transformada de Fourier estão intimamente ligados à função de distribuição radial do material. Com isto estabeleceram a base do processo de análise dos dados experimentais utilizado atualmente.

Existem várias etapas neste processo. Tentativas de ajuste global dos dados podem levar a resultados totalmente incorretos, devido ao grande número de parâmetros e funções desconhecidos. Geralmente, emprega-se a técnica da transformada de Fourier e filtragem, associada à técnica de ajuste de curvas. A transformada de Fourier separa as contribuições das diferentes camadas e a filtragem reduz o número de parâmetros e funções desconhecidas que entram no ajuste. A seguir são descritas estas etapas ao mesmo tempo em que são introduzidas algumas hipóteses do modelo. No Apêndice I apresentamos a sequência de análise de dados, através de programas desenvolvidos para este fim.

1.2.1 - Remoção da linha de base

O primeiro passo na análise consiste em isolar $\chi(k)$ dos dados experimentais do coeficiente de absorção total $\mu(E)$ (fig. 1.1).

Como o coeficiente de absorção de um átomo isolado não é geralmente disponível experimentalmente e cálculos teóricos atuais não têm precisão requerida para análise em EXAFS, assume-se que a parte suave de $\mu(E)$ representa o $\mu_0(E)$ desejado (fig. 1.2). $\mu_0(E)$ geralmente é obtido através de "alisamento" das oscilações do coeficiente de absorção total.

Fig.1.2 : Coeficiente de absorção, $\mu(E)$, do Cobre em função da energia do fóton incidente. O coeficiente de absorção $\mu_0(E)$, que seria observado se não houvesse o processo de interferência, é indicado pela linha pontilhada.

1.2.2 - Escolha da energia de limiar

A passagem do espaço das energias para o espaço k é feita através da transformação dada na equação (1.4). Não existe uma relação simples entre o espectro experimental e o valor preciso da energia de limiar E_0 , devido a vários processos físicos complicados que ocorrem próximo desta energia. O elétron sai com energia cinética muito pequena e, conseqüentemente os efeitos de ligações químicas, relaxação do átomo ionizado, espalhamento múltiplo tornam-se importantes. Por isso, E_0 é

fixado de uma maneira um tanto grosseira e, geralmente, entra como um parâmetro ajustável na análise. A figura 1.3 mostra apenas as oscilações de EXAFS $\chi(k)$, após remoção da linha de base e escolha de E_0 .

Fig.1.3 : Oscilações de EXAFS do espectro mostrado na figura 1.2, após a escolha de E_0 e subtração da linha de base.

1.2.3 - Transformada de Fourier

Como enfatizado no trabalho de Sayers et al.(1971), a transformada de Fourier tem a propriedade de isolar a contribuição de cada camada atômica para as oscilações de EXAFS. Na figura 1.4, mostramos a transformada de Fourier das oscilações $\chi(k)$ da figura 1.3. O pico mais pronunciado

corresponde à primeira camada atômica. Este pico deveria estar na coordenada correspondente à distância aos primeiros vizinhos se não existisse o fator de fase $\psi_f(k)$.

Fig.1.4 : Transformada de Fourier das oscilações de EXAFS. Os picos da transformada correspondem às distâncias das primeiras camadas de átomos. A linha pontilhada indica um filtro na contribuição da primeira camada de átomos.

É possível utilizar a técnica de filtragem para remover a maioria do ruído e estudar cada camada separadamente. A filtragem é feita multiplicando a transformada de Fourier por uma função "janela", que tenha um comportamento suave, para não introduzir ruídos de alta frequência na transformada. Após a filtragem, fazemos a

transformada de Fourier inversa e obtemos a contribuição para as oscilações de EXAFS somente daquela camada(s) selecionada(s) (fig. 1.5). Passamos então ao ajuste para obtenção dos parâmetros desconhecidos.

Fig.1.5 : Transformada inversa após a filtragem da contribuição da primeira camada de átomos.

Quando se deseja obter os parâmetros estruturais é necessário o conhecimento prévio dos parâmetros eletrônicos. Uma maneira de obter estes parâmetros experimentalmente, através de compostos monoatômicos padrões em que a estrutura é bem conhecida, é descrita abaixo.

A transformada de Fourier tem a propriedade de decompor uma onda senoidal em uma única função de fase e de amplitude. Dada uma onda senoidal com amplitude qualquer

$$z(k) = A(k) \sin \phi(k) \quad (1.6)$$

podemos reescrevê-la como

$$z(k) = 1/2i A(k) \exp(i\phi(k)) - 1/2i A(k) \exp(-i\phi(k)) \quad (1.7)$$

Se obtemos a transformada $Z(r)$ de $z(k)$ e se $Z(r)$ é suficientemente limitada a uma banda em r (garantido pela filtragem), então o termo $\exp(i\phi(k))$ corresponde aos valores positivos de r e $\exp(-i\phi(k))$ corresponde aos valores negativos. Se antes de fazermos a transformada inversa de $Z(r)$, sua parte negativa é trocada por zero, o resultado da transformada inversa é

$$2(k) = 1/2i A(k) \exp(i\phi(k)) \quad (1.8)$$

Torna-se então muito simples extrair a amplitude $A(k)$ e a fase $\phi(k)$, mostradas na figura 1.5,

$$A(k) = 2 |2(k)| \quad (1.9)$$

$$\phi(k) = \arg(2(k)) + \pi/2 \quad (1.10)$$

Utilizando esta técnica é possível extrair, a partir de compostos com parâmetros estruturais bem conhecidos, as funções de fase e amplitude.

1.3 - Possibilidades e limitações do modelo

Apresentamos nesta seção, algumas das características mais relevantes da espectroscopia de EXAFS.

1.3.1 - Seletividade

Uma das características mais importantes da técnica de EXAFS é a possibilidade de sintonização da energia na borda de absorção de um determinado elemento que se queira estudar. Isto é perfeitamente possível pois as bordas de absorção dos vários elementos estão separadas várias centenas de eV uma da outra. Esta qualidade permite estudar sistemas complexos de vários elementos, sintonizando a energia na borda de absorção daquele elemento de interesse.

1.3.2 - Estudo localizado na escala atômica

Devido ao pequeno caminho livre médio dos elétrons dentro do material, apenas as primeiras camadas de átomos contribuem para o sinal de EXAFS. Logo, a teoria investiga apenas a ordem local em torno do átomo de interesse, contrariamente à difração de raios-X e ao espalhamento de neutrons, que são sensíveis à ordem de longo alcance. EXAFS é, portanto, bem adaptado ao estudo de meios não periódicos.

1.3.3 - Determinação da amplitude e da função de fase

Para podermos extrair informações sobre os parâmetros estruturais é necessário um conhecimento da função amplitude e das funções de fase.

Existem alguns métodos numéricos para o seu cálculo teórico. Para tanto são feitas certas aproximações, válidas em determinadas circunstâncias. Geralmente nestes cálculos, é feita aproximação de funções de ondas planas, desprezam-se os efeitos de ligações químicas e não se considera a relaxação do átomo central. Longe da borda de absorção estas aproximações funcionam bem, e isto caracteriza a região de EXAFS. Estes valores foram calculados e tabulados para ambas as camadas K e L de um grande número de elementos da tabela periódica por Teo e Lee (1979). Podemos também obtê-las, empiricamente, utilizando informações estruturais bem conhecidas através de outros meios (e.g. difração de raios-X) e aplicando a técnica da transformada de Fourier, descrita anteriormente.

Recorremos então, à hipótese da transferibilidade química da defasagem e da amplitude (esta menos acurada), que supõe que estes valores se conservam de um sistema a outro. Um conjunto de parâmetros testados com sucesso sobre um composto padrão de estrutura conhecida, pode ser transferido ao estudo de um outro sistema desconhecido. Esta hipótese é válida desde que as ligações químicas ou as distâncias não variem muito do sistema modelo para o sistema desconhecido.

As aproximações assumidas nos cálculos da amplitude e

função de fase estão bastante relacionadas ao valor de E_0 . É próximo à borda de absorção que aquelas aproximações deixam de ter validade. Felizmente, existe uma correlação entre ambos. Quando usamos a transferibilidade química na análise de EXAFS podemos corrigir o erro cometido, tornando E_0 um parâmetro ajustável da teoria.

CAPITULO II

MONOCROMADORES

Desde os primórdios da espectroscopia de raios-X, a intensidade de radiação disponível tem sido um obstáculo quando se deseja atacar problemas onde o objeto em estudo não apresenta um sinal comparável ao do resto do sistema em que ele está contido. Quando isto ocorre, é necessário que se faça a coleta deste sinal por longos períodos de tempo. Este problema se torna particularmente importante, quando se deseja fazer espectroscopia da estrutura fina de absorção de raios-X (EXAFS), onde o sinal é, na melhor das hipóteses, apenas em torno de 5 a 10% do valor total da absorção. Este fato torna bastante deficiente a aplicação desta técnica na análise estrutural utilizando fontes convencionais de raios-X.

Como a disponibilidade de fontes mais potentes de radiação, como as de radiação síncrotron, é muito restrita, a coleta e a focalização da radiação proveniente de fontes convencionais de raios-X é de grande interesse na busca de uma melhor compreensão da estrutura da matéria.

Desde a infância da ótica de raios-X, a idéia de monocromadores curvos para focalizar a radiação numa pequena região do espaço, aumentando assim seu brilho, tem sido empregada (von Hamos, 1939 ; Hall, 1984 ; Bateman et al, 1983 ; Sparks et al, 1982). A utilização de monocromadores curvos para focalizar a radiação provou ser um método eficiente para aumentar a intensidade da radiação e assim reduzir o tempo de aquisição de

dados em um experimento. Mesmo hoje, com fontes potentes de radiação de síncrotron, é necessário o uso de ótica focalizante na busca da compreensão de certos processos dinâmicos (William,1982; Dreier,1986; Phizackerley et al,1983; Dartyge et al.,1986).

O espectrômetro que ora apresentamos utiliza um monocromador para focalização sagital (perpendicular ao plano de espalhamento) que focaliza o feixe divergente em uma direção e utiliza a divergência na outra direção para fazer a dispersão em energia (fig. 2.1).

Fig.2.1 : Monocromador curvo para focalização da radiação no plano sagital.

O monocromador que desenvolvemos consiste de uma lâmina muito fina de silício curvada em um determinado raio R, através de um dispositivo mecânico. Descrevemos neste capítulo este tipo de monocromador e apresentamos um estudo de aspectos relacionados à resolução em energia, aberração geométrica e construção do dispositivo.

2.1 - Resolução em energia do monocromador

Quando um feixe de radiação incide sobre um monocristal de silício formando um ângulo θ com relação a uma determinada família de planos cristalinos com espaçamento d , somente aquele comprimento de onda λ que satisfaça a condição de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

onde n é a ordem da reflexão, será difratado pelo monocristal. Uma dispersão angular, $\Delta \theta$, provocará uma dispersão em energia dada por

$$\Delta E/E = \Delta \lambda / \lambda = \cot \theta \Delta \theta \quad (2.2)$$

Esta dispersão angular $\Delta \theta$ é devida tanto a fatores intrínsecos do material quanto a fatores geométricos do monocromador. Os primeiros são relacionados à largura angular de reflexão e os últimos à aberração geométrica devido à ótica do sistema.

2.1.1 - Largura de reflexão e alargamento devido à curvatura

A largura angular de reflexão, $\Delta\theta$, depende do material e dos planos cristalinos difratantes e seu valor é tipicamente, para o silício, 5×10^{-5} rad. Do estudo sobre as características de difração de monocromadores curvos realizado por alguns autores (A.Boeuf et al, 1978; D.W.Berreman, 1978; Takagi, 1962, 1969), sabemos que o efeito de imprimir uma curvatura muito acentuada sobre um monocristal é produzir uma estrutura oscilatória no lado de alta energia da curva de reflexão, como mostrado na figura 2.2. Esta estrutura oscilatória aparece como um alargamento na curva de reflexão que tende a piorar a resolução em energia.

Fig.2.2 : Alargamento da curva de reflexão para um monocristal de silício devido à curvatura. A largura angular natural para um monocristal de silício, para reflexão (111) e em torno de 10 keV, é da ordem de 4×10^{-5} .

Estudos teóricos e medidas experimentais deste efeito (A.Boeuf,1978;D.W.Berreman,1978) levam a crer que, no nosso espectrômetro, este não será o fator mais relevante na resolução em energia. Para efeito de cálculo da resolução em energia, não levamos em conta este efeito e assumimos que a largura angular de reflexão é aquela do monocristal plano não tensionado. Para a reflexão (111) do silício, em torno de 10 keV, este valor é aproximadamente 4×10^{-5} rad.

A resolução em energia, $\Delta E/E$, devido a este fator é dada, portanto, por

$$\Delta E/E = 4 \times 10^{-5} \cot \theta \quad (2.3)$$

2.1.2 - Aberração geométrica

Se tivermos uma fonte puntual de raios-X emitindo um feixe policromático de radiação e se esta fonte estiver situada exatamente sobre o eixo de um monocromador cilíndrico, qualquer raio que incida sobre o mesmo e satisfaça a condição de Bragg, $\lambda_n = 2d \sin \theta$, é difratado para o eixo do cilindro (fig.2.1). A coordenada ao longo do eixo do cilindro, com a fonte na origem, é dada por

$$Z = 2 R \cot \theta \quad (2.4)$$

onde R é o raio de curvatura do cilindro e θ é o ângulo de Bragg para aquele comprimento de onda. Observamos, portanto, uma dispersão em energia ao longo do eixo. Porém, se a fonte puntual estiver localizada numa posição fora do eixo, existe uma

aberração, ou seja, para satisfazer a condição de Bragg, um determinado comprimento de onda atinge o monocromador numa coordenada diferente ao longo de eixo z , em consequência disto, se "reflete" numa posição diferente.

Esta aberração, que surge somente devido à geometria e que sempre existe devido ao tamanho finito do foco de raios-X, introduz uma perda de resolução no experimento.

Com o objetivo de estudarmos o efeito desta aberração geométrica sobre a imagem formada, ou seja, sobre a resolução em energia, é necessário fazermos um rastreamento dos raios-X desde sua posição na fonte até sua posição focal.

O sistema de coordenadas XYZ é escolhido de maneira que o eixo Z coincida com o eixo do cilindro (figura 2.3-a e 2.3-b). A fonte de raios-X está localizada no ponto f do plano XY e possui coordenadas $(X_f, Y_f, 0)$. Supomos que somente um comprimento de onda é emitido e, portanto, o ângulo de Bragg que o raio-X forma com os planos difratantes é fixo. O raio-X atinge o cristal no ponto c , de coordenadas (X_c, Y_c, Z_c) , formando um ângulo θ com a superfície do monocromador e é refletido no ponto d , de coordenadas (X_d, Y_d, Z_d) . Quando a coordenada Y_d for fixada, as coordenadas X_d e Z_d da imagem sobre o detetor dependem, em geral, dos ângulos de incidência θ e ψ .

Sejam os planos A , B e C , o plano que contém o eixo Z e passa pelo ponto c ; o plano que contém o raio-X e o plano perpendicular ao plano A que passa pelo ponto c , respectivamente. O plano C é paralelo aos planos de Bragg que estão difratando e o raio-X forma um ângulo θ em relação a

ele. A projeção do raio-X sobre o plano A forma um ângulo em relação ao plano Γ . ψ é o ângulo que o plano A forma com o plano YZ. Projetando o trajeto f-c-d do raio sobre os planos $Z = 0$, $Z = Z_d$, A e Γ obtemos o seguinte conjunto de equações

$$Z = (R_1 + R_2) \cot \delta \quad (2.5)$$

onde,

$$R_1 = R - X_f \sin \psi - Y_f \cos \psi \quad (2.6)$$

$$R_2 = R - X_d \sin \psi - Y_d \cos \psi \quad (2.7)$$

$$\cot^2 \theta - \cot^2 \delta = \tan^2 \varepsilon \quad (2.8)$$

$$\tan \varepsilon = (X_f \cos \psi - Y_f \sin \psi) / R_1 \quad (2.9)$$

$$= (-X_d \cos \psi + Y_d \sin \psi) / R_2 \quad (2.10)$$

$$\sin \psi = X_c / R \quad \text{e} \quad \cos \psi = Y_c / R \quad (2.11)$$

O ângulo θ é dado pela lei de Bragg

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.1)$$

onde d é o espaçamento dos planos de Bragg difratantes, λ é o comprimento de onda considerado e n é a ordem da reflexão.

Fig.2.3-a : Esquema da geometria do monocromador cilíndrico com focalização sagital

Fig.2.3-b : Projecção da superfície cilíndrica do monocromador sobre o plano XY.

Para estudarmos a variação das coordenadas X_d e Z_d num determinado plano $Y = Y_d$ em função da posição c no cristal e do desalinhamento da fonte de raios-X, i.e., do seu desvio da posição ideal $X_f = Y_f = 0$, obtemos, a partir das equações precedentes, as seguintes expressões para X_d e Z_d :

$$X_d = [Y_d \sin \psi - \operatorname{tg} \varepsilon (R - Y_f \cos \psi)] / (\cos \psi - \sin \psi \operatorname{tg} \varepsilon) \quad (2.12)$$

$$Z_d = [2R - (X_f + X_d) \sin \psi - (Y_f + Y_d) \cos \psi] [\cot^2 \psi - \operatorname{tg}^2 \varepsilon]^{1/2} \quad (2.13)$$

onde

$$\operatorname{tg} \varepsilon = (X_f \cos \psi - Y_f \sin \psi) / R_1 \quad (2.14)$$

Por meio destas expressões, podemos obter a imagem formada por uma fonte puntual no ponto (X_d, Y_d, Z_d) sobre o plano $Y_d = \text{constante}$, representando um filme por exemplo, em função da posição c no monocromador em que ocorre a difração.

Uma fonte puntual de radiação monocromática fora do eixo do cilindro (X_f e/ou $Y_f \neq 0$) não produz uma imagem puntual, i.e., as coordenadas X_d e Z_d dependem do ângulo ψ (ou de X_c e Y_c). Como a fonte de raios-X não é uma fonte puntual, mas possui uma extensão finita, devemos sempre considerar pontos fora do eixo do monocromador e, conseqüentemente, sempre existe uma aberração geométrica. Esta aberração geométrica na direção de dispersão, $\Delta Z/Z$, está relacionada à dispersão angular $\Delta \theta$, de acordo com a figura 2.4, por

$$\Delta \theta = (\Delta Z / 2R) \operatorname{sen} \theta \quad (2.15)$$

Fig.2.4 : Geometria do espectrômetro. A dispersão espacial ΔZ está relacionada à dispersão angular $\Delta \theta$

que leva a uma perda de resolução em energia,

$$\Delta E/E = \Delta Z/Z \cos^2 \theta \quad (2.16)$$

O fator em $\cos^2 \theta$, como veremos, é sempre próximo de um, logo a resolução é dada basicamente pelo fator $\Delta Z/Z$.

No Apêndice II apresentamos o cálculo detalhado considerando uma fonte linha de raio-X de 8mm. Fizemos o cálculo para um ângulo de $12,7^\circ$, que corresponde, para a reflexão Si(111), à energia em torno da borda de absorção do Cobre. O raio de curvatura usado para o monocromador foi de 60 mm.

A figura 2.5 e a tabela I resumizam alguns dos resultados encontrados.

Fig.2.5 : Aberração geométrica devido à focalização sagital

Tabela I

$Y_f(\text{mm})$	dZ/Z^a	$\delta Z/Z^a$	dZ/Z^b	$\delta Z/Z^b$
0	-1.1×10^{-4}	-0.6×10^{-4}	0.3×10^{-4}	0
2	-3.2×10^{-4}	-2.0×10^{-4}	-2.1×10^{-4}	-1.4×10^{-4}
4	-6.2×10^{-4}	-5.0×10^{-4}	-4.4×10^{-4}	-3.0×10^{-4}

a: Altura da fonte igual a 8mm.

b: Altura da fonte limitada em 4mm.

Como na ótica geométrica usual, aqui também não é possível obter uma imagem com a mesma qualidade em todos os pontos. A medida que nos afastamos do eixo do monocromador na direção do eixo X, o erro geométrico na focalização é mais

pronunciado. Existe uma aberração geométrica para raios-X emergindo do mesmo ponto mas, refletindo em posições diferentes sobre o monocromador. Assim a imagem observada na direção de dispersão é difusa.

Dos resultados encontrados, verificamos que, para um alinhamento perfeito do espectrômetro ($Y_d = 0$), a dispersão espacial $\Delta Z/Z$ é desprezível para efeito de cálculo de resolução em energia, mesmo se utilizarmos toda a extensão da fonte, 8 mm. Para um desalinhamento de 2 mm na coordenada Y_d , a dispersão, $\Delta Z/Z$, é em torno de 3×10^{-4} , quando toda a extensão da fonte é utilizada. Limitando a fonte em 4mm, este valor é reduzido a 2×10^{-4} , que já seria pouco significativo em termos de resolução. Para um desalinhamento de 4mm, a aberração seria maior, mas podemos ainda reduzir o seu efeito limitando o tamanho da fonte de raio-X. Além disto, a leitura do espectro geralmente é feita apenas numa região em torno de 2mm do filme, que reduz ainda mais o efeito da aberração geométrica sobre a resolução.

Existem dois pontos importantes a salientar em nossas previsões: a aberração geométrica pode ser reduzida a valores muito pequenos para efeito de resolução em energia e isto é factível através de um bom alinhamento do espectrômetro e, se necessário, uma limitação no tamanho da fonte de raios-X.

Em resumo, tanto a aberração geométrica quanto a largura de reflexão dão contribuições pequenas e da mesma ordem de grandeza para a resolução em energia, supondo um bom alinhamento do espectrômetro e que a curvatura do monocristal não influencia de uma maneira drástica a largura de reflexão.

2.2 - Construção dos monocromadores

O espectrômetro de EXAFS foi projetado para monocromadores cilíndricos com raios de curvatura podendo variar aproximadamente entre 60 e 80 mm. Para se atingir estes valores, era necessário o preparo de lâminas de silício com espessuras muito pequenas.

É possível, partindo de princípios físicos básicos, fazer uma previsão teórica da relação entre o menor raio de curvatura possível e a espessura da lâmina. Esta relação foi determinada experimentalmente e a partir do resultado, foi possível fazer uma estimativa de quão fina deveria ser a lâmina para se atingir um determinado valor para o raio de curvatura.

Fig.2.6-a : Monocromador curvo de silício. Esquema da distribuição de forças atuando sobre a lâmina.

Fig.2.6-b : Esquema da distribuição do momento fletor.

Da resistência dos materiais (Timoshenko, 1951), sabemos que a equação que rege as deformações elásticas de uma lâmina, cujo momento de 2º ordem da seção reta da lâmina em relação ao eixo perpendicular ao plano de flexão, que passa pelo seu centro de "massa" é igual a I e sobre a qual atua um momento fletor M é dada por,

$$y'' = M/B I \quad (2.17)$$

onde B é o módulo de Young do material.

Assumindo a distribuição de forças mostrada na figura 2.6-a, teremos uma distribuição de momentos como mostrado em 2.6-b. Na região central, entre $-l/2+X_0$ e $l/2-X_0$, o momento vale

$$M = F X_0 \quad (2.18)$$

portanto nesta região,

$$y'' = F X_0 / (E I) = K \quad (2.19-a)$$

$$y' = K X \quad (2.19-b)$$

$$y = K X^2 / 2 \quad (2.19-c)$$

Logo, se curvamos a lâmina da maneira indicada na figura 2.6-a, a superfície compreendida na região central será uma superfície parabólica. Veremos mais adiante que, dentro dos limites em que trabalhamos, esta superfície pode ser aproximada por uma superfície cilíndrica. O limite desta aproximação é aquele onde y' se mantém sempre muito menor que a unidade ($y' \ll 1$).

O raio de curvatura local de uma curva qualquer, $y(x)$, pode ser calculado facilmente observando a figura 2.7.

$$R = ds/d\alpha = dx/d\alpha [1 + (y')^2]^{1/2} \quad (2.20)$$

onde

$$y' = \operatorname{tg} \alpha = dy/dx \quad (2.21)$$

portanto,

$$R = [1 + (y')^2]^{3/2} / y'' \quad (2.22)$$

Fig.2.7 : Raio de curvatura de uma curva qualquer

Para efeito de se estimar o raio de curvatura mínimo acessível, podemos usar a aproximação citada anteriormente, $(y' \ll 1)$, na seguinte equação

$$R = [1 + (y')^2]^{3/2} / y'' \approx 1 / y'' = 1 / K = B I / M \quad (2.23)$$

Como tanto B quanto I são fixos, o raio de curvatura mínimo acessível será limitado pelo momento fletor máximo que a lâmina pode suportar.

Fig.2.8 : Deformação elástica de uma lâmina de espessura e , sujeita a um momento fletor M

Seja uma lâmina de espessura e e largura b que sofre uma deformação totalmente elástica, devido a um momento M aplicado sobre a mesma, conforme mostra a figura 2.8. A lâmina sofre uma compressão na parte superior (acima da linha N) e uma tração na parte inferior (abaixo da linha N). A deformação elástica sofrida pela lâmina está relacionada ao módulo de Young B , à seção reta A do material e à força f , normal a esta seção reta, por

$$\Delta l/l = f/BA \quad (2.24)$$

A força f está relacionada ao momento M sofrido pela lâmina em um determinado ponto por

$$M = f e / 3 \quad (2.25)$$

e a seção reta vale

$$A = e b \quad (2.26)$$

Logo a deformação relativa da lâmina será dada por

$$(\Delta l/l) = 3 M / B b e^2 \quad (2.27)$$

Como para qualquer material que sofre uma deformação elástica existe um limiar de deformação $(\Delta l/l)_{max}$ a partir do qual ele se rompe, existe um limite máximo para o momento M aplicado sobre a lâmina,

$$M_{max} = (B b e^2 / 3)(\Delta l/l)_{max} \quad (2.28)$$

Da equação para R , e como o momento I da lâmina é $I = be^3/12$, o raio de curvatura mínimo acessível é dado por

$$R_{min} = e / 4(\Delta l/l)_{max} \quad (2.29)$$

ou seja,

$$R_{min} \propto e \quad (2.30)$$

Portanto, o raio de curvatura mínimo acessível é diretamente proporcional à espessura.

Como eram necessários vários testes para avaliar a

possibilidade de se atingir raios de curvaturas em torno de 60mm, foi feita uma peça onde era possível variar continuamente o raio de curvatura e algumas tentativas de curvar lâminas foram feitas. Do resultado destes testes iniciais, foi possível fazer uma estimativa grosseira para a relação e/R_{min} . Obtivemos o seguinte valor aproximado:

$$e/R_{min} = 3 \times 10^{-3} \quad (2.31)$$

Vemos a partir desta relação que para atingir raio de curvaturas em torno de 60mm, precisamos de espessuras menores que 0.18mm. Para construirmos lâminas de boa qualidade com espessuras desta ordem, é necessário tomar muitos cuidados durante o processo de preparação.

Construímos as lâminas a partir de um bloco cilíndrico de silício orientado na direção dos planos cristalográficos (111). Tentamos cortar lâminas com dimensões de 30x30 mm², mas devido às dificuldades de preparação, elas quebravam e ficavam sempre menores. O limite mínimo aceitável nas dimensões, para os nossos monocromadores, é em torno de 20 mm na altura e 15 mm na largura. Cortamos lâminas dentro destes limites, através de uma máquina de corte de precisão, sendo que as espessuras ficaram em torno de 0.8 mm. Em seguida, através de um processo de lapidação, construímos lâminas de faces paralelas de espessura em torno de 0.2 mm, com uma não-uniformidade em torno de 5%. Fizemos ataque químico ("etching") com solução de ácido nítrico (95% de HNO₃) e ácido fluorídrico (5% de HF) por aproximadamente 10 minutos.

Fig.2.9 : Dispositivo para curvar os monocromadores.

Para se atingir uma curvatura cilíndrica, as lâminas precisam ser cortadas na forma de triângulos isósceles.

Fig.2.10 : Suporte do monocromador com geometria focalizante no plano sagital. A lâmina de silício é prensada entre duas superfícies cilíndricas.

Obtivemos assim lâminas com espessuras entre 0.1 e 0.15 mm.

Com o intuito de atingirmos a curvatura desejada, construímos e testamos vários dispositivos. Inicialmente fizemos um dispositivo, onde era possível variar continuamente a curvatura e que requeria lâminas cortadas na forma de triângulos isósceles, para obtermos a desejada curvatura cilíndrica (fig.2.9). Este dispositivo foi importante para o estudo da relação entre a espessura da lâmina e o raio mínimo acessível, mas sua região útil, como monocromador, era bastante restrita devido, basicamente, ao próprio formato do corte e à discrepância do formato cilíndrico. Além disto havia um efeito de segunda ordem que produzia uma curvatura na direção transversal bastante pronunciado (Sparks et al, 1982), principalmente nas bordas do monocromador.

O dispositivo final com que obtivemos o melhor resultado é mostrado na figura 2.10. Ele é constituído de uma superfície cilíndrica côncava de raio $R+e$ e de uma superfície cilíndrica convexa de raio R . A lâmina retangular de silício é prensada entre essas duas peças e o raio-X atinge o monocromador através de uma abertura na peça convexa. O encaixe tipo "rabo de andorinha" e a fenda para ajuste angular permitem o posicionamento correto no espectrômetro. Estes monocromadores foram utilizados nos testes do espectrômetro de EXAFS descrito mais adiante.

CAPITULO III

ESPECTROMETRO DE EXAFS DISPERSIVO

COM MONOCROMADOR PARA FOCALIZAÇÃO SAGITAL

A recente disponibilidade da radiação de sincrotron, juntamente com uma melhor compreensão do fenômeno, resultou no estabelecimento de EXAFS como uma prática e poderosa ferramenta de análise estrutural.

O interesse crescente na análise de EXAFS para determinação de estruturas torna necessário o desenvolvimento de equipamentos para laboratórios com fontes convencionais de raios-X. Estes equipamentos devem prover um alto fluxo de fótons, boa resolução em energia e flexibilidade no sentido de mudanças nos requisitos experimentais.

A grande desvantagem das fontes de raios-X convencionais em relação à fonte de radiação sincrotrônica é a baixa intensidade, além daquela não possuir certas propriedades inerentes a esta (colimação, alto grau de polarização). Este fato leva a tempos de aquisição de dados muito longos (de vários dias em certos casos).

O desenvolvimento de um protótipo de um espectrômetro para obtenção de espectros de EXAFS em laboratórios com tubos de raios-X convencionais em tempos razoáveis (de alguns minutos a algumas horas), viria preencher uma lacuna existente.

No método convencional de obtenção um espectro de EXAFS, um feixe de raios-X, com uma pequena largura em energia, é selecionado do espectro contínuo de radiação branca através de um

cristal monocromador adequado. Cada ponto do espectro é coletado sucessivamente mudando a energia do raio-X com um passo bem determinado. Num estágio inicial, usualmente levava-se vários dias para obter-se um espectro de EXAFS de boa qualidade com uma fonte de raios-X de laboratório. No sentido de diminuir este tempo de aquisição de dados, tem sido feito esforços através do uso de ótica focalizante. O emprego de monocromadores curvos tipo Johansson, onde a superfície do cristal é curvada em um raio R e os planos cristalinos são curvados em um raio $2R$, utilizado hoje em dia em laboratórios, é limitado ao método de varredura em energia e coleta ponto a ponto. Nenhum esforço tinha sido feito até hoje no sentido de utilizar a focalização sagital e o sistema dispersivo em equipamentos de laboratório.

Descrevemos aqui o espectrômetro de EXAFS que construímos, o qual utiliza um monocromador curvo que, ao mesmo tempo, focaliza a radiação no plano sagital e faz a dispersão em energia, permitindo a coleta de todos os pontos do espectro simultaneamente.

3.1 - Descrição do espectrômetro de EXAFS

A geometria e o esquema geral do espectrômetro são mostrados nas figuras 3.1-a, 3.1-b e 3.2. Na fotografia 1 podemos observar alguns dos detalhes de sua construção.

O cristal monocromador cortado simetricamente e curvado com um raio R está localizado na posição c . A radiação divergente do ponto f é difratada e focalizada sobre o detetor

Fig.3.1 : A vista superior do espectrômetro é mostrada em (a) e a lateral em (b). O eixo Z coincide com o eixo do monocromador c e passa pelo foco f e pelo detetor d. Giramos a plataforma P_1 em relação à P_2 através de parafuso com rosca sem fim. Os deslocamentos lineares, tanto do detetor, quanto do monocromador também são feitos através de parafuso com rosca sem fim e eixo com rolamentos lineares

na posição d . Somente a radiação com energia satisfazendo a lei de Bragg é difratada pelo monocromador. Devido à divergência do feixe, existe uma dispersão em energia ao longo do eixo Z . Esta dispersão produz a varredura em energia necessária para a obtenção dos espectros de EXAFS.

O posicionamento do monocromador e do detetor em relação à plataforma P_1 e da plataforma P_1 em relação à plataforma P_2 é feito através de sistemas de deslocamento linear mostrados na figura 3.1-a. Giramos a plataforma móvel P_1 em relação à P_2 , para o posicionamento do ângulo desejado, através de parafuso com rosca sem fim. Para posicionar tanto o detetor, quanto o monocromador nas coordenadas desejadas, também utilizamos parafuso com rosca sem fim e eixo com rolamentos lineares.

A parte mais crítica do espectrômetro é o seu alinhamento em relação ao tubo de raios-X. Como apontado na seção 2.12, a fonte não pode se afastar muito de sua posição ideal. O espectrômetro é alinhado de maneira que o eixo que conecta as duas plataformas esteja exatamente sob o foco da radiação. Um alinhamento com uma precisão de 1 a 2mm já é suficiente para a aquisição de espectros com boa resolução em energia. Em seguida, o suporte do monocromador é posicionado no raio de curvatura correto através do sistema de deslocamento linear tipo "rabo de andorinha", que permite o deslocamento do eixo do cilindro no plano horizontal. O eixo do monocromador cilíndrico deve coincidir com o eixo que passa pelo foco e pelo plano do detetor. O alinhamento final é feito por meio de um ajuste angular do suporte do monocromador. Este ajuste permite o deslocamento do

eixo do cilindro na direção vertical.

Construímos monocromadores com raios de curvatura de 60 e 70 mm . Como o ângulo θ de Bragg pode ser variado continuamente desde 11° a 26° , elementos com número atômico a partir de 22(Titânio) podem ser estudados, utilizando monocromadores de silício(ver Apêndice III).

Como porta-amostras construímos uma pequena câmara onde se pode acondicionar tanto amostras sólidas (lâminas finas) quanto amostras líquidas. Fazemos a substituição da amostra de maneira simples, não sendo necessário mover em nenhuma outra parte do espectrômetro. Colocamos a amostra o mais próximo possível do foco de raios-X para minimizar o efeito de não uniformidade e de fluorescência da mesma.

A detecção é feita através de filme colocado na linha focal da radiação. Utilizamos filme para raios-X Kodak Industriex AX5. Apesar de fazermos a aquisição de dados utilizando filmes, dimensionamos o suporte de detetor de modo que possamos instalar um detetor localizador linear, o que tornaria muito mais eficiente o processo de aquisição.

Tanto o suporte do monocromador quanto o cassete do filme são feitos de alumínio para se diminuir a radiação de fundo devido à fluorescência.

3.2 - Geometria do espectrômetro

O posicionamento do espectrômetro para o estudo de um determinado elemento é feito de uma maneira bastante simples e

Fig.3.2 : Geometria do espectrômetro para EXAFS dispersivo

envolve apenas deslocamentos lineares. Dado um ângulo de Bragg, podemos obter, observando a figura 3.2, o seguinte conjunto de equações,

$$Z = 2 R \cot \theta \quad (3.1)$$

$$Z_c = Z/2 - Z_g - L_c/2 \quad (3.2)$$

$$Z_d = Z - Z_g - L_d/2 \quad (3.3)$$

$$Y = Y_0 + A \operatorname{tg} (\theta_0 - \theta) \quad (3.4)$$

onde

$$\theta_0 = \theta + \alpha \quad (3.5)$$

Nestas equações L_c e L_d são as dimensões lineares do cristal e do detetor na direção de dispersão. θ_0 é uma constante que corresponde ao maior ângulo de Bragg admitido pelo espectrômetro. Nestas condições, a energia correspondente ao ângulo θ é difratada exatamente no meio do monocromador e focalizada exatamente no meio do detetor.

O ângulo de divergência da radiação que o cristal pode aceitar, na direção de dispersão, é dado por $L_c \sin^2\theta/R$, onde L_c é a largura do cristal. Na direção de focalização o ângulo de aceitação é dado por $H_c \sin\theta/R$, onde H_c é a altura útil do monocromador (fig.3.1-b). Quanto maior este ângulo maior o fluxo de radiação incidente sobre detetor.

Um programa computacional que calcula estas coordenadas para vários elementos da tabela periódica e para diversas reflexões do silício é apresentado no Apêndice III. Este programa foi desenvolvido para uma maior facilidade de manuseio do espectrômetro.

3.3 - Resolução em energia do espectrômetro

O sistema de monocromatização, estudado no capítulo II, introduz uma perda de resolução em energia devida, principalmente, à largura de reflexão do cristal monocromador. Discutimos nesta seção outros fatores, basicamente relacionados à geometria, que também introduzem perda de resolução.

Da Lei de Bragg, introduzida pela equação 2.1, sabemos que uma dispersão angular $\Delta\theta$ leva a uma perda de resolução $\Delta E/E$ dada pela equação 2.2,

$$\Delta E/E = \cot \theta \Delta\theta \quad (2.2)$$

onde θ é o ângulo em que está centrada a dispersão.

Discutimos a seguir os fatores geométricos que produzem esta dispersão angular $\Delta\theta$ e, conseqüentemente, influenciam na resolução.

3.3.1 - Dimensão da fonte de raios-X

Na seção 2.1.2, onde discutimos a aberração geométrica, levamos em conta apenas a altura da fonte de raios-X, pois sua largura era desprezível com relação àquele efeito. Nesta seção, analisamos a perda de resolução em energia devido a esta largura

Fig.3.3 : Perda de resolução em energia devido ao tamanho finito do foco

finita da fonte de raios-X. Esta largura subentende um ângulo $\Delta \theta$, que introduz um dos fatores teoricamente mais relevante na perda de resolução. Da figura 3.3, vemos que $\Delta \theta$, ΔF e ΔZ estão relacionados entre si por,

$$\Delta Z = \Delta F / \sin \theta \quad (3.7)$$

$$\Delta \theta = (\Delta F / 2R) \sin \theta \quad (3.8)$$

$$\Delta \theta = (\Delta Z / 2R) \sin^2 \theta \quad (3.9)$$

logo,

$$\Delta E/E = \cot \theta \Delta \theta = (\Delta Z / 2R) \sin \theta \cos \theta = (\Delta F / 2R) \cos \theta \quad (3.10)$$

O ângulo θ_0 máximo do espectrômetro é aproximadamente 25° , o que implica que o fator $\cos \theta$ deve variar aproximadamente entre 0.9 e 1. Logo, a resolução é dada basicamente pela relação entre o tamanho do foco ΔF e a distância entre a fonte (ou detetor) e o monocromador, i.e., o raio de curvatura R . Para manter a resolução dentro de limites aceitáveis em espectroscopia de EXAFS, usamos o foco linha do tubo de raios-X (0.4×8 mm) e um ângulo de saída de 6° . Temos assim uma contribuição para a perda de resolução, devido ao tamanho finito da fonte, dado aproximadamente por

$$\Delta E/E = 3,5 \times 10^{-4} \quad (3.11)$$

3.3.2 - Região ativa do sistema de detecção

Todo sistema de detecção possui uma região ativa ao longo da qual o fóton de raios-X pode ser detectado (fig.3.4). Como os fótons penetram no detetor formando um ângulo θ em relação à sua superfície, temos uma região ao longo da direção de dispersão onde fótons com mesma energia podem ser detectados.

Fig.3.4 : Perda de resolução devido à espessura finita da emulsão fotográfica.

Utilizando filmes de raios-X, onde a espessura da emulsão fotográfica é de, aproximadamente, $g = 0.025 \text{ mm}$, essa região ΔZ será dada por

$$\Delta Z = g \cot \theta \quad (3.12)$$

logo,

$$\Delta E/E = g/2R \cos^2 \theta \quad (3.13)$$

Como $\cos^2\theta \approx 1$, a perda de resolução devido a este fator é, aproximadamente

$$\Delta E/E = 2,0 \times 10^{-4} \quad (3.14)$$

3.3.3 - Penetração no monocromador

Quando o raio-X incide sobre uma lâmina de silício, ele penetra no material uma determinada quantidade, δ , e é difratado. Esta quantidade δ , conhecida como distância de extinção, depende do coeficiente de atenuação naquela energia. Este valor corresponde à distância na qual a intensidade da radiação cai a $1/e$ do seu valor. Como o raio-X incide com um ângulo θ rasante, esta penetração é importante no cálculo da resolução em energia. Da figura 3.5, vemos que isto provoca uma dispersão espacial ΔZ dada por

$$\Delta Z = \cos\theta \delta = \cos\theta / \mu_{Si} \quad (3.15)$$

Fig.3.5 : Dispersão espacial devido à penetração da radiação no monocristal de silício.

onde μ_{Si} é o coeficiente de absorção do monocromador de silício.

Logo,

$$\Delta E/E = \sin\theta \cos^2\theta / 2R\mu_{Si} \quad (3.16)$$

Além do fator $\sin\theta$, que varia sensivelmente ao longo do intervalo angular do espectrômetro, o fator $\mu_{Si}(E)$ introduz uma dependência em $\Delta E/E$ com a energia da radiação. Esta contribuição para a perda de resolução em energia dependerá sensivelmente, portanto, de cada elemento em estudo.

CAPITULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O espectrômetro para EXAFS apresentado neste trabalho demonstra ser uma ferramenta de grande potencialidade na análise da estrutura da matéria. A grande importância deste sistema é que ele vem suprir uma deficiência dos laboratórios com fontes convencionais de raios-X, além de ser extremamente simples na sua utilização. Os resultados obtidos, como veremos, demonstram a eficácia do sistema no que diz respeito à resolução em energia, diminuição no tempo de aquisição de dados e flexibilidade de utilização, podendo varrer uma vasta gama de elementos da tabela periódica. Com o intuito de analisarmos estas questões, coletamos espectros de EXAFS do Cobre, cujo espectro é bastante conhecido, tanto com o monocromador curvo na geometria sagital, quanto com monocromador plano. Os espectros foram coletados com filmes de raios-X, e os dados foram obtidos por meio de um microdensitômetro. Apresentamos a seguir os resultados obtidos, bem como uma comparação com outros sistemas existentes em laboratórios.

4.1 - A fonte de raios-X

A radiação é produzida por um gerador de raios-X, com retificação de onda completa, TuR M 62. Usando um ângulo de saída de 6° , o foco linha no anteparo do tubo possui uma dimensão de $(0,04 \times 8) \text{ mm}^2$. A tensão máxima do tubo pode chegar a 40 kV e a

potência máxima aceita a 1200 watts. Utilizamos, nos nossos testes, um tubo de tungstênio(W), pois este, além de possuir um espectro de radiação branca dos mais intensos, tem suas linhas de emissão L na região em torno da borda de absorção do Cobre, o que facilita a comparação e a calibração das energias.

4.2 - Descrição do microdensitômetro

O microdensitômetro Optronics Photoscan P-1000 possui um sistema de tambor de varredura rotatório, sendo a luz transmitida através do filme medida por uma célula fotomultiplicadora, ampliada por um amplificador logarítmico e em seguida digitalizada em 256 níveis de intensidade, proporcionais à densidade ótica do filme. Este equipamento funciona ligado ao computador PDP11/45, que armazena os resultados da leitura para posterior análise. O equipamento oferece opções de três fendas distintas, de 25, 50 e 100 μm . Utilizamos para nossas leituras fendas de 100 μm , tanto na direção longitudinal quanto transversal do filme, fazendo média entre dois pontos, pois a resolução teórica, em termos espaciais, era maior que 200 μm . Por meio de um deslocamento transversal, lhamos uma região de 2 a 3 mm de largura no filme.

4.3 - Calibração da escala em energia

A correlação entre a coordenada espacial, Z , e a energia da radiação, E , incidente sobre o monocromador e difratada sobre o detetor é dada pela equação 3.1

$$Z = 2 R \cot\theta \quad (3.1)$$

onde R é o raio de curvatura do monocromador e θ está relacionado à energia pela Lei de Bragg

$$E = 12,4/(2d\sin\theta) \quad (4.1)$$

sendo d , espaçamento entre os planos de Bragg, dado em $\text{\AA}$ e E em keV.

Logo, o posicionamento do espectrômetro, para abranger uma determinada região em energia do espectro, é feito de maneira muito simples a partir desta correlação.

Uma vez obtido o espectro de EXAFS, através de filme de raios-X, é necessário fazer-se a calibração da escala em energia. Esta calibração é feita a partir de referências conhecidas no espectro dentro do intervalo em energia abrangido. Estas referências podem ser tanto as linhas de emissão características do tubo de raios-X utilizado, como a própria borda de absorção do elemento estudado. Partindo de duas referências (a e b) no espectro, fazemos a calibração do fator $2R$ que aparece na equação 3.1, e obtemos desta maneira

$$\cot\theta = \cot\theta_a + (\cot\theta_b - \cot\theta_a)(Z - Z_a)/(Z_b - Z_a) \quad (4.2)$$

sendo E relacionado a θ pela equação 4.1.

Fig.4.1 : Espectro de emissão do tubo de tungstênio. As linhas $L\gamma$ e $L\beta_4$ foram usadas para a calibração em energia, e a $L\beta_6$ para confirmação da calibração. O erro cometido foi menor que 2×10^{-4} . A largura a meia altura medida é de 16 eV. A linha mais central indicada foi identificada como uma linha de emissão do Cobre.

Para demonstrar a eficácia deste método, fizemos a calibração do espectro de emissão do tubo de raios-X com alvo de tungstênio. Este espectro, mostrado na figura 4.1, foi calibrado a partir das linhas L_{α} e L_{β_4} , indicadas na figura. A calibração pôde ser verificada comparando a energia de uma outra linha, a L_{β_6} , com o valor previsto pela calibração. O erro cometido foi menor que 2×10^{-4} (em torno de 1 eV), o que demonstra um bom desempenho do método. O conjunto de três linhas menos intensas, que aparecem na região mais central do espectro, não pertencem ao tungstênio e apenas a linha do meio, indicada na figura, foi identificada com uma linha de emissão conhecida e, provavelmente, é devida a uma contaminação de cobre. As outras duas linhas não foram identificadas.

4.4 - Sistema de aquisição dos dados

Os espectros de EXAFS para o Cobre, que serão discutidos neste capítulo, foram coletados utilizando filme para raios-X Kodak Industriex AX5. Para espectros com cristal plano, a região sensibilizada do filme, que era limitada pelo cassete, tinha dimensão de 100mm na horizontal (direção de dispersão espectral) e 10 mm na direção vertical (direção de dispersão espacial). Para espectros com o cristal curvo, aquela região tinha dimensão horizontal menor, devido à limitação no tamanho da lâmina de silício e, como o tamanho da fonte de raios-X era limitada em 5mm, a imagem na direção vertical tinha este mesmo valor, 5mm. Apesar disto, na leitura no microdensitômetro, para a obtenção dos

dados, utilizávamos apenas uma faixa de 2 a 3 mm de largura em ambos os casos.

A leitura do filme foi feita através do microdensitômetro descrito acima, cuja leitura de saída é diretamente proporcional à densidade ótica do filme. Como para filmes de raios-X a densidade ótica é proporcional à dose de

Fig.4.2 : Espectro de saída diretamente do microdensitômetro. Na ordenada temos a densidade ótica digitalizada em 256 níveis e na abcissa a coordenada espacial na direção de dispersão em relação a uma origem qualquer.

radiação, o valor de saída do aparelho é proporcional à intensidade de raios-X. A figura 4.2 apresenta um espectro de saída diretamente do microdensitômetro. Na ordenada temos a densidade ótica digitalizada em 256 níveis e na abcissa a coordenada espacial na direção de dispersão, em relação a uma origem qualquer.

Para converter a densidade ótica em absorbância, assumimos que a intensidade sem amostra, I_0 , seja constante. Temos, portanto, que a absorbância é dada, a menos de uma constante aditiva, por

$$\mu_t = - \log D \quad (4.3)$$

onde D é a densidade ótica digitalizada.

Para uma análise quantitativa mais rigorosa, seria necessário fazer-se um estudo da curva densidade ótica-dose de radiação para o filme utilizado, obter-se o espectro de emissão do tubo sem amostra, $I_0(E)$, e então proceder a conversão, levando em conta a razão I/I_0 . Além disto, fizemos um estudo da resposta do microdensitômetro com a densidade ótica do filme, através de filmes padronizados, e verificamos que a resposta linear só é válida para pequenas regiões de variação de densidade. Para contrastes de intensidade muito acentuados, aquele comportamento não é mais válido e seria necessário fazer a devida correção.

A calibração da escala em energia do espectro de EXAFS para o cobre é obtida, como descrita anteriormente, fazendo-se uma calibração prévia do raio de curvatura, R , e em seguida

Fig.4.3:Espectro do Cobre obtido com monocromador plano, tubo de W operando em 26 kV-45 mA em um tempo de 3 horas. Usamos as linha $L\alpha$ e $L\beta_4$ para calibrar a escala em energia. Os dois primeiros picos que aparecem no espectro estão separados por 9 eV.

tomando-se uma referência conhecida no espectro. As figuras 4.3 e 4.4 mostram o resultado desta calibração, para os espectros de EXAFS do Cobre, obtidos com o cristal plano e com o cristal curvo, respectivamente. A primeira calibração foi feita utilizando-se as linhas $L\alpha$ e $L\beta_4$ do tubo de tungstênio(W), indicadas na figura 4.3. A segunda calibração foi feita

Fig.4.4:Espectro obtido com o monocromador curvo, tubo de W operando em 22 kV-50 mA em um tempo de 30 minutos. A calibração foi feita através da linha K_{β} do Cu e o valor da energia para o pico de oscilação indicado. A resolução é suficiente para mostrar os dois picos próximos à borda, separados por 9 eV.

utilizando-se uma linha do Cobre, K_{β} , e uma posição de valor bem conhecido próxima à borda de absorção, indicada na figura 4.4. A calibração da escala em energia, quando comparada a outros espectros do cobre encontrados na literatura, é satisfatória. A figura 4.5 apresenta um dos espectros anteriores, o da figura

4.3, comparado a um espectro de boa qualidade obtido com radiação de sincrotron.

Fig.4.5: Comparação entre o espectro do Cobre obtido com nosso espectrômetro(b) e um espectro obtido com radiação de sincrotron(a). A calibração da escala em energia é muito boa ao longo de todo o espectro. A resolução é suficiente para resolver os dois primeiros picos próximos à borda, separados por 9 eV.

A calibração da escala coincide ao longo de todo

espectro, demonstrando a acurácia do método de calibração. Tanto a borda de absorção, quanto os primeiros picos que aparecem no espectro, acima da borda, diferem dos valores conhecidos em menos de 2×10^{-4} (Flank et al., 1982).

4.5 - Resolução em energia

A resolução em energia prevista para este espectrômetro, levando em consideração todos os fatores, tanto geométricos quanto óticos, discutidos nos capítulos anteriores, é dada pela equação 2.2

$$\Delta E/E = \cot \theta \Delta \theta \quad (2.2)$$

onde

$$\Delta \theta^2 = \Delta \theta_w^2 + [(\Delta F/2R) \sin \theta]^2 + [(g/2R) \cos \theta \sin \theta]^2 + [\cos \theta \sin^2 \theta / (2R M_{Si})]^2 \quad (4.4)$$

Utilizando um monocromador de silício cortado na direção (111), com espaçamento entre os planos de Bragg igual a $3,1353 \text{ \AA}$, e na região de energia em torno da borda de absorção do Cobre (próximo de 9 keV), teremos um ângulo θ de aproximadamente $12,7^\circ$. Nesta região, o coeficiente de absorção do silício é aproximadamente $105,5 \text{ cm}^{-1}$, o que corresponde a uma distância de extinção de aproximadamente $10 \text{ }\mu\text{m}$. Utilizando o foco linha fino do tubo de raios-X ($0,04 \times 8 \text{ mm}^2$) e para um raio de curvatura de 60 mm , a resolução em energia prevista é dada por

$$\Delta E/E = 5 \times 10^{-4}$$

(4.5)

Este valor não difere muito quando varremos o intervalo angular de trabalho do espectrômetro. Desde que as oscilações de EXAFS possuem períodos tipicamente 5 a 10 vezes maiores que estes valores (para o Cobre, cuja borda K de absorção está em torno de 9 keV, as oscilações são da ordem de 30 eV) esta resolução seria suficiente para a obtenção de espectros de boa qualidade para todos os elementos cobertos pelo intervalo angular do espectrômetro.

Podemos obter a resolução em energia do espectrômetro medindo a largura a meia altura do perfil de intensidade das linhas de emissão do tubo de raios-X. O valor medido da largura de linha, descontado o valor da largura natural, seria a resolução experimental. Do espectro da figura 4.1, medimos uma largura a meia altura igual a 16 eV. A largura natural desta linha, que é em torno de 2 eV, se torna desprezível diante disto. Este valor está muito acima da resolução prevista teoricamente, que é em torno de 5 eV. Além disto, como podemos verificar nos espectros obtidos, temos uma resolução muito melhor quando estamos trabalhando na região de EXAFS onde não exista uma linha de emissão. Esta discrepância é devida, provavelmente, ao fato da intensidade de raios-X naquela posição ser singularmente maior, acarretando um maior espalhamento de raios-X pelo ar, pelo cassete de alumínio e pelo próprio filme. Além disto, para intensidades maiores o filme pode sair da sua região linear, onde a densidade ótica é proporcional à intensidade. Outro fator que

pode influenciar, e que foi discutido anteriormente, é a curva de resposta do microdensitômetro em função da densidade ótica, que foge do comportamento linear para grandes variações da densidade.

Dos espectros de EXAFS mostrados nas figuras 4.3 e 4.4, avaliamos que a resolução em energia do espectrômetro, para esta região, é melhor que 9 eV. Apesar de uma daquelas linhas desconhecidas do espectro de emissão do tubo de raios-X estar exatamente sobre a borda de absorção e mascarar o sinal de EXAFS naquela região, é possível ainda observar-se os dois primeiros picos bem conhecidos do espectro, que estão separados por 9 eV (Flank et al., 1982; Matsushita et al., 1981; Phizackerley, 1983). Na figura 4.5, observamos que as principais características do espectro de EXAFS do Cobre estão presentes, sendo o sinal do nosso espectro mais atenuado apenas próximo à borda de absorção. Na região de EXAFS, longe da borda, o sinal é perfeitamente comparável em ambos os casos. Na figura 4.6, mostramos a comparação entre nosso espectro do Cobre e um espectro obtido com tubo convencional de raios-X pelo método de varredura, utilizando monocromador curvo tipo Johansson, que é o método empregado hoje em dia. O espectro foi coletado em 1 hora, com tubo de Molibidênio operando em 23 kV e 30 mA, e uma banda passante de 10 eV (Williams, 1982). O decaimento no espectro ocorre porque a relação I/I_0 foi medida. Quando comparamos os dois espectros em termos de resolução em energia, notamos que muitas características importantes daquele espectro são perdidas.

Fig.4.6: Comparação entre nosso espectro e um espectro obtido pelo método convencional de varredura e focalização com monocromador tipo Johansson.

Um resultado muito importante em termos de resolução, e que já foi discutido anteriormente, é que tanto o espectro com monocromador plano (fig.4.3), quanto o espectro com monocromador curvo (fig.4.4) apresentam praticamente a mesma resolução. Este fato pode ser apreciado na figura 4.7, onde são graficados ambos os espectros. Isto confirma a previsão de que os efeitos devido à curvatura do monocromador não seriam os mais determinantes na resolução em energia.

Fig.4.7: Espectros do Cobre com monocromador curvo (a) e monocromador plano (b), obtidos através de nosso espectrômetro. Os dois espectros apresentam basicamente as mesmas características com relação a resolução e calibração em energia. O espectro (b) foi obtido com uma dose de aproximadamente 2 vezes a do espectro (a), e por isso apresenta um melhor sinal/ruído.

4.6 - Ganho em intensidade

O espectro mostrado na figura 4.3, em que utilizamos cristal monocromador plano, foi coletado usando-se tubo de W foco fino, operando em 26 kV e 45mA, o tempo de aquisição foi de 3 horas. O espectro mostrado na fig 4.4, foi coletado usando-se o mesmo tubo, operando em 22 kV e 50 mA. Em contraste, o tempo de aquisição de dados foi de meia hora. Medindo-se a densidade ótica do filme de raios-X em ambas, verificamos que a relação entre as mesmas era próximo de 2, ou seja, o cristal plano recebeu o dobro da dose de radiação que o cristal curvo. Como para o cristal plano o fator a mais no tempo foi em torno de 6, avaliamos um ganho em intensidade, para o cristal curvo, em torno de 3. Logo, podemos inferir que para obtermos um espectro com monocromador curvo com a mesma qualidade daquele mostrado na figura 4.4, precisaríamos de um tempo de no máximo 1 hora. O espectro da figura 4.3 é comparado com um espectro obtido em laboratório com tubo convencional de raios-X, utilizando geometria focalizante de Johansson, coletado com tubo de Mo a 23 kV e 35mA durante 1 hora(Williams,1982). Podemos observar claramente uma qualidade muito melhor dos dados por nós obtidos. Nosso espectro preserva os detalhes das principais características do espectro de EXAFS, inclusive na região próximo à borda, que é perdida no outro espectro. A seguir apresentamos uma análise quantitativa mais rigorosa do ganho em intensidade.

O desempenho do espectrômetro, em termos do ganho em intensidade com a geometria focalizante, é analisada observando-

se as figuras 4.8-a e 4.8-b

Fig.4.8:(a) O monocromador plano intercepta uma divergência δ_p , e toda a fonte linha contribui para a intensidade sobre o comprimento Δ ; (b) o monocromador curvo intercepta uma divergência δ_c maior, mas apenas um comprimento igual a Δ contribuirá para a intensidade na região sobre o detetor.

A fonte de raios-X emite uma intensidade por unidade de comprimento e unidade de ângulo sólido i . A intensidade por unidade de comprimento, I , sobre o detetor de raios-X, numa faixa

de energia ΔE , é dada pelo produto de i pela divergência δ , aceita pelo monocromador, integrados ao longo da fonte de raios-X (direção x).

Para o monocromador plano, toda a fonte de raios-X contribui para a intensidade I_p no intervalo Δ sobre o detetor. Logo, para uma fonte de altura H , a uma distância total D do detetor, passando pelo cristal, temos

$$I_p = \frac{1}{\Delta} \int_{-H/2}^{H/2} i \delta_x dx = (i H \Delta / D) / \Delta \quad (4.6)$$

ou

$$I_p = i H / D \quad (4.7)$$

Para o monocromador curvo, a focalização faz com que a divergência interceptada pelo monocromador seja maior, mas apenas uma região igual a Δ da fonte contribuirá para a intensidade I_c sobre o detetor. Temos, portanto, para um monocromador de altura H_c , com a fonte à mesma distância D , o seguinte resultado aproximado,

$$I_c = \frac{1}{\Delta} \int_{-\Delta/2}^{\Delta/2} i \delta_c dx = (i 2 \Delta H_c / D) / \Delta \quad (4.8)$$

ou

$$I_c = i 2 H_c / D \quad (4.9)$$

O ganho em intensidade, supondo as mesmas condições da fonte de raios-X em ambos os casos, é dado então por

$$G = I_c / I_p = 2 H_c / H \quad (4.10)$$

A altura H da fonte de raios-X é, como mencionada anteriormente, igual a 8 mm. Portanto, a única maneira de alterarmos o ganho é através da altura do monocromador curvo. Esta altura, H_c , é limitada tanto por problemas práticos, como o de fabricação das lâminas, quanto pela aberração geométrica, que é mais acentuada à medida que o monocromador intercepta uma divergência maior. O monocromador projetado e construído para este espectrômetro possui uma altura H_c de 14 mm, o que resulta em um ganho em intensidade dado por

$$G = 3,5 \quad (4.11)$$

A avaliação experimental deste ganho foi feita a partir de medidas da relação dose-densidade ótica, onde a dose é definida como o produto da corrente no gerador pelo tempo de exposição. As medidas foram feitas sob as mesmas condições de tensão no gerador de raios-X, ou seja, 22 kV. O resultado é apresentado no gráfico da figura 4.9.

A relação entre as inclinações das duas retas é o ganho G , definido anteriormente. Como esperado, a curva do monocromador curvo cilíndrico possui uma inclinação mais acentuada que a do plano. Destes dados, obtivemos o valor

Fig.4.9:Medidas da relação entre a densidade ótica e o produto da corrente no gerador pelo tempo. A curva com inclinação mais acentuada é a do monocromador curvo. A relação entre as inclinações das duas retas é o ganho da geometria focalizante.

experimental para o ganho

$$G = 3,4 \quad (4.12)$$

que concorda muito bem com o valor previsto.

Este fator é muito importante, principalmente, quando se trata de amostras em que são necessários vários dias de coleta de dados.

4.7 - Avaliação dos dados experimentais

Os espectros de EXAFS obtidos são de qualidade suficiente para permitir a obtenção das distâncias aos primeiros vizinhos. As figuras 4.10-a e 4.10-b mostram apenas as oscilações de EXAFS do Cobre, removida a linha de base. Por meio da transformada de Fourier destas oscilações (fig.4.11-a e 4.11-b), verificamos que a distância à primeira camada de átomos difere em menos de 0.5% do seu valor conhecido, em ambos os casos. A determinação das distâncias aos 2° e 3° vizinhos é mais crítica, pois os dados de EXAFS devem se estender a regiões mais distantes no espaço k . Para o espectro do cristal plano, somente a multiplicação pela defasagem e posterior transformada de Fourier sobre os dados já foram suficientes para se obter a distância a esses vizinhos com um erro em torno de 1%. Para o cristal curvo, como os dados se estendem a uma região menor no espaço k , esta determinação é menos acurada e, talvez, o processo de análise mais elaborado, utilizando a filtragem e posterior ajuste, pudesse dar resultados melhores.

Fig.4.10:(a)Oscilações de EXAFS do espectro do cristal plano, e (b) do espectro do cristal curvo, mostrados nas figuras 4.3 e 4.4

Fig.4.11: Transformada de Fourier das oscilações de EXAFS dos espectros (a) e (b) da figura 4.10

Independentemente da análise dos dados, os espectros mostrados apresentam qualidade muito boa, quando comparados com outros obtidos por outros métodos, como foi feito nas seções anteriores.

SUGESTÕES

Com a experiência adquirida no desenvolvimento deste espectrômetro de raios-X para estudo de EXAFS, sugerimos que para a continuidade do projeto, e para que o espectrômetro tornasse operacional, seriam necessários:

- melhoria no sistema de deslocamento linear do suporte do cristal e do detetor, através do uso de 2 eixos com rolamentos lineares ao invés de apenas um. Com isto o alinhamento e o posicionamento, ao se varrer o intervalo angular do espectrômetro, seria mais confiável;
- construção de outros monocromadores de silício utilizando diferentes reflexões. Além da reflexão Si(111), as outras mais interessantes seriam a Si(400) e Si(422)(v.Apêndice III);
- estudos para otimização do ganho em intensidade versus resolução em energia. Por exemplo, através do aumento da altura H_c do monocromador curvo;
- estudos da viabilidade de se fazer vácuo no interior do espectrômetro;
- estudos com amostras diluídas
- substituição da detecção através de filme por um detetor localizador linear, e automatização do sistema de detecção.

Apêndice I

A sequência de análise de dados, descrita anteriormente, é apresentada aqui através dos programas desenvolvidos para esta finalidade. Estes programas foram desenvolvidos no LURE-Université de Paris-Sud - FRANÇA e foram trazidos ao BRASIL pelo Professor A.Fontaine.

I.1 - DERIVE

A partir do arquivo de dados inicial, este programa calcula a derivada numérica, e a utiliza para escolher, segundo o critério da derivada máxima, o ponto correspondente à borda de absorção. A seguir, faz a calibração em energia de todo o espectro.

I.2 - MCVIC

Obtem-se, a partir do coeficiente de absorção, μ_t , apenas as oscilações de EXAFS (k).

I.3 - FFT

Efetua a transformada de Fourier direta e inversa. Sobre as oscilações de EXAFS é aplicado um filtro para cortar os dados para k pequeno (região de XANES) e para k muito grande (onde a relação sinal/ruído não é boa). Efetuamos em seguida a

transformada direta. Neste ponto estamos aptos a aplicar a técnica de filtragem e analisar cada uma das camadas separadamente. Também é possível, multiplicar o sinal de EXAFS pelas defasagens antes de se fazer a transformada. Com isto, os picos da transformada de Fourier darão diretamente as distâncias interatômicas.

I.4 - FIT

Após ter sido feito a transformada inversa de Fourier da contribuição de até duas camadas atômicas, pode ser feito o ajuste de até 8 parâmetros, a serem escolhidos entre distância ao primeiros e segundos vizinhos, número de coordenação da primeira e segunda camadas de átomos, fator Debye-Waller, energia da borda de absorção E_0 , e o fator de amortecimento. Devemos para tanto entrar com os valores da defasagem do átomo central, as defasagens e amplitudes de espalhamento dos primeiros e segundos vizinhos.

Apêndice II

Descrevemos aqui com detalhes, o procedimento para o cálculo da aberração geométrica do nosso espectrômetro de EXAFS. Para tanto, é necessário fazer o rastreamento dos raios emitidos por cada ponto ao longo da fonte de raios-X e difratados em pontos diferentes no monocromador cilíndrico.

Para efeito do cálculo numérico, é interessante utilizar todas as variáveis normalizadas em relação ao raio de curvatura R. Das equações em X_d e Z_d podemos obter

$$-X_d = \frac{(x_f - x_c y_f / y_c)(1 - y_d y_c) + x_c y_d (1 - y_f y_c - x_f x_c)}{(y_c (1 - y_f y_c - 2x_f x_c + x_c x_c y_f / y_c))}$$

e

$$Z_d = (R_1 + R_2) (\cot^2 \varphi - \tan^2 \varepsilon)^{1/2}$$

onde

$$\tan \varepsilon = (x_f y_c - x_c y_f) / (1 - y_f y_c - x_f x_c)$$

$$R_1 = 1 - y_f y_c - x_f x_c$$

$$R_2 = 1 - y_d y_c - x_d x_c$$

e

$$y_c = (1 - x_c^2)^{1/2}$$

Definimos a dispersão espectral por

$$z/z_0 = (z_d - z_0)/z_0$$

onde z_0 é o valor de z_d para um determinado y_f e $x_f = x_c = 0$

$$z_0 = 2 \cot \theta [1 - (y_f + y_d)/2]$$

Um mesmo tipo de aberração geométrica ocorre para o cristal plano. Uma fonte puntual monocromática, também produz uma imagem curva. Esta dispersão espectral é facilmente dedutível por meio de argumentos geométricos simples, mas pode também ser obtida como um caso limite das equações para o monocromador curvo, quando o raio de curvatura tende para infinito e a distância da fonte ao monocromador é mantida fixa. As expressões para o caso do monocromador plano são as seguintes:

$$x_d = 2 x_c - x_f$$

$$z/z = \{1 - [(x_f - x_c)/(1 - y_f) \tan \theta]^2\}^{1/2} - 1$$

O programa ABERR.BAS calcula a aberração geométrica em ambos os casos, tanto para o monocromador plano quanto o monocromador curvo. Os resultados estão dispostos na listagem anexa para um caso particular. Destes dados construímos a tabela I.

```

10 INPUT"ANGULO DE BRAGG=";TH:T=TAN(3.1416*TH/180)
20 IF TH=0 GOTO 560
30 INPUT"RAIO DE CURVATURA=";R
40 INPUT"DIST MONOC-FILME:0 SE=RAIO;1 SE=YF;2 SE FOCALIZADO";FYD
50 YD=FYD
60 IF R=0 GOTO 560
70 INPUT"YF MINIMO =" ;AI
80 INPUT"YF MAXIMO =" ;AF
90 INPUT"PASSO EM YF =" ;SA
100 INPUT"XF MINIMO =" ;BI
110 INPUT"XF MAXIMO =" ;BF
120 INPUT"PASSO EM XF =" ;SB
130 LPRINT " "
140 LPRINT" CALCULO DA ABERRACAO GEOMETRICA DO ESPECTROMETRO"
150 LPRINT" ":LPRINT" (XF,YF):COORDENADA DO FOCO"
160 LPRINT" (XC,YC):COORDENADA NO MONOCROMADOR"
170 LPRINT" XD:DISPERSAO ESPACIAL"
180 LPRINT" DZ:DISPERSAO ESPECTRAL":LPRINT" "
190 LPRINT" RAIO DE CURVATURA DO MONOCROMADOR =" ;
200 LPRINT USING"#####.#" ;R
210 LPRINT" ANGULO DE BRAGG = ";TH:LPRINT" GRAUS"
220 LPRINT " "
230 LPRINT" ";
240 LPRINT" XF XD DZ(*100) DZF(*100) ZO"
250 FOR K=AI TO AF STEP SA
260 YF=K/R
270 IF FYD=1 THEN YD=YF
280 IF FYD=2 THEN YD=-(2*YF/(1-2*YF))
290 ZO=2*R*(1-(YF+YD)/2)/T
300 LPRINT"YD=" ;:LPRINT USING"###.#" ;YD*R
310 LPRINT"YF=" ;:LPRINT USING"###.#" ;K;
320 LPRINT" ";
330 LPRINT USING"#####.#" ;ZO
340 FOR J=0 TO 6 STEP 3
350 XC=J/R
360 LPRINT"XC=" ;:LPRINT USING"###.#" ;J
370 FOR I=BI TO BF STEP SB
380 XF=I/R
390 YC=SQR(1-XC*XC)
400 X1=-(XF-XC*YF/SQR(1-XC*XC))*(1-YD*SQR(1-XC*XC))
410 X3=XC*YD/SQR(1-XC*XC)*(1-YF*SQR(1-XC*XC)-XF*XC)
420 X2=1-YF*SQR(1-XC*XC)-2*XF*XC+XC*XC*YF/SQR(1-XC*XC)
430 XD=(X1+X3)/X2
440 R1=1-YF*SQR(1-XC*XC)-XF*XC
450 R2=1-YD*SQR(1-XC*XC)-XD*XC
460 TE=(XF*SQR(1-XC*XC)-XC*YF)/(1-YF*SQR(1-XC*XC)-XF*XC)
470 ZD=(R1+R2)*R*SQR(1/T/T-TE*TE)
480 DZ=100*(ZD-ZO)/ZO
490 DZF=100*(SQR(1-((XF-XC)/(1-YF)))*((XF-XC)/(1-YF))*T*T)-1)
500 LPRINT" ";
510 LPRINT USING"#####.#####";I,XD*R,DZ,DZF
520 NEXT I
530 NEXT J
540 NEXT K
550 GOTO 10
560 END

```


CALCULO DA ABERRACAO GEOMETRICA DO ESPECTROMETRO

(XF,YF):COORDENADA DO FOCO

(XC,YC):COORDENADA NO MONOCROMADOR

XD:DISPERSAO ESPACIAL

DZ:DISPERSAO ESPECTRAL

RAIO DE CURVATURA DO MONOCROMADOR = 60.0

ANGULO DE BRAGG = 12.7 GRAUS

	XF	XD	DZ(*100)	DZF(*100)	Z0
YD= 0.0					
YF= -4.0					550.2
XC= 0.0					
	-4.0000	3.7500	-0.0099	-0.0099	
	-2.0000	1.8750	-0.0025	-0.0025	
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
	2.0000	-1.8750	-0.0025	-0.0025	
	4.0000	-3.7500	-0.0099	-0.0099	
XC= 3.0					
	-4.0000	3.5410	0.0056	-0.0304	
	-2.0000	1.6824	0.0068	-0.0155	
	0.0000	-0.1878	0.0035	-0.0056	
	2.0000	-2.0697	-0.0042	-0.0006	
	4.0000	-3.9634	-0.0165	-0.0006	
XC= 6.0					
	-4.0000	3.3346	0.0296	-0.0620	
	-2.0000	1.4902	0.0234	-0.0397	
	0.0000	-0.3772	0.0142	-0.0223	
	2.0000	-2.2682	0.0019	-0.0099	
	4.0000	-4.1831	-0.0134	-0.0025	
YD= 0.0					
YF= 0.0					532.5
XC= 0.0					
	-4.0000	4.0000	-0.0113	-0.0113	
	-2.0000	2.0000	-0.0028	-0.0028	
	0.0000	0.0000	-0.0000	0.0000	
	2.0000	-2.0000	-0.0028	-0.0028	
	4.0000	-4.0000	-0.0113	-0.0113	
XC= 3.0					
	-4.0000	3.9735	-0.0101	-0.0346	
	-2.0000	1.9934	-0.0025	-0.0176	
	0.0000	0.0000	-0.0000	-0.0063	
	2.0000	-2.0067	-0.0026	-0.0007	
	4.0000	-4.0268	-0.0102	-0.0007	
XC= 6.0					
	-4.0000	3.9474	-0.0066	-0.0706	
	-2.0000	1.9868	-0.0017	-0.0452	
	0.0000	0.0000	-0.0000	-0.0254	
	2.0000	-2.0134	-0.0017	-0.0113	
	4.0000	-4.0541	-0.0068	-0.0028	

YD= 0.0
YF= 4.0
XC= 0.0

514.7

-4.0000	4.2857	-0.0129	-0.0130
-2.0000	2.1429	-0.0032	-0.0032
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2.0000	-2.1429	-0.0032	-0.0032
4.0000	-4.2857	-0.0129	-0.0130

XC= 3.0

-4.0000	4.4672	-0.0300	-0.0397
-2.0000	2.3484	-0.0146	-0.0202
0.0000	0.2145	-0.0050	-0.0073
2.0000	-1.9347	-0.0011	-0.0008
4.0000	-4.0993	-0.0032	-0.0008

XC= 6.0

-4.0000	4.6451	-0.0536	-0.0810
-2.0000	2.5526	-0.0349	-0.0518
0.0000	0.4303	-0.0199	-0.0291
2.0000	-1.7226	-0.0087	-0.0130
4.0000	-3.9066	-0.0013	-0.0032

Apêndice III

Apresentamos aqui o cálculo das coordenadas para posicionamento do espectrômetro para elementos desde o número atômico 22(Titânio) ao número atômico 40(Zircônio), para algumas reflexões do silício. Além disto, é calculado a resolução devido à largura finita da fonte de raios-X, que é o fator preponderante no cálculo da resolução. Neste programa, RES é a resolução relativa, DE é a resolução absoluta, E2 é a energia varrida depois da borda, XCRIS é a coordenada do monocromador, XDET é a coordenada do detetor e Y é a coordenada angular. O cálculo foi feito para um raio de curvatura de 60mm e largura da lâmina de silício igual a 22mm.

```

10 A=5.43052:DIM A$(80),LK(80),H$(5)
20 PRINT" *** MEDIDAS EM MILIMETROS ***"
30 INPUT"TAMANHO DO FOCO =";DF
40 INPUT"NUMERO ATOMICO DO PRIMEIRO ELEMENTO=";MW
50 INPUT"NUMERO ATOMICO DO ULTIMO ELEMENTO=";MX
60 INPUT"RAIO DE CURVATURA =";R
70 INPUT"COMPRIMENTO DO CRISTAL =";LL
80 DATA"111","220","333","400","422"
90 DATA TI,2.49734,V,2.2691,CR,2.0702,MN,1.89643,FE,1.74346
100 DATA CO,1.60815,NI,1.48807,CU,1.38059,ZN,1.2834,GA,1.1958,GE,1.1165E
110 DATA AS,1.045,SE,.97974,BR,.9204,KR,.86552,RB,.81554,SR,.76973
120 DATA Y,.72766,ZR,.68883,NB,.65298,MO,.61978,TC,.58906,RU,.56051
130 DATA RH,.53395,PD,.50902,AG,.48589,CD,.46407,IN,.44371,SN,.42467
140 LPRINT" ":LPRINT" REFLEXOES DO SILICIO PARA USO EM EXAFS"
150 LPRINT" REGIAO ILUMINADA DO CRISTAL : L =";
160 LPRINT USING"###.##";LL:LPRINT" RAIO DE CURVATURA : ";
170 LPRINT USING"###.##";R
180 LPRINT" VARREDURA DESDE EK-0.1 A EK+E2"
190 LPRINT" ":LPRINT" "
200 FOR I=1 TO 5:READ H$(I):NEXT I
210 FOR NA=22 TO MX:READ A$(NA),LK(NA):NEXT NA
220 FOR NA=MW TO MX:CO=LK(NA):EK=12.399/CO
230 LPRINT"ELEMENTO:";:LPRINT USING"###";NA;:LPRINT" ";A$(NA)
240 LPRINT"LAMBDA K";:LPRINT USING"#####";CO;
250 LPRINT" ENERGIA K:";:LPRINT USING"#####.###";EK
260 LPRINT" ";
270 LPRINT"O RES(E-3) DE(EV) E2(EV) XCRIS XDET Y"
280 FOR N=1 TO 5:H=VAL(LEFT$(H$(N),1)):K=VAL(MID$(H$(N),2,1))
290 L=VAL(RIGHT$(H$(N),1)):CO=LK(NA)
300 GOSUB 410
310 IF W<>0 THEN 390
320 XC=X/2-110:XD=X-245
330 XC=XC-25:XD=XD-75
340 IF(XC<0) THEN 390
350 IF(XC>185) THEN 390
360 IF(Y>246) THEN 390
370 LPRINT H$(N);
380 LPRINT" ";:LPRINT USING"#####.###";B,RE,DE,E2,XC,XD,Y
390 NEXT N:LPRINT" ":NEXT NA
400 END
410 IF(H/2<>INT(H/2))*(K/2<>INT(K/2))*(L/2<>INT(L/2)) THEN 440
420 IF(H/2<>INT(H/2))+(K/2<>INT(K/2))+(L/2<>INT(L/2)) THEN 640
430 IF(H+K+L)/4<>INT((H+K+L)/4) THEN 640
440 Q=SQR(H*H+K*K+L*L)
450 IF Q=0 GOTO 640
460 D=A/Q: D DE BRAGG
470 S=CO/(2*D): SENO
480 IF S>1 GOTO 640
490 C=SQR(1-S*S):F=S/C: TANGENTE
500 B=57.2978*ATN(F): ANGULO DE BRAGG
510 Y=35+740*TAN((27!-B)/57.2978)
520 COORDENADA ANGULAR
530 X=2*R/F: COORDENADA DA BORDA DE ABSORCAO
540 DX=DF/S
550 EK=12.399/CO:RE=DF*C/(2*R)*1000:DE=RE*EK
560 S1=12.399/((EK-.1)*2*D)
570 IF S1>1 GOTO 640

```

```

580 C1=SQR(1-S1*S1):F1=S1/C1:B1=ATN(F1)
590 X1=2*R/F1: ' COORDENADA DO INICIO DO DETETOR
600 F2=1/(LL/R+1/F1):B2=ATN(F2)
610 E2=(12.399/(2*D*SIN(B2))-EK)*1000
620 ' ENERGIA VARRIDA DEFOIS DA BORDA
630 W=0:RETURN
640 W=1:RETURN

```

REFLEXOES DO SILICIO PARA USO EM EXAFS
 REGIAO ILUMINADA DO CRISTAL : L = 22.0
 RAIO DE CURVATURA : 60.0
 VARREDURA DESDE EK-0.1 A EK+E2

ELEMENTO: 22 TI
 LAMBDA K 2.49734 ENERGIA K: 4.965
 0 RES(E-3) DE(EV) E2(EV) XCRIS XDET Y
 111 23.470 0.306 1.518 570.278 3.192 -43.616 80.644

ELEMENTO: 23 V
 LAMBDA K 2.26910 ENERGIA K: 5.464
 0 RES(E-3) DE(EV) E2(EV) XCRIS XDET Y
 111 21.215 0.311 1.698 579.875 19.573 -10.855 109.964

ELEMENTO: 24 CR
 LAMBDA K 2.07020 ENERGIA K: 5.989
 0 RES(E-3) DE(EV) E2(EV) XCRIS XDET Y
 111 19.278 0.315 1.884 587.436 36.550 23.099 135.336

ELEMENTO: 25 MN
 LAMBDA K 1.89643 ENERGIA K: 6.538
 0 RES(E-3) DE(EV) E2(EV) XCRIS XDET Y
 111 17.604 0.318 2.077 593.452 54.102 58.204 157.445

ELEMENTO: 26 FE
 LAMBDA K 1.74346 ENERGIA K: 7.112
 0 RES(E-3) DE(EV) E2(EV) XCRIS XDET Y
 111 16.144 0.320 2.277 598.302 72.291 94.581 176.913

ELEMENTO: 27 CO
 LAMBDA K 1.60815 ENERGIA K: 7.710
 0 RES(E-3) DE(EV) E2(EV) XCRIS XDET Y
 111 14.861 0.322 2.484 602.250 91.132 132.264 194.170

ELEMENTO: 28 NI
 LAMBDA K 1.48807 ENERGIA K: 8.332
 0 RES(E-3) DE(EV) E2(EV) XCRIS XDET Y
 111 13.728 0.324 2.698 605.488 110.613 171.227 209.538
 220 22.801 0.307 2.560 1000.630 7.731 -34.537 89.324

ELEMENTO: 29 CU
 LAMBDA K 1.38059 ENERGIA K: 8.981
 0 RES(E-3) DE(EV) E2(EV) XCRIS XDET Y
 111 12.719 0.325 2.920 608.177 130.832 211.665 223.351
 220 21.072 0.311 2.793 1012.190 20.724 -8.551 111.831

ELEMENTO: 30 ZN
 LAMBDA K 1.28340 ENERGIA K: 9.661
 0 RES(E-3) DE(EV) E2(EV) XCRIS XDET Y
 111 11.811 0.326 3.152 610.436 151.951 253.902 235.900
 220 19.526 0.314 3.035 1021.870 34.198 18.395 132.078

ELEMENTO: 31 GA							
LAMBDA K	1.19580	ENERGIA K:		10.369			
	0	RES(E-3)	DE(EV)	E2(EV)	XCRIS	XDET	Y
220	18.145	0.317	3.284	1029.970	48.092	46.184	150.283
ELEMENTO: 32 GE							
LAMBDA K	1.11658	ENERGIA K:		11.104			
	0	RES(E-3)	DE(EV)	E2(EV)	XCRIS	XDET	Y
220	16.905	0.319	3.542	1036.800	62.426	74.852	166.740
ELEMENTO: 33 AS							
LAMBDA K	1.04500	ENERGIA K:		11.865			
	0	RES(E-3)	DE(EV)	E2(EV)	XCRIS	XDET	Y
220	15.792	0.321	3.806	1042.570	77.155	104.310	181.624
400	22.636	0.308	3.650	1458.950	8.892	-32.216	91.471
ELEMENTO: 34 SE							
LAMBDA K	0.97974	ENERGIA K:		12.655			
	0	RES(E-3)	DE(EV)	E2(EV)	XCRIS	XDET	Y
220	14.783	0.322	4.079	1047.510	92.379	134.758	195.223
400	21.152	0.311	3.934	1472.820	20.082	-9.835	110.793
ELEMENTO: 35 BR							
LAMBDA K	0.92040	ENERGIA K:		13.471			
	0	RES(E-3)	DE(EV)	E2(EV)	XCRIS	XDET	Y
220	13.869	0.324	4.360	1051.720	108.026	166.052	207.623
400	19.815	0.314	4.225	1484.620	31.526	13.052	128.283
ELEMENTO: 36 KR							
LAMBDA K	0.86552	ENERGIA K:		14.325			
	0	RES(E-3)	DE(EV)	E2(EV)	XCRIS	XDET	Y
220	13.027	0.325	4.652	1055.390	124.345	198.691	219.129
400	18.589	0.316	4.526	1494.880	43.410	36.819	144.419
422	22.980	0.307	4.396	1805.690	6.492	-37.016	87.000
ELEMENTO: 37 RB							
LAMBDA K	0.81554	ENERGIA K:		15.203			
	0	RES(E-3)	DE(EV)	E2(EV)	XCRIS	XDET	Y
220	12.262	0.326	4.952	1058.540	141.064	232.128	229.647
333	22.966	0.307	4.666	1921.590	6.590	-36.819	87.185
400	17.480	0.318	4.834	1503.660	55.541	61.081	159.101
422	21.584	0.310	4.712	1821.830	16.670	-16.660	105.153
ELEMENTO: 38 SR							
LAMBDA K	0.76973	ENERGIA K:		16.108			
	0	RES(E-3)	DE(EV)	E2(EV)	XCRIS	XDET	Y
220	11.564	0.327	5.260	1061.270	158.247	266.495	239.325
333	21.609	0.310	4.992	1938.210	16.481	-17.039	104.833
400	16.469	0.320	5.149	1511.260	67.970	85.941	172.563
422	20.317	0.313	5.035	1835.750	27.064	4.127	121.711

ELEMENTO: 39 Y

LAMBDA K 0.72766

ENERGIA K: 17.040

	0	RES(E-3)	DE(EV)	E2(EV)	XCRIS	XDET	Y
333	20.374	0.312	5.325	1952.610	26.569	3.139	120.964
400	15.545	0.321	5.472	1517.860	80.700	111.401	184.942
422	19.161	0.315	5.365	1847.810	37.678	25.356	136.873

ELEMENTO: 40 ZR

LAMBDA K 0.68883

ENERGIA K: 18.000

	0	RES(E-3)	DE(EV)	E2(EV)	XCRIS	XDET	Y
333	19.242	0.315	5.665	1965.160	36.895	23.791	135.809
400	14.696	0.322	5.804	1523.630	93.773	137.547	196.389
422	18.102	0.317	5.703	1858.330	48.553	47.105	150.847

ELEMENTO: 41 NB

LAMBDA K 0.65298

ENERGIA K: 18.988

	0	RES(E-3)	DE(EV)	E2(EV)	XCRIS	XDET	Y
333	18.205	0.317	6.013	1976.140	47.449	44.898	149.494
400	13.916	0.324	6.144	1528.680	107.174	164.347	206.984
422	17.130	0.319	6.049	1867.550	59.676	69.352	163.745

ELEMENTO: 42 MO

LAMBDA K 0.61978

ENERGIA K: 20.005

	0	RES(E-3)	DE(EV)	E2(EV)	XCRIS	XDET	Y
333	17.249	0.318	6.369	1985.780	58.250	66.500	162.163
400	13.195	0.325	6.492	1533.130	120.921	191.842	216.823
422	16.234	0.320	6.403	1875.640	71.067	92.135	175.697

ELEMENTO: 43 TC

LAMBDA K 0.58906

ENERGIA K: 21.049

	0	RES(E-3)	DE(EV)	E2(EV)	XCRIS	XDET	Y
333	16.369	0.320	6.732	1994.260	69.273	88.547	173.892
400	12.530	0.325	6.849	1537.040	134.982	219.964	225.956
422	15.409	0.321	6.764	1882.760	82.701	115.401	186.771

ELEMENTO: 44 RU

LAMBDA K 0.56051

ENERGIA K: 22.121

	0	RES(E-3)	DE(EV)	E2(EV)	XCRIS	XDET	Y
333	15.555	0.321	7.104	2001.760	80.552	111.104	184.805
400	11.914	0.326	7.215	1540.500	149.396	248.791	234.471
422	14.645	0.323	7.134	1889.070	94.610	139.219	197.082

ELEMENTO: 45 RH

LAMBDA K 0.53395

ENERGIA K: 23.221

	0	RES(E-3)	DE(EV)	E2(EV)	XCRIS	XDET	Y
333	14.801	0.322	7.484	2008.420	92.084	134.168	194.975
400	11.341	0.327	7.589	1543.580	164.156	278.313	242.420
422	13.937	0.324	7.513	1894.660	106.791	163.583	206.696

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Batherman e Byrman, Nuc.Inst.Met 208, 327(1983)
- Berreman, D., Phys.Rev.B19(2), 560(1979)
- Bianconi et al., "EXAFS and Near Edge Structure", Springer-Verlag(1983)
- Boeuf A., J.Appl.Cryst.11, 442(1978)
- Coster, D. e Veldkamp, J., Z.Phys., 70, 306(1931)
- Dartyge et al., Phys.Lett, 113A(7), 384(1986)
- Deslattes R., Nuc.Inst.Met.172, 201(1980)
- Dreier, P. e Rabe, P., Rev.Sci.Inst., 57(2), 214(1986)
- Flank, A.M. et al., Nuc.Inst.Met., 208, 681(1983)
- Fricke, H., Phys.Rev.16, 202(1920)
- Hall, T.A., J.Phys.E:Sci.Inst., 17, 110(1984)
- Hamos, Von, Z.Kristallogr., 101, 17(L1939)
- Hertz, G., Zeit.Physik, 3, 19(1920)
- Kievet, B.eLindsay, G.A., Phys Rev., 36, 648(1930)
- Kossel, W., Zeit.Physik, 1, 119; 2, 470(1920)
- Kronig, R.L., Z.Physik, 70, 317(1931)
- Kronig, R.L., Z.Physik, 75, 468(1932)
- Lee et al., Rev.Mod.Phys., 53-4, 769(1981)
- Phyzackerley, R.P., et al., J.Appl.Crist., 16, 220(1983)
- Ray, B.B., Zeit.Fur Physik, 55, 119(1929)
- Sayers, D.E., Stern, E.A., e Lytle, F.W., Phys.Rev.Lett., 13, 248(1970)
- Sayers, D.E., Stern, E.A., e Lytle, F.W., Adv.X-Ray Anal., 13, 248(1970)
- Sparks et al., Nuc.Inst.Met., 194, 73-78(1982)

Teo e Lee, J. Am. Chem. Soc. 101:11, 2815 (1979)

Teo, B.K. e Jay, D.C., "EXAFS Spectroscopy", Plenum Press, N.Y. (1981)

Timoshenko, "Theory of Elasticity", Mc Graw Hill (1951)

Willians, A., Rev. Sci. Instr., 54, 2 (1983)