

Projeto e Construção de um Espectrógrafo de UV de Vácuo (VUV) para o LNLS

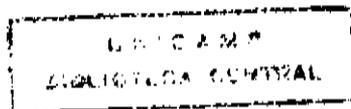
Guilherme Bueno Fraguas
Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)
Instituto de Física "Gleb Wataghin" (IFGW)

Orientador : Prof. Dr. Antônio Rubens Britto de Castro

Este exemplar corresponde à redação final da
tese defendida pelo aluno Guilherme Bueno
Fraguas e aprovada pela Comissão
Julgadora.

A. Rubens B. de Castro
04 Julho 1994

Tese apresentada ao Instituto de Física
Gleb Wataghin da Universidade Estadual
de Campinas - UNICAMP, como parte dos
requisitos necessários para a obtenção
do título de Mestre em Ciências.
Campinas, 06 de Junho de 1994.



UNIQUE	IF		
NO. OF PAGES:			
T/UNICAMP			
F842P			
V.	Ex.		
TOMBO BC/22511m			
PROC. 286/94			
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PRICE 2811,00			
DATE 24/09/94			
N° CPD			

TM/957/IFGW

CM-00062169-0

Resumo

Este trabalho documenta a construção e caracterização de um espectrógrafo para a região do ultravioleta de vácuo (VUV) desenvolvido pelo grupo de Instrumentação VUV do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas-SP, Brasil. O instrumento opera na faixa espectral de 95 a 320Å (39 a 130 eV) com poder de resolução ($E/\Delta E$) máximo em torno de 530 e é composto por uma micro-fenda de entrada, uma grade de difração toroidal holográfica corrigida de aberrações com superfície focal plana e um detetor de face plana.

O espectrógrafo foi instalado na linha de luz TGM do LNLS em operação no "Center for Advanced Microstructures and Devices" (CAMD), Baton Rouge-LA, EUA, e caracterizado usando-se radiação síncrotron.

Abstract

We describe the construction and characterization of a spectrograph for vacuum ultraviolet (VUV) range designed by the VUV Instrumentation team of the "Laboratório Nacional de Luz Síncrotron" (LNLS), Campinas-SP, Brazil. The instrument spectral range is 95 to 320 Å (39 to 130 eV) with a maximum resolution power ($E/\Delta E$) circa 530 and it consists of an entrance micro-slit, a holographic aberration corrected toroidal flat field grating and a focal plane detector.

The spectrograph was installed in the LNLS TGM beamline in operation at "Center for Advanced Microstructures and Devices" (CAMD), Baton Rouge-LA, USA, and characterized with synchrotron light.

Agradecimentos

Ao Prof. Antônio Rubens Brito de Castro pelo apoio, pela amizade, pela orientação e oportunidade de evolução profissional.

Aos amigos e companheiros de trabalho Paulo de Tarso Fonseca e José Geraldo Pacheco pela ajuda durante os testes do espectrógrafo em Baton Rouge.

Ao Eng. José Eduardo de Andrade Verdugo pela ajuda com os circuitos eletrônicos.

Aos demais companheiros do Grupo de Instrumentação VUV do LNSL: Marcia S. Z. Graeff, Leandro Garcia de Souza e Oscar A. G. Perez.

Aos grupos de Vácuo e Oficina Mecânica e demais funcionários do LNSL pela amizade e atenção dispensadas.

A diretoria do LNSL e ao CNPq pela oportunidade de viajar aos EUA, onde foram concluídos os testes do espectrógrafo.

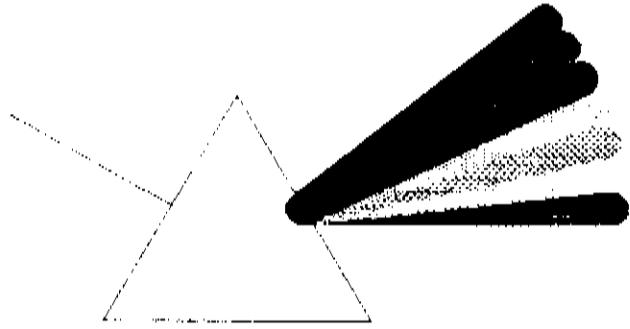
Ao CAMD staff, em especial ao Dr. Eizi Morikawa, pela disponibilidade e possibilidade de acesso ao acelerador síncrotron.

A minha mãe, Marilene, pela minuciosa e atenta correção dos meus mais que freqüentes erros de Português.

A meus irmãos, Eduardo e Gustavo, pela ajuda com as figuras.

A minha família

iv



*"I procured me a Triangular
glass-Prisme, to try therewith
the celebrated Phaenomena of
Colours."*

Sir Isaac Newton

Índice

1 - Espectroscopia no Ultravioleta de Vácuo (VUV)	1
1.1 - Espectroscopia.....	1
1.1.2 - Histórico da Espectroscopia.....	2
1.1.3 - A descoberta do Ultravioleta de Vácuo (VUV).....	3
1.2 - Propriedades Óticas de Matéria.....	8
1.2.1 - Refletividade.....	12
1.2.1.1 - Refletividade no VUV.....	13
1.3 - Experimentos de fotoabsorção.....	17
1.3.1 - Espalhamento Elástico.....	18
1.3.2 - Espalhamento Inelástico.....	19
1.3.3 - Efeito Fotoelétrico.....	19
1.4 - Experimentos de fluorescência.....	22
1.4.1 - Excitação por partículas carregadas.....	26
1.4.2 - Excitação por fótons.....	28
1.4.3 - Probabilidades de decaimento atômico (ω_i).....	33
1.5 - Fontes de radiação VUV.....	36
2 - Espectrógrafos	39
2.1 - Introdução.....	39
2.2 - Grades de difração	40
2.2.1- Teoria.....	41
2.2.2 - Dispersão.....	49
2.2.3 - Poder de Resolução.....	51
2.2.4 - Grades Toroidais.....	52

2.2.5 - Grades de superfície focal plana.....	53
2.2.6 - Eficiência de difração.....	55
2.3 - Tipos de Espectrógrafos	56
2.3.1 - Espectrógrafos de incidência normal.....	56
2.3.2 - Espectrógrafos de incidência rasante.....	58
2.4 - Detetores de luz.....	60
3 - O espectrógrafo VUV do LNLs.....	62
3.1 - Introdução.....	62
3.2 - Características Óticas.....	63
3.3 - Sistema de registro de espectros.....	65
3.4 - Engenharia.....	68
3.4.1 - Fenda de entrada.....	69
3.4.2 - Câmara da grade.....	72
3.4.3 - Sistema de vácuo e dispositivos de diagnóstico.....	74
3.4.4 - Base de sustentação.....	78
3.5 - Hardware/Software de aquisição de dados.....	79
3.6 - Procedimentos de alinhamento preliminar.....	83
3.7 - Testes de caracterização do espectrógrafo.....	84
3.7.1 - Caracterização da superfície fosforescente.....	90
3.7.2 - Eficiência absoluta da grade de difração.....	92
3.7.3 - Eficiência global do espectrógrafo.....	94
3.7.4 - Calibração em energia.....	96
4- Conclusões e perspectivas.....	99

1 - Espectroscopia no Ultravioleta de Vácuo (VUV).

Neste capítulo faremos uma revisão da espectroscopia no ultravioleta de vácuo. Serão apresentadas: as bases históricas, propriedades óticas, técnicas experimentais e algumas aplicações desta importante faixa do espectro.

1.1 - Espectroscopia [1].

Por definição a "Espectroscopia" é a técnica analítica ligada à medida da interação (usualmente absorção ou emissão) de energia radiante (luz) pela matéria.

O resultado dessas medidas é chamado de "Espectro" que, normalmente, é representado por um gráfico da intensidade de luz transmitida ou emitida (ou alguma função dessa) versus o comprimento de onda ou a energia da radiação.

-Espectros de fotoemissão são produzidos por uma amostra que, depois de alguma forma de excitação, retorna a seu estado fundamental emitindo certa quantidade característica de luz (fluorescência).

-Espectros de absorção são produzidos pela passagem de radiação proveniente de uma fonte estável e conhecida através de uma amostra. A intensidade da radiação transmitida é então comparada com a intensidade original, estudando-se a quantidade de radiação que foi absorvida em cada comprimento de onda.

Esses espectros apresentam picos ou mínimos (dependendo se são respectivamente de fotoemissão ou de absorção) que são característicos da substância estudada. Os picos são chamados de linhas (ou raias) espectrais e os mínimos de bordas de absorção.

1.1.2 - Histórico da Espectroscopia [1,2].

A Espectroscopia teve sua origem brilhante nas experiências feitas por Sir Isaac Newton no final do século XVII. Por volta de 1672, ele concluiu que a luz branca solar na verdade, é composta pela combinação de todas as cores. Para provar isso, ele mostrou que o espectro produzido por um prisma, se passado através de um segundo prisma, podia novamente ser recombinado em luz branca ou disperso em ângulos maiores sem alterações visíveis nas cores. Antes de Newton, acreditava-se que, de alguma forma, as cores eram produzidas pelo prisma e não pela luz branca. A natureza da luz, entretanto, foi motivo de discussão por mais de 150 anos, com Newton defendendo a teoria corpuscular e Hooke e Huygens, a teoria ondulatória. No começo do século XIX a discussão foi encerrada por Young, com seus experimentos de interferência. Entretanto, por uma curiosa peça da natureza, a teoria de Newton foi recuperada quando Eistein, em 1905, a partir da teoria de Planck para a radiação do corpo negro,

propôs sua teoria para o efeito fotoelétrico através da famosa fórmula $E=h\nu$.

Em termos práticos, a espectroscopia, como é conhecida hoje, teve sua origem somente entre 1814 e 1817 com as experiências de Joseph Fraunhofer. Fraunhofer foi quem primeiro notou a importância da existência de linhas negras no espectro solar. A ele também são devidos (entre outras contribuições) o uso de fendas finas ao invés de aberturas circulares na obtenção de espectros e a construção da primeira grade de difração por transmissão.

Por volta de 1860, Kirchhoff e Bunsen demonstraram a grande utilidade da espectroscopia em análises químicas, fazendo a primeira análise da atmosfera solar, através de comparações sistemáticas de espectros de metais e sais obtidos em laboratório com o espectro solar. Em 1861, enquanto estavam analisando espectros de metais alcalinos, eles descobriram dois novos metais: o Césio e o Rubídio.

Os trabalhos de Kirchhoff e Bunsen deram um grande estímulo ao desenvolvimento das pesquisas espectroscópicas em sua época.

1.1.3-A descoberta do Ultravioleta de Vácuo (VUV) [1,2,3,4].

Até o início do século XIX, o espectro luminoso era conhecido somente na faixa de comprimentos de onda que o olho humano podia ver (4000 a 7000Å). O infravermelho

($\lambda < 7000\text{\AA}$) foi descoberto por Sir Willian Herschel, em 1800, usando um termômetro e um espectroscópio. Somente um ano depois, Ritter, empregando uma solução foto-sensível de AgCl e um espectroscópio, descobre o ultravioleta.

O século XIX presenciou um rápido avanço da espectroscopia. Em 1862, Stokes, usando uma ótica à base de quartzo, um centelhador e um detetor de fluorescência conseguiu estudar comprimentos de onda da ordem de 1830\AA . Recorde que permaneceu imbatível por mais de 50 anos e deve ser considerado como a fronteira entre o ultravioleta e o ultravioleta de vácuo.

Apesar dessa limitação, o século XIX foi marcado por importantes descobertas de importância fundamental no desenvolvimento da espectroscopia moderna. Em 1839, Niepce e Daguerre descobriram a fotografia, possibilitando o registro de espectros, tanto no visível quanto no ultravioleta. Uma outra descoberta fundamental foi a invenção da grade de difração côncava por Rowland, em 1882, que associava as características de focalização dos espelhos esféricos com as de dispersão das grades de difração planas; isso possibilitou a determinação exata dos comprimentos de onda das linhas espectrais. Um resultado imediato disso foi a descoberta das séries para a posição das linhas espectrais mais conhecidas de alguns elementos. O pioneiro nesse tipo de análise foi Balmer que, em 1885, propôs uma fórmula

simples para a posição das linhas mais conhecidas do hidrogênio no visível [5]:

$$\lambda = 3646 \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad (\lambda \text{ em } \text{Å})$$

A interpretação dessas séries, entretanto, teve que esperar pela teoria quântica de Planck e, finalmente, pelo modelo atômico de Niels Bohr proposto somente em 1913.

Depois desses fatos, havia uma necessidade natural de que o limite de Stokes fosse quebrado, especialmente depois da lacuna criada no espectro com a descoberta dos raios-X ($\lambda < 2\text{Å}$) por Röntgen, em 1895.

Em 1893, Viktor Schumann, baseado na extrapolação de dados experientais que mostravam que a intensidade de radiação ultravioleta aumentava com a altitude, concluiu que o ar era o principal responsável pela dificuldade de se estudar comprimentos de onda menores que 1850Å . Assim, apesar de sua conclusão não estar totalmente correta pois, na atmosfera terrestre, o responsável pela absorção do ultravioleta é o ozônio, Schumann constrói o primeiro espectrógrafo a vácuo, usando uma ótica de cristais de fluorita e uma emulsão fotográfica especial quase sem gelatina, que também é fortemente opaca, para comprimentos de onda nessa faixa espectral. Com esse instrumento, Schumann foi capaz de observar linhas de comprimentos de onda da ordem de 1250Å .

Schumann só não conseguiu obter comprimentos de onda menores devido ao limite de transmissão da fluorita, porque o único cristal com características melhores é o fluoreto de lítio (LiF) que por não ser encontrado na natureza, não era conhecido naquela época. Mesmo o LiF só é transparente para comprimentos de onda até 1040Å; abaixo desse limite não existem janelas conhecidas, sendo necessário o uso de instrumentos dotados unicamente de ótica de reflexão.

Como Schumann não sabia exatamente qual era a capacidade de dispersão da fluorita, não foi capaz de identificar corretamente os comprimentos de onda por ele observados. Em 1906, Theodore Lyman, em continuação ao trabalho de Schumann, substituiu as lentes e prismas de fluorita por uma grade de difração côncava. Com isso, identificou corretamente os comprimentos de onda observados por Schumann e também estendeu o espectro até comprimentos de onda tão curtos quanto 250Å. Em 1914, como resultado de seus estudos, Lyman descobre uma série para as linhas do hidrogênio na região do ultravioleta de vácuo semelhante à série proposta por Balmer para o visível. Os comprimentos de onda dessas linhas são dados pela expressão:

$$\lambda = \frac{R}{\left(\frac{1}{l^2} - \frac{1}{n^2} \right)}$$

onde R é a constante de Rydberg. A série de Lyman foi uma importante confirmação da teoria atômica proposta por Bohr, somente um ano antes.

A lacuna entre o ultravioleta de vácuo e os raios-X permaneceu aberta até o final da década de 20, principalmente devido aos problemas de refletividade das grades de difração até então operadas a grandes ângulos de incidência. Em 1927, Osgood [6] constrói o primeiro espectrógrafo de incidência rasante atingindo a linha $K\alpha$ do carbono em 44\AA e no mesmo ano Dauvillier estende o espectro de raios-X até 121\AA usando um cristal de ácido graxo de largo parâmetro de rede como elemento dispersor.

Fechada a lacuna entre o ultravioleta de vácuo e os raios-X, estava aberto o caminho para um estudo mais detalhado dos elementos com emissões nessa importante faixa do espectro. Segundo a literatura [3], aproximadamente 50% dos elementos neutros, 85% para a primeira ionização e praticamente todos para ionizações de ordens superiores, apresentam linhas nessa faixa de energias.

O nome Ultravioleta de vácuo (VUV) foi proposto pela primeira vez em 1941 por Boyce, em um importante trabalho de revisão [3] e, ainda hoje, é muito utilizado para a faixa do espectro, variando de alguns eV's até poucos keV's. Boyce propôs esse nome porque, para se trabalhar nessa faixa de energias, é obrigatório o uso de instrumentos evacuados.

A figura-1.1 mostra como estão didaticamente divididas as várias regiões do VUV. Na faixa de 1000 a 2000Å ainda é possível o uso de janelas e essa faixa é conhecida como ultravioleta de Schumann pelo seu extenso trabalho nessa região. Abaixo de 1000Å não é possível o uso de janelas e, para comprimentos de onda menores de 300Å, a incidência rasante é obrigatória. A faixa de 2 a 300Å é conhecida como raios-X moles porque alguns elementos apresentam emissões nessa região referentes a transições em níveis atômicos profundos, ao contrário do ultravioleta que, por definição, deve afetar somente elétrons de camadas atômicas externas.

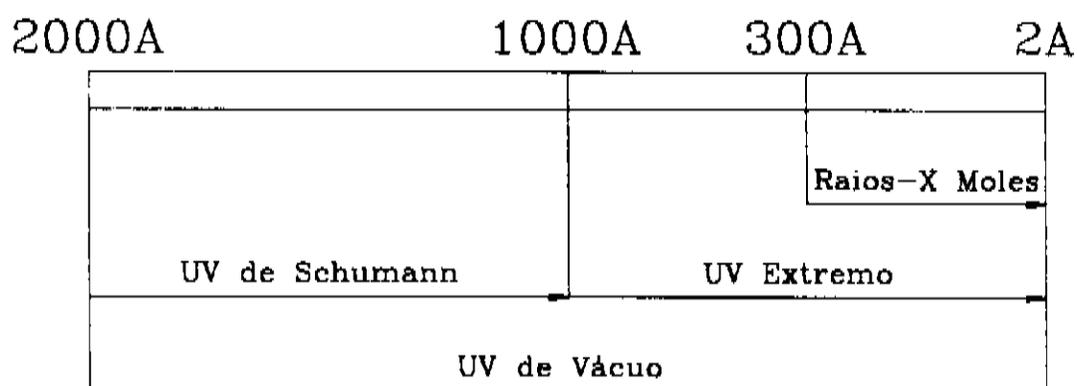


Figura 1.1 As regiões do ultravioleta de vácuo.

1.2 - Propriedades Óticas de Matéria [7,8,9].

De forma geral, um meio material isolante ou condutor, quando submetido a campos eletromagnéticos com energias dos fótons da ordem dos níveis eletrônicos (VUV, raios-X, etc), tem um comportamento muito semelhante ao de metais sujeitos

a campos eletromagnéticos ordinários, para os quais a equação do campo \vec{E} deve obedecer à seguinte equação de onda, derivada da teoria eletromagnética de Maxwell:

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\mu \epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi \mu \sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (1.1)$$

onde, ϵ é a constante dielétrica do meio, μ a permeabilidade magnética e σ a condutividade.

O termo em $\partial \vec{E} / \partial t$ indica que a amplitude do campo \vec{E} é atenuada à medida que esse se propaga no meio.

Admitindo um campo monocromático com frequência angular ω , a equação 1.1 pode ser reescrita como:

$$\nabla^2 \vec{E} + \frac{\omega^2 \mu}{c^2} \left[\epsilon + \frac{4\pi \sigma}{\omega} i \right] \vec{E} = 0 \quad (1.2)$$

Nota-se que a equação 1.2 é idêntica à equação para um meio não condutor ($\sigma=0$) a menos do termo complexo entre colchetes. Para efeitos práticos, podemos considerar uma constante dielétrica complexa ($\hat{\epsilon}$) definida como:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon + \frac{4\pi \sigma}{\omega} i \quad (1.3)$$

e, assim, por analogia ao meio não condutor, podemos, também definir uma velocidade de fase complexa \hat{v} e um índice de refração complexo \hat{n} dados pelas expressões:

$$\hat{v} = \frac{c}{\sqrt{\mu\hat{\epsilon}}} \Rightarrow \hat{n} = \frac{c}{\hat{v}} = \sqrt{\mu\hat{\epsilon}} \quad (1.4)$$

escrevendo \hat{n} como $\hat{n} = n - \beta i$, onde n e β são reais. As partes real e imaginária do índice de refração serão dadas pelas expressões:

$$n^2 = \frac{1}{2} \left\{ \left(\mu^2 \epsilon^2 + \frac{4\mu^2 \sigma^2}{v^2} \right)^{\frac{1}{2}} + \mu\epsilon \right\} \quad (1.5)$$

$$\beta^2 = \frac{1}{2} \left\{ \left(\mu^2 \epsilon^2 + \frac{4\mu^2 \sigma^2}{v^2} \right)^{\frac{1}{2}} - \mu\epsilon \right\} \quad (1.6)$$

A solução mais simples para \vec{E} é uma onda plana se propagando numa direção x genérica:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp \left[i\omega \left(t - \frac{\hat{n}x}{c} \right) \right] \quad (1.7)$$

ou,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\left(\frac{-\omega\beta x}{c}\right) \exp\left[i\omega\left(t - \frac{nx}{c}\right)\right] \quad (1.8)$$

Como a intensidade do campo depende da amplitude ao quadrado de \vec{E} , podemos concluir que o campo tem sua intensidade atenuada exponencialmente à medida que avança no material segundo a lei:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (1.9)$$

onde,

$$\alpha \equiv \frac{2\omega\beta}{c} \equiv \frac{4\pi\beta}{\lambda_0} \quad (1.10)$$

e λ_0 é o comprimento de onda da radiação no vácuo.

A grandeza α é chamada de coeficiente linear de atenuação.

Para que um material seja considerado transparente a um dado comprimento de onda, é necessário que sua espessura seja pequena em comparação com o comprimento $1/\alpha$.

1.2.1 - Refletividade [8].

Quando um campo eletromagnético incide obliquamente em uma dada superfície, a razão entre a amplitude do campo refletido e a amplitude do campo incidente pode ser calculada usando-se as equações de Fresnel:

$$r_p = \left(\frac{E_{or}}{E_{oi}} \right)_p = \frac{\cos\theta_i - \hat{n}\cos\theta_t}{\cos\theta_i + \hat{n}\cos\theta_t} \quad (1.11)$$

e,

$$r_s = \left(\frac{E_{or}}{E_{oi}} \right)_s = \frac{\hat{n}\cos\theta_i - \cos\theta_t}{\hat{n}\cos\theta_i + \cos\theta_t} \quad (1.12)$$

onde r_p e r_s são as componentes do campo com polarizações perpendicular e paralela ao plano definido pelos vetores de onda dos feixes incidente e refletido, θ_i é o ângulo de incidência e θ_t o ângulo de refração definido pela lei de Snell.

$$\hat{n}\sin\theta_i = \sin\theta_t \quad (1.13)$$

Ambos os ângulos θ_i e θ_t são medidos com relação à normal da superfície de incidência.

No caso particular de uma incidência normal ($\theta_i = 0$), então r_p e r_s se reduzem a:

$$r_p = -r_s = \left(\frac{1 - \hat{n}}{1 + \hat{n}} \right) \quad (1.14)$$

A refletividade é definida como a razão entre as intensidades refletida e incidente. Assim, podemos escrever:

$$R = \frac{I}{I_0} = \left(\frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)^2 = r r^* \quad (1.15)$$

ou para $\theta_i = 0$,

$$R = \left| \frac{1 - \hat{n}}{1 + \hat{n}} \right|^2 \quad (1.16)$$

1.2.1.1 - Refletividade no VUV.

Para fótons na região do ultravioleta de vácuo e raios-X, a parte real do índice de refração é praticamente igual à unidade e a parte complexa, em geral, é um número muito pequeno [7]. As figuras 1.2 e 1.3 ilustram bem essa propriedade, mostrando a variação da parte real e complexa do índice de refração do alumínio metálico [10].

É fácil perceber pela expressão 1.16 que, nessa faixa de energias, a refletividade para ângulos de incidência próximos à normal é praticamente nula, havendo, portanto, a necessidade de que ângulos rasantes sejam usados quando se deseje obter uma refletividade satisfatória. A figura-1.4

mostra como varia a refletividade de alguns metais quando iluminados por um feixe monocromático de 35Å. O ângulo crítico θ_c , indicado na figura, é medido com relação à tangente da superfície e estabelece o limite de uso do material como espelho. Fisicamente o ângulo crítico é o ângulo para o qual o fenômeno de reflexão total deixa de ocorrer e pode ser calculado em função do índice de refração pela expressão:

$$\cos\theta_c = \text{Re}(\hat{n}) \quad (1.17a)$$

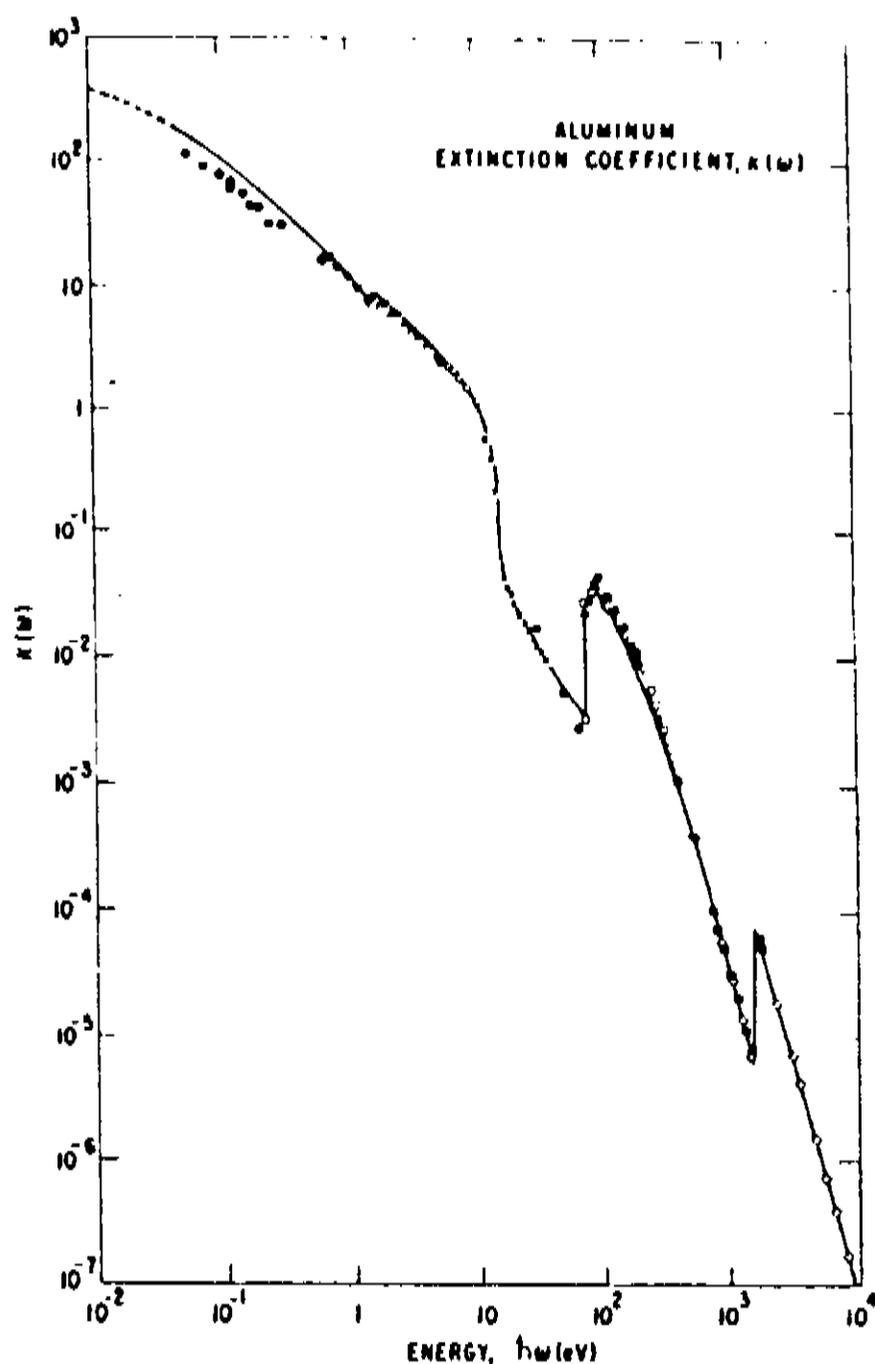


Figura 1.2 Parte complexa do índice de refração do Al [10].

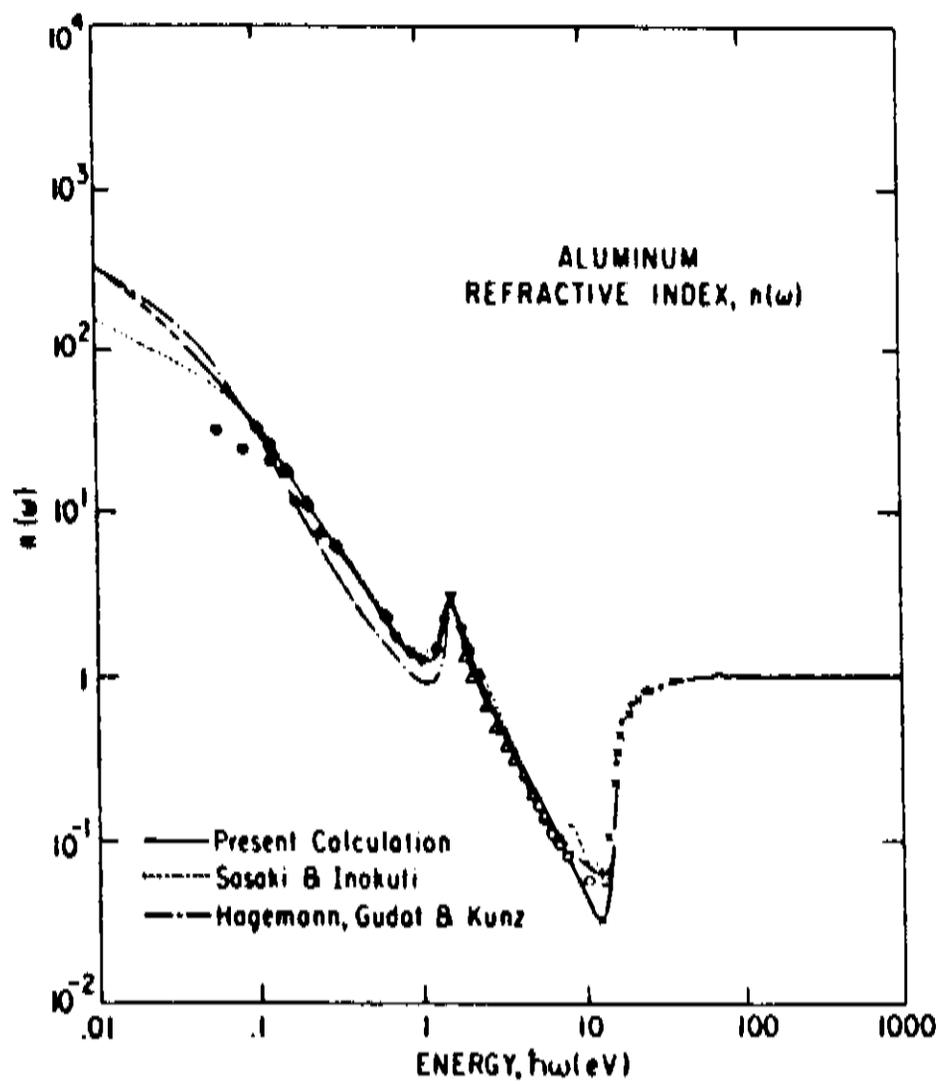


Figura 1.3 Parte real do índice de refração do Al [10].

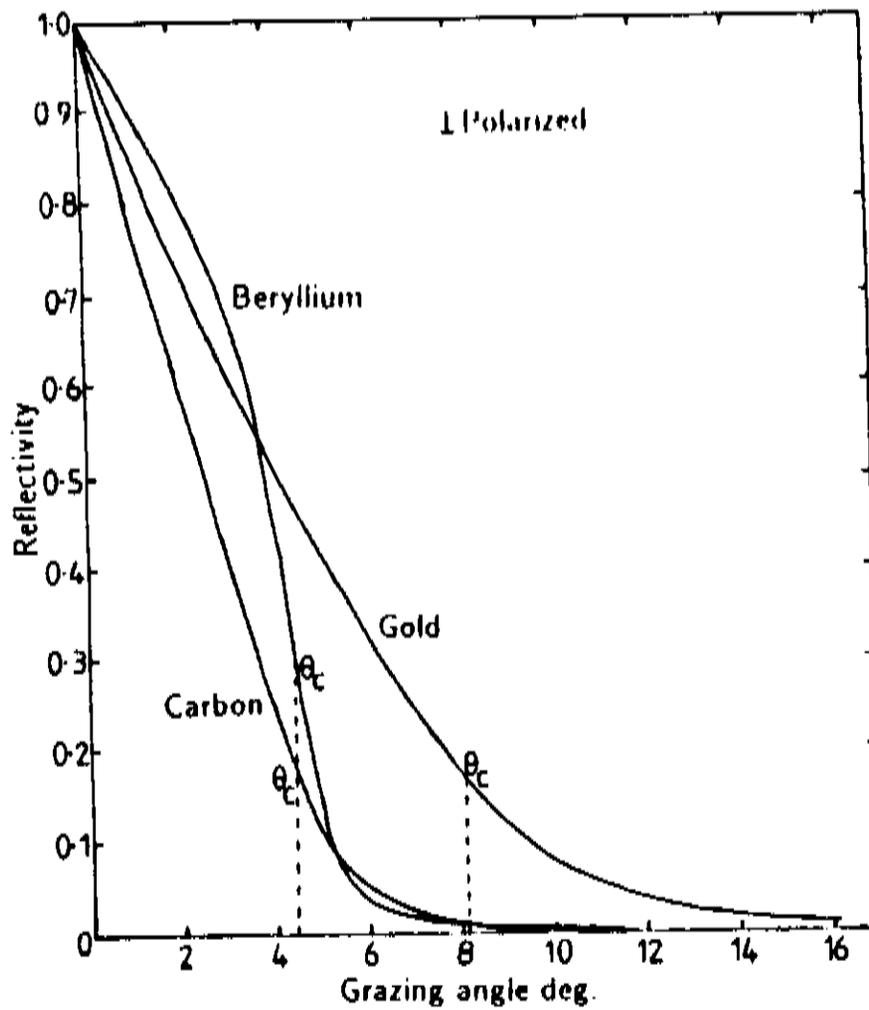


Figura 1.4 Refletividade de alguns metais para $\lambda=35\text{\AA}$ [7].

Usando a teoria elementar de metais [26], o valor de θ_c em função do comprimento de onda λ da luz incidente é dado por:

$$\sin\theta_c = \lambda \left(\frac{e}{mc^2} \frac{N}{\pi} \right)^{1/2} \quad (1.17b)$$

onde, N é o número de elétrons por unidade de volume do material. A tabela-1.1 mostra o comprimento de onda mínimo, para o uso de diversos materiais como espelhos, em função do ângulo de incidência θ .

Material	Densidade g/cc	Número de elétrons por cc x 10 ²³	$\lambda_{\text{mín}} (\text{Å})$
Vidro	2.6	78	379sin θ
Alumínio	2.7	78	379sin θ
Óxido de Alumínio	3.9	115	312sin θ
Prata	10.5	276	201sin θ
Ouro	19.3	466	154sin θ
Platina	21.4	514	147sin θ

Tabela 1.1 - O comprimento de onda mínimo refletido por diversos materiais em função do ângulo de incidência (referência [26]).

O maior problema de se trabalhar com sistemas óticos em ângulos de incidência rasantes é a perda de resolução nas imagens obtidas devido ao aumento das aberrações, especialmente o astigmatismo [7]. Como não existem técnicas simples para avaliar as propriedades das imagens geradas nesses tipos de implementações, é comum o uso de programas de traçado de raios, como o "Shadow" para sistemas VMS [11].

1.3 - Experimentos de fotoabsorção.

De forma geral, um experimento de fotoabsorção pode ser descrito pela figura-1.5.

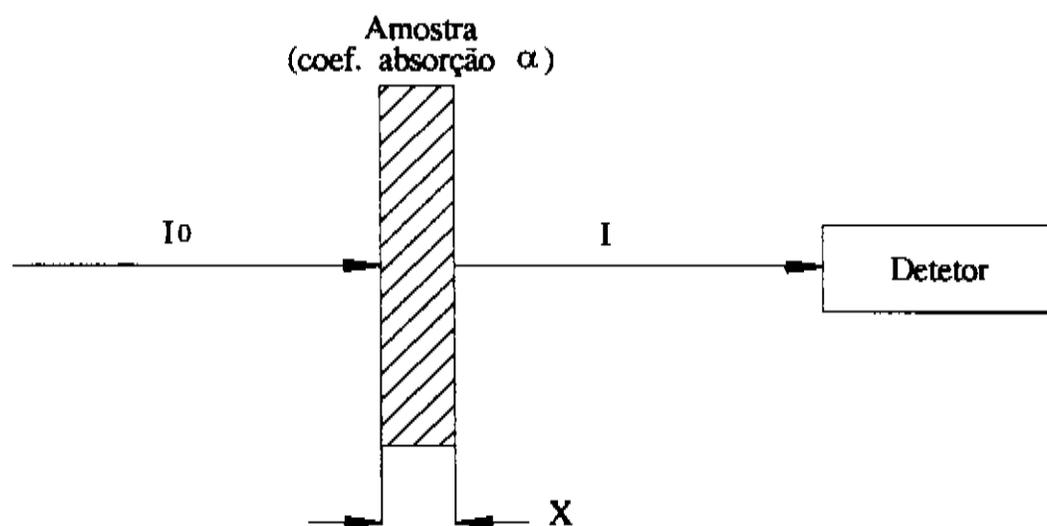


Figura 1.5 Experimento de fotoabsorção.

O feixe monocromático de fótons (de intensidade original conhecida I_0 e energia $\hbar\omega$) atravessa uma amostra de largura x sendo atenuado exponencialmente segundo a lei 1.9.

A intensidade transmitida I é, então, detetada e seu valor comparado com a intensidade original.

Nesse tipo de experimento, é possível determinar, com precisão, o quanto a amostra é opaca ou transparente a determinados comprimentos de onda.

Um outro resultado importante é a avaliação das partes real e imaginária do índice de refração, úteis no cálculo da refletividade de superfícies, como foi visto na seção 1.2.1.

No caso específico de fótons de VUV e raios-X, os principais fenômenos físicos que colaboram para a atenuação do feixe de fótons são: o espalhamento elástico, o espalhamento inelástico e, principalmente, a absorção via efeito fotoelétrico.

1.3.1 - Espalhamento Elástico [7,12].

O espalhamento elástico, coerente ou Thomson pode ser entendido com ajuda da física clássica ondulatória. Na presença do campo eletromagnético, os elétrons fortemente ligados aos átomos do material passam a oscilar com a mesma frequência do campo incidente, emitindo também radiação de mesma frequência. Como a relação de fase entre o campo incidente e o campo espalhado é bem definida, podem ocorrer fenômenos de interferência, favorecendo a reemissão de radiação na direção onde ocorreu interferência construtiva (difração de Bragg). Essa propriedade é muito utilizada na

construção de monocromadores, usando-se cristais como elemento dispersor, principalmente para comprimentos de onda da ordem do espaçamento entre os planos cristalinos.

1.3.2 - Espalhamento Inelástico [5,7,12].

O espalhamento inelástico, incoerente ou Compton é efetuado pelos elétrons tipicamente livres ou fracamente ligados que absorvem parte da energia do fóton original convertendo-a em energia cinética. O fóton espalhado tem energia igual à energia do fóton incidente menos a energia cinética do elétron espalhado, não existindo nenhuma relação de fase com o fóton original.

1.3.3 - Efeito Fotoelétrico [5,7,12,13].

O efeito fotoelétrico, corretamente explicado por Eistein, no começo do século, ocorre quando a energia do fóton incidente é suficientemente grande para ionizar o átomo.

Assim, à medida que a energia do fóton aumenta, o coeficiente de absorção sofre variações abruptas (bordas de absorção) nas energias correspondentes às energias de ligação dos diferentes níveis atômicos. Na prática essas variações não são tão agudas porque os níveis atômicos têm

uma largura finita em energia. Tipicamente, a seção de choque para a absorção do fóton por um elétron da camada K aumenta com $Z^5/\hbar\omega$ para energias imediatamente inferiores à da camada atômica, caindo com $Z^5/(\hbar\omega)^{7/2}$ para energias maiores [12].

Para fótons na região do VUV, a energia individual de cada fóton é tipicamente muito maior que as energias de camadas atômicas externas (alguns elétron volts). Assim, em geral, os átomos são ionizados e grande parte da energia do fóton original é convertida em energia cinética do elétron emitido.

As lacunas criadas nos átomos pelo efeito fotoelétrico são preenchidas por elétrons de camadas mais externas. O processo pode ser acompanhado pela emissão de fótons característicos (fluorescência) ou elétrons Auger (auto-ionização). Os diversos processos de decaimento atômico serão detalhados na seção seguinte desse capítulo.

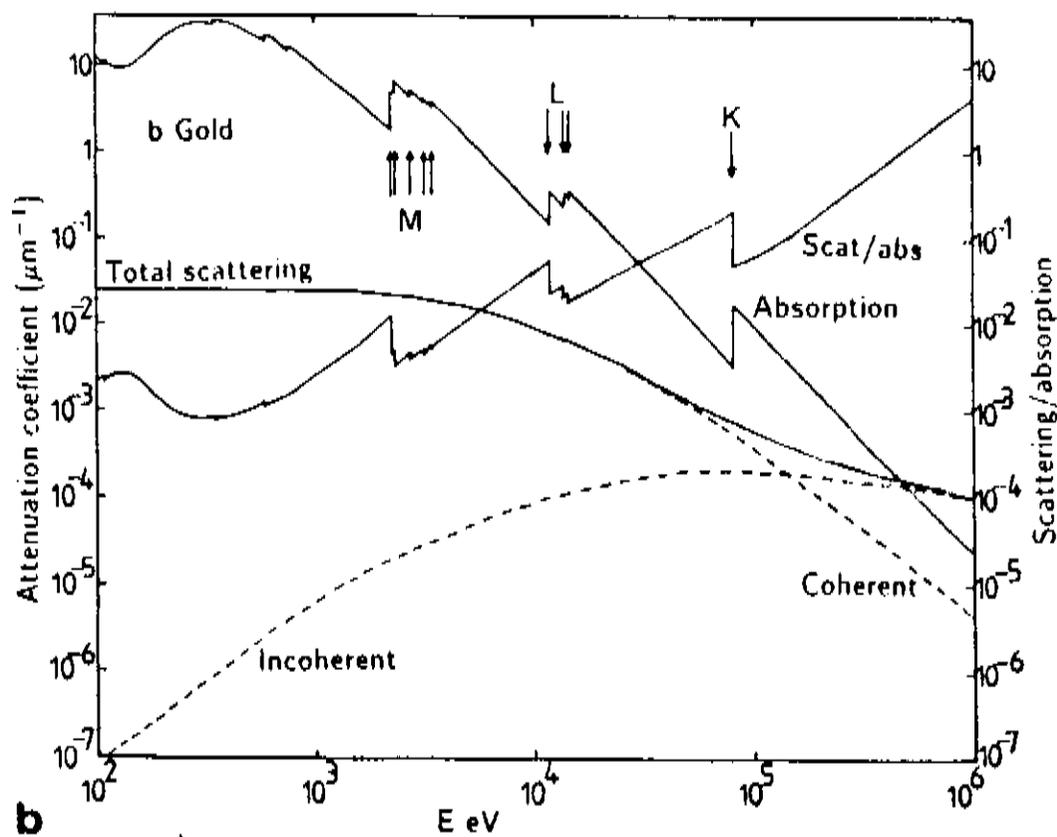
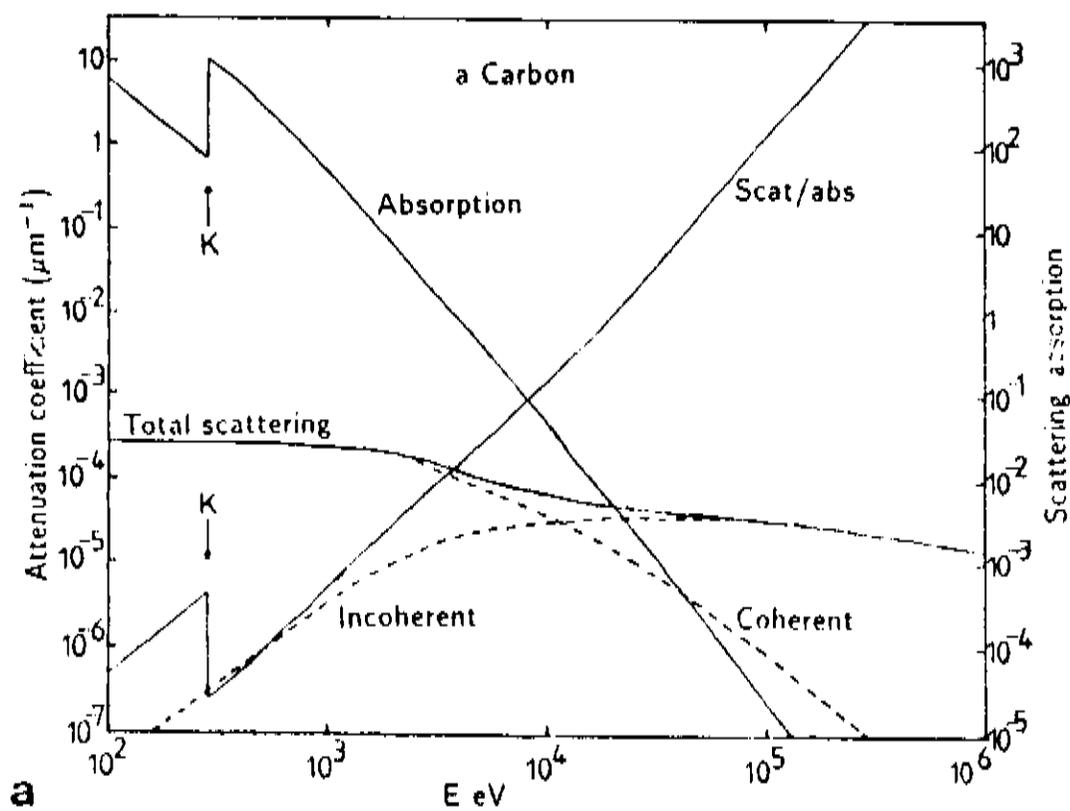


Figura 1.6 Coeficientes de absorção Au e C [7].

A figura-1.6 mostra como varia o coeficiente de absorção do ouro e do carbono em função da energia do fóton incidente. Nos gráficos estão indicadas as contribuições dos

processos de espalhamento elástico, inelástico e fotoelétrico descritos nessa seção. As setas apontam para as bordas de absorção das diversas camadas atômicas.

1.4 - Experimentos de fluorescência [14,15,16,17].

De forma geral, um experimento de fluorescência pode ser representado pela figura-1.7.

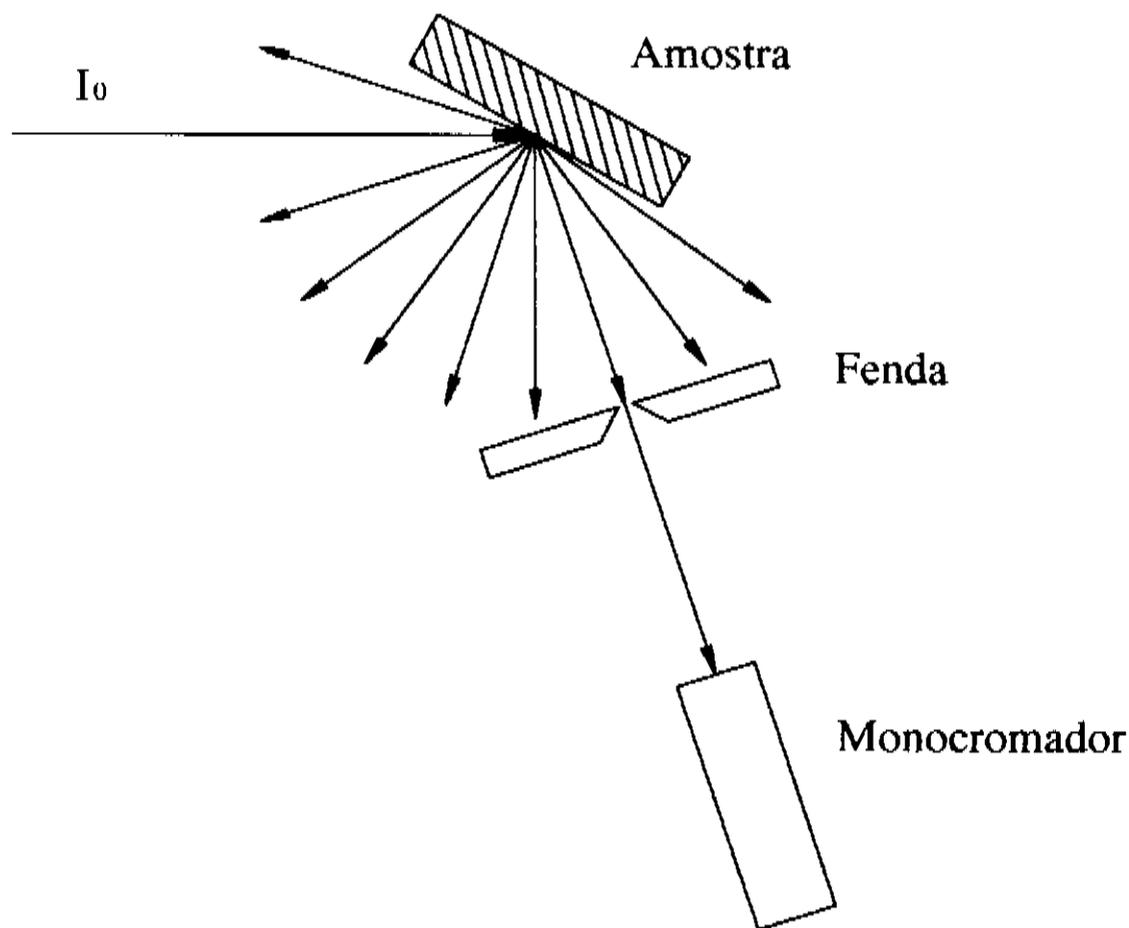


Figura 1.7 Experimento de fluorescência.

A amostra a ser estudada é colocada em uma câmara e excitada por um feixe de intensidade I_0 que cria lacunas nos átomos da amostra. As lacunas são então preenchidas por

elétrons de camadas mais externas, produzindo fótons de fluorescência característicos de cada elemento da amostra. Esses fótons são colimados por uma fenda e, em seguida, as componentes em comprimento de onda são separadas pelo monocromador.

Esses tipos de montagens são amplamente utilizadas em análises químicas onde é possível determinar com precisão a concentração de um determinado elemento na amostra, através de comparações entre as intensidades relativas das diversas linhas espectrais.

Em alguns casos, a influência dos ligantes químicos de um determinado elemento é refletida no formato e posição de suas linhas espectrais [21].

A quantidade mínima de um determinado elemento em uma amostra, para que esse possa ser identificado com precisão, depende de diversos fatores característicos do elemento da amostra e também da instrumentação utilizada. Para alguns elementos, concentrações menores que uma parte por milhão têm sido detetadas.

De forma bem simplificada (desprezando-se a absorção dos fótons de fluorescência pela amostra), o número de contagens devidas à emissão de uma certa linha espectral é dada pelo relação:

$$N = n_2 \omega_i \sigma \epsilon I_0 t \quad (1.18)$$

onde,

n_z é a concentração de átomos com número atômico Z por unidade de área.

ω_i é a probabilidade de que um átomo excitado decaia em uma transição radiativa para a camada ($i=K,L,\dots$) atômica em estudo.

σ é a seção de choque para a produção de lacunas nos átomos da amostra. O valor de σ depende do tipo de projétil utilizado e também da energia do feixe incidente.

ε é a eficiência absoluta do instrumento para o comprimento de onda da linha a ser observada, computadas também a aceitação angular da fenda e a eficiência do sistema de detecção de fótons.

I_0 é a intensidade de projéteis no feixe incidente.

t é o tempo de aquisição.

Para que uma linha espectral seja corretamente identificada é necessário que N seja consideravelmente maior que o "background" sob a linha. Na verdade, o que importa não é N ser maior que o valor absoluto do "background", mas sim, da flutuação estatística desse que varia com a raiz quadrada de sua amplitude,

$$\frac{N}{\sqrt{B}} \geq \xi \quad (1.19)$$

o valor exato de ξ depende de considerações otimistas. Segundo Sparks [15], usando estatística de Poisson, para termos 95% de certeza na identificação de uma linha espectral, devemos ter $N \geq 3.29(\eta B)^{1/2}$, onde η é um número variando entre um e dois que depende do quanto o "background" é conhecido. Para simplificar consideraremos aqui $\eta=1$.

O número de contagens devidas ao "background" de forma análoga a 1.18 é dado por:

$$B = n_T \sigma_B I_0 \epsilon t \quad (1.20)$$

onde,

σ_B é a seção de choque para produção de "background".

n_T é o número total de átomos da amostra por unidade de área.

Assim, podemos rescrever 1.19 como:

$$\frac{N}{\sqrt{B}} \equiv \frac{n_Z}{\sqrt{n_T}} \frac{\sigma \omega_i}{\sqrt{\sigma_B}} \sqrt{I_0 \epsilon t} \geq 3.29 \quad (1.21)$$

Para uma dada amostra, os parâmetros n_Z , n_T e ω_i característicos do material não podem ser alterados.

A eficiência do instrumento ϵ é um outro parâmetro difícil de ser alterado, uma vez que a mesma estação

experimental, em princípio, será usada com diferentes amostras.

O tempo de aquisição, apesar de aumentar a relação sinal/ruído, deve ser considerado cuidadosamente. Tempo de aquisição muito longo não tem utilidade prática, uma vez que mais amostras poderiam ser analisadas se o tempo de exposição for reduzido.

Diferentes tipos de projéteis (fótons, elétrons, prótons, etc) podem ser utilizados para excitar a amostra e a intensidade do feixe incidente deve ser a máxima possível.

1.4.1 - Excitação por partículas carregadas.

O uso de um feixe incidente de partículas carregadas para a produção de lacunas primárias em amostras é amplamente utilizado, sendo os elétrons os mais populares, seguidos pelos prótons e partículas de maior massa.

Os principais pontos a favor do uso de elétrons são:

-Portabilidade e baixo custo dos equipamentos.

-Possibilidade do uso de fluxos elevados ($1\text{mA} \equiv 6 \times 10^{15}$ projéteis/s).

-Facilidade de focalização e posicionamento do feixe através de lentes e defletores eletroestáticos. É possível

se focalizar um feixe de elétrons em diâmetros menores que $1\mu\text{m}^2$.

-A energia do feixe pode ser facilmente controlada, mudando-se o potencial de aceleração dos elétrons.

-A seção de choque para a produção de lacunas por elétrons aumenta com a diminuição do número atômico Z [15], favorecendo o estudo dos elementos mais leves.

Suas maiores desvantagens são:

-Eletrização de amostras isolantes.

-Destruição de amostras delicadas quando sujeitas a fluxos intensos.

-Diminuição considerável na relação sinal/ruído pelo aumento do "background" devido à radiação de freiamento (bremsstrahlung) dos elétrons na amostra.

-As seções de choque para produção de lacunas por um feixe eletrônico são tipicamente 1000 vezes menores que as seções de choque conseguidas com o uso de fótons.

Em algumas aplicações, o uso de partículas carregadas de maior massa é justificado pois estas partículas, em geral, produzem menos "bremsstrahlung". Tipicamente, para prótons, a relação sinal/ruído é cerca de 10 a 100 vezes melhor que as obtidas com elétrons.

1.4.2 - Excitação por fótons.

O uso de fótons na produção de lacunas primárias na amostra apresenta consideráveis vantagens em comparação com as partículas carregadas. Devido às ressonâncias na seção de choque, a eficiência na produção de lacunas aumenta por um fator de 5 a 10, quando a energia é ligeiramente maior que a energia de ligação dos elétrons de uma dada camada atômica [15]. Dependendo do átomo, a eficiência na produção de lacunas pode chegar próxima aos 100% [17].

Uma outra vantagem das ressonâncias na seção de choque é a grande seletividade do nível atômico a ser excitado. Em algumas aplicações é comum o aparecimento de satélites em linhas espectrais devido a interferências causadas pela excitação simultânea de diversos níveis atômicos. A figura-1.8 mostra como um satélite da emissão L do Zn, tem sua intensidade atenuada à medida que a energia do fóton incidente se aproxima da energia da linha em estudo.

A figura-1.9 mostra como varia a seção de choque para a produção de lacunas em função do número atômico Z [19] para diversos tipos de projéteis com diferentes energias.

A relação sinal/ruído em excitações por fótons é também, em geral, muito melhor que as conseguidas com partículas carregadas pois quase não existe a radiação de freiamento. No caso específico de fótons, as contribuições relevantes para o "background" são os fótons espalhados

elástica e inelásticamente e, também, as contagens, no escuro, do sistema de detecção de fótons. Em geral, esses

Zn L Fluorescence from metallic Zinc

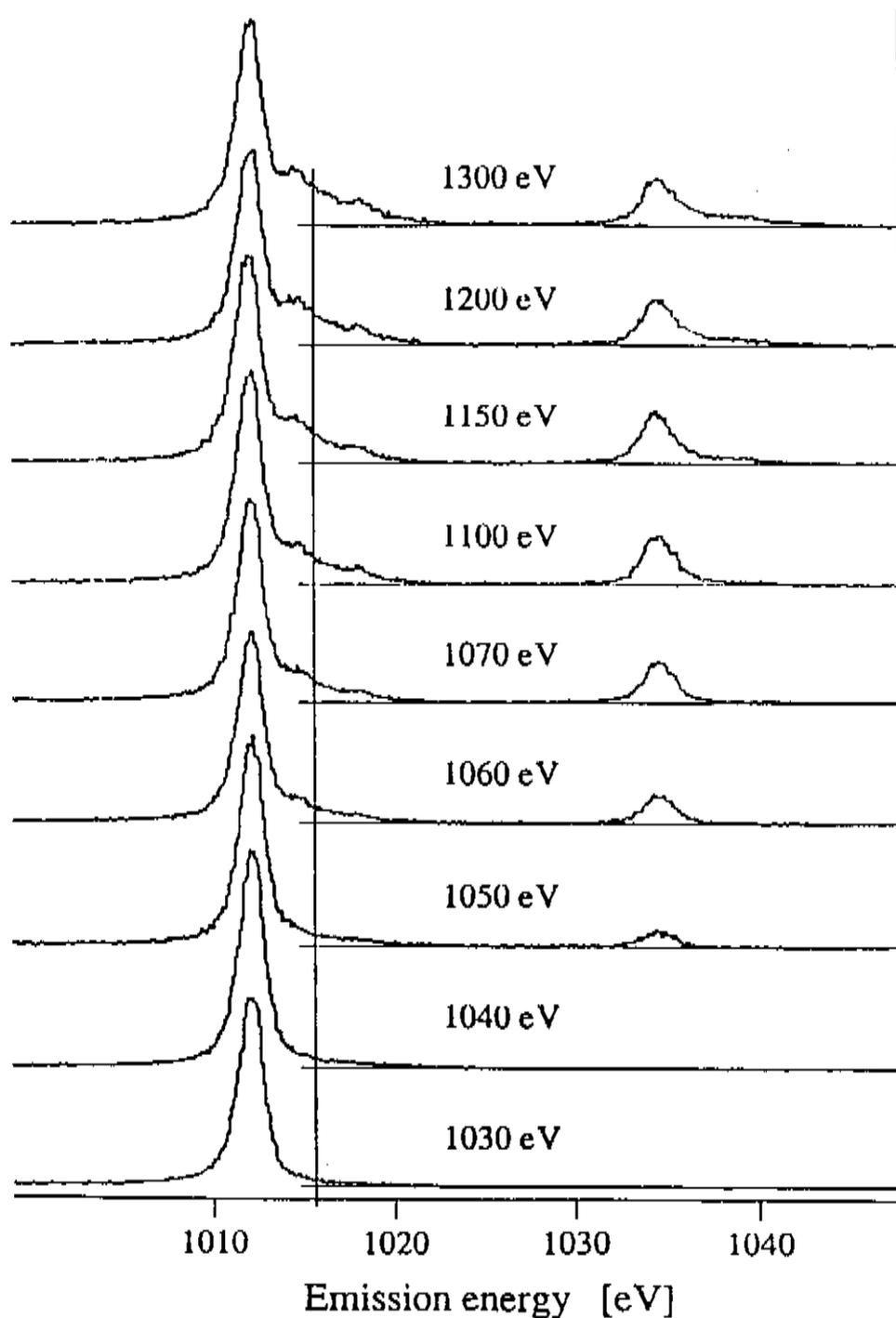


Figura 1.8 Fluorescência do Zn metálico em função da energia do feixe de excitação [19].

fatores são tipicamente algumas ordens de grandeza menores que o "bremsstrahlung" produzido por feixes de elétrons.

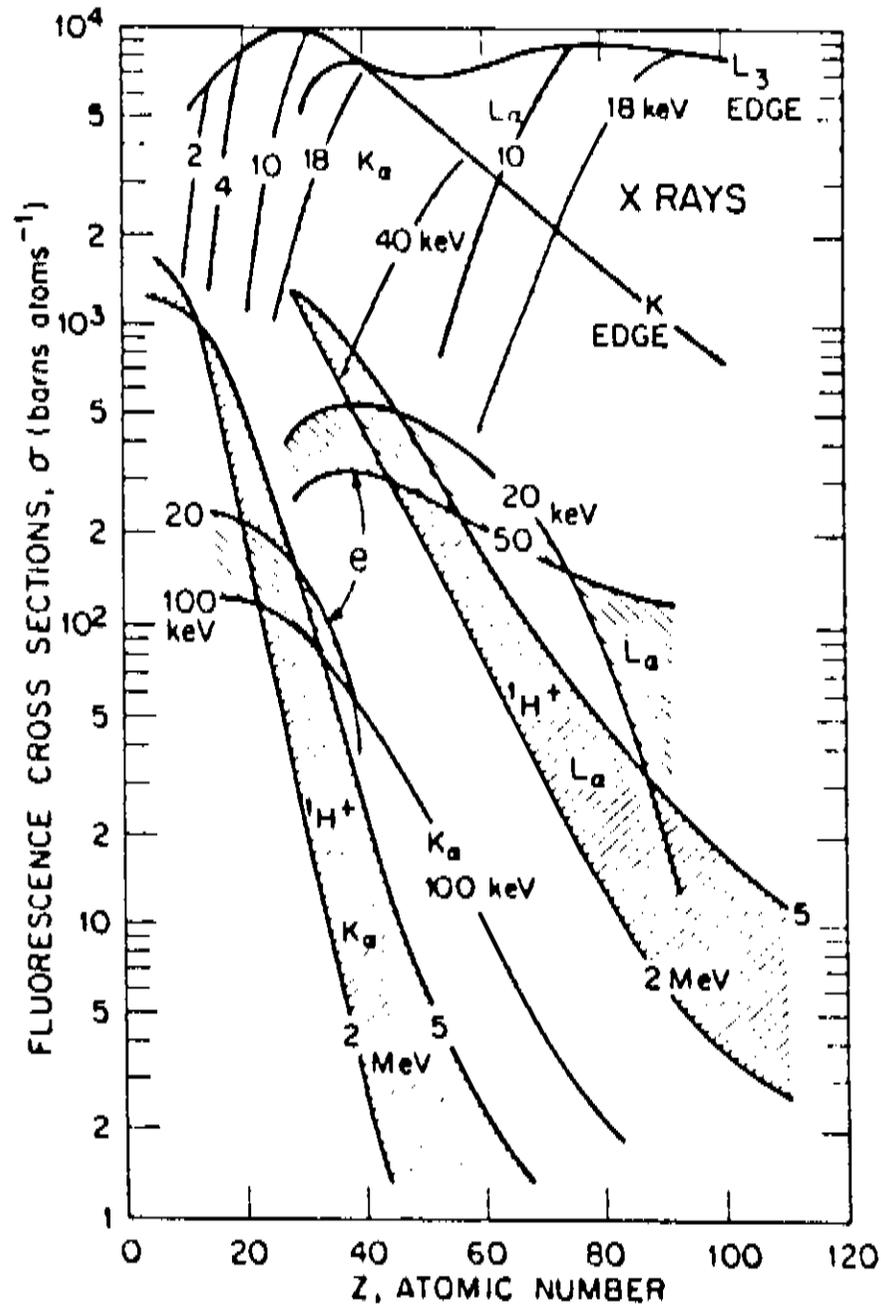


Figura 1.9 Seção de choque para produção de lacunas em função do número atômico Z [15].

A tabela-1.2 compara a excitação de fluorescência por fótons com as produzidas por elétrons e prótons.

Os principais problemas de se usar fótons em experiências de fluorescência (especificamente na faixa de VUV e raios-X moles) são:

- O elevado custo dos equipamentos.

-A necessidade de se eliminar a luz espalhada pela amostra.

-Devido à inexistência de materiais transparentes nesta faixa espectral, não há possibilidade do uso de janelas ou de lentes para se colimar o feixe incidente, devendo o equipamento ser operado em ambiente de vácuo compartilhado pelo feixe incidente, amostra e monocromador.

-Refletividades satisfatórias só são obtidas com ângulos de incidência rasantes (vide seção 1.2.1.1)

-Óticas de reflexão esféricas, quando operadas em ângulos rasantes, apresentam grandes aberrações (especialmente o astigmatismo).

Com o advento dos aceleradores síncrotron, o uso de fótons em experiências de fluorescência passou a ser objeto de grande interesse. Vários equipamentos têm sido desenvolvidos especificamente para uso em aceleradores síncrotron [17,19,25,26], onde as mais diversas tecnologias têm sido utilizadas.

Propriedades comparadas quando fótons com energias de 1.007 a 3 vezes a energia da borda de absorção são utilizados.	Faixa de valores absolutos	Faixa de elementos em função do número atômico (Z)
Seção de choque para produção de lacunas primárias		
K α , fótons/elétrons	30-200	15-50
L α , fótons/elétrons	12-60	40-92
K α , fótons/prótons	6-800	15-50
L α , fótons/prótons	10-350	40-92
Eventos de fluorescência/projétil incidente.		
K α , fótons/elétrons	5-150	15-50
L α , fótons/elétrons	10-50	40-92
K α , fótons/prótons	1-10 ³	15-50
L α , fótons/prótons	3-10 ³	40-92
Relação sinal/ruído		
fótons/elétrons	10 ² -10 ³	≥10
fótons/prótons	10	≈30±5
Seção de choque para produção de "Background"		
fótons/elétrons	≤1	≥10
fótons/prótons	10	≈30±5
Número de projéteis necessários para produzir a mesma relação sinal/ruído.		
fótons/elétrons	7x10 ⁻³ -3x10 ⁻⁵	15-92
fótons/prótons	1-2x10 ⁻⁵	15-92
Quantidade de energia depositada na amostra quando a mesma relação sinal/ruído é utilizada.		
fótons/elétrons	2x10 ⁻³ -10 ⁻⁵	15-92
fótons/prótons	10 ⁻² -10 ⁻⁷	15-92

Tabela-1.2 Comparação entre fótons, elétrons e prótons na excitação de amostras para produção de fluorescência.

Adaptada da referência [15].

1.4.3 - Probabilidades de decaimento atômico (ω_i).

Quando um átomo é ionizado, as lacunas criadas serão preenchidas por elétrons de camadas através de três processos básicos de decaimento [1,12,16]:

- 1 - Emissão de um elétron Auger.
- 2 - Transição Coster-Kronig.
- 3 - Fluorescência.

A figura-1.10 mostra, esquematicamente, cada um desses processos.

A emissão Auger ocorre pela interação eletroestática entre os vários elétrons do átomo. Após o preenchimento da lacuna por um elétron da camada mais externa, a energia da transição é transferida a um outro elétron de um subnível mais externo, sendo esse ejetado com energia cinética igual à diferença entre a energia total transferida e a energia do subnível em que o elétron se encontrava. No processo é gerada uma segunda lacuna que também deverá ser preenchida por algum elétron de uma camada mais externa.

Na transição Coster-Kronig, o que ocorre é um rearranjo dos elétrons de subníveis de uma mesma camada atômica. As lacunas em subníveis inferiores são preenchidas por elétrons de subníveis superiores.

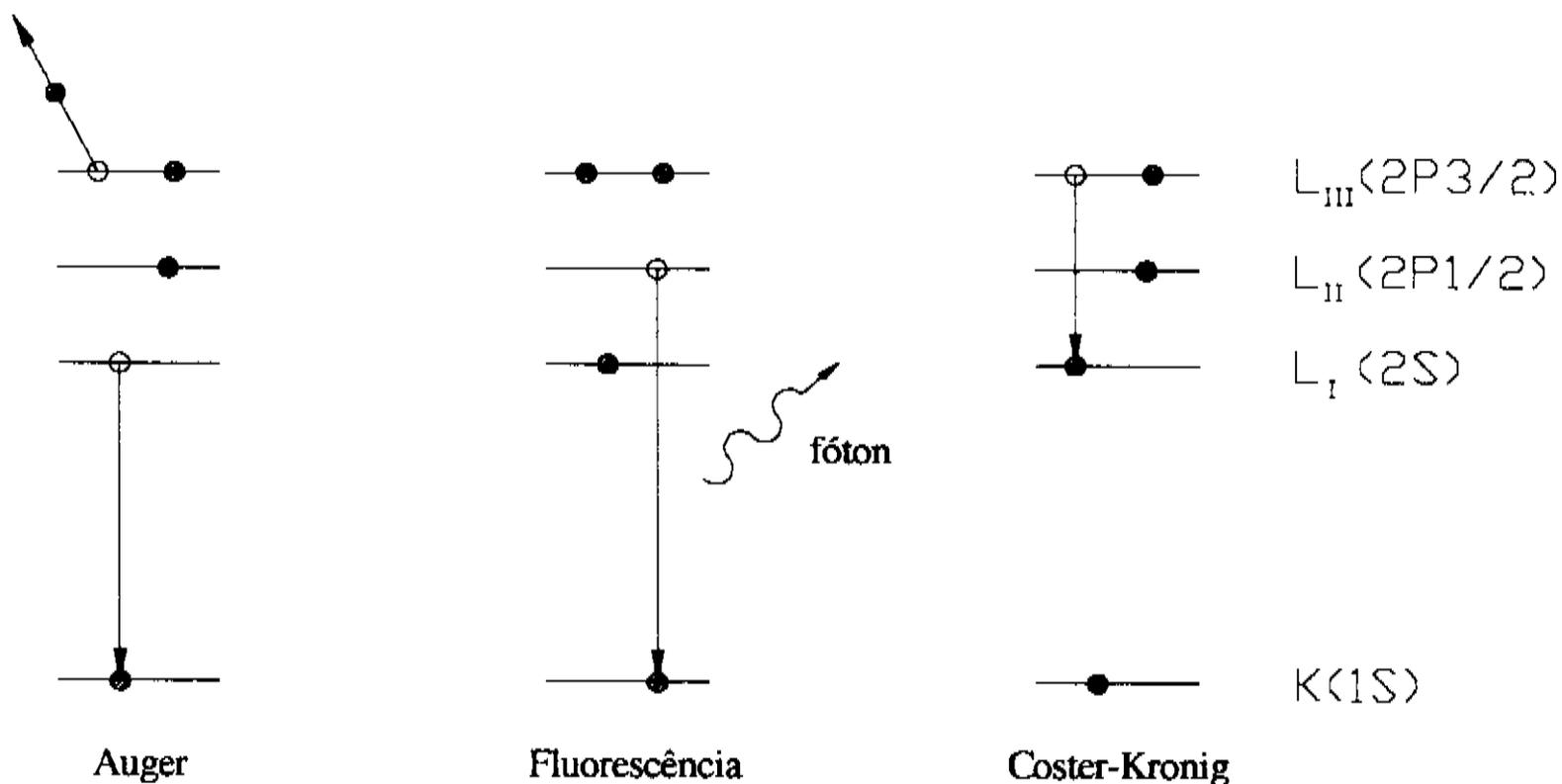


Figura 1.10 Processos de decaimento atômico.

Para que haja fluorescência (emissão de um fóton característico) é necessário que as funções de onda dos níveis final e inicial dos átomos se sobreponham no espaço real. Esses tipos de transições devem obedecer as regras de seleção de dipolo elétrico $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m_j = 0, \pm 1$, e $\Delta j = 0, 1$ [20,21,22] e a energia do fóton emitido $\hbar\omega$ é igual à diferença entre as energias dos níveis final e inicial. Transições por quadripolo elétrico e dipolo magnético também são possíveis, porém com intensidades pelo menos duas ordens de grandeza menores.

A probabilidade de que um átomo decaia através de uma transição radiativa (fluorescência) ω_i , cai abruptamente para valores pequenos do número atômico Z . A figura-1.11 mostra como varia ω_k em função do número atômico Z .

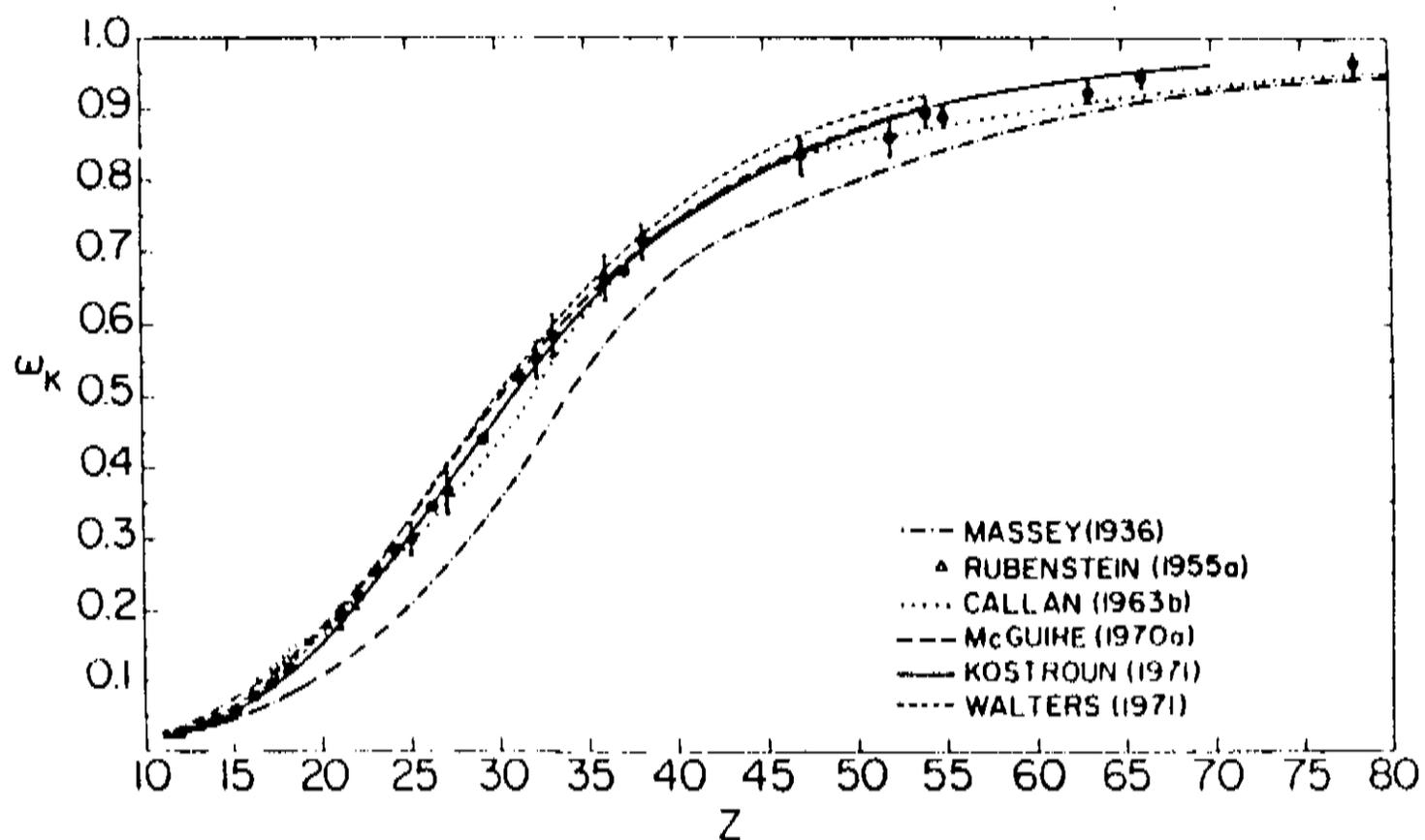


Figura 1.11 Probabilidade de ocorrer uma transição radiativa para a camada atômica K em função do número atômico Z [16].

Em geral, os elementos com Z pequeno são os que apresentam emissões na faixa de VUV e raios-X moles. Para esses elementos, a probabilidade de um decaimento radiativo ocorrer é tipicamente da ordem de 10^{-2} a 10^{-6} [16,17]. Isso mostra a dificuldade de se estudar emissões nessa faixa espectral.

A figura-1.12 mostra como varia a seção de choque para produção de fluorescência (produto $\sigma\omega_i$) em função do número atômico Z para diversos tipos de projéteis com diferentes energias.

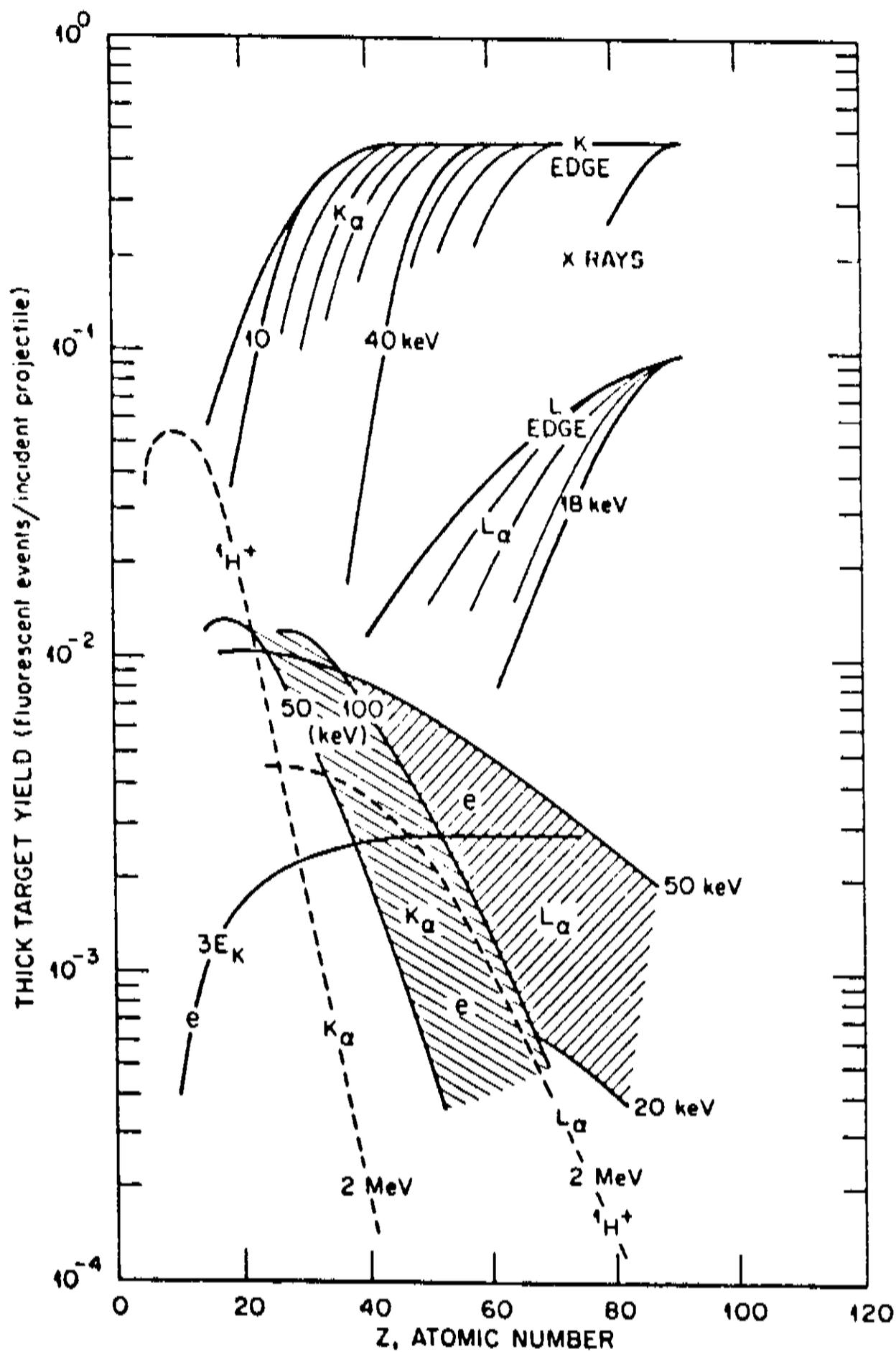


Figura 1.12 Seção de choque para produção de um evento de fluorescência em função do número atômico Z [15].

1.5 - Fontes de radiação VUV.

No início da espectroscopia VUV, era comum o uso de centelhadores montados diretamente nas câmaras de vácuo. Os

eletrodos desses centelhadores eram construídos com o próprio material que se desejava estudar e uma tensão da ordem de 50000 Volts [23] era necessária para abrir um arco em ambiente de vácuo.

O uso de lâmpadas de descarga gasosa também era e, em algumas aplicações ainda é, uma prática comum. Injeta-se um gás que contenha algumas linhas conhecidas na faixa espectral que se deseje trabalhar em uma ampola. Esse gás é então ionizado através de uma descarga de alta tensão ou um gerador de RF. Os fótons VUV produzidos pelo decaimento dos átomos excitados do gás são direcionados para a amostra através de um pequeno orifício (capilar). A pressão baixa na câmara de vácuo é garantida por um bombeamento diferencial.

O problema no uso de lâmpadas de descarga gasosa é a falta de flexibilidade na escolha dos comprimentos de onda da radiação produzida e, também, as dificuldades em se obter fluxos razoáveis e devidamente colimados.

O uso de aceleradores síncrotron [1,17,19,24], como fontes de radiação, veio solucionar grande parte dos problemas até recentemente comuns em espectroscopia VUV.

As principais características da luz síncrotron são:

- focalização natural no plano da órbita do anel
- radiação branca com espectro contínuo variando desde o infravermelho ($\lambda \cong 10^{-2}$ mm) até os raios-X ($\lambda \cong 10^{-7}$ mm).

-radiação de alta intensidade tipicamente 1000 vezes maior que as fontes convencionais nas faixas de raios-X e VUV.

-radiação 100% linearmente polarizada no plano da órbita e circularmente polarizada acima e abaixo dessa.

-possibilidade do aumento da intensidade da radiação, com o uso de dispositivos de inserção ("wigglers" e onduladores).

Essas características da radiação síncrotron permitiram a realização de experiências que, até recentemente, eram praticamente impossíveis de serem implementadas, abrindo um amplo espectro de aplicações, tanto em ciência básica quanto em aplicações tecnológicas de ponta.

Indiscutivelmente, a radiação síncrotron é a melhor fonte de fótons VUV, atualmente disponível.

2 - Espectrógrafos.

Neste capítulo descreveremos a teoria básica das grades de difração e suas aplicações em espectrógrafos para a região do ultravioleta de vácuo. Para simplificar nossa análise, não serão consideradas as aberrações de ordem superior (como o coma e o coma astigmático) produzidas pelas grades de difração.

2.1 - Introdução.

O instrumento básico em qualquer experiência de fotoemissão é o "Espectrógrafo". Responsável por separar e identificar os vários comprimentos de onda emitidos pela amostra, seu princípio de funcionamento repousa nas características óticas do elemento dispersor, que é o "coração" do espectrógrafo e, efetivamente, responsável pela separação dos comprimentos de onda. Tipicamente esse elemento dispersor pode ser um prisma ou uma grade de difração.

Devido às características de opacidade dos materiais à radiação VUV, como foi visto no capítulo anterior, nesta faixa espectral o uso de grades de difração é obrigatório.

As principais vantagens de espectrógrafos dotados de grades de difração são:

- operação em uma ampla faixa de comprimentos de onda.
- alto poder de resolução.

-pouca luz espalhada.

-dispersão das linhas espectrais aproximadamente linear em comprimento de onda (para radiação incidindo próximo a normal).

-possibilidade de medidas precisas dos comprimentos de onda.

-focalização natural do espectro quando grades esféricas são utilizadas.

2.2- Grades de difração [25,26,27].

Em 1882, o Prof. H. A. Rowland, combinando os princípios de funcionamento das grades de difração planas e das propriedades de focalização dos espelhos esféricos, construiu a primeira grade de difração côncava. Esse tipo de grade apresenta excelentes, porém simples, propriedades de focalização. Se uma grade côncava é posicionada tangencialmente a um círculo de diâmetro igual ao raio de curvatura dessa grade, o espectro de um ponto iluminado sobre o círculo será focalizado também sobre esse mesmo círculo (figura 2.1). Tal círculo é conhecido como "círculo de Rowland" e é a base de montagem de praticamente todos os espectrógrafos atualmente em operação.

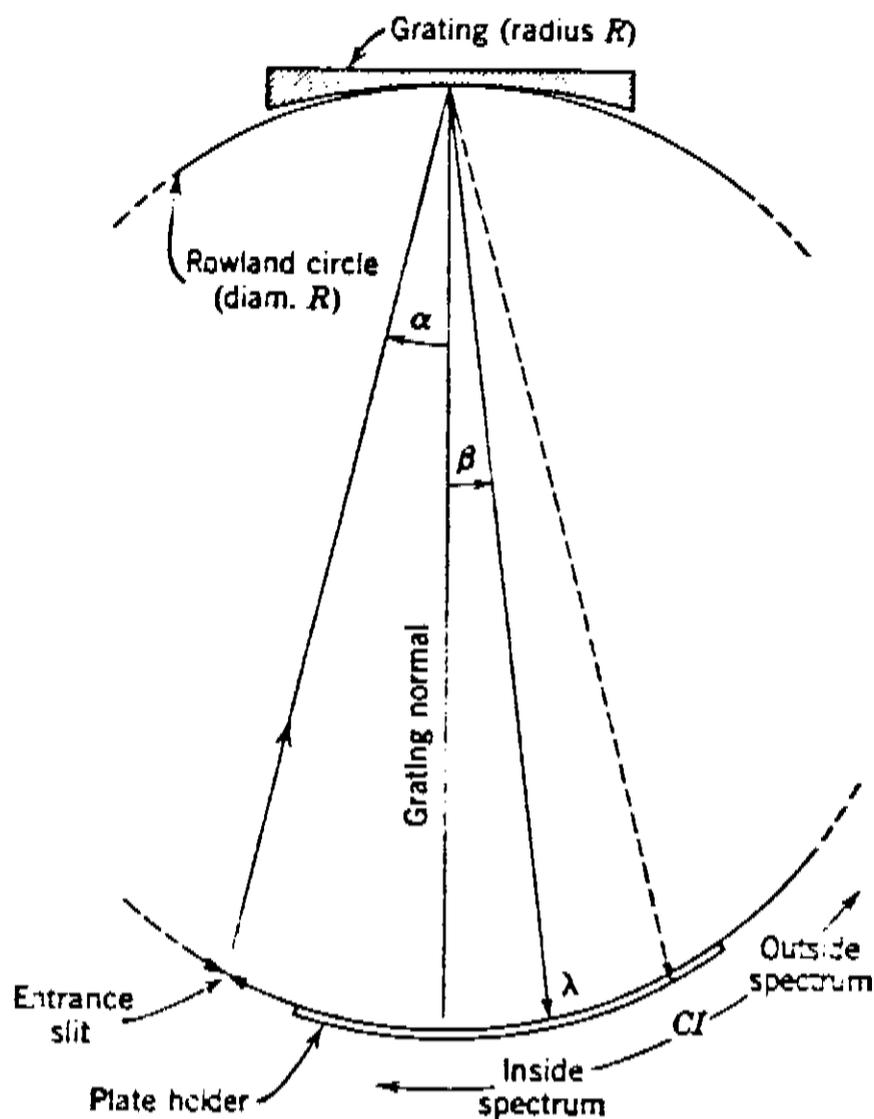


Figura 2.1 Círculo de Rowland.

2.2.1- Teoria.

A teoria de operação das grades de difração côncavas foi em grande parte desenvolvida pelo próprio Rowland. Ele mostrou que os sulcos traçados sobre a superfície esférica deveriam ser equidistantes ao longo da corda que liga os pontos extremos do seguimento de arco definido pela curvatura da grade.

Desde 1883 inúmeros colaboradores têm aperfeiçoado a teoria de Rowland. Um dos trabalhos mais completos nesse sentido foi feito por Namioka [28], usando princípios de ótica geométrica.

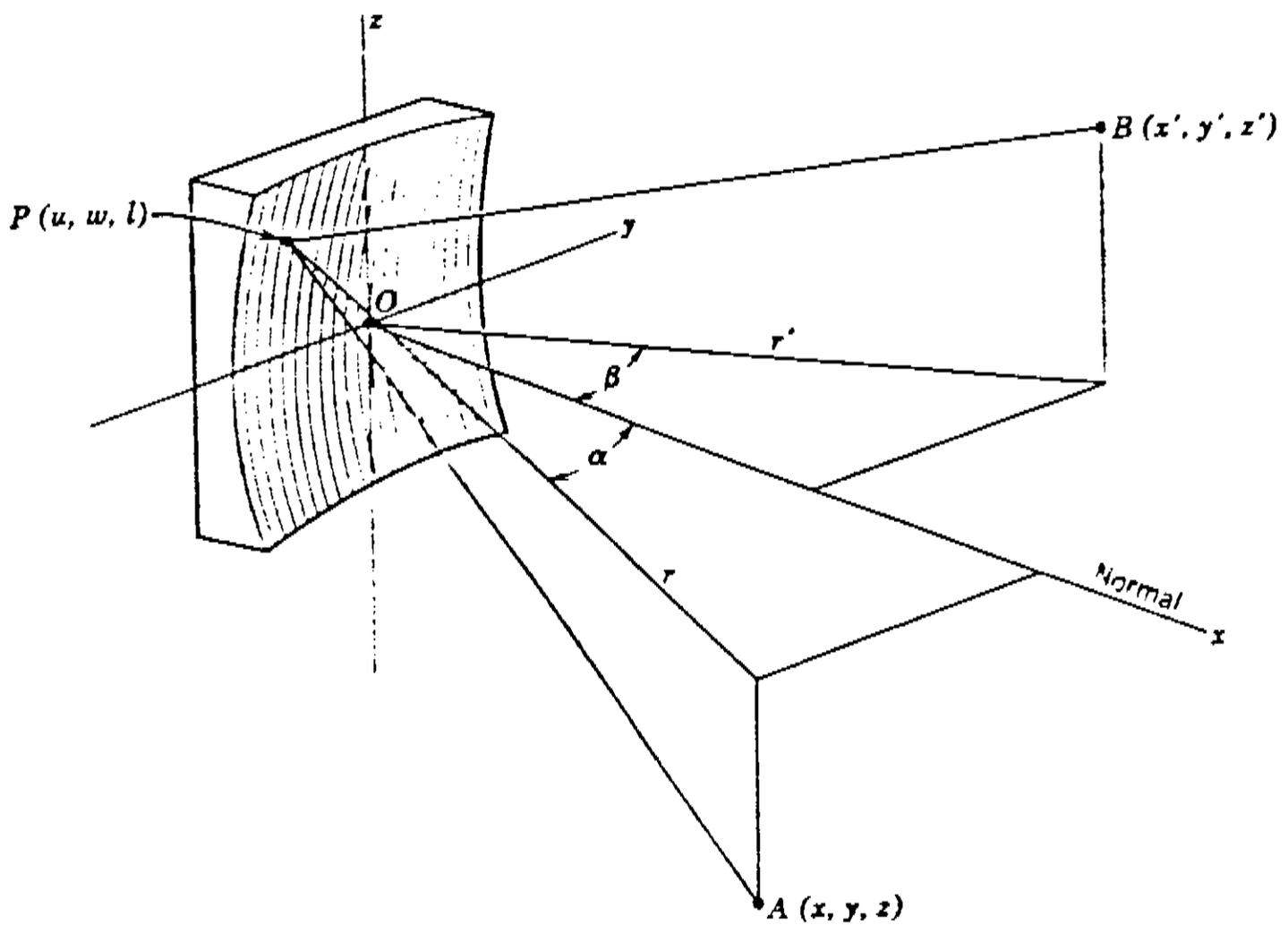


Figura 2.2 Definição do sistema de coordenadas.

Com os princípios de ótica geométrica é possível determinar as propriedades de focalização da grade, bem como o grau de astigmatismo presente na imagem formada. Adotando um sistema de coordenadas cartesianas com origem "O" localizada no centro da grade, com eixo x normal à superfície e z paralelo aos sulcos, podemos definir $A(x, y, z)$, $B(x', y', z')$ e $P(u, w, l)$ como os pontos sobre a fenda de entrada, imagem e superfície da grade, respectivamente (ver figura 2.2). A condição necessária para que dois raios de $A(x, y, z)$ refletidos por dois sulcos adjacentes sofram interferência construtiva em $B(x', y', z')$ é que a diferença de caminho ótico entre os dois feixes seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Isto é, a

diferença de caminho ótico deve ser igual a $m\lambda$ onde, $m=1,2,3\dots$ etc é a chamada ordem espectral. Assim, a diferença de caminho ótico para dois raios refletidos por sulcos distantes W um do outro numa grade com constante de separação entre os sulcos igual a d será: $m\lambda W/d$. Dessa forma, a focalização em $B(x',y',z')$ de todos os raios refletidos pela grade, para qualquer caminho ótico APB , com $P(u,w,l)$ variando sobre a superfície da grade, pode ser representada pela função caminho F dada por:

$$F = AP + BP + \frac{Wm\lambda}{d} \quad (2.1)$$

onde,

$$(AP)^2 = (x-u)^2 + (y-w)^2 + (z-l)^2 \quad (2.2)$$

e

$$(BP)^2 = (x'-u)^2 + (y'-w)^2 + (z'-l)^2 \quad (2.3)$$

Usando coordenadas cilíndricas podemos reescrever x, x', y, y' como: $x=r\sin\alpha, x'=r'\sin\beta, y=r\cos\alpha$ e $y'=r'\cos\beta$. Os ângulos α e β terão sinais opostos se estiverem em lados diferentes do plano xz e representam, respectivamente, os ângulos de incidência e difração.

Supondo que se trata de uma grade côncava, os pontos $P(u,w,l)$ estão distribuídos em uma superfície esférica de raio R centrada no ponto $(x=R)$. Assim, podemos também escrever:

$$(u - R)^2 + w^2 + l^2 = R^2 \quad (2.4)$$

ou,

$$u = R \pm [R^2 - (w^2 + l^2)]^{1/2} \quad (2.5)$$

onde somente o sinal negativo que representa o hemisfério tangente à grade tem significado nessa aplicação.

Escrevendo agora os caminhos AP e BP nas coordenadas cilíndricas definidas acima e aplicando a condição 2.5 teremos:

$$\begin{aligned} (AP)^2 &= (r - w \sin \alpha)^2 + (z - l)^2 - l^2 \frac{r \cos \alpha}{R} + w^2 \left(\cos^2 \alpha - \frac{r \cos \alpha}{R} \right) \\ &+ \frac{(w^2 + l^2)^2}{4R^2} \left(1 - \frac{r \cos \alpha}{R} \right) \left(1 + \frac{w^2 + l^2}{2R^2} + \dots \right) \end{aligned} \quad (2.6)$$

e

$$\begin{aligned} (BP)^2 &= (r' - w \sin \beta)^2 + (z' - l)^2 - l^2 \frac{r' \cos \beta}{R} + w^2 \left(\cos^2 \beta - \frac{r' \cos \beta}{R} \right) \\ &+ \frac{(w^2 + l^2)^2}{4R^2} \left(1 - \frac{r' \cos \beta}{R} \right) \left(1 + \frac{w^2 + l^2}{2R^2} + \dots \right) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Tirando a raiz quadrada dessas expressões e substituindo em 2.1, a função caminho ótico F pode ser encontrada.

De acordo com o princípio do mínimo tempo de Fermat, o ponto B tem que ser tal que F seja extrema para qualquer ponto P sobre a grade. Como, em geral, A e B são fixos, as condições necessárias para que F seja extrema são:

$$\frac{\partial F}{\partial w} = 0 \quad (2.8a)$$

$$\frac{\partial F}{\partial l} = 0 \quad (2.8b)$$

Se as condições 2.8a e 2.8b forem satisfeitas simultaneamente para qualquer par (l, w) e um ponto B fixo, então, B será um ponto de foco perfeito. Entretanto, uma imagem perfeita não pode ser obtida com grades côncavas. Como em um espelho esférico, a imagem de uma fonte pontual sofrerá de astigmatismo, ou seja, será primeiro focalizada em uma linha vertical (focalização horizontal) e depois em uma linha horizontal (focalização vertical).

As expressões 2.8a e 2.8b podem ser desenvolvidas em séries de potências de l e w , com coeficientes que dependem de r , r' , α , β , z e z' . Aí, a condição para ter um foco perfeito em B é que todos os coeficientes da expansão se anulem.

As expressões para esses coeficientes, supondo várias geometrias, estão dadas em muitos lugares [25,28,53]. Nesta tese, como mero exercício, usou-se o programa "MathCad" para Windows, que faz operações simbólicas, e desenvolveram-se as expressões 2.8a e 2.8b até termos de 2ª ordem em l e w , recuperando os coeficientes dados na literatura. Em particular a condição para que o ponto B seja a posição de melhor focalização horizontal é dada por:

$$\frac{\cos^2 \alpha}{r} - \frac{\cos \alpha}{R} + \frac{\cos^2 \beta}{r'} - \frac{\cos \beta}{R} = 0 \quad (2.9)$$

duas soluções possíveis para a equação (2.9):

$$r = R \cos \alpha, \quad r' = R \cos \beta \quad (2.10)$$

e,

$$r = \infty, \quad r' = \frac{R \cos^2 \beta}{\cos \alpha + \cos \beta} \quad (2.11)$$

A expressão 2.10 é a equação do círculo de Rowland expressa em coordenadas polares. Esse resultado revela o fato de que todos os comprimentos de onda estarão focalizados horizontalmente sobre o círculo de Rowland. Em geral, essa é a condição utilizada em espectroscopia, uma vez que a imagem de uma fenda de entrada montada na vertical estará, também, focalizada na vertical, sobre o círculo de Rowland.

A focalização secundária ou vertical tem importância somente para a redução ou eliminação do astigmatismo. A condição para melhor focalização vertical é dada pela equação:

$$\frac{1}{r} - \frac{\cos\alpha}{R} + \frac{1}{r'} - \frac{\cos\beta}{R} = 0 \quad (2.12)$$

a exemplo de 2.9, duas soluções são possíveis para a equação 2.12:

$$r = \frac{R}{\cos\alpha}, \quad r' = \frac{R}{\cos\beta} \quad (2.13)$$

e,

$$r = \infty, \quad r' = \frac{R}{\cos\alpha + \cos\beta} \quad (2.14)$$

A equação 2.13 descreve a reta ξ da figura 2.3 tangente ao círculo de Rowland. Assim, qualquer ponto luminoso sobre a reta ξ terá uma imagem focalizada verticalmente sobre a referida reta e alongada em uma linha horizontal.

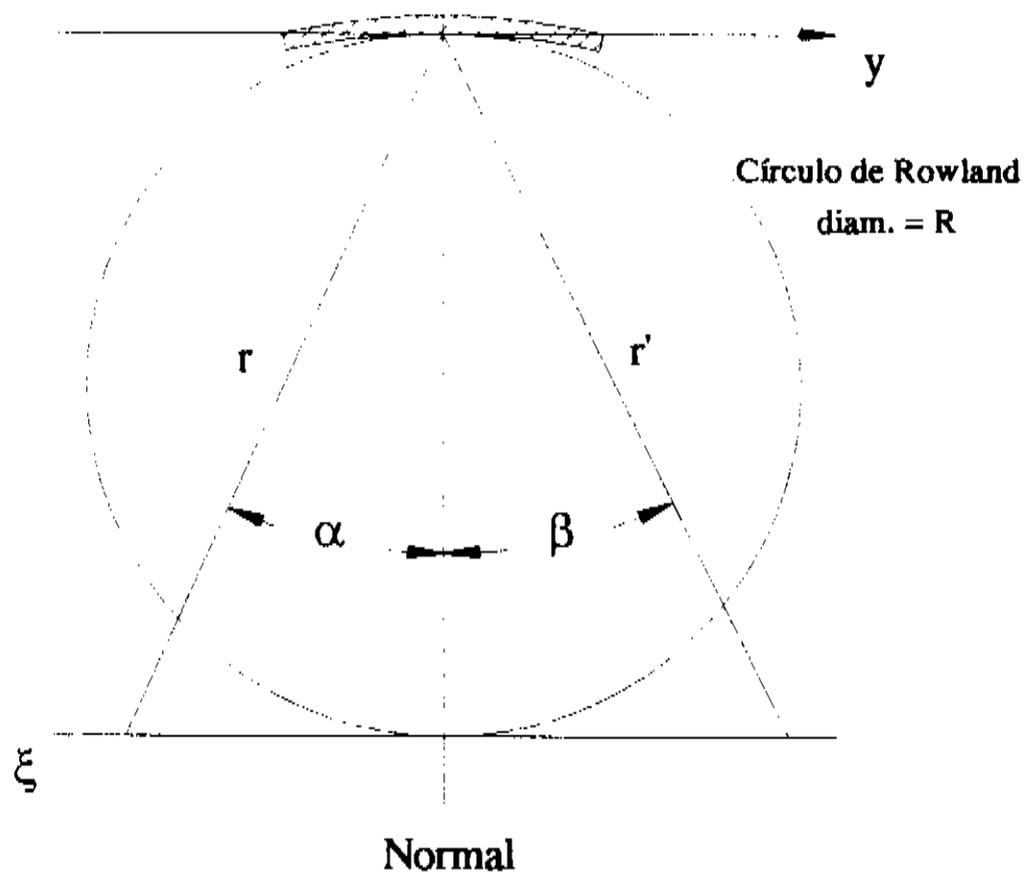


figura 2.3 Focalização vertical.

As equações 2.11 e 2.14 representam a condição onde a luz incidente é paralela ao eixo normal à superfície da grade. Se o espectro é obtido próximo à normal ($\cos\beta \approx 1$), ambas as equações são idênticas e se reduzem a $r' = R/(1 + \cos\alpha)$. Ou seja, ambas as focalizações vertical e horizontal coincidem gerando uma imagem praticamente livre de astigmatismo. Essa condição é muito utilizada em espectrógrafos onde a grade é iluminada próximo à normal $r' \approx R/2$.

Demonstra-se também, usando-se as equações 2.8a e 2.8b, que para o raio central, o caminho ótico AOB deve obedecer à seguinte equação:

$$\left(1 + \frac{z^2}{r^2}\right)^{-1/2} (\sin\alpha + \sin\beta_0) = \frac{m\lambda}{d} \quad (2.15)$$

e

$$\frac{z}{r} = \frac{-z'_0}{r'_0} \quad (2.16)$$

onde, (r'_0, β_0, z'_0) são as coordenadas da imagem de um ponto sobre o raio central.

As equações 2.15 e 2.16 representam, respectivamente, a equação da grade e a relação geométrica entre o objeto e a sua imagem. Na prática, o termo $z^2/r^2 \ll 1$ e, portanto, pode ser desprezado. Assim, a equação da grade se reduz a:

$$\pm m\lambda = d(\sin\alpha + \sin\beta) \quad (2.17)$$

A equação 2.17 é semelhante à equação da grade plana. O sinal negativo é usado quando $|\beta| < |\alpha|$ (ordens externas) e o sinal positivo quando $|\beta| > |\alpha|$ (ordens internas).

2.2.2 - Dispersão.

A dispersão indica como os vários comprimentos de onda, separados pela grade, estarão distribuídos ao longo do círculo de Rowland.

A "dispersão angular" é definida como $d\beta/d\lambda$ e pode ser calculada diferenciando-se a equação da grade 2.17.

Para um ângulo de incidência α fixo, teremos:

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{m}{d \cdot \cos\beta} \quad (2.18)$$

Freqüentemente, a quantidade de interesse não é $d\beta/d\lambda$, mas sim, a dispersão em comprimentos de onda por unidade de comprimento sobre o círculo de Rowland. Reescrevendo 2.18 como:

$$\frac{d\beta}{dl} \frac{dl}{d\lambda} = \frac{m}{d \cdot \cos\beta} \quad (2.19)$$

e usando a relação $Rd\beta=dl$ válida para o círculo de Rowland, onde R é o raio da grade de difração, teremos:

$$\frac{d\lambda}{dl} = \frac{d \cdot \cos\beta}{mR} \quad (2.20)$$

No caso particular de R expresso em metros e $1/d$ ser o número de sulcos por milímetro, a equação 2.20 pode ser reescrita em unidades práticas como:

$$\frac{d\lambda}{dl} = \frac{\cos\beta}{mR \left(\frac{1}{d}\right)} \times 10^4 \quad (\text{Å/mm}) \quad (2.21)$$

2.2.3 - Poder de Resolução.

Poder de resolução e dispersão são quantidades com significado intimamente correlacionados. Enquanto a dispersão determina a separação entre dois comprimentos de onda, o poder de resolução determina o quanto essa separação será distinta.

Duas linhas serão consideradas distintas (ou resolvidas) se a intensidade de uma for desprezível sob o máximo da outra. Essa proposição é conhecida como critério de Rayleigh.

Demonstra-se que, para grades esféricas, o poder de resolução é dado por [27]:

$$\mathfrak{R} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{m}{d} W_g = mN \quad (2.22)$$

onde λ é o comprimento de onda central, W_g é a largura iluminada da grade e N é o número total de sulcos na grade.

Usando a equação da grade 2.17 podemos reescrever 2.22 como:

$$\mathfrak{R} = W_g \frac{(\sin\alpha + \sin\beta)}{\lambda} \quad (2.23)$$

consequentemente, o poder de resolução depende da largura da grade, do comprimento de onda central e da geometria de montagem.

A largura ideal da grade para o melhor poder de resolução pode ser calculada usando-se física ondulatória e é dada por [26]:

$$W_{\text{opt}} = 2.51 \left[R^3 \lambda \frac{\cos \alpha \cos \beta}{\sin^2 \alpha \cos \beta + \sin^2 \beta \cos \alpha} \right]^{1/4} \quad (2.24)$$

2.2.4 - Grades Toroidais.

A fim de reduzir e até eliminar o astigmatismo das imagens formadas pelas grades de difração, várias geometrias alternativas à da grade côncava têm sido propostas. As formas toroidal e elíptica são algumas delas. Com dois raios de curvatura distintos, um paralelo ao plano do círculo de Rowland (R_h) e outro perpendicular (R_v), a grade toroidal, proposta em 1950 por Haber [53], é completamente livre de astigmatismo para dois comprimentos de onda e praticamente sem astigmatismo para comprimentos de onda próximos a esses.

Pode ser demonstrado que, para a grade toroidal as equações para a focalizações vertical e horizontal (equações 2.9 e 2.12) podem ser reescritas como:

$$\frac{\cos^2 \alpha}{r} - \frac{\cos \alpha}{R_h} + \frac{\cos^2 \beta}{r'} - \frac{\cos \beta}{R_h} = 0 \quad (2.25)$$

e

$$\frac{1}{r} - \frac{\cos\alpha}{R_v} + \frac{1}{r'} - \frac{\cos\beta}{R_v} = 0 \quad (2.26)$$

para a imagem central quando $\alpha=\beta$ e $r=r'$, obtem-se de 2.25 e 2.26 que:

$$\frac{R_v}{R_h} = \cos^2 \alpha \quad (2.27)$$

A equação 2.27 mostra qual deve ser a relação entre R_v e R_h para que dado um α fixo, pequenas rotações em torno desse produzam imagens aproximadamente livres de astigmatismo.

2.2.5 - Grades de superfície focal plana.

Com o advento das técnicas holográficas, hoje é possível construir grades de difração com aberrações muito reduzidas.

Um dos recursos mais interessantes dessa técnica é a construção de grades cujo espectro é focalizado sobre uma reta no plano horizontal normal à grade [27]. A principal vantagem dessas grades é a simplicidade do projeto do espectrógrafo, uma vez que detetores de face plana podem ser

utilizados e um único posicionador linear é necessário para o registro do espectro.

A figura 2.4 mostra a geometria de formação do espectro para uma grade de superfície focal plana.

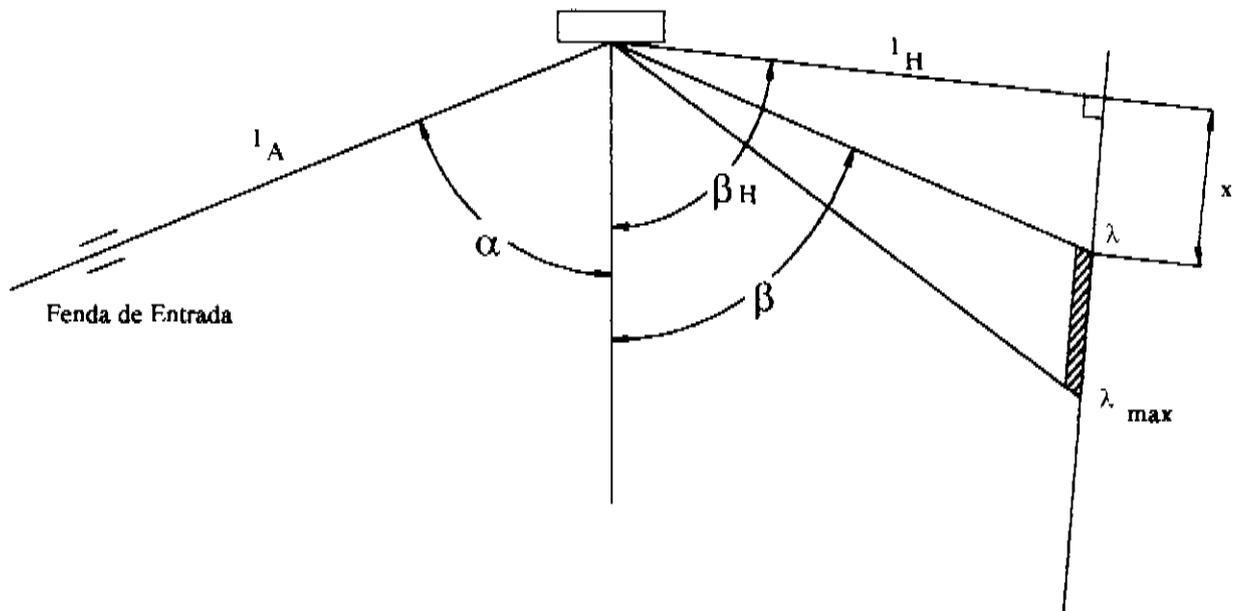


Figura 2.4 Formação do espectro para uma grade de superfície focal plana.

As posições das linhas podem ser encontradas usando-se a equação da grade e a relação geométrica:

$$x = l_H \tan(\beta_H - \beta) \quad (2.28)$$

retirada da figura 2.4, onde x é a posição da linha sobre o plano focal, β é o ângulo de difração, l_H e β_H são parâmetros fornecidos pelo fabricante.

2.2.6 - Eficiência de difração.

A eficiência de difração de uma grade depende, basicamente, do formato dos sulcos sobre o substrato, do processo de fabricação e da refletividade da superfície da grade.

A figura 2.5 mostra como varia a eficiência das grades holográficas em função de diversos formatos de sulcos.

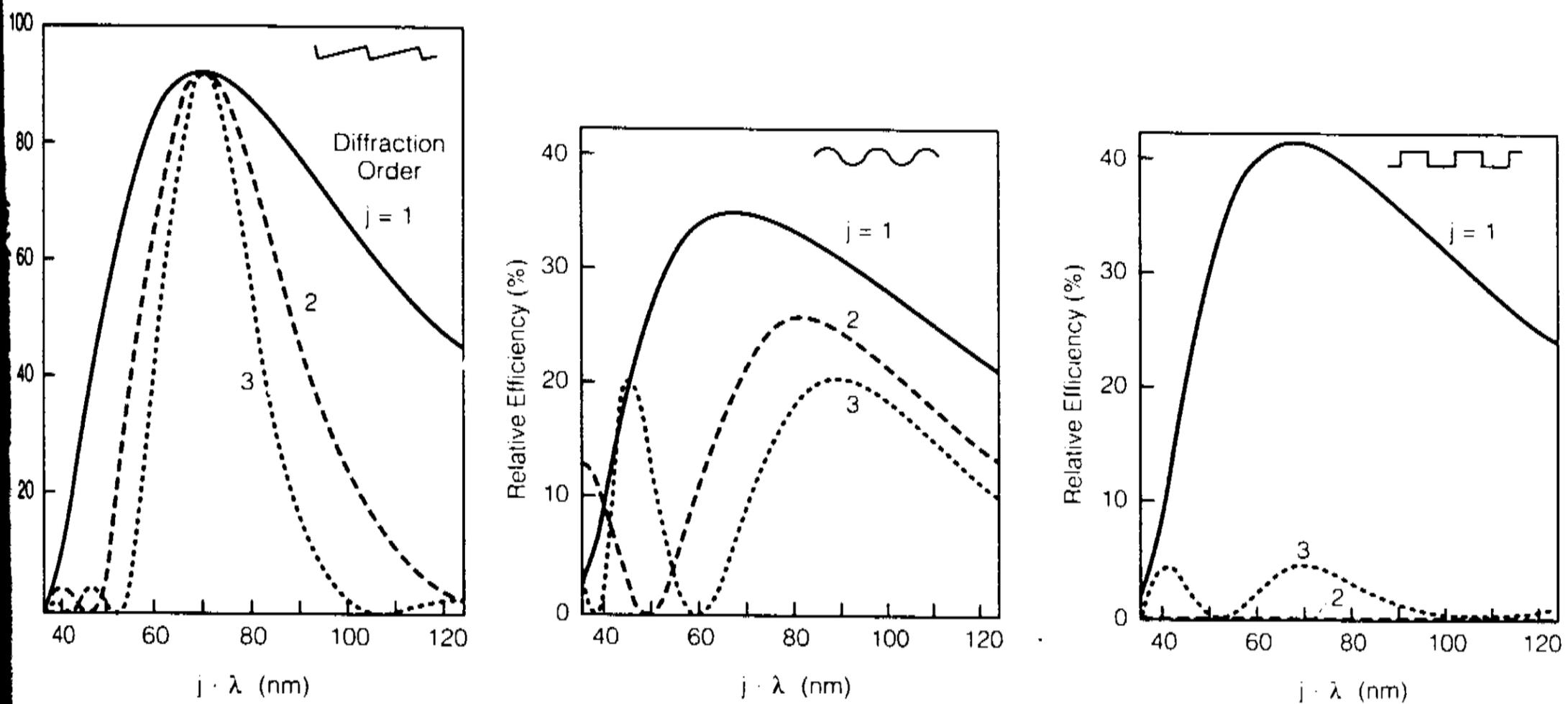


Figura 2.5 Eficiência relativa das grades de difração holográficas em função do formato dos sulcos (referência [52]).

Tipicamente, para aplicações no ultravioleta de vácuo, a superfície da grade deve ser recoberta com ouro ou platina [26] a fim de melhorar a refletividade da grade. Em geral, o valor máximo da eficiência absoluta em primeira ordem para

essa faixa espectral raramente excede valores da ordem de 10% [30].

2.3 - Tipos de Espectrógrafos [27,29].

Para aplicações na faixa do ultravioleta de vácuo existem, basicamente, dois tipos de espectrógrafos: os de incidência normal, úteis para estudos na faixa de 300 a 2000Å e os de incidência rasante, essenciais para estudos de comprimentos de onda menores que 300Å.

Espectrógrafos, em geral, são identificados pelo raio de curvatura da grade e pelo tipo de montagem. Assim, um espectrógrafo com uma grade de difração com 1 metro de raio de curvatura e operando com ângulos de incidência próximos a zero é chamado de espectrógrafo de 1 metro com incidência normal.

2.3.1 - Espectrógrafos de incidência normal.

Quando o ângulo de incidência α em uma grade é menor que 10° , a radiação é considerada como que incidindo na direção normal à grade. Para α menor que 10° , existe muito pouco astigmatismo na imagem formada e, praticamente, nenhuma mudança na refletividade e, conseqüentemente, na eficiência da grade. Em montagens práticas, o ângulo α é escolhido em função das limitações de espaço físico para

posicionamento da fenda de entrada e do detetor que fará o registro do espectro dentro da câmara do espectrógrafo.

Nessas montagens, normalmente, é utilizado o espectro interno ($m > 0$ e $|\beta| < |\alpha|$), uma vez que há perda no poder de resolução à medida que β aumenta (ver seção 2.2.2 e 2.2.3).

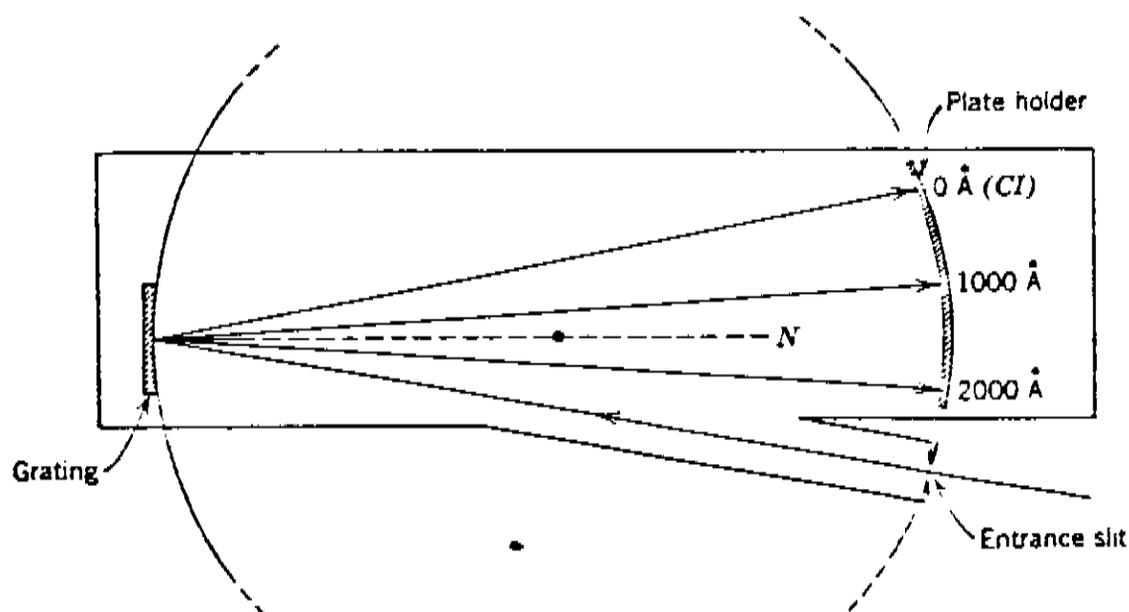


Figura 2.6 Espectrógrafo de incidência normal.

A figura 2.6 mostra um espectrógrafo de incidência normal típico. Na figura estão indicados as posições das linhas para o espectro de primeira ordem admitindo uma grade de 1200 sulcos/mm e um ângulo de incidência de 10° . Com esses parâmetros, o astigmatismo em 500Å aumenta o comprimento da imagem da fenda de entrada por um fator de aproximadamente $1/30$ da altura dos sulcos da grade, ou seja, para uma grade com 3cm de altura, a deformação seria de apenas 1mm. Isso confirma o fato de que, para este tipo de

montagem o astigmatismo é realmente baixo, mesmo para comprimentos de onda na faixa do VUV [29].

2.3.2 - Espectrógrafos de incidência rasante.

A redução da refletividade, com a diminuição do comprimento de onda para praticamente todos os materiais, força o uso de espectrógrafos com incidência rasante para comprimentos de onda abaixo de 200 ou 300Å.

Como demonstrado no capítulo 1, o comprimento de onda mínimo para que uma superfície possa ser utilizada como espelho depende do material utilizado e pode ser reduzido, recobrando-se a superfície da grade com materiais de alta refletividade, como o ouro e a platina. Para o ouro, o comprimento de onda crítico em Å é aproximadamente igual a $143\sin\theta$ (ver tabela-1.1), onde $\theta=90^\circ-\alpha$. Assim, para um ângulo de incidência rasante $\theta=2^\circ$, o comprimento de onda de corte seria teoricamente igual a 5Å.

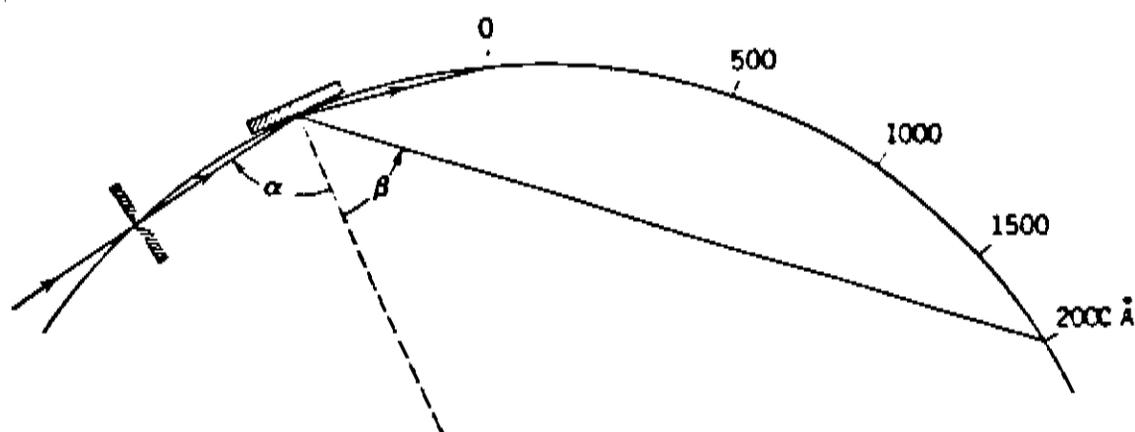


Figura 2.7 Espectrógrafo de incidência rasante.

Uma montagem ótica típica de um espectrógrafo de incidência rasante pode ser vista na figura 2.7.

Para separar comprimentos de onda menores, as grades de difração devem ser substituídas por um cristal. O espaçamento regular entre os planos cristalinos toma o lugar dos sulcos da grade de difração e a equação da grade é substituída pela lei de Bragg:

$$m\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.29)$$

onde θ é o ângulo de incidência rasante, m é a ordem espectral e d é o espaçamento entre os planos cristalinos. É fácil perceber por 2.29, que o comprimento de onda máximo difratado por um cristal é teoricamente igual a $2d$. Recentemente cristais orgânicos sintéticos com largo parâmetro de rede possibilitam o estudo de raios-X moles até a faixa de 25 a 100 Å. Esses cristais apesar de serem facilmente clivados, têm resistência mecânica suficiente para poderem ser curvados proporcionando certo grau de focalização no espectro obtido.

Apesar da dispersão angular aumentar quando ângulos de incidência rasante são utilizados, o poder de resolução diminui. Isso pode ser entendido pelo fato do poder de resolução ser proporcional a W_{opt} . A largura ideal da grade diminui rapidamente à medida que o ângulo de incidência α aumenta (equação 2.24). Supondo um grade com largura fixa, sua resolução diminuirá gradativamente à medida que ângulos

de incidência maiores forem utilizados. Além disso, o uso de instrumentos em ângulos rasantes é fortemente dificultado pelo aumento considerável das aberrações.

2.4 - Detetores de luz.

Um vez gerado o espectro esse deve ser registrado de alguma forma. Até há pouco tempo, o uso de filmes fotográficos era uma prática muito comum. A grande vantagem dos processos fotográficos era que a película sensível podia ser adaptada diretamente dentro da câmara de vácuo e facilmente fletida de forma a tangenciar o círculo de Rowland.

Em instrumentos mais modernos, processos muito mais eficientes são utilizados. A imagem de fótons gerada pela grade de difração é, de alguma forma, convertida em sinais elétricos que podem ser amplificados e, através de conversores analógico-digitais, tornam-se números armazenados na memória de um computador.

Está além do escopo desse trabalho, uma descrição detalhada das diversas opções e implementações de detetores de fótons. Recentemente um artigo de revisão [51] sobre contadores de fótons e conversão de imagens por detetores, baseados em Microchannel Plates, amplamente utilizados em espectrógrafos modernos [17], foi apresentado em um exame de qualificação de mestrado. No final do artigo são

apresentados alguns resultados práticos obtidos com um espectrógrafo para luz visível montado no LNLs.

3 - O espectrógrafo VUV do LNLS.

Neste capítulo, serão descritos, em detalhes, o projeto e a montagem do espectrógrafo VUV construído pelo grupo de Instrumentação VUV do LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Na última seção serão apresentados alguns testes de caracterização do instrumento feitos utilizando luz síncrotron.

3.1 - Introdução.

A construção de um espectrógrafo para a faixa do ultravioleta de vácuo pelo LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - foi, inicialmente, proposta em 1989 [32]. A idéia original era que o espectrógrafo serviria como um instrumento de baixo custo a ser utilizado no diagnóstico e testes de desempenho das linhas de luz (monocromadores) VUV do LNLS, além da possibilidade de também ser útil em experimentos de fotoabsorção e fotoemissão.

Sua construção teve início ainda em 1989, com a importação de alguns componentes básicos e a montagem da primeira versão da câmara de vácuo, sendo concluída no segundo semestre de 1993, com o projeto da câmara definitiva e testes de caracterização feitos no monocromador de grades toroidais (TGM) do LNLS [24, 33, 34, 35], instalado no anel síncrotron de CAMD - "Center for Advanced Microstructures

and Devices" [36], órgão pertencente à LSU - Universidade Estadual da Louisiana, em Baton Rouge, EUA.

3.2 - Características Óticas.

A figura 3.1 mostra, de forma simplificada, o "layout" da montagem ótica do espectrógrafo.

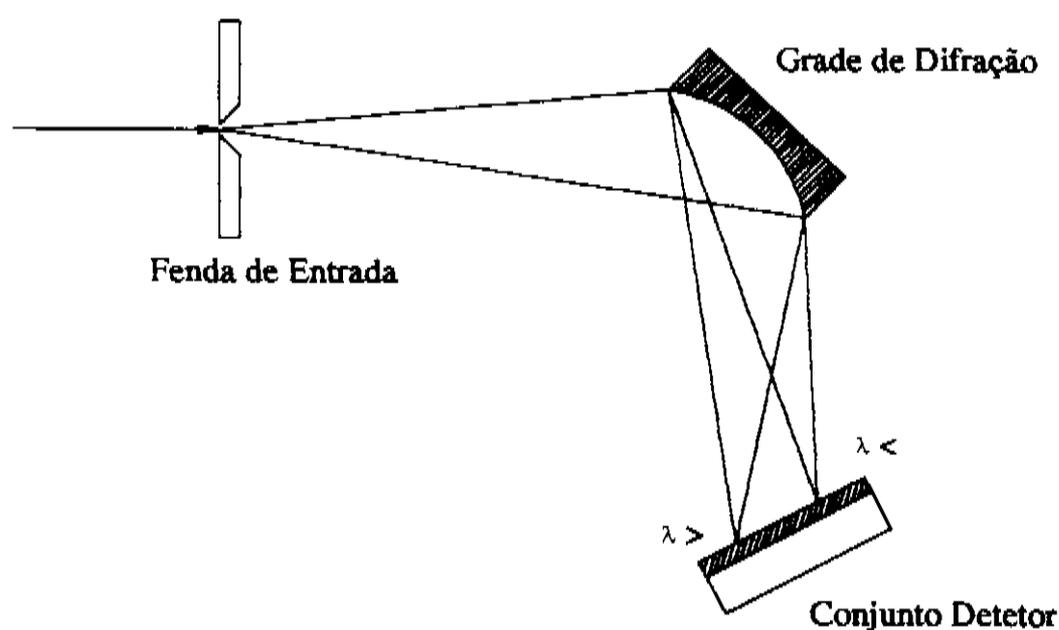


Figura 3.1 "Layout" da montagem ótica do espectrógrafo.

O elemento ativo mais importante é uma grade de difração toroidal holográfica corrigida de aberrações, com superfície focal plana, comercializada pela Jobin Yvon (França), sob o número de catálogo 526-00-22-0 [37]. Essa grade tem 2105 sulcos/mm e é projetada para trabalhar na faixa espectral de 95 a 320 Å (39 a 130 eV). Essa faixa do espectro corresponde ao início da faixa de raios-X moles cobrindo emissões de vários elementos leves como: Berílio, Silício, Alumínio, Sódio, etc.

Segundo o fabricante, a imagem melhor focalizada de uma fenda de entrada com largura desprezível tem aproximadamente 0.1 mm de largura com uma dispersão média de 5.5 Å/mm, indicando um poder de resolução $\lambda/\Delta\lambda$ em torno de 400 para o meio da faixa espectral de trabalho (200 Å). O poder de resolução aumenta para comprimentos de onda maiores, chegando a um máximo em torno de 530 em 320 Å.

Tanto a grade de difração quanto a fenda de entrada trabalham fixas, sendo o ângulo de incidência $\alpha = -71.87^\circ$ e a aceitação angular teórica do instrumento de aproximadamente 640 mrad².

A tabela-3.1 resume as principais características do espectrógrafo discutidas nessa seção e também alguns valores de interesse fornecidos pelo fabricante da grade.

Descrição do parâmetro	Valores
faixa de operação	95 a 320 Å (39 a 130 eV)
número de sulcos (d)	2105 sulcos/mm
distância da fenda à grade (l_A)	292.05 mm
ângulo de incidência (α)	-71.875°
distância da grade ao plano focal (l_H)	305.96 mm
ângulo de formação do espectro (β_H)	86.542°
resolução teórica	0.36 Å

comprimento total do espectro	
sobre o plano focal	40 mm
melhor focalização	0.1 mm
dispersão média para 200Å	5.5 Å/mm
poder de resolução médio para 200Å ($\lambda/\Delta\lambda$)	400
aceitação angular	640 mrad ²
dimensões do substrato	12x34x10 mm
material do substrato da grade	sílica fundida
recobrimento	ouro

Tabela-3.1 Principais parâmetros óticos do espectrógrafo adaptados dos dados fornecidos pelo fabricante da grade (Jobin Yvon [37]):

3.3 - Sistema de registro de espectros.

O registro dos espectros é feito convertendo-se o espectro de fótons VUV gerado pela grade de difração, em uma imagem de fótons visíveis através de uma camada fosforescente posicionada sobre o plano focal. Essa camada fosforescente recobre a face interna de um bloco de fibras óticas montado sobre uma flange conflato CF35. A peça é compatível com ambientes de UHV e foi comprada da empresa ITL (Inglaterra) [38].

A imagem de fótons visíveis é direcionada através das fibras óticas até uma matriz linear de fotodiodos (Reticon) [39] montada externamente à câmara de vácuo. O Reticon é composto de 512 elementos de 2.5mm x 25 μ m e é refrigerado eletronicamente até uma temperatura cerca de -50°C abaixo da temperatura ambiente [40], a fim de se diminuir as contagens de "background" devido à produção de pares elétron-lacuna pelo efeito termoiônico.

Cada fotodiodo do Reticon opera inversamente polarizado e pode ser considerado como um pequeno capacitor. Antes de cada nova exposição todos os capacitores são carregados com uma carga elétrica conhecida. Quando os fótons visíveis são absorvidos, pares elétron-lacuna são criados dentro do substrato gerando uma pequena corrente de fuga que, gradativamente, descarrega os capacitores. Ao final da exposição, a carga remanescente é lida por um circuito especial e convertida em um valor numérico através de conversores analógico-digitais de 12 bits. O valor final é proporcional ao número total de fótons absorvidos.

O diâmetro útil da camada fosforescente é de aproximadamente 25 mm e como o Reticon tem apenas 12.5 mm, é necessário que o conjunto detetor (fibra / Reticon) seja posicionado ao longo do plano focal, através de um transladador linear, para que todo o espectro gerado pela grade seja coberto. Na referida montagem foi utilizado um transladador comercial da Microcontrole [41], que é acionado por um motor de passo com resolução de 2 mm/volta ou 200

passos/mm. Nota-se que são necessários cerca de 5 passos do motor para que o conjunto se desloque apenas a largura de um fotodiodo do Reticon ($25\mu\text{m}$).

A posição das linhas é encontrada usando-se a equação da grade de difração e a relação geométrica 2.28, onde os parâmetros l_H e β_H são fornecidos pelo fabricante da grade (tabela-3.1). Como referência, normalmente utiliza-se a reflexão em ordem zero ou a posição onde aparece alguma linha de comprimento de onda conhecido.

Usando os valores l_H e β_H presentes na tabela-3.1, o número N de passos do motor necessários para que o detetor se desloque até a posição onde apareceria uma linha de comprimento de onda conhecido (λ em Å), supondo que seja utilizado como referência a reflexão em ordem zero, é dado pela seguinte expressão:

$$N = \frac{305.96}{200} \tan(86.542^\circ - \beta) \quad (3.1)$$

onde,

$$\beta = \arcsin(0.95038 - 2.105 \times 10^{-4} \lambda) \quad (3.2)$$

A figura 3.2 mostra, em detalhes, o conjunto detetor. Por economia de espaço não estão visíveis, na figura, o motor de passo e a eletrônica de leitura do Reticon.

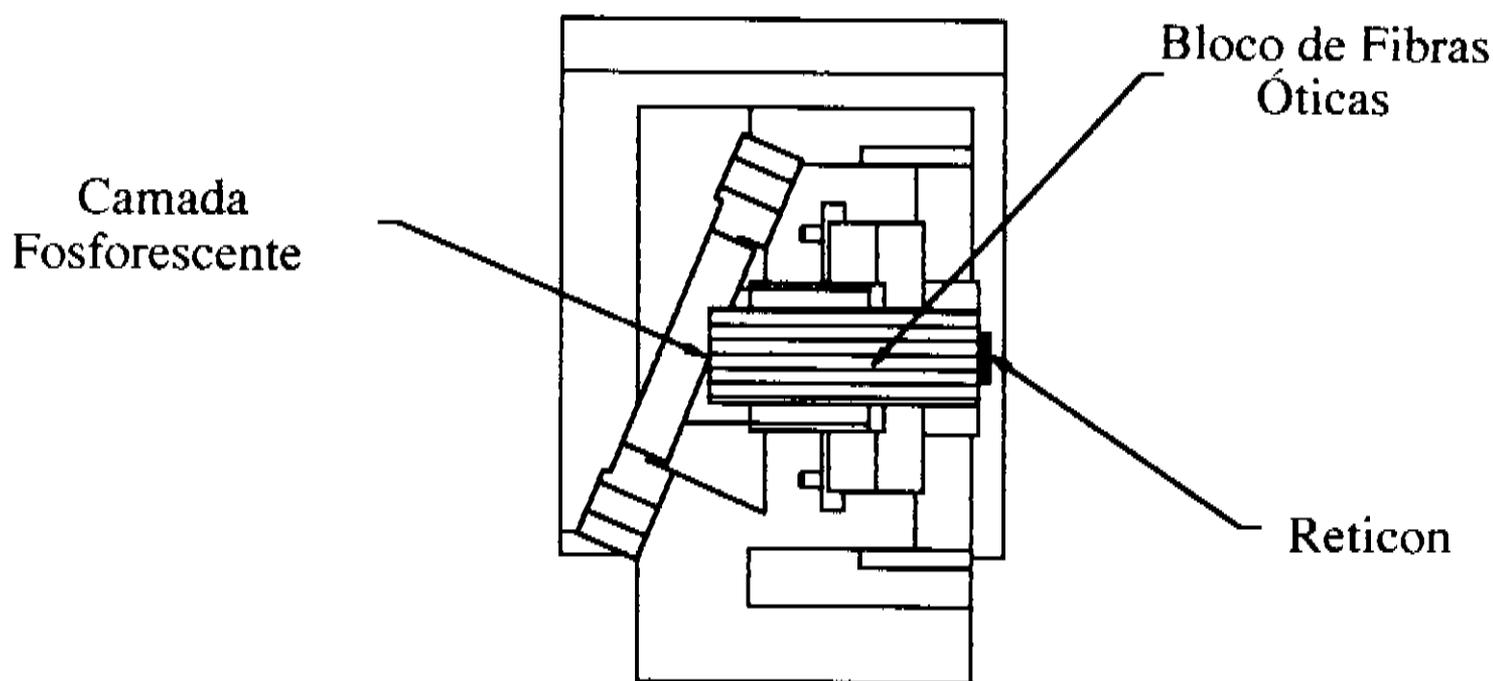


Figura 3.2 Conjunto detector do espectrógrafo

3.4 - Engenharia.

Apoiados na filosofia do LNLS, de que a maior parte dos componentes desenvolvidos para o anel síncrotron brasileiro deve ser de tecnologia nacional, tanto para diminuição dos custos quanto para o completo domínio das tecnologias envolvidas, a maioria dos componentes do espectrógrafo foi projetada e construída com recursos do próprio LNLS e, quando possível, com materiais disponíveis no mercado nacional.

Tipicamente foi utilizado, como matéria prima, o aço inox 304 para os componentes de vácuo e o aço carbono ou alumínio para montagens gerais.

A figura 3.3 mostra o "layout" completo da versão definitiva do espectrógrafo, concluída no segundo semestre de 1993.

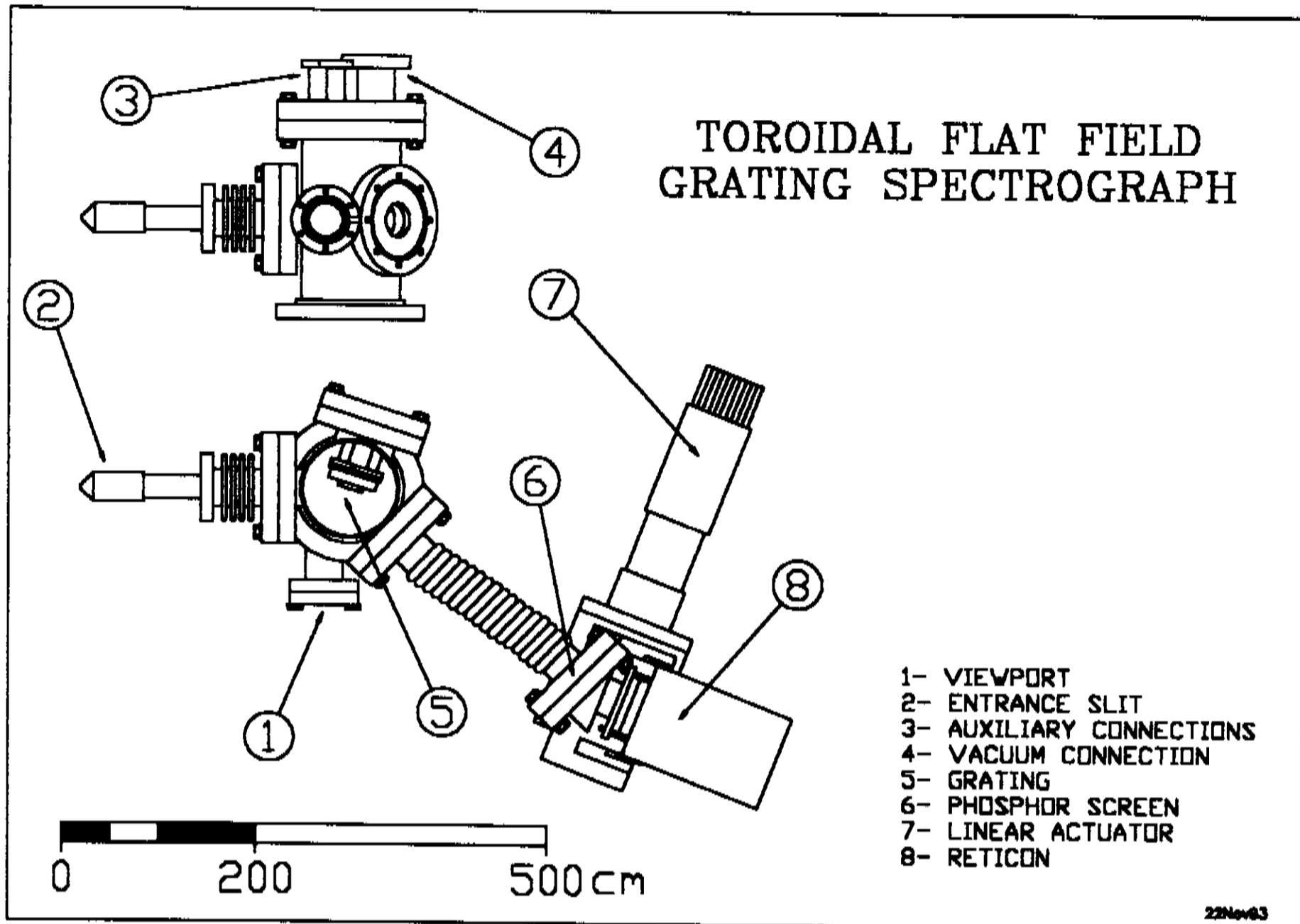


Figura 3.3 "Layout" completo do espectrógrafo.

3.4.1 - Fenda de entrada.

A fenda de entrada número 2 na figura 3.3 pode ser vista em detalhes na figura 3.4. Toda a fenda é de aço inox e as peças internas foram recobertas com uma fina camada de prata metálica, para impedir que as mesmas entalem no interior do receptáculo, uma vez que nenhum lubrificante orgânico deve ser usado em ambientes de UHV.

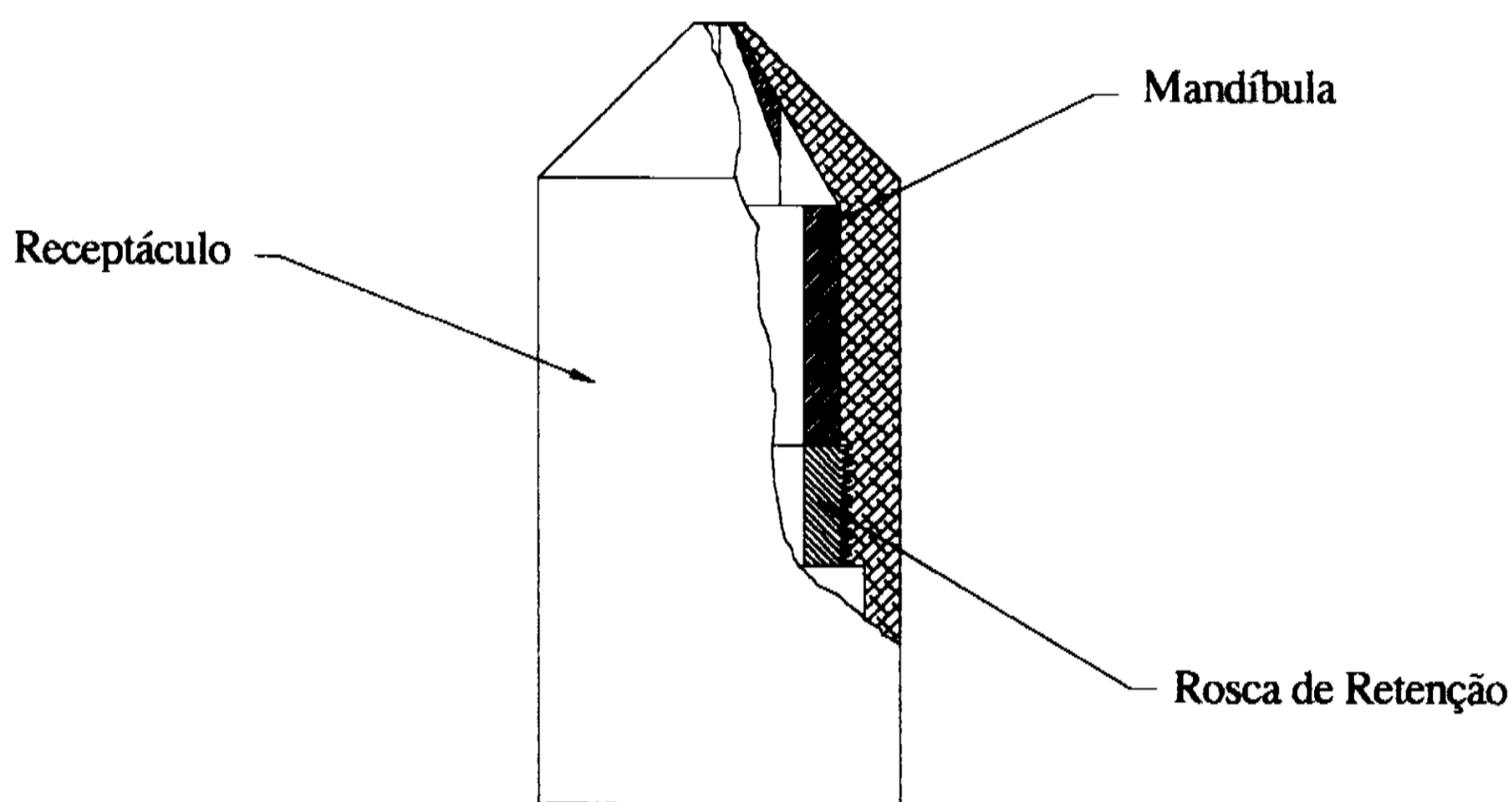


Figura 3.4 Detalhes internos da fenda de entrada.

A largura da fenda pode ser alterada entre 0.1 a 0.5mm, substituindo-se as partes internas da fenda (mandíbulas). É importante ressaltar que essa operação não é simples e envolve a quebra do vácuo e a perda de alinhamento do espectrógrafo.

A figura 3.5 mostra uma fotografia do topo da fenda vista ao microscópio ótico do grupo de materiais do LNILS. Na fotografia a fenda tem cerca de 0.25mm de largura (cada divisão da escala vale 0.1mm).

O conjunto da fenda de entrada é suportado por um tubo de aço inox rigidamente parafusado em uma flange da câmara onde está a grade de difração. A flange e o tubo foram projetados para garantir que, tanto o ângulo de incidência quanto a distância da fenda à grade permaneçam fixos nos valores recomendados pelo fabricante da grade. Um pequeno fole "veste" o tubo garantindo o selo de vácuo entre o

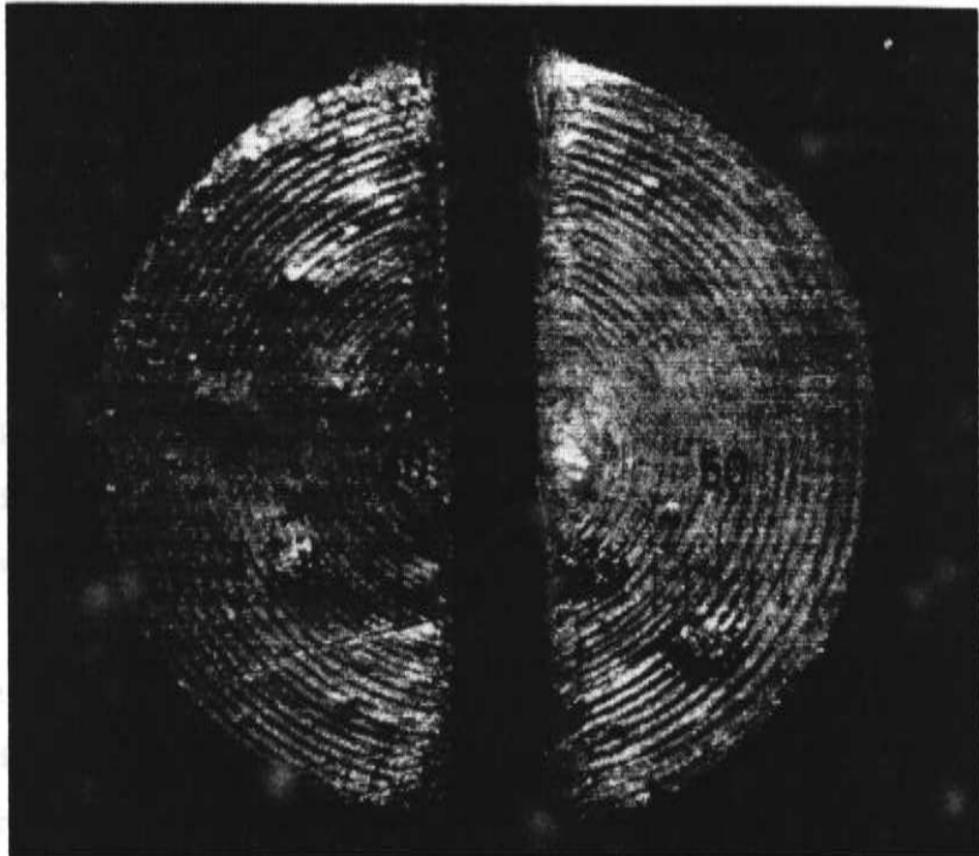


Figura 3.5 Topo da fenda visto ao microscópio,
cada divisão na escala vale (0.1 mm).

espectrógrafo e a câmara de amostras. Esse fole permite um certo grau de liberdade no posicionamento da fenda que pode chegar até a alguns milímetros da amostra, melhorando a eficiência de coleta dos fótons emitidos.

3.4.2 - Câmara da grade.

A câmara que abriga a grade de difração, também de aço inox, foi projetada para poder "rodar" em torno do eixo vertical que passa pelo centro da superfície da grade. Uma flange de referência, usada como guia, é parafusada na base da câmara e, em seguida, inserida em um furo de mesmo diâmetro na base que sustenta o espectrógrafo. Dessa forma, toda a câmara pode "rodar" em torno do centro dessa flange. Esse grau de liberdade é utilizado durante os procedimentos de alinhamento para que sejam feitas pequenas correções na orientação da fenda e na posição onde aparece a reflexão em ordem zero. Depois de alinhada, a câmara é presa na base através de grampos de aço e permanece fixa durante o uso do espectrógrafo.

Na soldagem da câmara foi utilizado um gabarito de alumínio para manter as flanges fixas e corretamente alinhadas. O uso desse gabarito diminui os problemas de deformação nas flanges causados pelo excesso de aquecimento, funcionando como um dissipador térmico. Assim, foi possível soldar a câmara com erros menores que 0.1 mm no posicionamento das flanges e desvios angulares menores que

0.5°. É importante ressaltar que, tanto a flange onde é instalada a fenda de entrada quanto a que suporta a grade de difração são fixas e devem estar montadas de forma a garantir o menor erro possível no ângulo de incidência recomendado pelo fabricante da grade ($\alpha = -71.875^\circ$). Medidas feitas diretamente na câmara já montada indicaram um erro em α da ordem de $0.45 \pm 0.1^\circ$.

O suporte da grade de difração, mostrado em detalhes na figura 3.6, é parafusado em uma flange cega conflat CF63 montada diretamente na câmara de vácuo. A grade de difração é segura por dois pequenos grampos de aço inoxidável e pode ser "rodada" de pequenos ângulos em torno de seu eixo normal através de um eixo excêntrico para que pequenos ajustes no foco e simetria da imagem formada sejam executados.

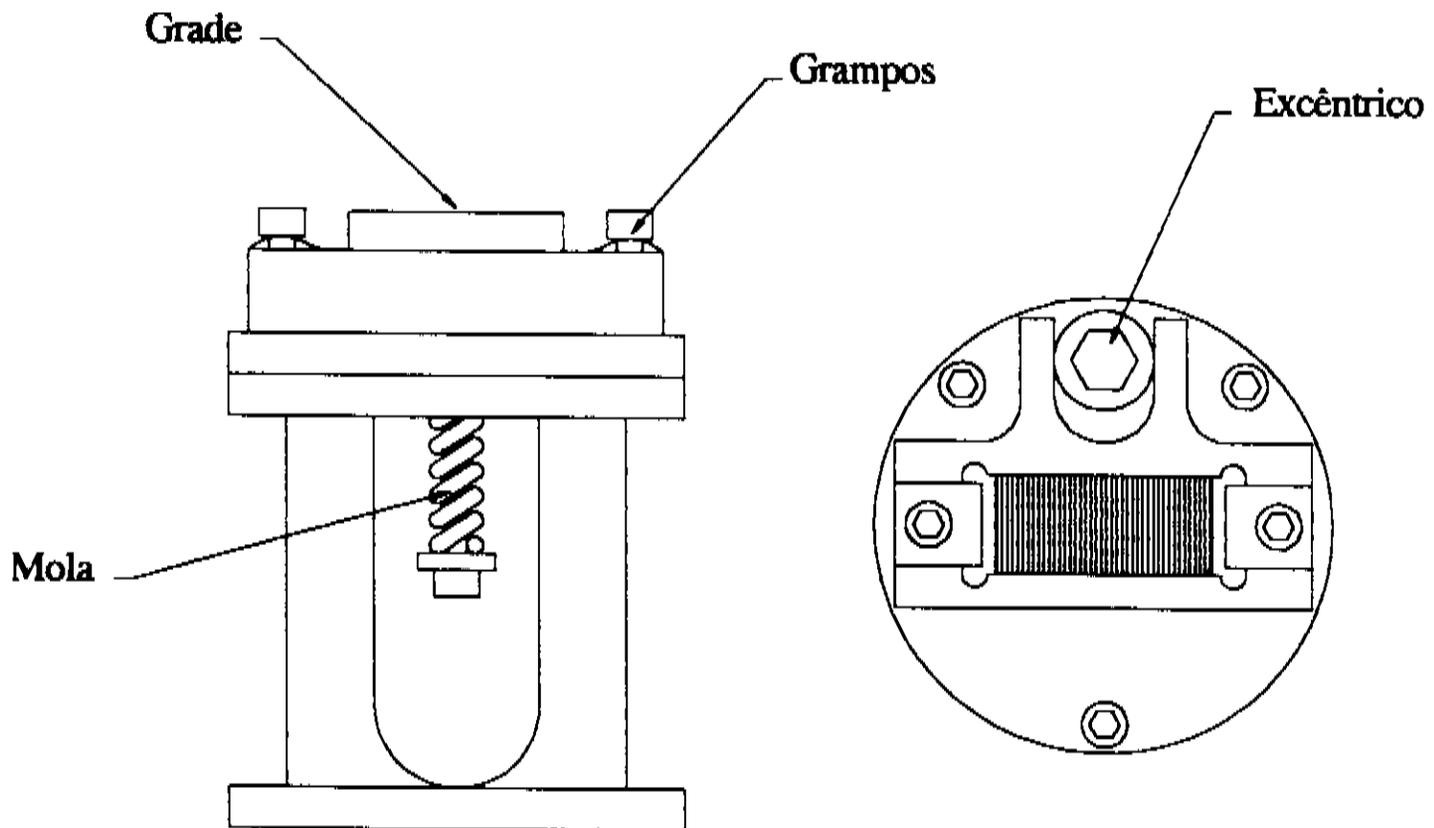


Figura 3.6 Suporte da grade de difração.

O acoplamento de vácuo entre a câmara da grade (fixa) e o sistema de registro de espectros (móvel) é feito através de um fole de membrana flexível também comprado da empresa ITL (Inglaterra) [38].

Através de uma janela de vidro (viewport) é possível observar o interior da câmara e também a grade de difração.

3.4.3 - Sistema de vácuo e dispositivos de diagnóstico.

O bombeamento de vácuo do espectrógrafo é feito através da flange superior que fecha o topo da câmara da grade. Nessa flange conflat CF100, foi instalada uma pequena estação de bombeamento composta de uma válvula de pré-vácuo, um medidor de vácuo tipo cátodo frio e uma pequena bomba iônica Varian de 20 l/s.

Essa flange contém três conexões extras tipo conflat CF16, onde é possível instalar dispositivos de diagnóstico. Entende-se por dispositivos de diagnóstico, pequenos dispositivos úteis na calibração e alinhamento do espectrógrafo. Na montagem definitiva foram instalados, na câmara, um pequeno espelho e um fotodiodo Schottky de AsGaP/Au com 21mm^2 de área útil fabricado pela Hamamatsu [42]. O fotodiodo e o espelho podem ser baixados através de um passante linear compatível com UHV, interceptando o feixe de radiação antes desse atingir a grade de difração.

O espelho é útil em procedimentos de alinhamento pois, olhando pelo "viewport" da câmara da grade, é possível ver,

através do espelho, toda a extensão interna do tubo da fenda e também a própria fenda quando essa estiver iluminada com alguma luz visível.

Com o fotodiodo é possível estimar o fluxo absoluto de fótons que, efetivamente, entra no espectrógrafo, quando um feixe de luz monocromática atravessa a fenda de entrada. A estimativa da fluxo de fótons é feita medindo-se a corrente de curto-circuito no fotodiodo com um eletrômetro. A eficiência quântica do fotodiodo em função do comprimento de onda, tanto no visível quanto no VUV é conhecida [43] e a corrente medida é proporcional ao fluxo incidente.

A figura 3.7 mostra detalhes da montagem da estação de bombeamento e dos dispositivos de diagnóstico utilizados.

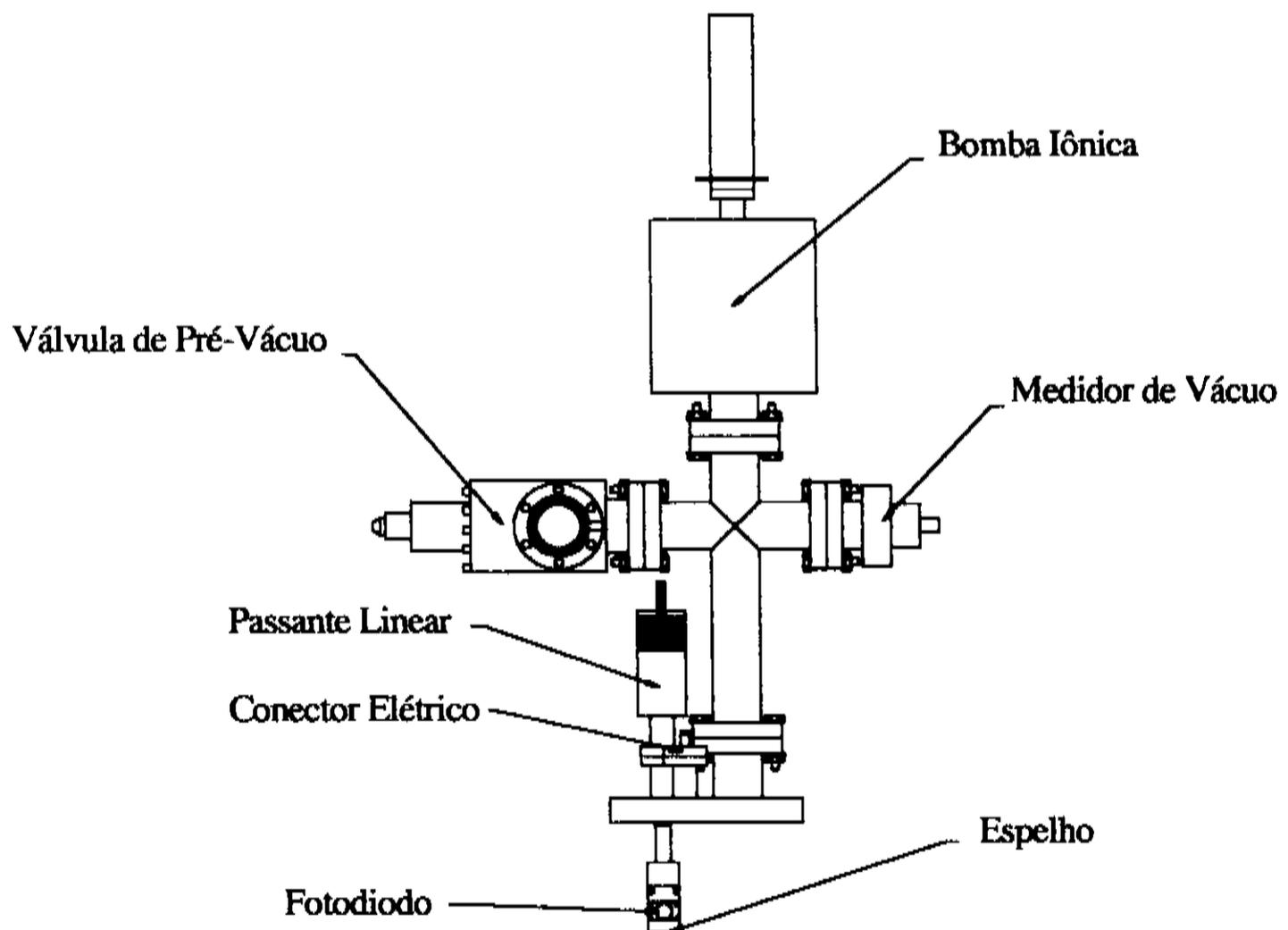


Figura 3.7 Estação de bombeamento e dispositivos de diagnóstico.

3.4.3.1 - Qualidade do vácuo no espectrógrafo.

A pressão final em uma câmara qualquer pode ser calculada, conhecendo-se a área interna da câmara (A), a taxa de degaseificação dos materiais utilizados (Q) e a velocidade com que o sistema de bombeamento retira os gases do interior da câmara (S). Desprezando-se as condutâncias das conexões de vácuo, a pressão final na câmara será dada pela expressão [49]:

$$P_{\text{final}} = \frac{Q \cdot A}{S} \quad (3.3)$$

Numa estimativa a grosso modo, a área interna do espectrógrafo é de aproximadamente 5000 cm². Usando o valor experimental para o Q do aço inox 304 fornecido pelo grupo de vácuo do LNS (10⁻¹² mbar.litro/cm².seg), a pressão final esperada para a câmara do espectrógrafo obtida com uma bomba iônica de 20 l/s será de aproximadamente 3x10⁻¹⁰ mbar.

Todas as peças do espectrógrafo foram projetadas e limpas segundo procedimento padrão [50] visando o uso do instrumento em ambiente de UHV (10⁻¹⁰ mbar).

Em operação normal, sem recozimento térmico ("bakeout"), a pressão da câmara permaneceu na faixa de 10⁻⁷ mbar. Essa pressão foi considerada adequada para os testes iniciais do espectrógrafo. Em aplicações futuras a pressão poderá ser melhorada com a aplicação de um

recozimento térmico a 150°C, o que não foi feito devido ao limite de temperatura máxima suportada pelo fotodiodo Hamamatsu (60°C).

É importante ressaltar que a pressão na câmara de amostras é pouco influenciada pela pressão no espectrógrafo devido a baixa condutância entre ambos imposta pela fenda de entrada.

3.4.4 - Base de sustentação.

Todo o conjunto do espectrógrafo é sustentado rigidamente por uma base de alumínio com cerca de 1 polegada de espessura e $405 \times 405 \text{ mm}^2$ de área. Essa base, por sua vez, é fixa em um sistema de guias que permite, através de parafusos laterais, ajustes finos no posicionamento XY do instrumento. Ajustes rústicos na altura também são possíveis através de quatro barras rosqueadas, presas a pilastras de 750 mm de altura parafusadas no chão do laboratório.

A figura 3.8 mostra a base de sustentação do espectrógrafo e também detalhes das guias de posicionamento XY.

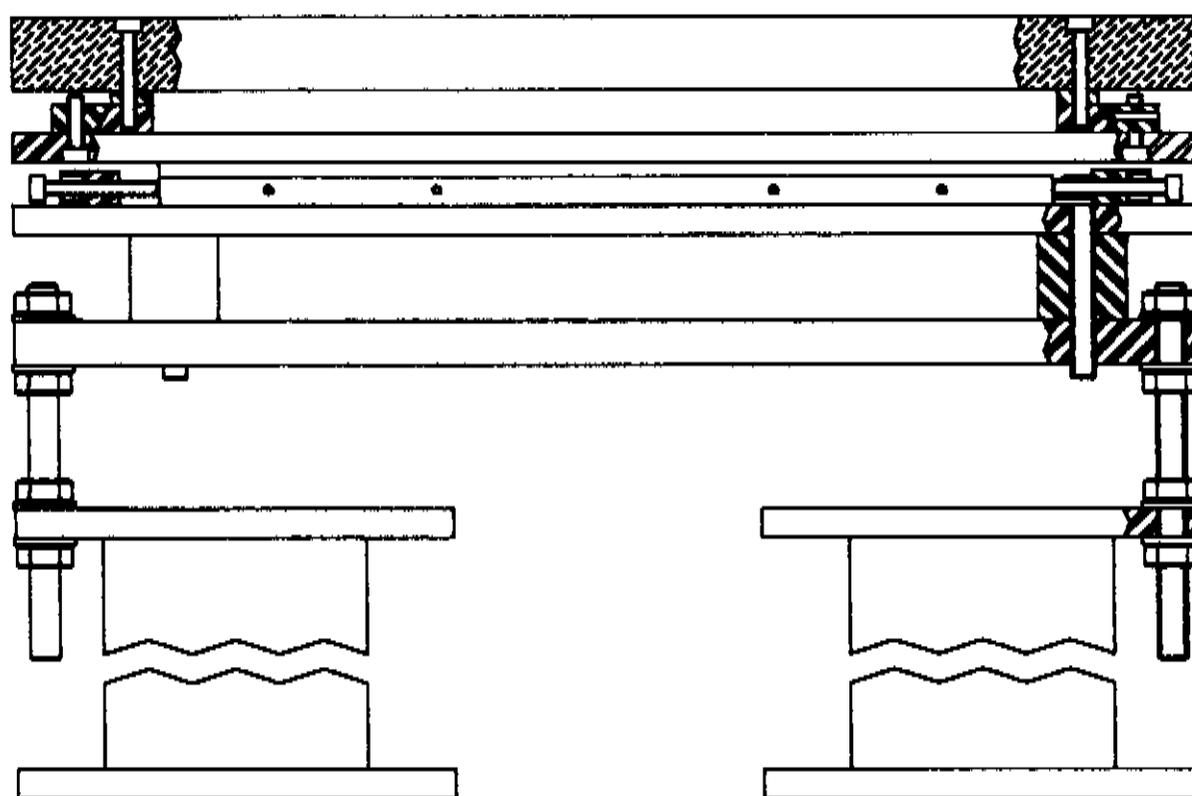


Figura 3.8 Base de sustentação XYZ

3.5 - Hardware/Software de aquisição de dados.

A figura 3.9 mostra o diagrama de blocos do hardware de controle do espectrógrafo.

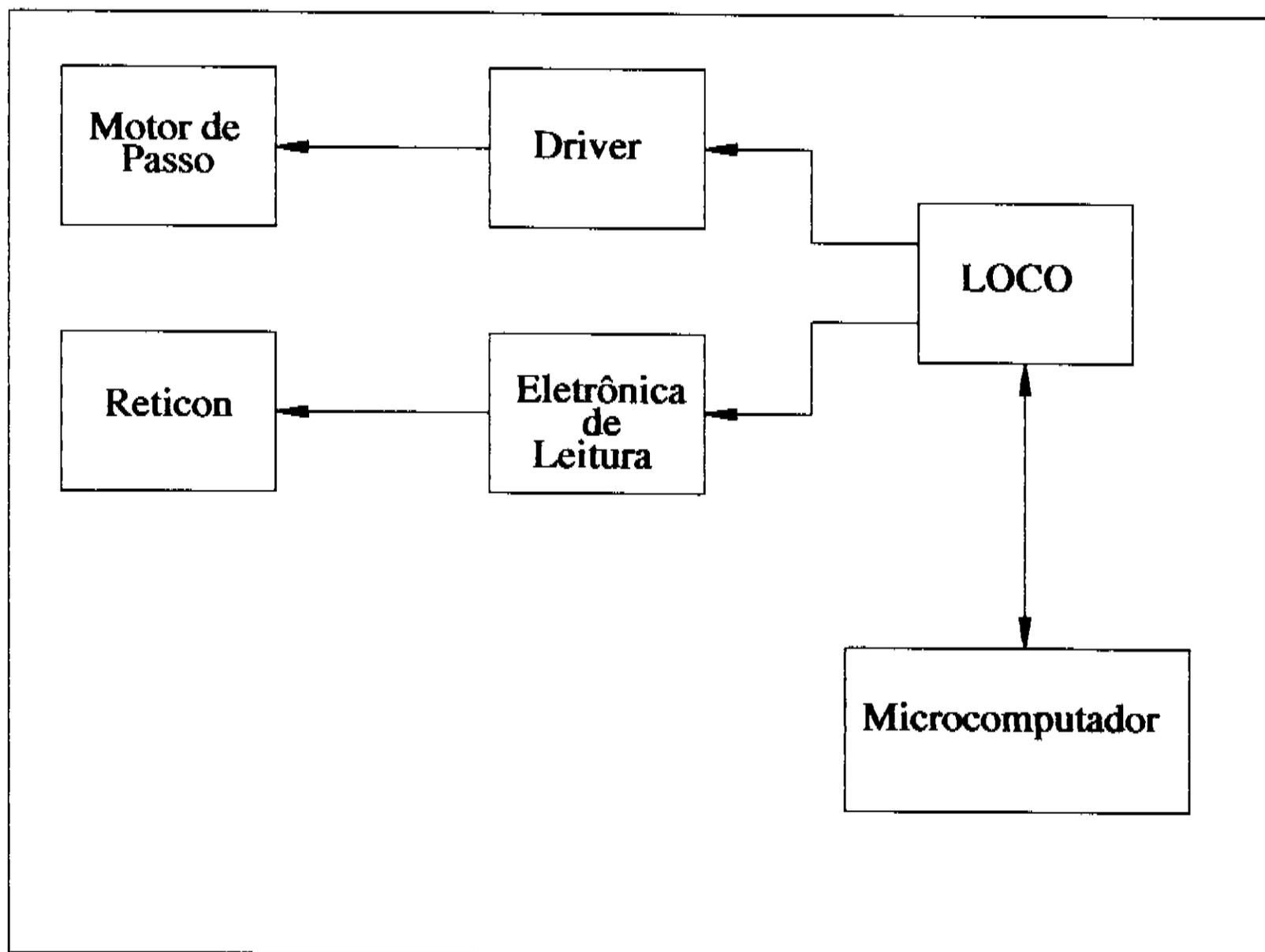


Figura 3.9 "Hardware" de controle do espectrógrafo.

Todo o controle, tanto de leitura do Reticon quanto de acionamento do "driver" do motor de passo [44] do translador linear é feito pelo sistema de controle LOCO (abreviação de "Local Control") [45]. O LOCO, desenvolvido já há alguns anos pelo grupo de controle do LNLS, é um

stema inteligente modular (tipo "Eurocard") baseado no microprocessador de 8 bits Z80A [46]. Para esse sistema são disponíveis várias interfaces de entradas/saídas digitais, conversores analógico-digitais (ADCs), digital-analógicos (DACs), etc.

As operações do sistema LOCO são controladas totalmente por um microcomputador via interface serial RS232C, através de um protocolo de comunicação especialmente desenvolvido pelo grupo de controle para os grupos de instrumentação do LNLIS.

Apesar de todas as facilidades do sistema LOCO, para que houvesse um perfeito "casamento" com a eletrônica de leitura do Reticon [39], foi necessário um desenvolvimento adicional de software e hardware. Tal desenvolvimento incluiu programas assembler Z80, um "buffer" adicional de memória RAM estendendo a capacidade de memória do LOCO (inicialmente limitada em 4 kbytes) para 36 kbytes, um temporizador de precisão ("timer") baseado no "chip" 8253 e também uma interface paralela para transferência mais veloz de dados entre o LOCO e o microcomputador. Com essa interface paralela é possível a transferência de um espectro completo em apenas 0.15 seg, cerca de 70 vezes mais rápido que pela porta serial operando em 9600 bps.

A figura 3.10 mostra o diagrama de blocos do software assembler Z80 utilizado para leitura do Reticon. Esse programa permite que a CPU do LOCO faça a aquisição dos espectros de forma completamente autônoma, liberando o

microcomputador para que o usuário trabalhe em alguma outra tarefa (por exemplo, tratamento de dados). A cada nova varredura, o LOCO transfere os dados acumulados no "buffer" de memória para o microcomputador. Como a transferência dos dados é muito rápida (cerca de 0.15 seg/transferência), é possível ver o espectro acumulado "crescendo" na tela, dando a impressão de uma aquisição em tempo real.

O software de aquisição de dados do microcomputador foi escrito em Turbo Pascal 7.0 [47] e usa extensivamente os recursos da interface gráfica do Turbo, programação orientada ao objeto e blocos assembler 8088 necessários para o interfaceamento com o sistema LOCO. A tela do programa mostra continuamente, durante a aquisição, informações úteis, tais como: faixa de comprimentos de onda observados, tempo de aquisição, contagens acumuladas, etc. Outras facilidades do programa também incluem: o armazenamento e recuperação de espectros em disco, cálculos diversos com espectros (soma, subtração, etc), além do controle das operações remotas executadas pelo LOCO, tais como: número de varreduras, tempo de exposição, transferência de dados "offline", movimento do motor de passo, etc.

Observação: devido à extensão dos programas, tanto de leitura do Reticon quanto de aquisição de dados (mais de 3500 linhas de código), julgamos desnecessário listar esses programas aqui. Entretanto, estaremos sempre dispostos a fornecer informações mais detalhadas a quem possa interessar.

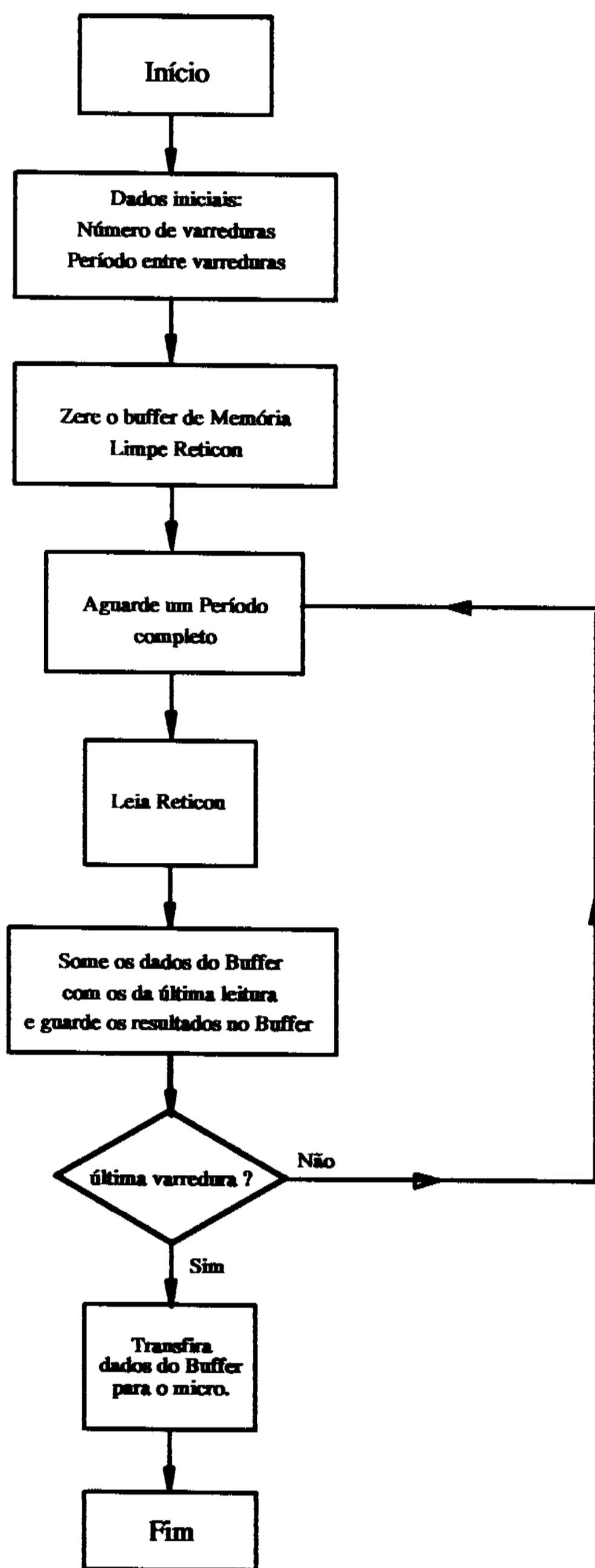


Figura 3.10 Diagrama de blocos do simplificado programa de leitura do Reticon.

3.6 - Procedimentos de alinhamento preliminar.

Antes que o espectrógrafo seja instalado na câmara de amostras é necessário que se faça um alinhamento preliminar do instrumento. Este alinhamento é importante para garantir que, tanto a fenda de entrada quanto a grade de difração estejam fixas nas posições corretas gerando um espectro de boa qualidade.

A figura 3.11 mostra a montagem utilizada para o alinhamento preliminar do espectrógrafo. Algumas marcas foram feitas na base do espectrógrafo para auxiliar no alinhamento. Através dessas marcas é possível localizar, com o teodolito, as posições corretas do centro da grade e também do ponto onde deveria aparecer a imagem da fenda em ordem zero ($m=0$, $\alpha=\beta$), nas condições de alinhamento ideal.

Com ajuda de um "beamsplitter", um feixe de laser de HeNe é alinhado com o eixo ótico que passa pelo centro do tubo que suporta a fenda de entrada. Através do "beamsplitter" é possível ver, com o teodolito, o ponto luminoso formado pelo feixe de laser sobre a grade de difração (ou um bloco de alumínio, imitação dessa). A observação desse ponto luminoso permite verificar se a grade está corretamente posicionada no centro de rotação da câmara. Em seguida é instalada a fenda de entrada e a imagem formada em ordem zero sobre a plano focal é observada em um anteparo. Pequenos ajustes na posição da fenda e rotação da

grade (através do excêntrico) são feitos de forma iterativa procurando-se a melhor focalização da imagem.

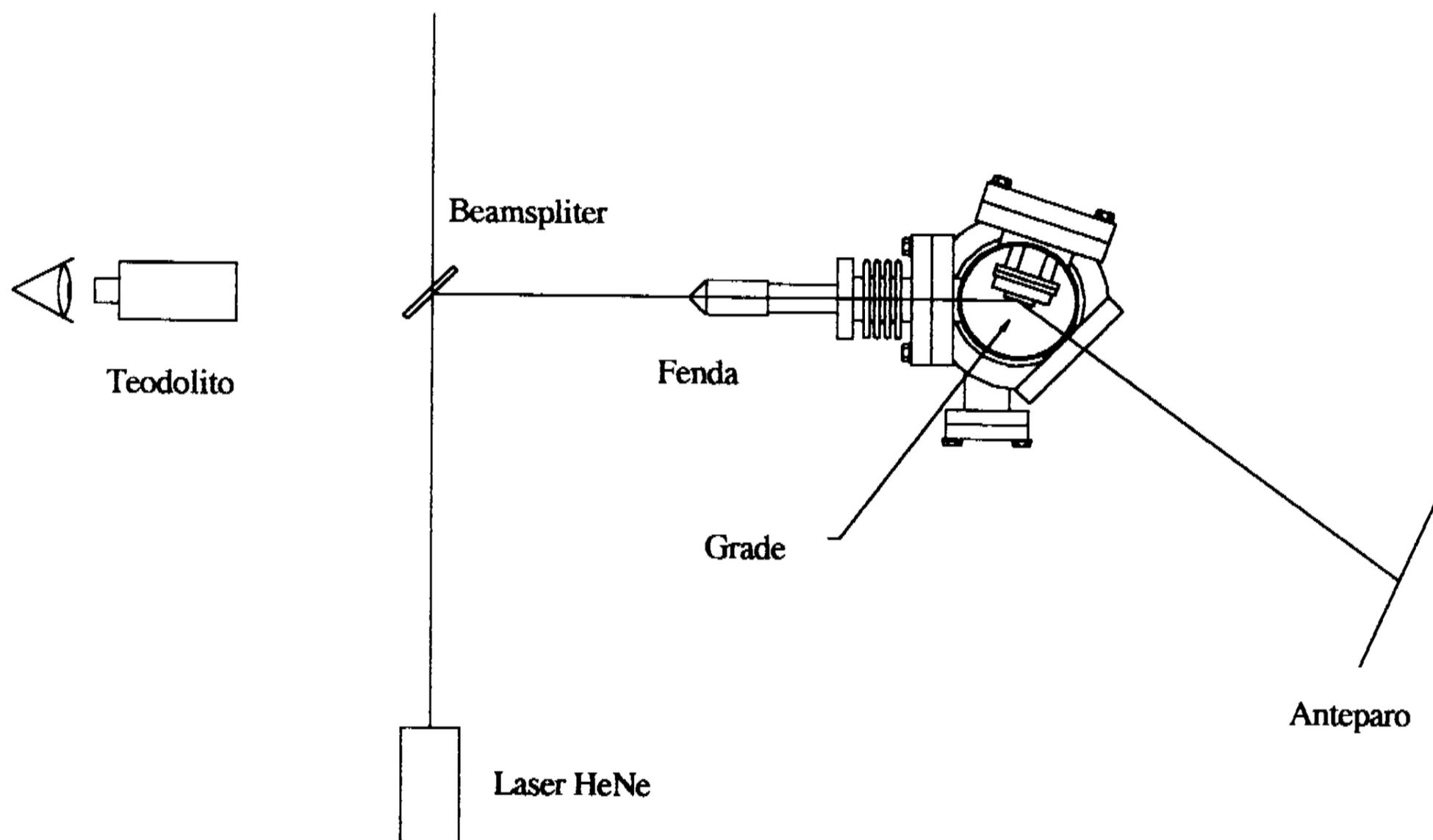


Figura 3.11 Montagem utilizada para alinhamento do espectrógrafo.

Terminados esses procedimentos, todas as peças são afixadas na base de alumínio e, depois de feitas as conexões de vácuo, o espectrógrafo estará pronto para ser instalado na câmara de amostras.

3.7 - Testes de caracterização do espectrógrafo.

Para sua caracterização, o espectrógrafo foi instalado na linha TGM [24, 34] do LCLS que, desde outubro 1992, está

em operação no anel síncrotron de CAMD - "Center for Advanced Microstructures and Devices" [36] órgão pertencente à LSU - Universidade Estadual da Louisiana, em Baton Rouge, EUA.

No início de 1992, um convênio assinado entre a LSU e o CNPq possibilitou a instalação de um monocromador de grades toroidais (TGM) projetado e construído no LNLS no anel síncrotron de CAMD. Esse anel tem características operacionais muito semelhantes as do anel que está sendo construído no Brasil pelo LNLS. Assim, durante o período em que o monocromador TGM estiver em operação nos EUA, pesquisadores brasileiros e norte-americanos estarão constantemente utilizando e testando o equipamento que deverá retornar ao Brasil assim que o anel brasileiro estiver pronto.

A figura 3.12 mostra o monocromador TGM, como está instalado em CAMD e, na tabela-3.2 (adaptada da tese de mestrado de Paulo de Tarso Fonseca [24]), estão resumidas as principais características óticas da linha TGM do LNLS.

As figuras 3.13 e 3.14 mostram, respectivamente, a fotografia da montagem definitiva do espectrógrafo já instalado na câmara de amostras da linha TGM e a da câmara de amostras onde são visíveis, através de um "viewport", a fenda de entrada do espectrógrafo e uma amostra de Al_2O_3 utilizada em alguns testes.

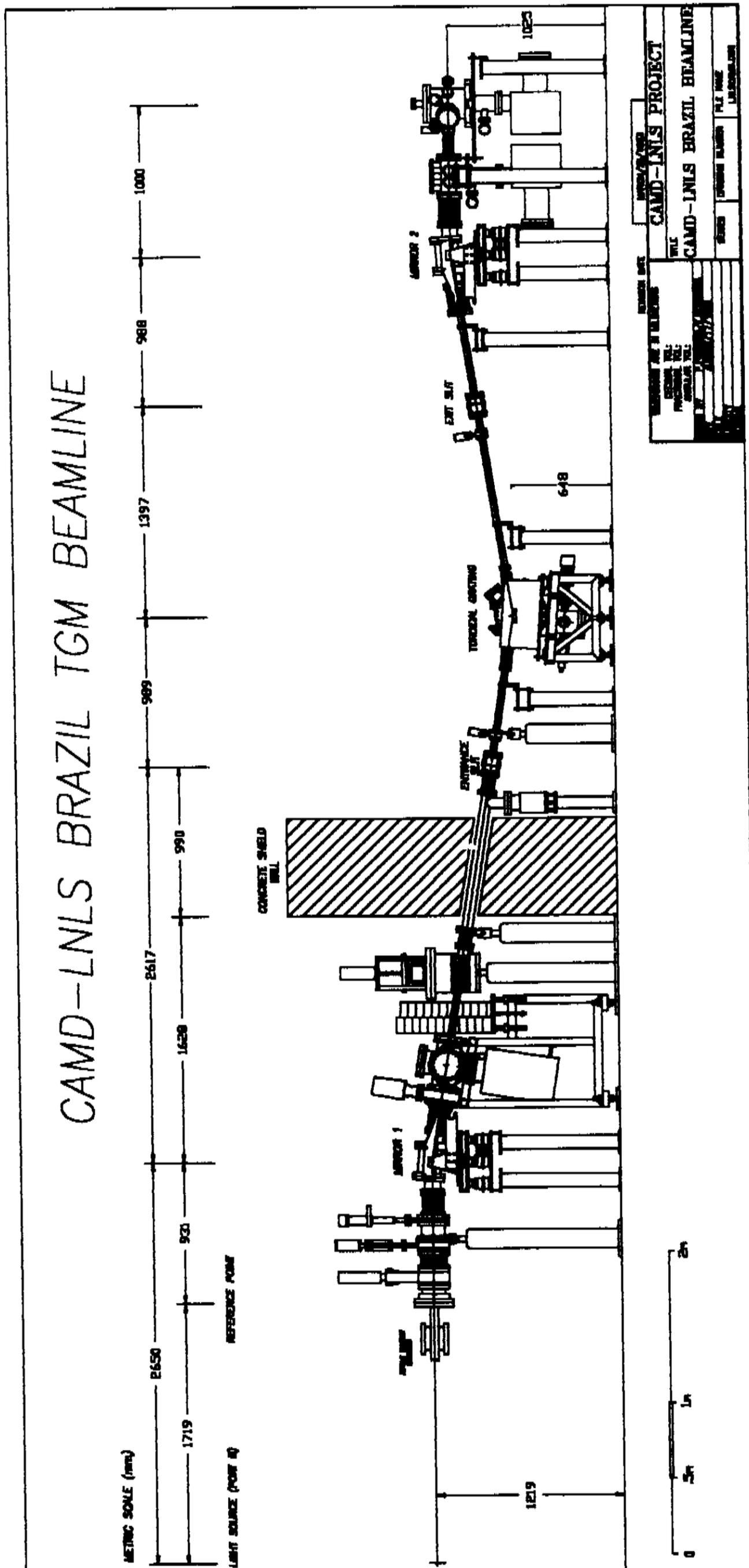


Figura 3.12 Linha TGM do LNLS instalada em Baton Rouge, EUA
(Cortesia Paulo de Tarso Fonseca)

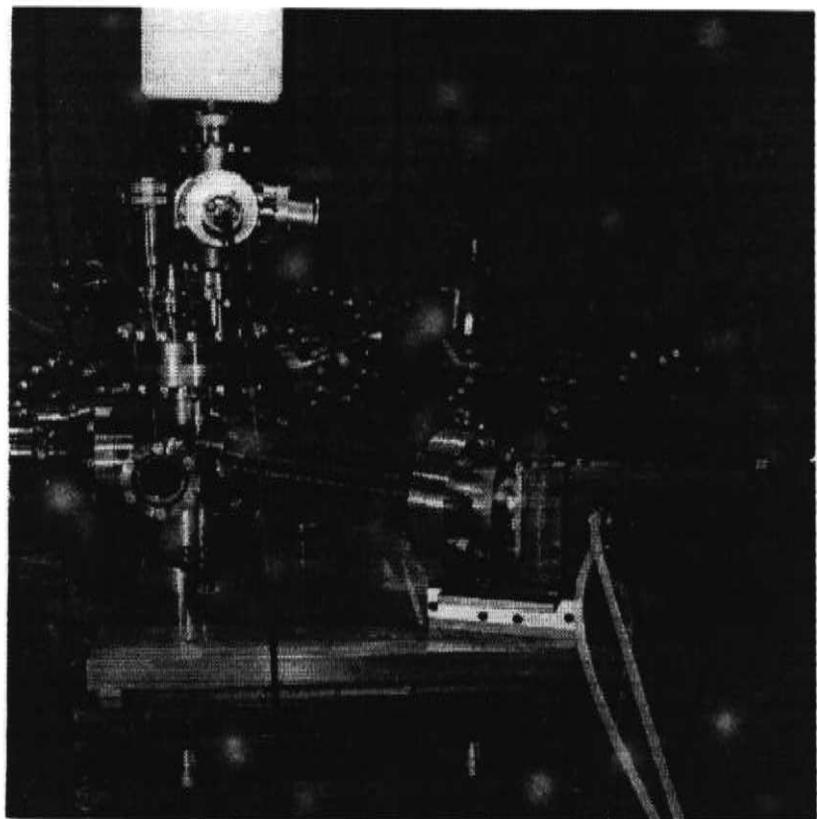


Figura 3.13 Espectrógrafo instalado na câmara de amostras da linha TGM.

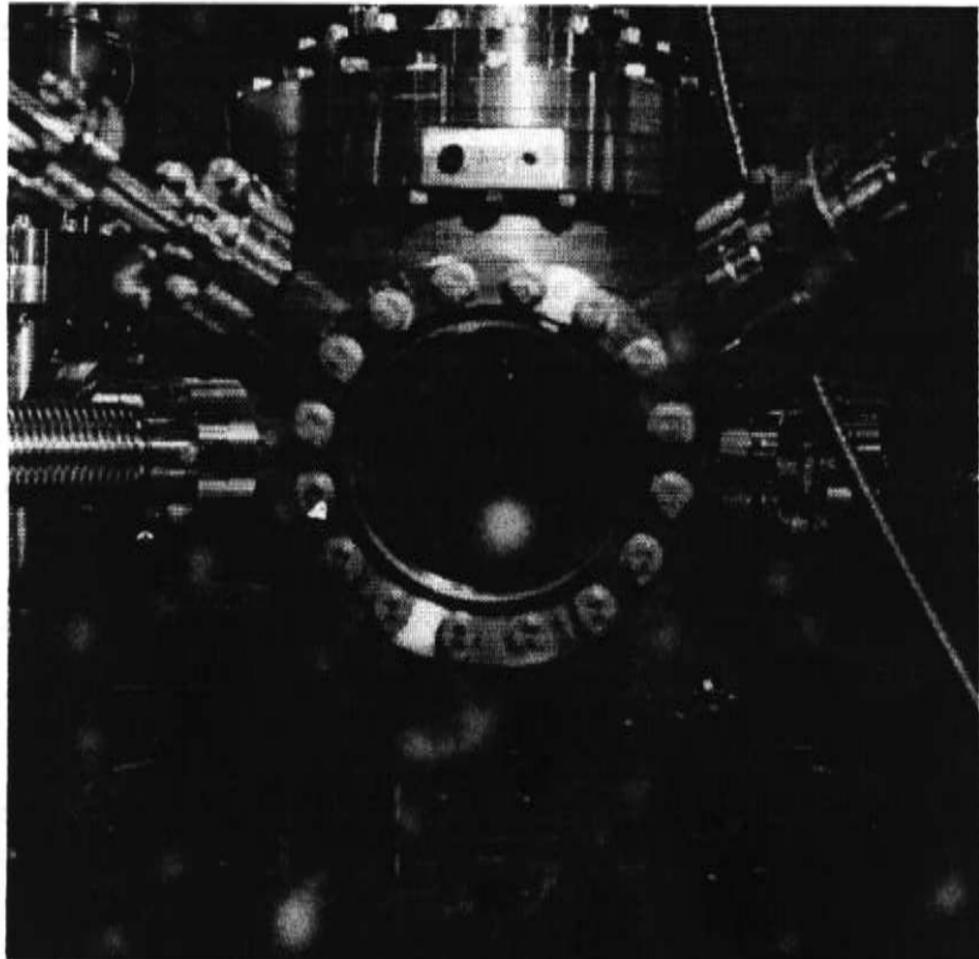


Figura 3.14 Câmara de amostras da linha TGM.

Domínio Espectral:	40 - 120 Å (310 - 100eV)
	120 - 360 Å (100 - 35eV)
	360-1000 Å (35 - 12eV)
Distância Focal:	Entrada: 1001.6 mm
	Saída: 1414.3 mm
Desvio do Feixe:	162°
Grades de difração (Jobin Yvon):	540-00-200 (1800 sulcos/mm)
	540-00-210 (600 sulcos/mm)
	540-00-220 (200 sulcos/mm)
Resolução Espectral:	melhor que 0.1 Å (40-120 Å)
	melhor que 0.3 Å (120-360 Å)
	melhor que 1.1 Å (360-1000Å)
Aceitação angular:	30 mrad horiz x 14 mrad vertical
Dispersão:	30.2 Å/grau (grade de 1800 sulcos/mm)

Tabela-3.2 Principais características da linha TGM (adaptada de [24]):

Para os testes de caracterização ótica, o espectrógrafo foi alinhado com o feixe de luz síncrotron (como mostrado na figura 3.15) e a linha TGM foi utilizada para selecionar os comprimentos de onda da radiação que entrava no espectrógrafo.

Foram feitos os seguintes testes de caracterização do espectrógrafo:

-Caracterização da superfície fosforescente.

-Estimativa da eficiência absoluta de difração em primeira ordem da grade da difração.

-Estimativa da eficiência absoluta global do espectrógrafo.

-Averiguação da calibração em energia do instrumento.

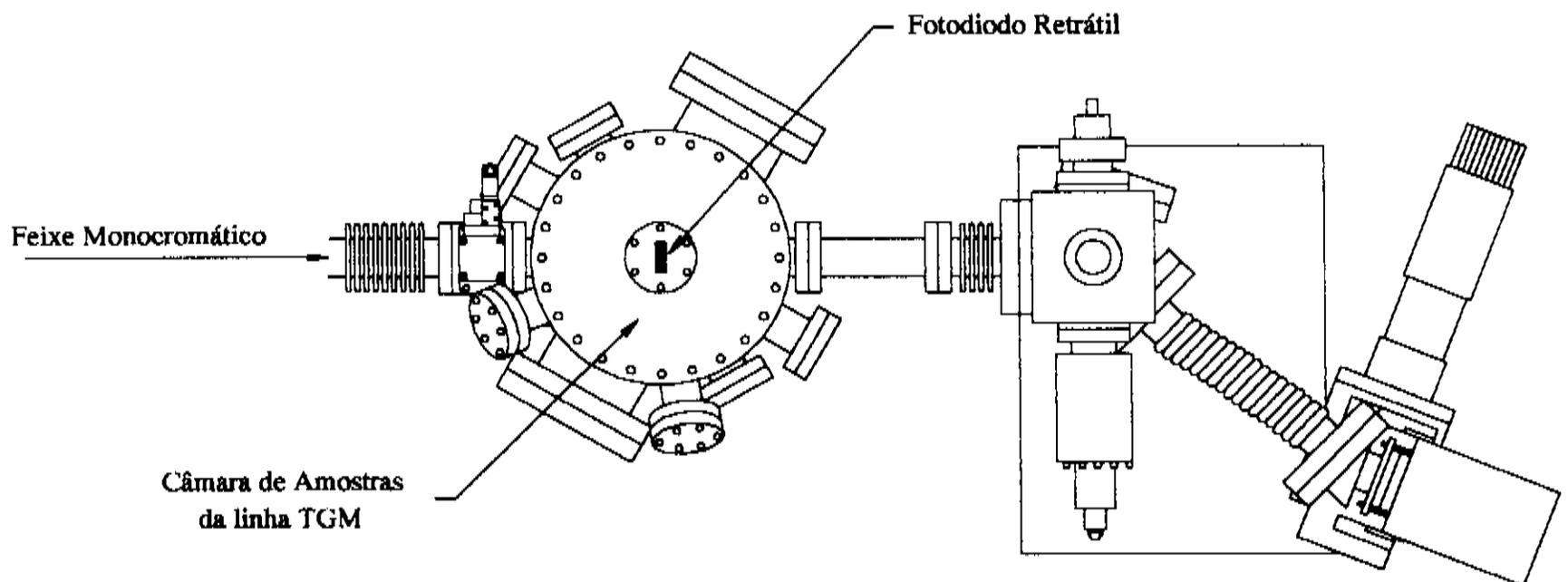


Figura 3.15 Montagem utilizada para caracterização do espectrógrafo

3.7.1 - Caracterização da superfície fosforescente.

Para caracterizar a eficiência da camada fosforescente, o espectrógrafo foi retirado da câmara de amostras e somente o bloco de fibras ópticas foi alinhado com o feixe monocromático de radiação síncrotron, como mostrado na figura 3.16. Ambos os fotodiodos mostrados na figura são idênticos ao utilizado como dispositivo de diagnóstico na câmara da grade de difração. Um dos fotodiodos foi montado

no interior da câmara de amostras e podia ser baixado, através de um passante linear compatível com UHV, interceptando o feixe de radiação antes desse atingir a camada fosforescente. O segundo fotodiodo foi montado em um suporte móvel externo à câmara de amostras e podia ser posicionado bem próximo ao bloco de fibras óticas "coletando" os fótons visíveis produzidos pela superfície fosforescente.

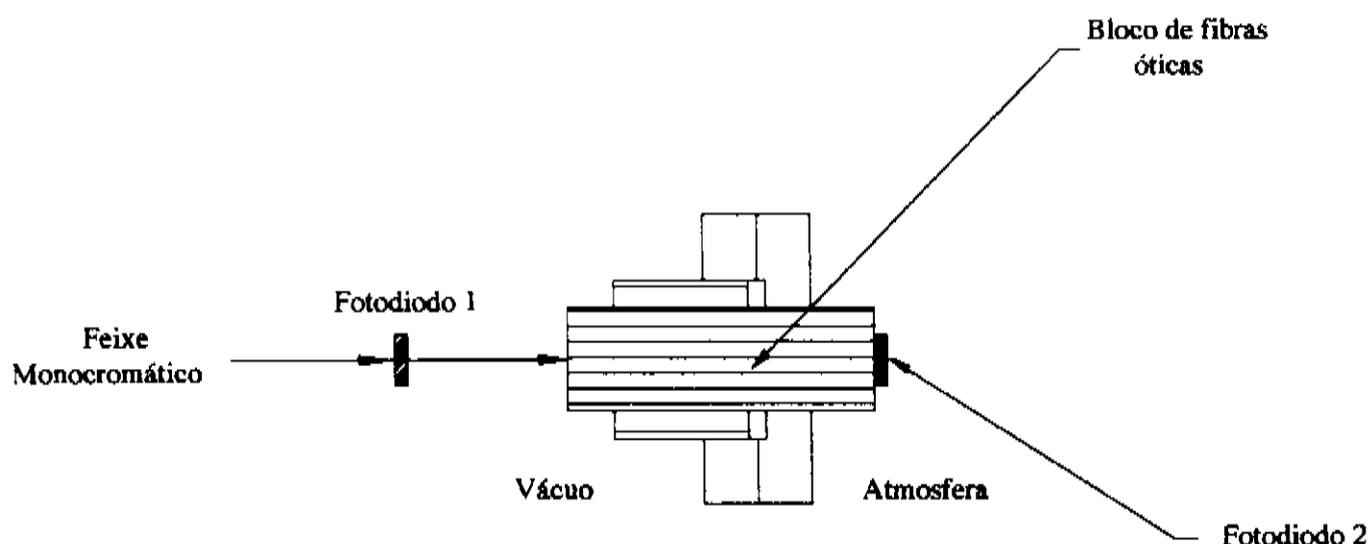


Figura 3.16 Montagem utilizada na caracterização da camada fosforescente do bloco de fibras óticas.

O fluxo incidente de fótons VUV foi estimado medindo-se a corrente de curto-circuito do fotodiodo interno à câmara de amostras. Em seguida esse fotodiodo foi levantado e o fluxo de fótons visíveis produzidos medido, de forma semelhante, usando o segundo fotodiodo.

Esses testes foram repetidos diversas vezes usando feixes de diferentes comprimentos de onda. Os resultados

dessas medidas aparecem na figura 3.17 na forma de um gráfico do número de fótons visíveis produzidos pela camada fosforescente por fóton VUV incidente em função da energia do fóton VUV.

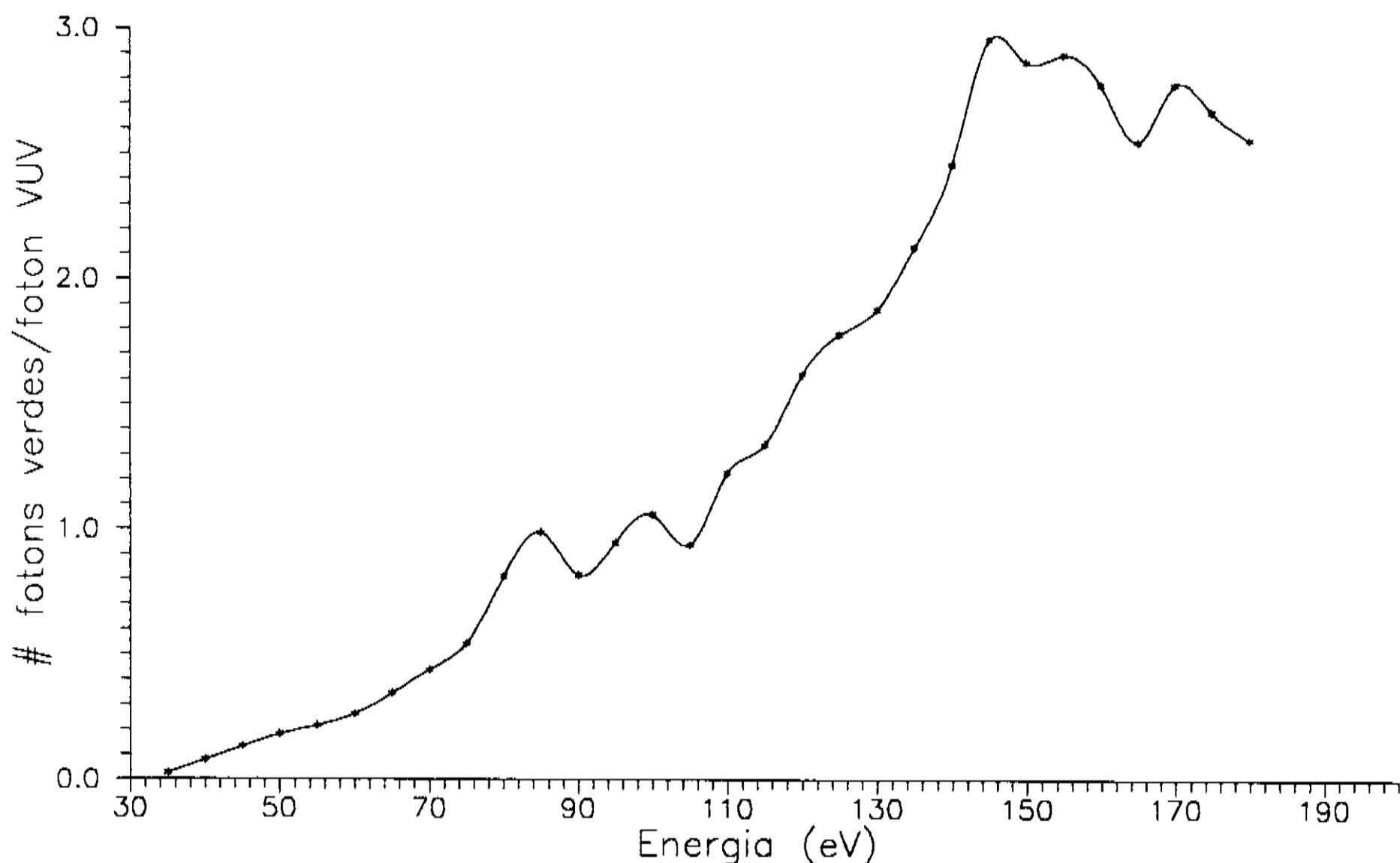


Figura 3.17 Caracterização da camada fosforescente.

3.7.2 - Eficiência absoluta da grade de difração.

Para uma estimativa da eficiência absoluta, em primeira ordem da grade de difração, o espectrógrafo foi alinhado com o feixe de radiação síncrotron, como mostrado na figura 3.15, e o conjunto detetor (fibras óticas/Reticon) substituído por um único fotodiodo Hamamatsu montado de forma a tangenciar o plano focal da grade de difração.

O fluxo de fótons VUV que, efetivamente, entrava no espectrógrafo foi estimado com ajuda do fotodiodo interno à câmara da grade. Em seguida esse fotodiodo era levantado e o fluxo de fótons difratados, em primeira ordem, estimado deslocando-se o segundo fotodiodo, sobre o plano focal, até a posição onde a linha espectral referente ao comprimento de onda do feixe incidente aparecia.

A razão simples entre as correntes de curto-circuito medidas em ambos os fotodiodos fornece diretamente a fração do fluxo incidente que, efetivamente, foi difratada pela grade de difração.

Essas medidas foram repetidas para feixes com diferentes energias e os resultados estão mostrados na figura 3.18.

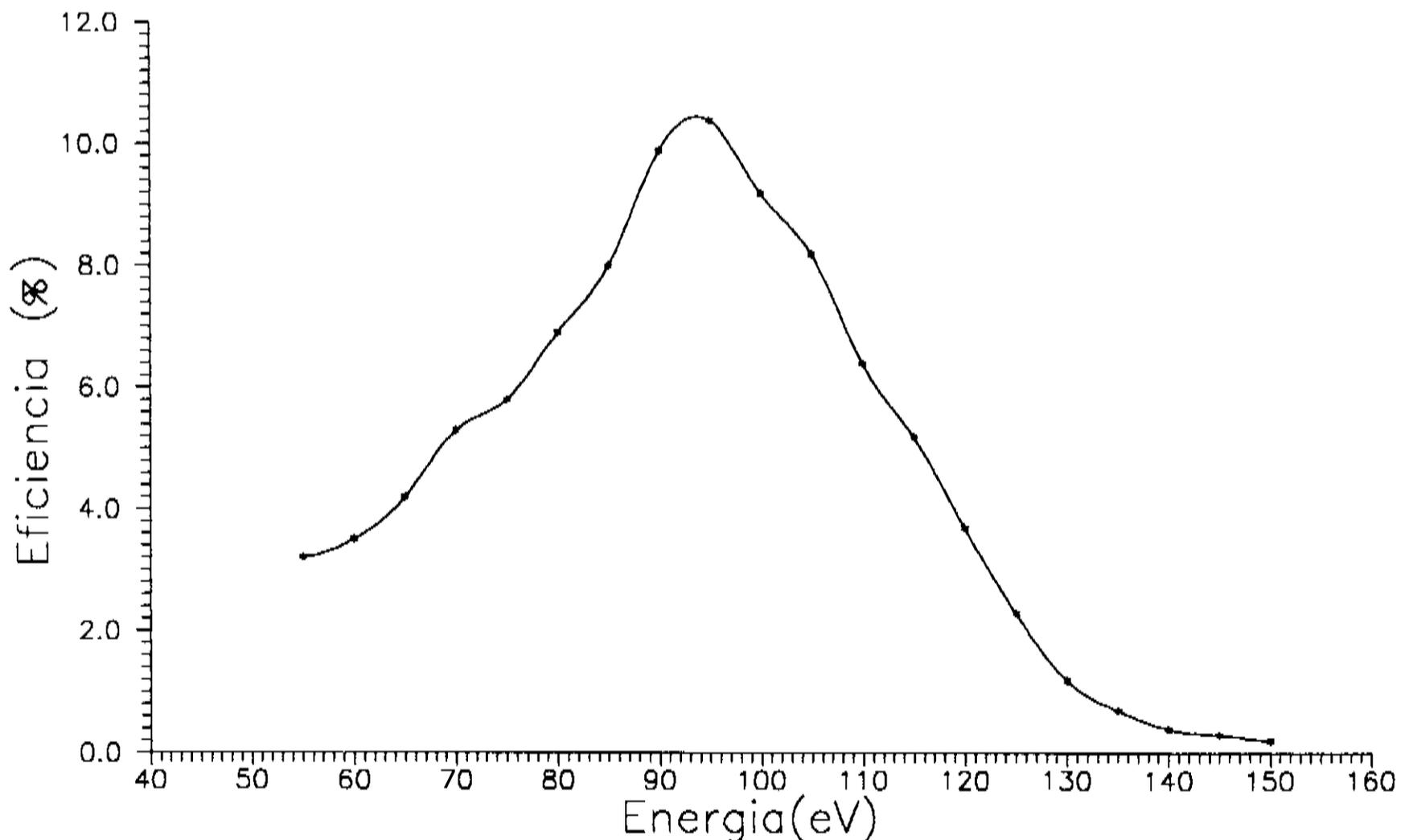


Figura 3.18 Eficiência absoluta da grade de difração

3.7.3 - Eficiência global do espectrógrafo.

A eficiência global do espectrógrafo é definida como número total de contagens acumulados pelo sistema de aquisição de dados, em função do fluxo e da energia dos fótons VUV que, efetivamente, atravessem a fenda de entrada. Nesse tipo de medida estão implícitas as eficiências, tanto da grade de difração quanto do sistema de detecção de espectros.

Para uma estimativa da sua eficiência global o espectrógrafo foi alinhado com o feixe monocromático de radiação síncrotron, como mostrado na figura 3.15. O fluxo incidente foi estimado, novamente, com ajuda do fotodiodo interno à câmara da grade e, em seguida, comparado com a integral numérica (contagem total) da linha espectral obtida pelo sistema de aquisição de espectros. No cálculo da integral consideraram-se somente as contagens acima da linha base de "background", para que as contagens devidas ao "background" não fossem computadas como parte do sinal.

As figuras 3.19 e 3.20 mostram, respectivamente, um espectro típico obtido com o espectrógrafo, quando esse estava "iluminado" por um feixe monocromático de 120eV e a variação do número total de contagens acumuladas pelo sistema de aquisição de espectros para cada 10^{10} fótons VUV coletados em função da energia dos fótons incidentes.

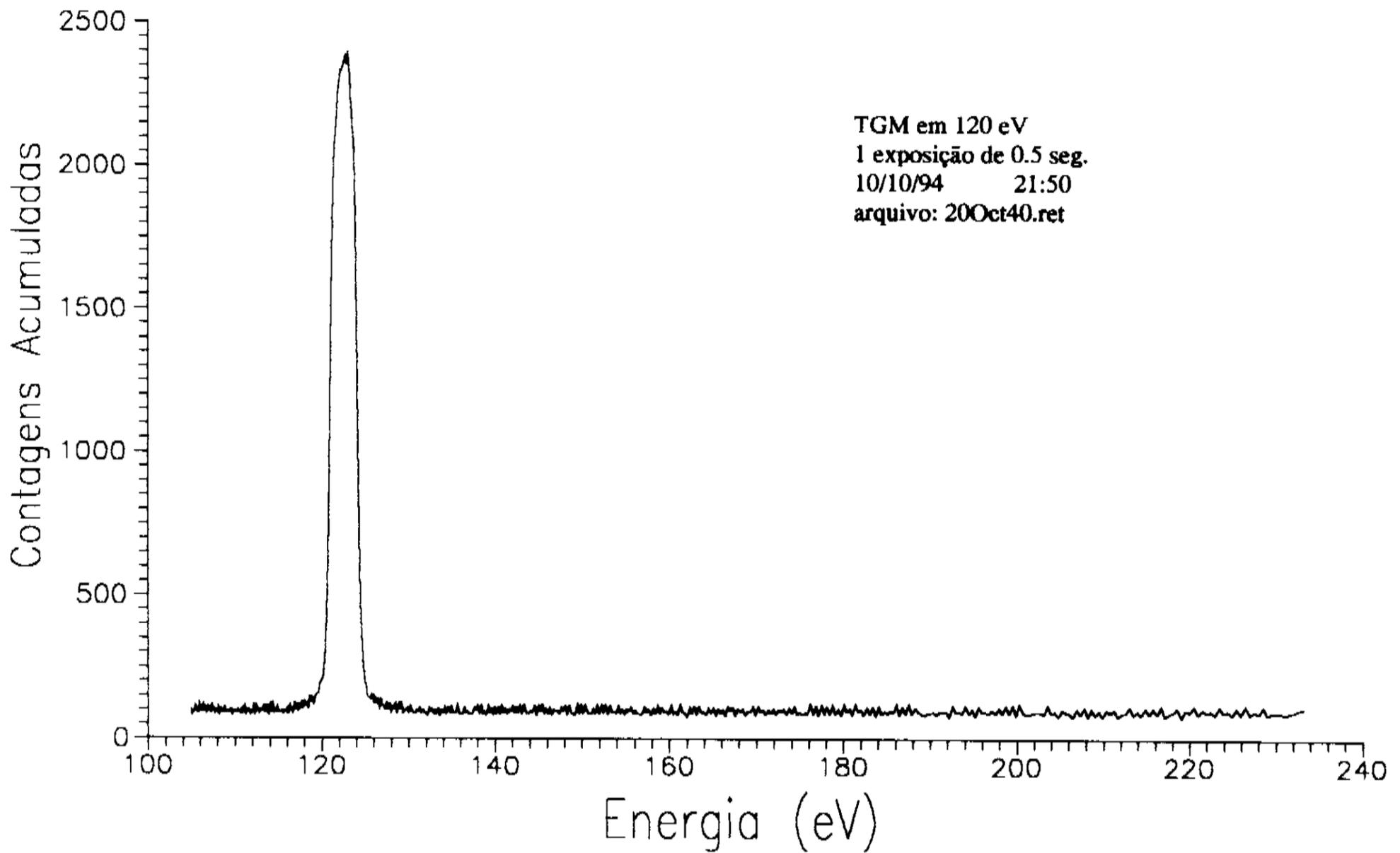


Figura 3.19 Espectro produzido por um feixe monocromático de luz síncrotron de 120 eV.

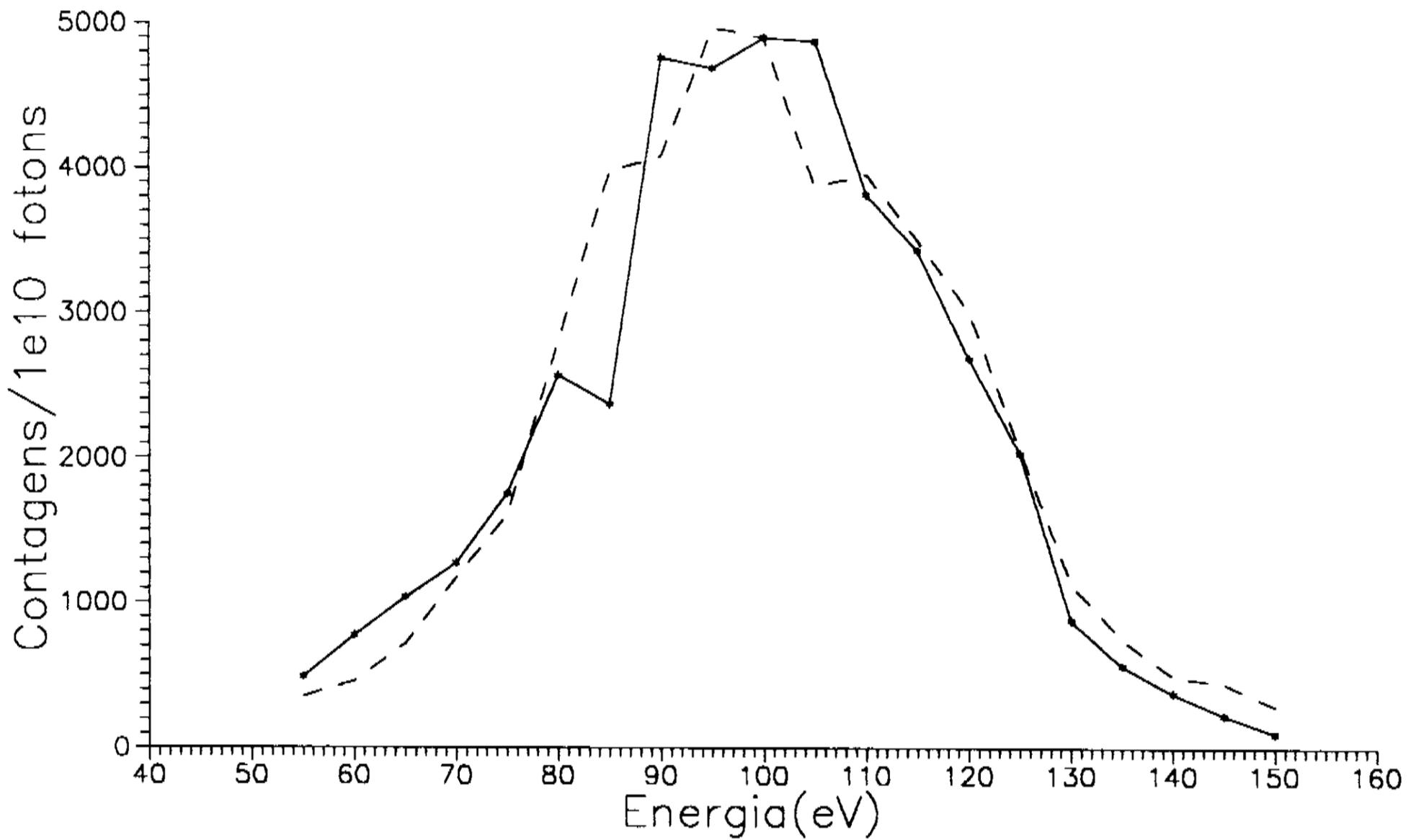


Figura 3.20 Eficiência global do espectrógrafo.

Na figura 3.20 a curva de linha pontilhada foi obtida pelo produto dos pontos experimentais das figuras 3.17 e 3.18, a menos de um fator de escala, mostrando a concordância entre os resultados obtidos nos itens 3.7.1 e 3.7.2 com 3.7.3.

3.7.4 - Calibração em energia.

Para averiguar a calibração em energia do espectrógrafo, usou-se, como referência, o espectro de absorção de luz branca por um filtro de alumínio com 1500Å de espessura. A figura 3.21 mostra a montagem utilizada. O alumínio metálico apresenta uma transição abrupta em seu coeficiente de absorção por volta de 72.7 eV [10,48], relativa à absorção de fótons via efeito fotoelétrico por elétrons da camada atômica L. O espectro de absorção obtido com a montagem mostrada na figura 3.21 pode ser visto na figura 3.22.

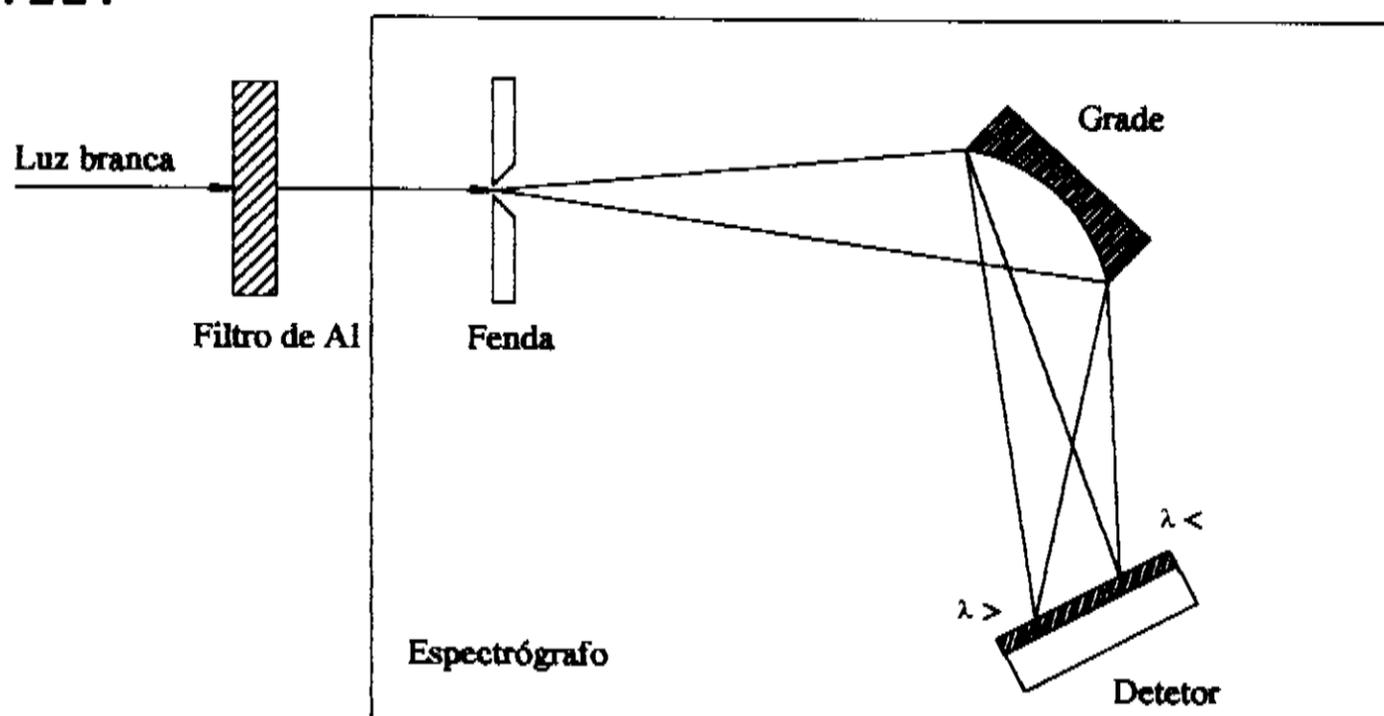


Figura 3.21 Montagem utilizada para obter o espectro absorção Al.

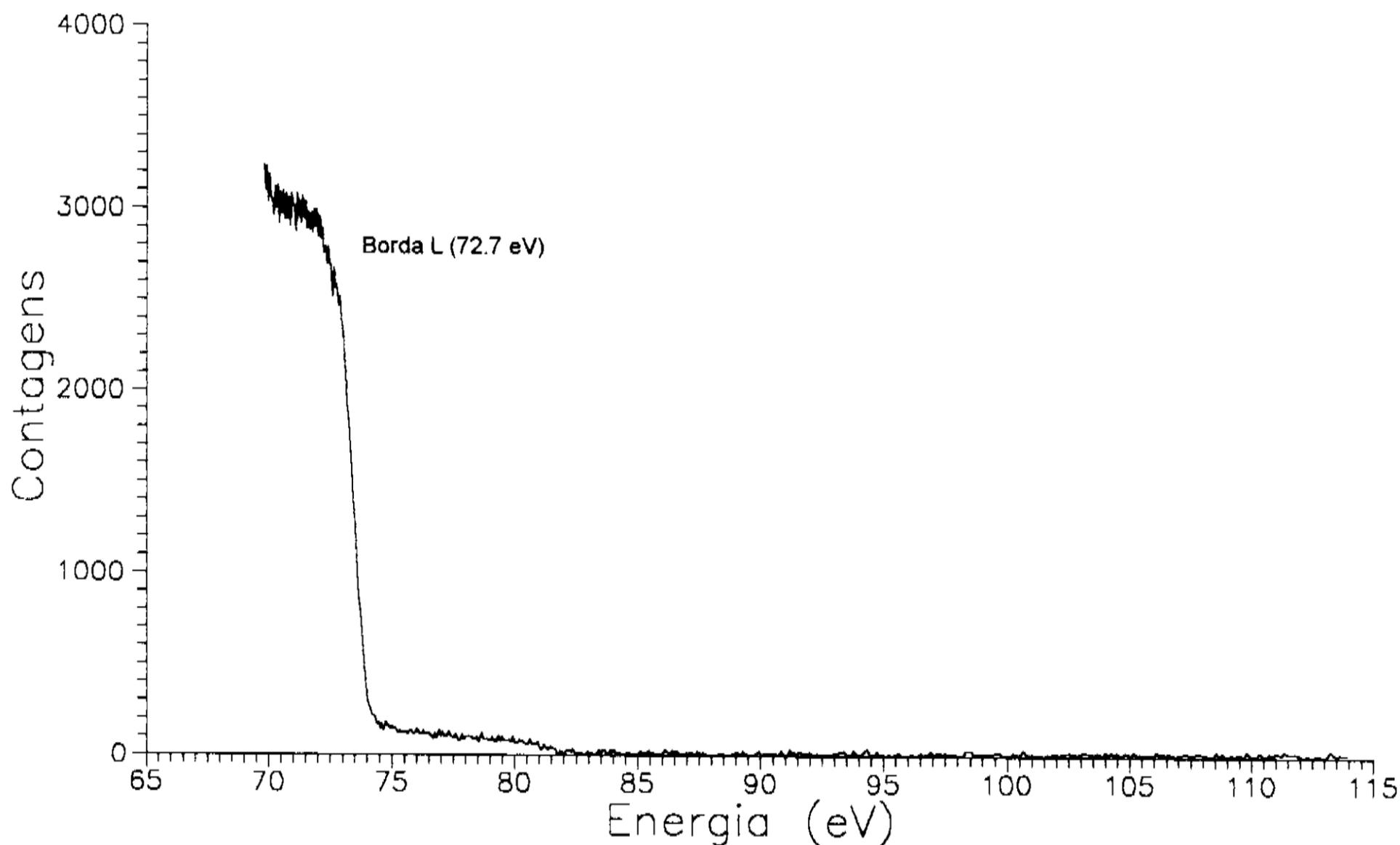


Figura 3.22 Espectro de absorção do Al obtido com a montagem mostrada na figura 3.21.

Conhecendo-se o ponto onde a transição ocorreu, calcularam-se as posições onde se esperava que aparecessem os picos das linhas dos diversos espectros utilizados na seção 3.7.3. Em seguida calcularam-se os desvios em energia entre as posições teóricas e as posições onde, efetivamente, os picos apareceram. A figura 3.23 mostra os resultados destes cálculos. No gráfico as retas simétricas mostram a banda passante do espectrógrafo supondo uma dispersão constante de 5.5 Å/mm para toda a faixa e, levando-se em consideração a largura da fenda de entrada, utilizada nesses testes (0.5mm).

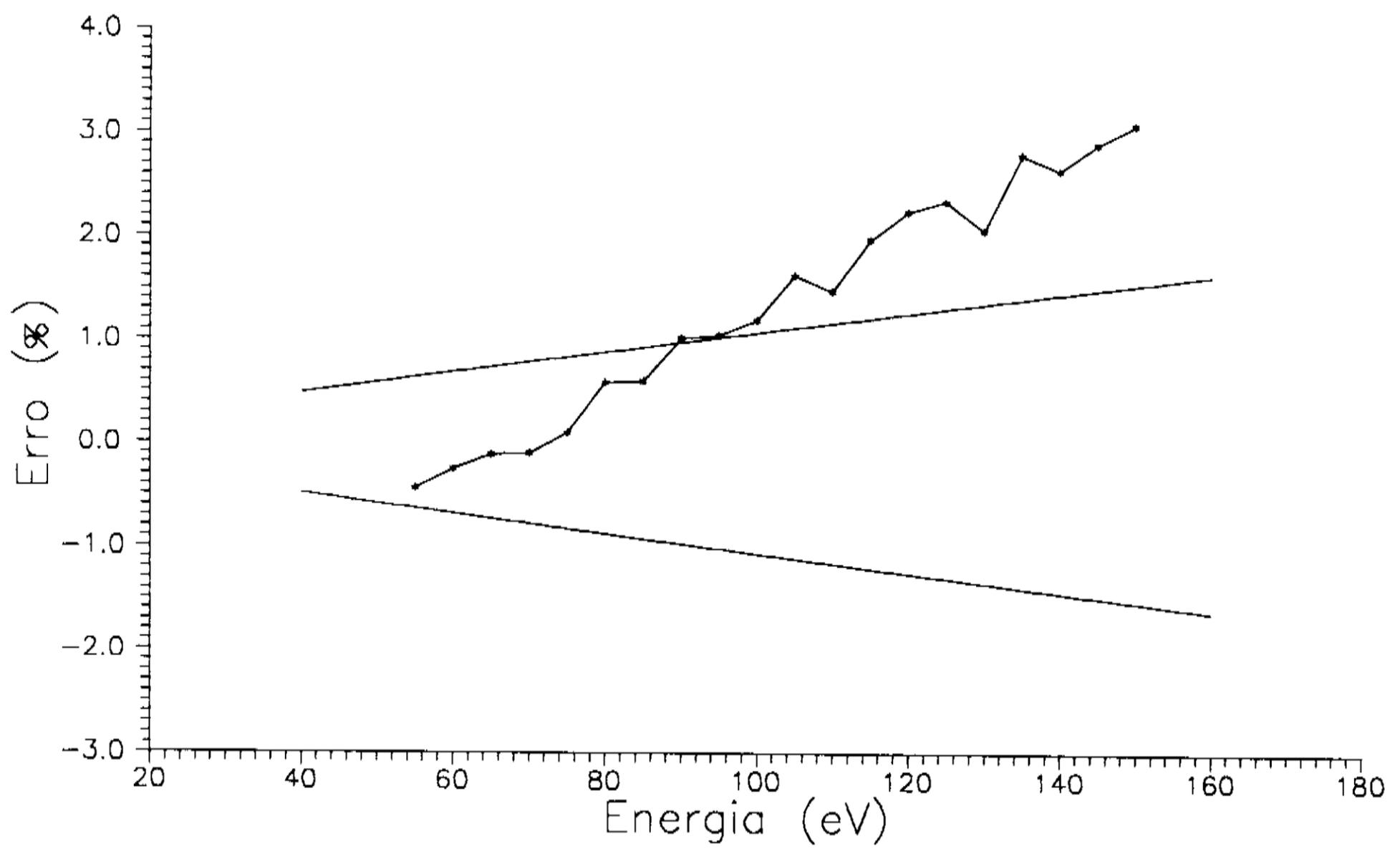


Figura 3.23 Calibração em energia do espectrógrafo.

4 - Conclusões e perspectivas.

O objetivo desse trabalho era construir e caracterizar um espectrógrafo de baixo custo para a região do ultravioleta de vácuo (VUV), que pudesse ser utilizado em testes de caracterização das linhas de luz do LNLS e também em experiências de absorção e fluorescência de raios-X moles.

O espectrógrafo construído opera na faixa de 95 a 320 Å (39 a 130 eV) com poder de resolução ($E/\Delta E$) máximo em torno de 530. O instrumento foi caracterizado usando-se radiação síncrotron e a confiabilidade dos resultados está limitada pela "pureza espectral" do monocromador TGM. Uma medida da contaminação harmônica do monocromador TGM, para energias em torno de 72 eV [24,34] indicou que, cerca de 25% do feixe, são devidos a fótons de segundo harmônico. Deve-se considerar esse resultado como o limite de credibilidade dos dados de caracterização de eficiência do instrumento.

Demonstrou-se a utilidade do instrumento em experiências de fotoabsorção por filmes finos (vide figura 3.22). A resolução do espectro obtido foi influenciada pela largura da fenda de entrada utilizada (0.5mm) e pela integridade do filtro de alumínio que, aparentemente, não estava em boas condições.

Na configuração atual do espectrógrafo não existe nenhum tipo de amplificação no sinal durante a contagem de fótons. Cálculos mostraram que o sinal esperado de

fluorescência seria da ordem da flutuação do "background" devido às contagens no escuro do detetor Reticon. Está em vias de implantação um novo sistema de contagem de fótons baseado em estruturas multiplicadoras do tipo Microchannel Plate [51], com o qual se espera medir espectros de fluorescência.

5 - Referências.

- [1] S.P.Parker, "Spectroscopy Source Book", McGraw-Hill, (1987).
- [2] R.Tousey, "The Extreme Ultraviolet - Past and Future", Applied Optics, Vol. 1, No. 6, 679, (November 1962).
- [3] J.C.Boyce, "Spectroscopy in the Vacuum Ultraviolet", Reviews of Modern Physics, Vol. 13, 1, (January 1941).
- [4] J.A.R.Samson, "Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley & Sons, Chapter 1, (1967).
- [5] R.Eisberg e R.Resnick, "Física Quântica", 3ª edição, Editora Campus, Rio de Janeiro, 1985.
- [6] T.H.Osgood, Physical Review, Vol. 5, 1. (1927).
- [7] A.G.Michette, "Optical Systems for Soft X Rays", Plenum Press, (1986).
- [8] E.Hecht, "Optics", Addison-Wesley Publishing Company, Inc., (1987).
- [9] M.Born & E.Wolf, "Principles of Optics", Pergamon Press, sixth edition, 1993.
- [10] E.Shiles et all, "Self-consistency and sum-rule tests in the Kramers-Kronig analysis of optical data: Applications to aluminum", Physical Review B, Vol. 22, No. 4, 1692, (August 1980).

[11] B.Lai, K.Chapman and F.Cerrina, "Shadow: New developments", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A266, 544, (1988).

[12] K.N.Mukhin, "Experimental Nuclear Physics", Mir Publishers, Moscow, Vol. 1, Chapter 4.

[13] E.Merzbacher, "Quantum Mechanics", John Wiley & Sons, Second edition, Chapter 18.

[14] P.Chevallier, "Synchrotron Radiation Applied to X-ray Fluorescence Analysis", on X-Ray Spectroscopy in Atomic and Solid State Physics, edited by J. G. Ferreira and M. T. Ramos, Plenum Press, (1988).

[15] C.J.Sparks Jr., "X-Ray Fluorescence Microprobe for Chemical Analysis", on Synchrotron Radiation Research, Winich & Doniach, Plenum Press, (1980).

[16] W.Bambynek et al., "X-Ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities", Reviews of Modern Physics, Vol. 44, No. 4, 716 (October 1972).

[17] T.A.Callcott et al., "High-efficiency soft x-ray emission spectrometer for use with synchrotron radiation excitation", Rev. Sci. Instrum., 57(11), 2680, (November 1986).

[18] J.Nordegren and N.Wassdahl, "Studies of solids and absorbates in synchrotron radiation excited soft X-ray fluorescence", Invited talk given at the International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science, Jaszowiec, Poland, May 13-21, 1992.

[19] J.Nordegren et al, "Soft x-ray emission spectroscopy using monochromatized synchrotron radiation (invited)", Review of Scientific Instruments, Vol. 60, No. 7, 1690, (July 1989).

[20] C.Cohen-Tannoudji, "Quantum Mechanics", John Wiley & Sons, 1977.

[21] D.S.Urch, "X-ray emission spectroscopy", C.R. Brundle and A.D.Baker, Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, Vol. 3, Academic Press, (1979).

[22] G.Wiech, "Soft X-ray emission and the valence-band structure of Beryllium, Aluminum, Silicon and some Silicon Compounds", Soft X-Ray Band Spectra and Electronic Structure of Metals and Materials, D. J. Fabian, Academic Press (1968).

[23] I.S.Bowen, "Vacuum Spectroscopy", Journal of Optical Society of America, Vol. 13, 89, (July 1926).

[24] P.T. Fonseca, "Projeto e construção de uma linha de luz com um monocromador de grade toroidal para o LNLs", Tese de mestrado apresentada ao Instituto de Física da Unicamp (IFGW), 06 de Julho de 1993.

[25] P.T. Fonseca, "Estudos para o projeto de uma grade de difração holográfica", EQM apresentado em 23 de Julho de 1992, IFGW, UNICAMP.

[26] J.A.R.Samson, "Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley & Sons, Chapter 2, (1967).

[27] J.M.Lerner and A.Thevenon, "The Optics of Spectroscopy: A Tutorial V2.0", Jobin Yvon Optical Systems

Instruments S.A., 16-18, rue du Canal - 91163 Longjumeau Cedex France.

[28] H.Noda, T.Namioka and M.seya, "Geometric Theory of the Grating", J. Opt. Soc. Am. 15, 1181-1197, (1976).

[29] J.A.R.Samson, "Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley & Sons, Chapter 3, (1967).

[30] R.P.Haelbich, C.Kunz, D.Rudolf and G.Schmahl, "Efficiency of holographic laminar gratings and ruled blazed gratings in the wavelength range 55-560Å", Nuclear Instruments and Methods, 152, 127-131, (1978).

[31] J.Nordegren and R.Nyholm, "Design of a portable large spectral range grazing incidence instrument", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A246, 242-245, (1986).

[32] A.R.B. de Castro, "Grazing incidence spectrograph with classically ruled toroidal grating and focal plane detector", Physica Scripta, Vol. 41, 499-501, (1990).

[33] A.R.B. de Castro, P.T.Fonseca, J.G.Pacheco, J.E.Verdugo, M.S.Z. Graeff and G.B.Fraguas, "Design and applications of a toroidal grating beamline", Braz. Journal of Physics, 23, 53-65, (1993).

[34] P.T. Fonseca, G.B. Fraguas, A.R.B. de Castro and E. Morikawa, "Commissioning of the LNL/CAMD toroidal grating monochromator beamline", Revista de Fisica Aplicada e Instrumentação, 8 (2), 59-67, (1993).

[35] P.T. Fonseca, G.B. Fraguas, A.R.B. de Castro, "Commissioning of TGM beamline and testing of spectrograph", Technical Report, LNLs, February/1993.

[36] R.L. Stockbauer, E.D. Poliakoff, P. Ajmera, B.C. Craft and V. Saile, "Center for Advanced Microstructures and Devices (CAMD) at Louisiana State University", Physica Scripta, Vol. 41, 788-792, (1990).

[37] ISA division Jobin Yvon, 16-18 rue du Canal, Logjumeau, Cedex, France.

[38] Instrument Technology Limited - ITL, 29 Castleham Road, St. Leonards-on-Sea, East Sussex TN38 9NS, UK.

[39] A.R.B. de Castro, P.T. Fonseca, J.E. Verdugo, "A solid state parallel detection system for IR, visible and X-ray photons", Festschrift in Honor of Rogério Cerqueira Leite, World Scientific, (1991).

[40] Marlow Industries, Inc, 10451 Vista Park Road, Dallas, Texas 75238, USA.

[41] Micro-Controle, P.A. de Saint Guénault, rue Jean Mermoz - 91006 Evry Cedex.

[42] Hamamatsu, 325-6, Sunayan-cho, Hamamatsu City 430, Japan.

[43] M. Krumrey, E. Tegeler, J. Barth, M. Krisch, F. Schaefers, R. Wolf, "Schottky type photodiodes as detectors in the VUV and soft X-ray range", Appl. Opt. 27, 4336-41, (1988).

[44] C. Scorzato, M.S.Z. Graeff, J.E.A. Verdugo, "four-phase step motor driver", LNLs MT01/1992.

[45] J.G.R.S. Franco, "LOCO: Sistema de Controle e Aquisição de Dados", Comunicação Técnica do LNLS, CT-02/1990.

[46] L.B.Cypriano e P.R.Cardinali, "Microprocessador Z80", editora Érica, São Paulo, (1983).

[47] User Reference Guide for Turbo Pascal 7.0, Borland International, Inc.

[48] C.B. Frederick, C. Gähwiler, "Photoabsorption near the L_{II,III} edge of silicon and aluminum", Physical Review B, Vol. 2, No. 6, 1918-1925, (September 1970).

[49] M.A.B. de Moraes, G.M. Gualberto e R.A. Douglas, "Ciência e Tecnologia de Vácuo", IFGW/UNICAMP.

[50] Milton B. da Silva, "Procedimentos de limpeza padrão", comunicação técnica da LNLS, CT04/1992.

[51] G.B.Fraguas, "Detetores sesíveis à posição", EQM apresentado em 16 de junho de 1993, IFGW, UNICAMP.

[52] Carl Zeiss, APS-Division, Postfach 1380, 7082 Oberkochen, Germany.

[53] H.Raber, "The Torus Grating", Journal of the Optical Society of America, Vol. 40, N.3, March 1950.