ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Μελέτη του φαινομένου του καταιγισμού και της σκέδασης συντονισμού Raman στην K-αιχμή του Γερμανίου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΩΤΗΡΙΑ ΣΥΜΕΩΝΙΔΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ ΚΑΘΗΓΗΤΕΣ: ΑΝΔΡΕΑΣ-ΓΕΡΜΑΝΟΣ ΚΑΡΥΔΑΣ, ΜΙΧΑΗΛ ΚΟΚΚΟΡΗΣ

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2019

Επιβλέποντες καθηγητές:

Ανδρέας-Γερμανός Καρύδας

Ερευνητής Α’, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Μιχαήλ Κόκκορης

Καθηγητής ΕΜΠ

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Μιχαήλ Κόκκορης

Καθηγητής ΕΜΠ

Ανδρέας-Γερμανός Καρύδας

Ερευνητής Α’, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Ρόζα Ζάννη-Βλαστού

Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΥΠΟΓΡΑΦΕΣ ΜΕΛΩΝ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Μ. ΚΟΚΚΟΡΗΣ Α.Γ. ΚΑΡΥΔΑΣ Ρ.ΖΑΝΝΗ-ΒΛΑΣΤΟΥ

……

Εισαγωγή

Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι ο προσδιορισμός της ενεργού διατομής της KL σκέδασης συντονισμού Raman για το γερμάνιο (Z=32) και η μελέτη του φαινομένου του καταιγισμού που παρατηρείται στην εκπομπή των L- χαρακτηριστικών ακτίνων-Χ για διεγείρουσες δέσμες ακτίνων-Χ που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη της K-αιχμής απορρόφησης

Η εκπομπή καταιγισμού είναι ο βασικός λόγος της αυξημένης έντασης των χαρακτηριστικών ακτίνων-Χ που εκπέμπονται μετά την αποδιέγερση οπών εξώτερων στιβάδων, οι οποίες δημιουργήθηκαν λόγω της παρουσίας οπών στις εσωτερικές στιβάδες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα που σχετίζεται με την τεχνική της φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων Χ (X-ray Fluorescence, XRF) είναι η περίπτωση όπου η ενέργεια της εισερχόμενης δέσμης ακτίνων-Χ είναι ικανή να ιονίσει την K ή την L στιβάδα κάποιου στοιχείου. Τότε ξεκινάει η εκπομπή καταιγισμού αντιστοίχως από τις L ή M στιβάδες.

Η σκέδαση συντονισμού Raman (RRS) είναι μία ανελαστική διαδικασία σκέδασης που παρουσιάζει μία συντονιστική συμπεριφορά όταν η ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων πλησιάζει, ξεκινώντας από χαμηλότερες τιμές, την ενέργεια της αιχμής απορρόφησης κάποιας στιβάδας (K ή L) του στοιχείου του στόχου. Στην τελική κατάσταση, η αλληλεπίδραση RRS παράγει ένα σκεδαζόμενο φωτόνιο με συνεχές φάσμα, ενώ ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής στιβάδας (αντιστοίχως L ή M) εκπέμπεται στο συνεχές, δημιουργώντας μία οπή. Εν γένει, υπάρχουν πολύ λίγες πειραματικές μελέτες πάνω στην ανάλυση και την ποσοτικοποίηση αυτών των φαινομένων.

Στη παρούσα εργασία τα ανωτέρω φαινόμενα, η σκέδαση συντονισμού Raman, όπως και η εκπομπή L- χαρακτηριστικών ακτίνων Χ του Ge ποσοτικοποιήθηκαν μέσω του προσδιορισμού αντίστοιχων ενεργών διατομών σε ένα ευρύ φάσμα ενεργειών της εισερχόμενης μονοχρωματικής δέσμης (3.7 - 14 keV). Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η εκπομπή καταιγισμού των L χαρακτηριστικών ακτίνων-Χ του Ge ενισχύεται σε λίγο μικρότερες ενέργειες από την K-αιχμή απορρόφησης του Ge ακολουθώντας μία συντονιστική συμπεριφορά σε πλήρη αναλογία με το φαινόμενο συντονισμού Raman. Η παρούσα μελέτη βασίστηκε σε δεδομένα που συλλέχθηκαν στην πειραματική γραμμή XRF της πηγής σύγχροτρον Elettra στην Τεργέστη Ιταλίας. Η επιλογή της ενέργειας της διεγείρουσας δέσμης επιτυγχάνεται με την χρήση ενός διπλού κρυστάλλου Si (111) ως μονοχρωμάτορα, ενώ η ενέργεια της ηλεκτρονιακής δέσμης ήταν 2.4 GeV. Ο βασικός στόχος που χρησιμοποιήθηκε ήταν μονοστοιχειακός στόχος γερμανίου πάχους 9.6 nm, εναποθετημένο σε

υπόστρωμα νιτριδίου του πυριτίου πάχους 200 nm. Για την μέτρηση των L-χαρακτηριστικών ακτίνων-Χ του γερμανίου καθώς και για την σκεδαζόμενη ακτινοβολία συντονισμού RRS χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής πυριτίου ολίσθησης με υπέρλεπτο παράθυρο από πολυμερές υλικό.

Introduction

The cascade X-ray emission dominates the intensity of characteristic X-rays emitted after the relaxation of less-inner shell vacancies in the presence of deeper lying ones. Characteristic examples with relevance to X-ray Fluorescence (XRF) analysis are the cases when the exciting X-ray beam is adequately energetic to ionize the K or L atomic shells of an element, and thus the cascade emission of L or M lines takes place manifesting the contribution from the direct photoionization process. On the other hand, the Resonant Raman Scattering (RRS) is an inelastic scattering process that exhibits a resonant behavior as the energy of the incoming photon approaches from lower energies an absorption edge (K or L) of the target element. The final state of the RRS process includes a scattered photon with continuous spectrum and an inner-shell electron ejected from a higher shell (L or M) to the continuum leaving behind a respective vacancy. There are rather few experimental studies which have been individually devoted to quantify and reveal systematics of these two phenomena.

In the present work we demonstrate that the cascade X-ray emission takes place and it is actually enhanced following a resonant behavior within the energy regime that the RRS evolves towards full fluorescence. This phenomenon is presented in the study of Ge-L emission with tunable monochromatic synchrotron radiation (3.7-14 keV) at the XRF beamline of Elettra Synchrotron in Trieste operated using a Si (111) double crystal monochromator and 2.4 GeV electron beam energy. As a target, a 9.6 nm thin Ge deposited onto a 200nm silicon nitride membrane was used and the Ge characteristic (K, L) and RRS radiation were recorded by a Silicon Drift detector equipped with a polymer thin window. Apart from the individual studies of Ge-L cascade X-ray emission and of the KL-, KM- RRS scattering processes, the RRS enhanced Ge-L cross-section is quantified.

Πίνακας περιεχομένων

1. Αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ με την ύλη

Οι ακτίνες Χ ανακαλύφθηκαν από τον Γερμανό φυσικό Wilhelm Conrad Röntgen το 1898. Σήμερα γνωρίζουμε ότι οι ακτίνες-Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος μεταξύ 0.1-100 Å.

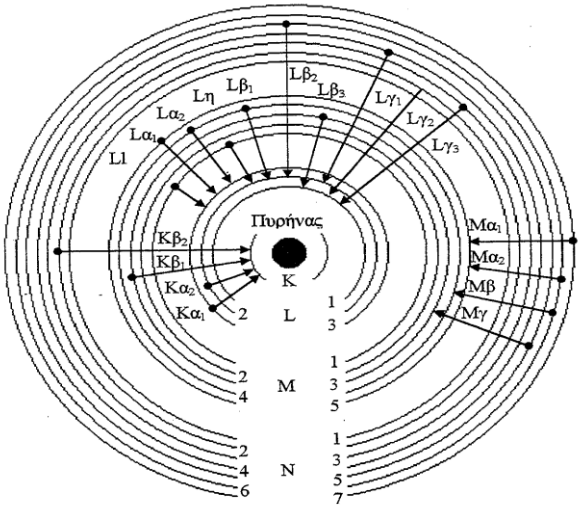
Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι αναλυτικές εφαρμογές της φασματοσκοπίας ακτίνων-Χ. Ως γνωστόν κάθε στιβάδα/υποστιβάδα έχει συγκεκριμένη ενέργεια που είναι ίση με την ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου που βρίσκεται σε αυτήν. Συνεπώς, για παράδειγμα, ένα ηλεκτρόνιο της Κ στιβάδας θα ιονιστεί αν η διεγείρουσα ενέργεια είναι λίγο υψηλότερη από την ενέργεια σύνδεσης της Κ στιβάδας. Τότε το ηλεκτρόνιο θα μετακινηθεί σε ανώτερη στιβάδα, αφήνοντας πίσω του μια οπή στην Κ στιβάδα και το άτομο στιγμιαία θα βρεθεί σε μία διεγερμένη κατάσταση με ενέργεια υψηλότερη της ενέργειας της αρχικής του κατάστασης. Όμως, λόγω της αρχής ελαχίστης ενέργειας, το άτομο πρέπει να επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση. Αυτό γίνεται με μετάβαση ενός ηλεκτρονίου ανώτερης στιβάδας προς τη στιβάδα που βρίσκεται η οπή, για να την καλύψει. Η μετάβαση αυτή συνοδεύεται από απελευθέρωση ενέργειας που είναι ίση με τη διαφορά ενεργειών των εμπλεκόμενων φλοιών. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι αποδιέγερσης και θα συζητηθούν στην παράγραφο 1.4. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση όπου κατά τη μετάβαση εκπέμπεται χαρακτηριστική ακτίνα Χ. Αν το ηλεκτρόνιο που θα καλύψει την οπή προέρχεται από την L στοιβάδα τότε η ακτίνα που θα εκπεμφθεί ονομάζεται «Κα» ενώ αν είναι από την Μ στιβάδα, ονομάζεται «Κβ». Αν το ηλεκτρόνιο που θα μεταβιβαστεί ώστε να καλύψει την οπή στην Κ στιβάδα, δημιουργήσει οπή που πρέπει επίσης να καλυφθεί λόγω της αρχής ελαχίστης ενέργειας, τότε λαμβάνει χώρα το φαινόμενο του καταιγισμού που θα αναλυθεί εκτενώς στην παράγραφο 1.4.4.

Η εξάρτηση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από τις ενέργειες των εμπλεκόμενων φλοιών μελετήθηκε από τον Moseley το 1914 ο οποίος διαπίστωσε ότι η χαρακτηριστική ακτίνα που εκπέμπεται εξαρτάται άμεσα από τον ατομικό αριθμό του στοιχείου από το οποίο εκπέμπεται και έτσι έχει καθιερωθεί η παρακάτω σχέση (νόμος Moseley):

$$\sqrt{E} = C(Z - \sigma)$$

Στην παραπάνω σχέση C είναι μία σταθερά κοινή για την ίδια χαρακτηριστική ακτίνα όλων των στοιχείων και σ η σταθερά θωράκισης η οποία έχει διαφορετική τιμή για κάθε στοιχείο και κάθε ακτίνα-Χ.

Στο σχήμα 1 δίνεται μία σχηματική αναπαράσταση του απλοποιημένου μοντέλου σφαιρικών φλοιών του ατόμου με τις επιτρεπόμενες μεταπτώσεις και τα ονόματα των εκπεμπόμενων ακτίνων για κάθε μετάπτωση (1)



<u>Σχήμα 1</u>: Επιτρεπτές μεταβάσεις ηλεκτρονίων μεταξύ στιβάδων και υποστιβάδων

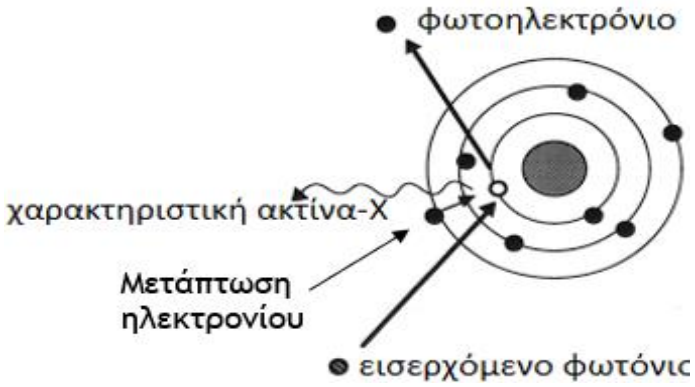
1.1. Θεμελιώδεις μηχανισμοί αλληλεπίδρασης των ακτίνων-Χ με την ύλη

Υπάρχουν τρεις θεμελιώδεις μηχανισμοί αλληλεπίδρασης των ακτίνων-Χ με την ύλη οι οποίοι είναι το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο που είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός, η ανελαστική σκέδαση (σκέδαση Compton) και η ελαστική σκέδαση (σκέδαση Rayleigh ή Thomson)

1.1.1. Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, το φωτόνιο μεταφέρει όλη την ενέργειά του σε ένα ηλεκτρόνιο που είναι σε κάποια εσωτερική στιβάδα του ατόμου. Τότε το ηλεκτρόνιο (φωτοηλεκτρόνιο) εγκαταλείπει το άτομο λόγω αυτής της ενέργειας και απομακρύνεται, με αποτέλεσμα το άτομο να ιονιστεί και να βρεθεί σε διεγερμένη κατάσταση (σχήμα 2). Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο συμβαίνει συνήθως με ηλεκτρόνια που είναι πολύ κοντά στον πυρήνα (Κ στιβάδα) τα οποία, όπως είναι λογικό, θα έχουν μεγάλη ενέργεια σύνδεσης. Η πιθανότητα να συμβεί το φαινόμενο είναι πολύ μεγάλη όταν η ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου είναι ελάχιστα μικρότερη από την ενέργεια του φωτονίου. Φυσικά, αν η ενέργεια του εισερχόμενου φωτονίου είναι μικρότερη από την ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου, το φαινόμενο δεν λαμβάνει χώρα.

Η ενέργεια του φωτονίου ουσιαστικά «χωρίζεται» σε δύο κομμάτια, μία ποσότητα καταναλώνεται για να ξεπεραστεί η ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου και η υπόλοιπη ποσότητα μεταφέρεται σαν κινητική ενέργεια στο ηλεκτρόνιο. Αφού συμβεί το φαινόμενο, το φωτοηλεκτρόνιο έχει αφήσει πίσω του μία οπή που θα καλυφθεί από ηλεκτρόνιο μεγαλύτερης στιβάδας το οποίο κατά τη μετάπτωσή του θα εκπέμψει χαρακτηριστική ακτίνα-Χ (2)



Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση φωτοηλεκτρικού φαινομένου

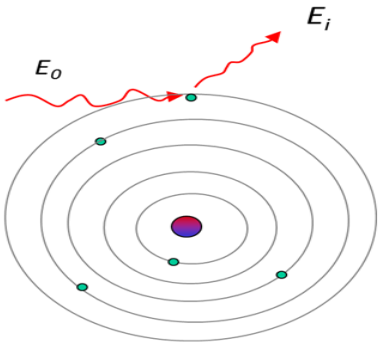
Η ενεργός διατομή (πιθανότητα) του φωτοηλεκτρικού φαινομένου ανά άτομο, είναι ανάλογη του λόγου $Z^n/E^{3.5}$, όπου Z είναι ο ατομικός αριθμός του στοιχείου, E είναι η ενέργεια του φωτονίου και n κινείται μεταξύ του 4 και του 5.

1.1.2. Ανελαστική σκέδαση

Η ανελαστική σκέδαση (σκέδαση Compton) είναι μία από τις κύριες αιτίες σκέδασης ακτινοβολίας μέσα σε ένα υλικό. Κατά τη σκέδαση Compton η ακτινοβολία (ακτίνες-Χ ή γάμμα) πρέπει να έχει πολύ μεγαλύτερη ενέργεια από την ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου από το οποίο θα σκεδαστεί. Η σκέδαση γίνεται από τα εξώτερα ηλεκτρόνια του ατόμου ή από ελεύθερα ηλεκτρόνια, με μία γωνία ω σε σχέση με την αρχική πορεία. Τότε το φωτόνιο προσδίδει ενέργεια στο ηλεκτρόνιο το οποίο τη δέχεται με τη μορφή κινητικής ενέργειας. Προφανώς το μήκος κύματος και η ενέργειά του φωτονίου αλλάζουν, αλλά η συνολική ενέργεια και ορμή του συστήματος θα είναι σταθερά. Η εξίσωση που εκφράζει το φαινόμενο είναι η παρακάτω (2)

$$E_i = E_0 \frac{1}{1 + \frac{E_0(1 - cos\omega)}{mc^2}} \qquad (1.1)$$

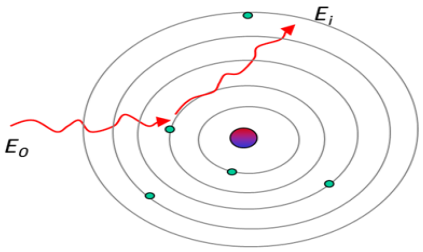
Όπου E_0, E_i η αρχική και τελική ενέργεια του φωτονίου αντίστοιχα και m η μάζα του ηλεκτρονίου



Σχήμα 3: Σχηματική απεικόνιση ανελαστικής σκέδασης

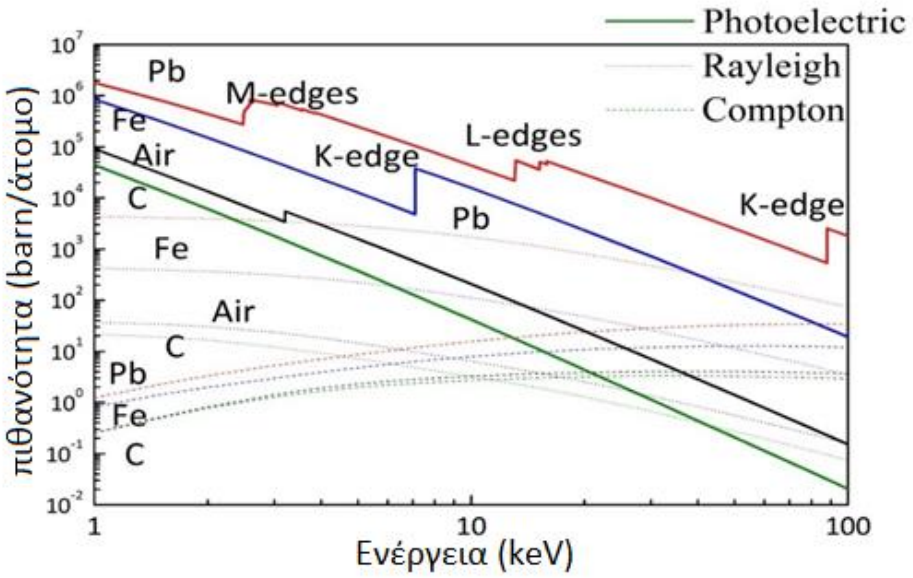
1.1.3. Ελαστική σκέδαση

Η ελαστική σκέδαση (σκέδαση Rayleigh) λαμβάνει χώρα όταν τα ηλεκτρόνια είναι τόσο ισχυρά συνδεδεμένα με το άτομο που ούτε μέσω Compton ούτε μέσω φωτοϊονισμού μπορούν να απομακρυνθούν από το άτομο, λόγω της πολύ χαμηλής ενέργειας της ακτινοβολίας σε σχέση με την ενέργεια ιονισμού του ατόμου. Τότε το φωτόνιο κάνει σύμφωνη σκέδαση με το νέφος των ατομικών ηλεκτρονίων. Κατά την ελαστική σκέδαση δεν μεταφέρεται κανένα ποσό ενέργειας στο άτομο, δηλαδή το φωτόνιο σκεδάζεται με ενέργεια ίση με την αρχική του ($E_0=E_i$), αλλά αλλάζει η κατεύθυνσή του. Η πιθανότητα της σκέδασης Rayleigh είναι ανάλογη του Z/E^2 όπου Z ο ατομικός αριθμός του στοιχείου και E η ενέργεια του φωτονίου και για αυτό το λόγο λαμβάνεται υπ' όψιν για χαμηλές ενέργειες φωτονίων και για υλικά με υψηλό ατομικό αριθμό. Τέλος, όσο αυξάνεται η ενέργεια του φωτονίου, μειώνεται η γωνία εκτροπής, κάτι που ενισχύει την άποψη ότι η ελαστική σκέδαση είναι σημαντική μόνο στις χαμηλές ενέργειες. (2)



Σχήμα 4: Σχηματική απεικόνιση ελαστικής σκέδασης

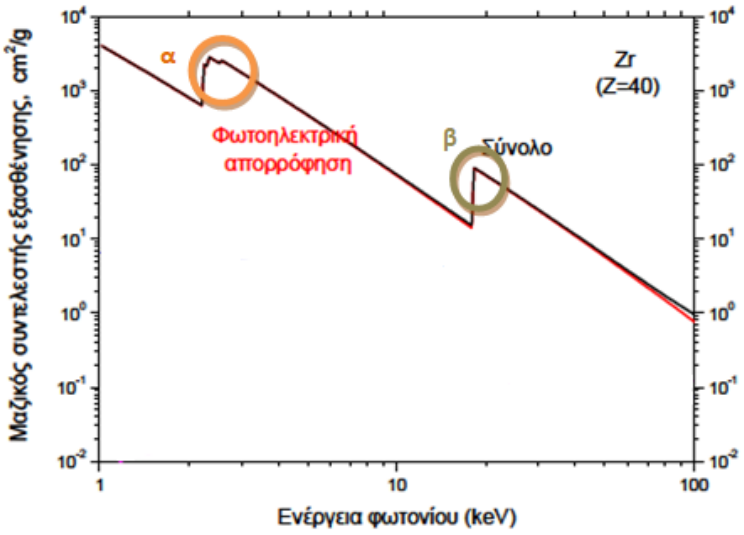
Στο σχήμα 5 φαίνεται η πιθανότητα (barn/άτομο) να συμβεί η εκάστοτε αλληλεπίδραση (φωτοηλεκτρικό, ελαστική ή ανελαστική) σε σχέση με την ενέργεια του φωτονίου, για τον μόλυβδο, τον σίδηρο, τον αέρα και τον άνθρακα. Παρατηρούμε ότι η πιθανότητα να έχουμε ανελαστική σκέδαση αυξάνεται όσο αυξάνεται η ενέργεια του φωτονίου, σε αντίθεση με την ελαστική σκέδαση που παρουσιάζει την ακριβώς αντίθετη συμπεριφορά. Από την άλλη πλευρά, το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο παρουσιάζει πτώση καθώς αυξάνεται η ενέργεια ενώ υπάρχει και η παρουσία κάποιων αιχμών (edges) στο ενδιάμεσο που οφείλονται στην ενέργεια αιχμής της εκάστοτε στιβάδας. Το φαινόμενο αυτό θα αναλυθεί εκτενέστερα στην παράγραφο 1.1.4



<u>Σχήμα 5</u>: Πιθανότητα (barn/άτομο) να συμβεί η εκάστοτε αλληλεπίδραση (φωτοηλεκτρικό, ελαστική ή ανελαστική) σε σχέση με την ενέργεια του φωτονίου, για τον μόλυβδο(κόκκινη γραμμή), τον σίδηρο(μπλε γραμμή), τον αέρα(μαύρη γραμμή) και τον άνθρακα(πράσινη γραμμή).

1.1.4. Ενέργεια σύνδεσης των ατομικών ηλεκτρονίων

Στη φωτοηλεκτρική απορρόφηση, όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 1.1.1, η ενέργεια του φωτονίου θα πρέπει να είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου, ώστε το τελευταίο να απορροφήσει το φωτόνιο και το άτομο να ιονιστεί. Στο διάγραμμα του μαζικού συντελεστή φωτοηλεκτρικής απορρόφησης συναρτήσει της ενέργειας, παρατηρούνται ασυνέχειες όταν η ενέργεια του φωτονίου συμπίπτει με την ενέργεια ιονισμού ηλεκτρονίου κάποιας στιβάδας (σχήμα 6).



<u>Σχήμα 6</u>: Σχέση μεταξύ μαζικού συντελεστή εξασθένισης και ενέργειας φωτονίου για την φωτοηλεκτρική απορρόφηση

Στο σχήμα 6 παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα η σχέση του μαζικού συντελεστή εξασθένισης (ή απορρόφησης) του ζιρκονίου σε σχέση με την ενέργεια φωτονίου για την περίπτωση της φωτοηλεκτρικής απορρόφησης. Στο διάγραμμα παρατηρούνται οι αιχμές (για αυτό η ενέργεια σύνδεσης ονομάζεται και ενέργεια αιχμής) στα σημεία α και β . Στο σημείο α υπάρχει προσαύξηση της πιθανότητας φωτοηλεκτρικής απορρόφησης διότι στη συγκεκριμένη περιοχή ενεργειών βρίσκονται οι ενέργειες ιονισμού των L_1,L_2,L_3 (για αυτό φαίνονται και τρεις μικρές κορυφές). Επιπρόσθετα, στο σημείο β υπάρχει επίσης προσαύξηση της πιθανότητας διότι σε αυτή την περιοχή ενεργειών βρίσκεται η ενέργεια ιονισμού της Κ στιβάδας για το ζιρκόνιο.

Η Κ στιβάδα έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά στη φωτοηλεκτρική απορρόφηση ενώ από την L και μετά, η συνεισφορά μειώνεται. Αν η ενέργεια του φωτονίου είναι μικρότερη από την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων της Κ στιβάδας, τότε δεν μπορεί να μετακινηθεί κανένα ηλεκτρόνιό της, παρά μόνο ηλεκτρόνια από τις L, M κλπ. Όταν λοιπόν το φωτόνιο απορροφηθεί από το ηλεκτρόνιο της Κ στιβάδας, η ενεργός διατομή του φωτοηλεκτρικού φαινομένου αυξάνεται ακαριαία και έπειτα μειώνεται γρήγορα όσο η ενέργεια του φωτονίου μειώνεται. Αυτή ονομάζεται «K-jump» ή «K-absorption» ασυνέχεια. Παρόμοιες ασυνέχειες, μικρότερου μεγέθους υπάρχουν και για τις υπόλοιπες στιβάδες (3).

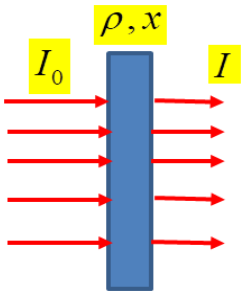
1.1.5. Απορρόφηση ακτίνων-Χ από την ύλη

Όταν μία ακτίνα-Χ περάσει από έναν στόχο, κάποια φωτόνια θα απορροφηθούν μέσα στον στόχο ή θα σκεδαστούν σε κάποια γωνία σε σύγκριση με την αρχική τους κατεύθυνση. Η ένταση της ακτίνας καθώς περνά μέσα από τον στόχο, δίνεται από τον νόμο των Beer-Lambert:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot \rho \cdot \chi}$$

Όπου

- I_0: εισερχόμενη ακτινοβολία (φωτόνια/δευτερόλεπτο)
- I: εξερχόμενη ακτινοβολία (φωτόνια/δευτερόλεπτο)
- ρ: πυκνότητα στόχου (gr/cm^3)
- χ: πάχος στόχου (cm)
- μ: μαζικός συντελεστής εξασθένησης (cm^2/gr)



Σχήμα 7: Σχηματική αναπαράσταση του νόμου Beer-Lambert. Οι ακτίνες με ένταση I_0 διαπερνούν υλικό πάχους χ και πυκνότητας ρ και εξέρχονται από αυτό με ενέργεια I όπου $I<I_0$

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι ενώ ο αριθμός των φωτονίων μειώνεται διότι μειώνεται και η ένταση της δέσμης, η ενέργειά των φωτονίων παραμένει αμετάβλητη.

Ο μαζικός συντελεστής είναι πολύ σπουδαίος για την ανάλυση με ακτίνες-Χ. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην παράγραφο 1.1 τα φωτόνια μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τρεις τρόπους, όσον αφορά την παρούσα εργασία, με τα ηλεκτρόνια του στόχου, συνεπώς ο μαζικός συντελεστής εξασθένισης της δέσμης θα επηρεάζεται και από τα τρία αυτά φαινόμενα. Οπότε για τον μαζικό συντελεστή εξασθένισης θα ισχύει:

$$\mu = \tau + \sigma_C + \sigma_R$$

Στην παραπάνω σχέση τ είναι η ενεργός διατομή του φωτοηλεκτρικού φαινομένου και σ_C, σ_R οι ενεργές διατομές της ανελαστικής και της ελαστικής σκέδασης αντίστοιχα. Με εξαίρεση τις αιχμές απορρόφησης (παράγραφος 1.1.4), ο μαζικός συντελεστής εξασθένισης είναι ανάλογος του $Z^4\lambda^3$ όπου Z ο ατομικός αριθμός του στοιχείου και λ το μήκος κύματος των φωτονίων (4).

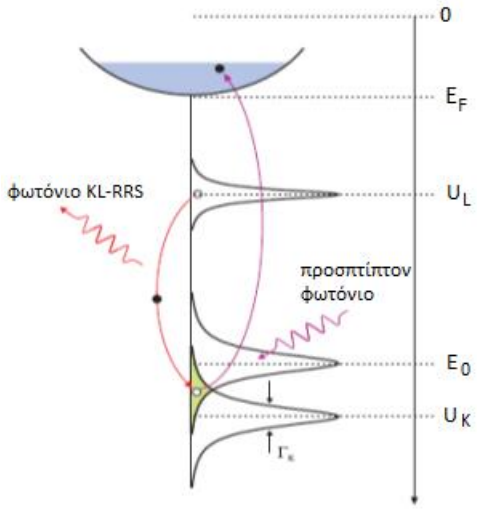
1.2. Ανελαστική σκέδαση συντονισμού Raman

Η ανελαστική σκέδαση συντονισμού Raman είναι κυρίαρχο φαινόμενο εκπομπής ακτίνων-Χ όταν η διεγείρουσα ενέργεια, ξεκινώντας από μικρότερες τιμές, πλησιάζει την ενέργεια ιονισμού μίας εσωτερικής στιβάδας με αποτέλεσμα κάποιο ηλεκτρόνιο αυτής της στιβάδας να διεγείρεται «εικονικά» σε μία ανώτερη, μη κατειλημμένη στιβάδα. Η λέξη «εικονικά» χρησιμοποιείται διότι ουσιαστικά στην σκέδαση Raman δεν υπάρχει διεγερμένη κατάσταση και η διαδικασία συμβαίνει σχεδόν στιγμιαία, σε αντίθεση με τον φωτοϊονισμό ο οποίος έχει χαρακτηριστικό χρόνο ζωής μερικά femtoseconds. Η οπή που αφήνει πίσω καλύπτεται από κάποιο ηλεκτρόνιο ανώτερης στιβάδας με συνοδεία εκπομπής φωτονίου RRS (Resonant Raman Scattering) ή ενός ηλεκτρονίου (Auger Resonant Raman). Όταν το ηλεκτρόνιο που διεγείρεται απομακρύνεται από την αρχική του θέση, μπορεί να βρεθεί είτε σε μία διακριτή μη κατειλημμένη στάθμη, είτε στη συνεχή ενεργειακή ζώνη πάνω από τη στάθμη Fermi. Στη διεθνή βιβλιογραφία και τα δύο αυτά αποτελέσματα αναφέρονται στο φαινόμενο Resonant Raman Scattering.

Η σκέδαση συντονισμού Raman παρατηρήθηκε πρώτη φορά το 1974 από τον Sparks, ο οποίος με τη βοήθεια ενός φασματόμετρου χαμηλής ενεργειακής διακριτικής ικανότητας μελέτησε τη σκέδαση μονοχρωματικών ακτίνων-Χ σε μία σειρά από μεταλλικούς στόχους. Από τότε οι πηγές μονοχρωματικών ακτίνων-Χ έχουν αναπτυχθεί όπως η ακτινοβολία συγχροτρονίου, κάτι που βοήθησε στην περαιτέρω μελέτη του φαινομένου (5).

Το 2011 οι J.J. Leani, H.J. Sánchez, M. Valentinuzzi, C. Pérez έκαναν πλήρη έρευνα πάνω στο επίπεδο οξείδωσης υλικού, μέσω σκέδασης συντονισμού Raman ενεργειακής διασποράς (energy-dispersive). Συγκεκριμένα μελέτησαν καθαρά δείγματα χαλκού, σιδήρου και μαγγανίου σε διαφορετικά επίπεδα οξείδωσης (CuO, Cu_2O, Fe_2O_3, Mn_2O_3, MnO_2). Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν με μονοχρωματική ακτινοβολία προερχόμενη από σύγχροτρο,

με ενέργειες κάτω από τις ενέργειες αιχμής τους ώστε να ανιχνεύσουν εκπομπές RRS ακτινοβολίας (6). Αργότερα το ίδιο έτος η ομάδα αυτή παρουσίασε τα πρώτα αποτελέσματα υπολογισμού επιπέδου οξείδωσης σε διάφορα δείγματα σιδήρου. Η μελέτη έγινε με φασματοσκοπία συντονισμένης σκέδασης Raman όπου χρησιμοποιήθηκε μονοχρωματική ακτινοβολία συγχροτρονίου με χρήση συστήματος διασποράς ενέργειας. Οι μετρήσεις των δειγμάτων Fe, FeO, Fe_2O_3 και Fe_3O_4 έγιναν στον σταθμό XRF της γραμμής D09B-XRF στην εγκατάσταση συγχροτρονίου της Βραζιλίας (LNLS, Campinas, Brazil) (7).



<u>Σχήμα 8</u>: Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου KL-RRS. Το φωτόνιο με ενέργεια $E_K < U_K$ συγκρούεται με ηλεκτρόνιο της K στιβάδας και το διεγείρει εικονικά πάνω από τη στάθμη Fermi ενώ παράλληλα ένα ηλεκτρόνιο της L στιβάδας καλύπτει την οπή.

1.2.1. Θεωρία σκέδασης συντονισμού Raman

Αν ένα φωτόνιο με διανυσματικό δυναμικό **A**, αλληλεπιδράσει με ένα ατομικό ηλεκτρόνιο που έχει ορμή **p**, η ενέργεια αυτού του συστήματος θα εκφράζεται από τη Χαμιλτονιανή

$$H_{int} = -\frac{e}{mc}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A} + \frac{e^2}{2mc^2}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{A} \qquad (1.2)$$

Προφανώς το προσπίπτον φωτόνιο προκαλεί μία διαταραχή. Τότε ο ρυθμός μετάβασης του συστήματος ηλεκτρόνιο-φωτόνιο από την αρχική ιδιοκατάσταση |α> στην τελική ιδιοκατάσταση |b> υπολογίζεται μέσω του Χρυσού Κανόνα του Fermi

$$W_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar}|< b|T|a >|^2\delta(E_b - E_a) \qquad (1.3)$$

Όπου T ο τελεστής μετάβασης ο οποίος σχετίζεται με τη Χαμιλτονιανή

Αν ολοκληρωθεί ο ρυθμός μετάπτωσης για όλες τις πιθανές τελικές καταστάσεις του συστήματος , μπορεί να υπολογιστεί η ενεργός διατομή σκέδασης ανά μοναδιαία στερεά γωνία ανά σκεδαζόμενη ενέργεια. Η σχέση αυτή είναι γνωστή και ως σχέση Kramers-Heisenberg η οποία εκφράζει τους περισσότερους μηχανισμούς της σκέδασης ακτινοβολίας από ελεύθερα άτομα

$$\frac{d^2Q}{d\Omega d\omega_2} = r_0^2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \left| (\boldsymbol{e_1}\cdot\boldsymbol{e_1}) < b|e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}|\alpha > + \frac{1}{m}\sum_i \left[\frac{< b|(\boldsymbol{e_2}\cdot\boldsymbol{p})e^{i\boldsymbol{k_2}\cdot\boldsymbol{r}}|i >< i|(\boldsymbol{e_1}\cdot\boldsymbol{p})e^{-i\boldsymbol{k_1}\cdot\boldsymbol{r}}|a >}{E_a - E_i - \hbar\omega_1 + \frac{i\Gamma}{2}} \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{< b|(\boldsymbol{e_1}\cdot\boldsymbol{p})e^{i\boldsymbol{k_1}\cdot\boldsymbol{r}}|i >< i|(\boldsymbol{e_2}\cdot\boldsymbol{p})e^{-i\boldsymbol{k_2}\cdot\boldsymbol{r}}|a >}{E_a - E_i + \hbar\omega_2 + \frac{i\Gamma}{2}} \right] \right|^2 \times \delta\left(E_b - E_a - (\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2)\right) \quad (1.4)$$

Όπου r_0 και m είναι η ακτίνα και η μάζα του ηλεκτρονίου, $\hbar\omega_1$, k_1 η ενέργεια και το κυματάνυσμα του προσπίπτοντος φωτονίου , $\hbar\omega_2$, k_2 η ενέργεια και το κυματάνυσμα του σκεδαζόμενου φωτονίου, e_1,e_2 τα μοναδιαία διανύσματα πόλωσης του προσπίπτοντος και σκεδαζόμενου φωτονίου, αντίστοιχα. Επίσης με |i> συμβολίζεται η ενδιάμεση ατομική κατάσταση με ενέργεια E_i, η οποία δημιουργείται λόγω της αρχικής απορρόφησης του προσπίπτοντος φωτονίου. Σχεδόν ταυτόχρονα με αυτήν την απορρόφηση γίνεται και η εκπομπή του σκεδαζόμενου φωτονίου $\hbar\omega_2$ με συνέπεια το άτομο να καταλήγει στην κατάσταση |b>. Τέλος, με Γ συμβολίζεται ο χρόνος ζωής της ενδιάμεσης κατάστασης |i> και προκύπτει από την χρονοεξαρτώμενη θεωρία διαταραχών.

Στη σχέση (1.4) κάθε ένας από τους τρεις όρους αφορά και κάποιο φαινόμενο. Ο πρώτος όρος σχετίζεται με τον όρο **A·A** της Χαμιλτονιανής σε ανάπτυξη πρώτης τάξης και εκφράζει τις μη συντονιστικές διαδικασίες σκέδασης (Compton, Rayleigh, κανονική σκέδαση Raman). Οι διαδικασίες αυτές δεν περιέχουν ενδιάμεση κατάσταση.

Οι επόμενοι δύο όροι προκύπτουν από το γινόμενο **p·A** σε ανάπτυξη δεύτερης τάξης, ώστε να διατηρείται σταθερός ο αριθμός των φωτονίων. Συγκεκριμένα ο δεύτερος όρος αφορά την ανελαστική σκέδαση συντονισμού Raman. Είναι φανερό πως όσο η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου, $\hbar\omega_1$, πλησιάζει τη διαφορά E_α-E_i, ενισχύεται ο συντονιστικός χαρακτήρας. Επιπρόσθετα και από τη σχέση (1.4) φαίνεται ότι η ανελαστική σκέδαση συντονισμού Raman εξελίσσεται σταδιακά στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο καθώς η ενέργεια

του προσπίπτοντος φωτονίου, $\hbar\omega_1$, γίνεται μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης του εσωτερικού φλοιού, E_α, με αποτέλεσμα το φωτοηλεκτρόνιο να απομακρύνεται εντελώς από το άτομο. Όπως και το φαινόμενο του φθορισμού, έτσι και η συντονισμένη σκέδαση Raman παρουσιάζει πολυκαναλική απόκριση λόγω του αρχικού εικονικού και του τελικού φλοιού της οπής. Τότε, όταν μία εικονική οπή δημιουργείται στην K στιβάδα, θα συμπληρώνεται από ένα ηλεκτρόνιο της L στιβάδας (KL-RRS) ή από ένα ηλεκτρόνιο της M στιβάδας (KM-RRS) κ.τ.λ.

Στην παρούσα εργασία θα μας απασχολήσει η μετάβαση KL-RRS. Η αρχική κατάσταση είναι η $|\alpha> =|(1s)(2p)>$ με ενέργεια $E_\alpha = U_{2p} + U_{1s}$ και ενδιάμεση κατάσταση η $|i> =|(1s)^{-1}(2p)(\epsilon p)>$ με ενέργεια $E_b = U_{1s} + \epsilon$, όπου U η ενέργεια σύνδεσης για την αντίστοιχη στιβάδα και ε οι συνεχείς καταστάσεις που μπορεί να βρεθεί το ηλεκτρόνιο, λόγω των οποίων, η άθροιση για τις ενδιάμεσες καταστάσεις της σχέσης (1.4) μετατρέπεται σε ολοκλήρωση. Παράλληλα, αν εφαρμοστεί η προσέγγιση ηλεκτρικού διπόλου ($e^{i\boldsymbol{k_1}\cdot\boldsymbol{r}} \approx 1$) και αγνοώντας τους ασθενείς, μη-συντονιστικούς όρους της σχέσης (1.4) , η διαφορική ενεργός διατομή KL-RRS ανά μοναδιαία στερεά γωνία ανά μοναδιαία ενέργεια για το σκεδαζόμενο φωτόνιο, δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{d^2Q_{rrs}}{d\Omega dE_s} = \frac{r_0^2}{2}\frac{E_s}{E_0}\frac{(U_K+T_e)(U_K-U_L)}{(U_K-U_L-E_s)^2+\left(\frac{\Gamma_K}{2}\right)^2} g_{1s,2p}\left(\frac{dg_K}{dT_e}\right)_{U_K+T_e} \qquad (1.5)$$

Με E_0 και E_s συμβολίζεται η ενέργεια του προσπίπτοντος και του σκεδαζόμενου φωτονίου αντίστοιχα, U_K και U_L ενέργειες σύνδεσης για την K και την μέση $L_{2,3}$ στιβάδα και Γ_K το ενεργειακό εύρος του K φλοιού. Όσο για το $g_{1s,2p}$, εκφράζει τον ρυθμό μετάπτωσης 1s-2p (oscillator strength- αφορά τη διαδικασία μεταφοράς της οπής μεταξύ των στιβάδων 1s και 2p) και το $\frac{dg_K}{dT_e}$ εκφράζει την πιθανότητα απορρόφησης του προσπίπτοντος φωτονίου από ηλεκτρόνιο της K στιβάδας με T_e την κινητική ενέργεια του διεγερμένου ηλεκτρονίου πάνω από τη στάθμη Fermi (δηλαδή εκφράζει την πυκνότητα των ιονισμένων καταστάσεων πάνω από την στάθμη Fermi και είναι ανάλογο με την πιθανότητα φωτοηλεκτρικής απορρόφησης για την προσπίπτουσα ενέργεια $U_K + T_e$)

Από την αρχή διατήρησης της ενέργειας η μέγιστη ενέργεια των σκεδαζόμενων φωτονίων είναι ίση με:

$$E_s^{max} = E_0 - U_L \qquad (1.6)$$

Από τον όρο $\frac{dg_K}{dT_e}$ φαίνεται ότι η ενεργός διατομή της σκέδασης RRS σχετίζεται με την πυκνότητα καταστάσεων πάνω από τη στάθμη Fermi. Όμως η πυκνότητα καταστάσεων στη στερεά κατάσταση παρουσιάζει μία λεπτή δομή η οποία αποσβένεται όταν χρησιμοποιούνται φασματόμετρα χαμηλής διακριτικής ικανότητας. Σε αυτήν την περίπτωση μπορεί να θεωρηθεί σταθερή ποσότητα θεωρώντας μία μέση κινητική ενέργεια $\bar{T}_e$ για το εκάστοτε διεγερμένο ηλεκτρόνιο. Συνεπώς οι όροι θα διαμορφωθούν ως εξής:

$$g_{1s,2p} = \frac{1}{2}\frac{\Gamma_{K_\alpha}\hbar c}{(U_K - U_L)^2} \tag{1.7}$$

$$\left(\frac{dg_K}{dT_e}\right)_{U_K+\bar{T}_e} = \frac{\tau_K(U_K + \bar{T}_e)}{2\pi^2\hbar c r_0} \tag{1.8}$$

Όπου $\tau_K(U_K + \bar{T}_e)$ η ενεργός διατομή φωτοϊονισμού της K στιβάδας στην ενέργεια $U_K + \bar{T}_e$. Αντικαθιστώντας τις σχέσεις (1.7) και (1.8) στην (1.5), η διαφορική ενεργός διατομή για το φαινόμενο KL-RRS θα είναι*:*

$$\frac{d^2Q_{rrs}}{d\omega dE_s} = C(E_0)\frac{E_s}{E_0}\frac{U_K - U_L + E_0 - E_s}{(U_K - U_L - E_s)^2 + \left(\frac{\Gamma_K}{2}\right)^2} \tag{1.9}$$

Όπου

$$C(E_0) = \frac{\Gamma_{K_\alpha}}{8\pi^2}\frac{\tau_K(U_K + \bar{T}_e)}{(U_K - U_L)} \tag{1.10}$$

Ολοκληρώνοντας για όλες τις πιθανές ενέργειες των σκεδαζόμενων φωτονίων, η συνολική RRS ενεργός διατομή ανά μοναδιαία στερεά γωνία, ακολουθεί τη σχέση:

$$\frac{dQ_{rrs}}{d\Omega} = \int_0^{E_s^{max}} \frac{d^2\sigma_{rrs}}{d\Omega dE_s} dE_s \sim \frac{1}{U_K - E_0} \tag{1.11}$$

Στην παραπάνω σχέση είναι φανερό το έντονο συντονιστικό φαινόμενο που διέπει την ενεργό διατομή της συντονισμένης σκέδασης Raman όσο η ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης πλησιάζει την ενέργεια σύνδεσης της K στιβάδας (5).

1.3. Ένταση φθορίζουσας και σκεδαζόμενης ακτινοβολίας που παράγεται από μία προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων-Χ σε πολυστοιχειακά υλικά

Για την αξιοποίηση των πειραματικών δεδομένων ώστε να υπολογιστούν οι πειραματικές διατομές θα εισάγουμε τη θεωρητική σχέση για την ένταση φθορισμού ακτίνων–Χ για πολυστοιχειακά δείγματα.

Αρχικά η επιφάνεια του δείγματος θεωρείται άπειρη. Έστω I_0 η ένταση της εισερχόμενης ακτινοβολίας και I_i η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας όπου i είναι το στοιχείο το οποίο εκπέμπει την ακτινοβολία. Η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης ακτινοβολίας και της επιφάνειας του δείγματος είναι θ_1 και η γωνία μεταξύ της εξερχόμενης ακτινοβολίας και του δείγματος είναι θ_2.

Ο συνολικός μαζικός συντελεστής απορρόφησης ακτίνων-Χ του δείγματος για ενέργεια εισερχόμενης ακτινοβολίας E_0 έχει ως εξής:

$$\mu_s(E_0) = \sum_{j=1}^{N} c_j \mu_j(E_0) \qquad (1.12)$$

Όπου N ο αριθμός των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα, c_j είναι η συγκέντρωση του στοιχείου j μέσα στο δείγμα και $\mu_j(E_0)$ ο μαζικός συντελεστής απορρόφησης ακτίνων-Χ (cm^2/g) για το στοιχείο j για εισερχόμενη ακτίνα ενέργειας E_0.

Θεωρούμε στόχο πάχους ξ. Έστω μία λωρίδα πάχους dx_k σε βάθος x_k από την επιφάνεια του δείγματος. Τότε η ένταση που θα φτάσει στην λωρίδα είναι:

$$I_0 \cdot e^{-\mu_s(E_0)\cdot x_k/sin\theta_1} \qquad (1.13)$$

Τα σωματίδια της δέσμης θα αλληλεπιδράσουν με τον στόχο. Τα σωματίδια με τα οποία θα αλληλεπιδράσει η δέσμη θα εκπέμψουν φθορίζουσες ακτίνες-Χ. Έστω ότι ένα στοιχείο i αλληλεπιδρά με τη δέσμη. Αν Q_i η πιθανότητα να αλληλεπιδράσει η δέσμη με το στοιχείο και ταυτόχρονα να εκπεμφθούν ακτίνες-Χ, c_i η συγκέντρωση του στοιχείου i στο δείγμα και $dx_k/sin\theta_1$ η απόσταση που θα διανύσει η δέσμη μέσα στη λωρίδα dx_k (σχήμα 9), τότε η δέσμη που θα εκπεμφθεί από μία μονάδα εμβαδού του δείγματος θα είναι:

$$I_0 \cdot e^{-\mu_s(E_0)\cdot x_k/sin\theta_1} \cdot c_i \cdot Q_i \cdot \frac{dx_k}{sin\theta_1} \qquad (1.14)$$

Προφανώς οι φθορίζουσες ακτίνες-Χ θα εξασθενούν καθώς θα βγαίνουν από το δείγμα. Ο παράγοντας εξασθένισης θα είναι:

$$e^{-\mu_s(E_i)\cdot x_k/sin\theta_2} \tag{1.15}$$

όπου E_i η ενέργεια της ακτίνας που σκεδάζεται από το υλικό

Αν συνδυαστούν οι σχέσεις (1.14) και (1.15), η ένταση των φθοριζουσών ακτίνων-Χ που φτάνουν στον ανιχνευτή από το στοιχείο i, είναι:

$$dI_i\,(E_i) = I_0 \cdot e^{-\mu_s(E_0)\cdot x_k/sin\theta_1} \cdot c_i \cdot \frac{dQ_i(E_0,E_i)}{d\Omega_d} \cdot \frac{dx_k}{sin\theta_1} \cdot e^{-\mu_s(E_i)\cdot x_k/sin\theta_2} \cdot \Omega_d \cdot \varepsilon_d(E_i) \tag{1.16}$$

όπου ε_i η απόδοση του ανιχνευτή όταν προσκρούει σε αυτόν ακτίνα ενέργειας E_i και Ω_d η στερεά γωνία ανίχνευσης.

Ολοκληρώνοντας την σχέση (1.16) ως προς το πάχος του δείγματος παίρνει την εξής μορφή:

$$\begin{aligned}\int_o^{I_i} dI_i\,(E_i) \; &= I_0 \cdot \frac{c_i}{sin\theta_1} \cdot \frac{Q_i(E_0,E_i)}{d\Omega_d} \cdot \Omega_d \cdot \varepsilon_d(E_i) \\ &\cdot \int_0^{\xi} e^{-\mu_s(E_0)\cdot x_k/sin\theta_1} \cdot e^{-\mu_s(E_i)\cdot x_k/sin\theta_2} \cdot dx_k\end{aligned} \tag{1.17}$$

Ο συνολικός μαζικός συντελεστής απορρόφησης της δέσμης μέσα στο υλικό είναι:

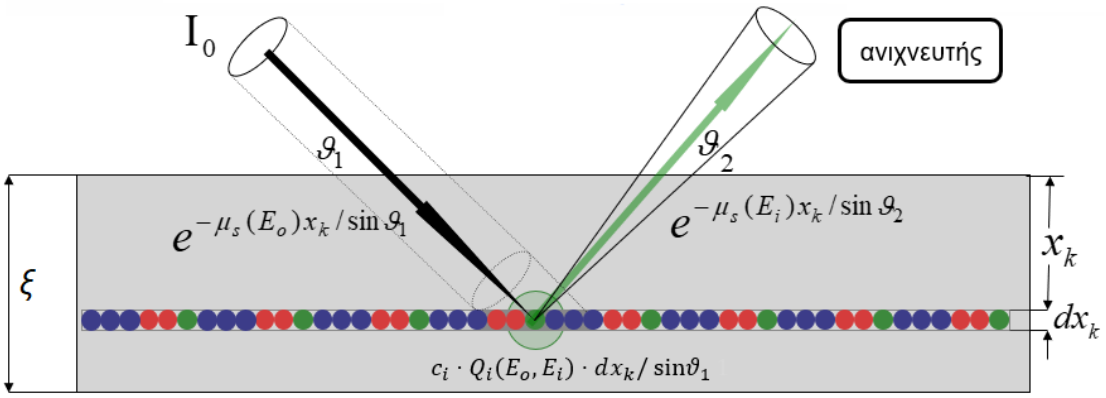
$$\mu_T(E_0,E_i) = \frac{\mu_s(E_0)}{sin\theta_1} + \frac{\mu_s(E_i)}{sin\theta_2} \tag{1.18}$$

Συνεπώς

$$I_i(E_i) = I_0 \cdot c_i \cdot \frac{dQ_i(E_0,E_i)}{d\Omega_d} \cdot \Omega_d \cdot \varepsilon_d(E_i) \cdot \frac{1}{\mu_\tau(E_0,E_i)} \cdot \left[1 - e^{-\mu_T(E_0,E_i)\cdot\xi}\right] \cdot \frac{1}{sin\theta} \tag{1.19}$$

Για την ελαστική και την ανελαστική σκέδαση η ενεργός διατομή έχει εξάρτηση από τη στερεά γωνία η οποία είναι συνάρτηση της γωνίας πρόσπτωσης και της γωνίας του «κώνου» της σκεδαζόμενης δέσμης. Επίσης, στην περίπτωση ελαστικής σκέδασης ισχύει $E_i = E_0$ ενώ στην ανελαστική η ενέργεια σκεδαζόμενης δέσμης θα είναι αυτή της σχέσης (1.1).

Από την άλλη πλευρά, η εκπομπή φθορίζουσας ακτινοβολίας δεν έχει εξάρτηση από τη στερεά γωνία (είναι ισοτροπική) και η E_i θα είναι η ενέργεια της ακτίνας-Χ που θα εκπεμφθεί από το υλικό λόγω της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με την προσπίπτουσα δέσμη. Τέλος, η εκπομπή ακτινοβολίας Raman έχει αμελητέα εξάρτηση από τη στερεά γωνία.



<u>Σχήμα 9</u>: Απορρόφηση ακτίνων-Χ από στόχο πάχους ξ.

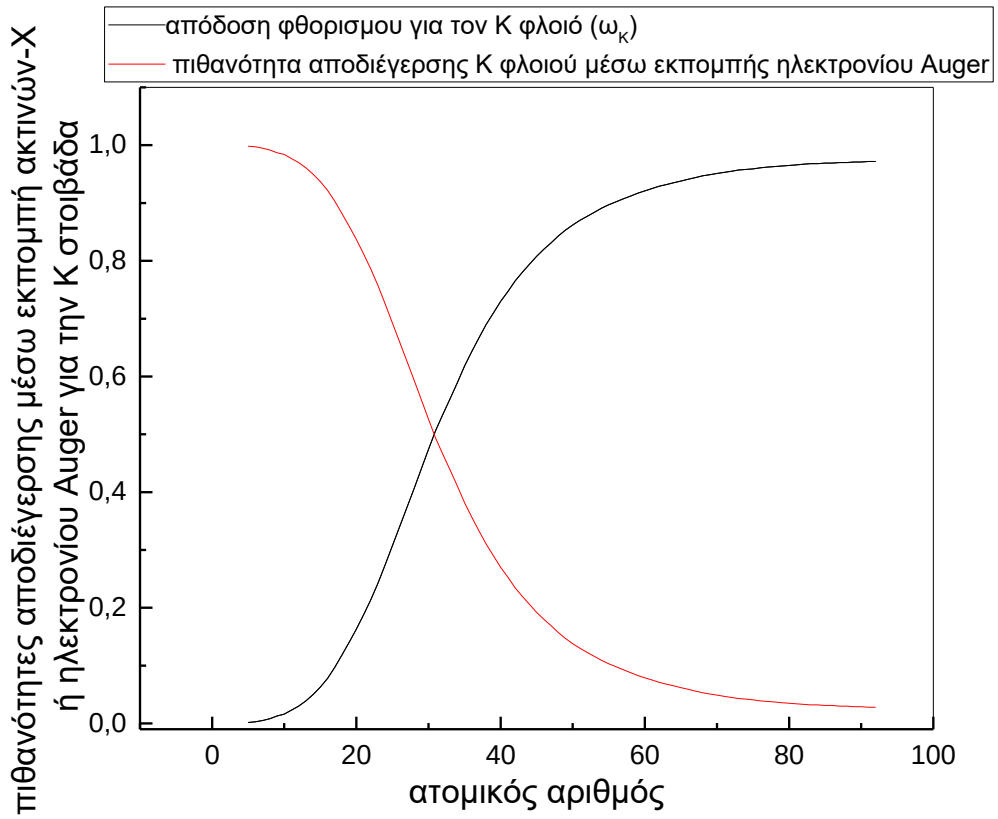
1.4. Ατομική αποδιέγερση

Ο χρόνος ζωής μιας οπής σε μία εσωτερική ατομική στιβάδα είναι εξαιρετικά μικρός, περίπου 10^{-16} s, διότι μετά τη δημιουργία της θα καλυφθεί άμεσα από μια μετάπτωση ενός δέσμιου ηλεκτρονίου από κάποια εξωτερική στιβάδα. Τότε δημιουργείται μία νέα ιοντική κατάσταση στην οποία θα αντιστοιχεί η ελάχιστη συνολικά ενέργεια του ατομικού συστήματος. Η κάθε μία από τις πιθανές μεταπτώσεις, όπως έχει πειραματικά προσδιορισθεί, ακολουθείται από την εκπομπή ενός φωτονίου (φθορίζουσα αποδιέγερση) ή ενός ηλεκτρονίου (διαδικασία Auger ή Coster Kronig, μη φθορίζουσες αποδιεγέρσεις) απελευθερώνοντας με τον τρόπο αυτό το πλεόνασμα ενέργειας που έχει αποκτήσει το άτομο. Οι διαδικασίες Auger και Coster-Kronig ονομάζονται και διαδικασίες αυτοϊονισμού, αφού τελικά το άτομο αποκτά μια επιπλέον ηλεκτρονιακή οπή.

1.4.1. Αποδιέγερση με εκπομπή ακτινοβολίας

Κατά τη φθορίζουσα αποδιέγερση, η οπή που δημιουργείται σε μία εσωτερική στιβάδα καλύπτεται από ηλεκτρόνιο ανώτερης στιβάδας με ταυτόχρονη εκπομπή ακτίνας-Χ που είναι χαρακτηριστική για κάθε μετάπτωση. Το μέγεθος που εκφράζει την πιθανότητα να υπάρχει μετάπτωση με ταυτόχρονη εκπομπή χαρακτηριστικής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ονομάζεται απόδοση φθορισμού και συμβολίζεται με το γράμμα ω. Η απόδοση φθορισμού

μεταβάλλεται ανάλογα με τον ατομικό αριθμό του στοιχείου που μελετάται και τη μετάβαση που λαμβάνει χώρα. Στο σχήμα 10 φαίνεται το πως μεταβάλλονται οι πιθανότητες αποδιέγερσης μέσω εκπομπής ακτίνων-Χ για τον Κ φλοιό (απόδοση φθορισμού) και εκπομπής ηλεκτρονίου Auger καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός του στόχου. Είναι φανερό ότι όσο αυξάνεται ο ατομικός αριθμός είναι πιο πιθανή η εκπομπή χαρακτηριστικής ακτίνας-Χ από την εκπομπή ηλεκτρονίου Auger.

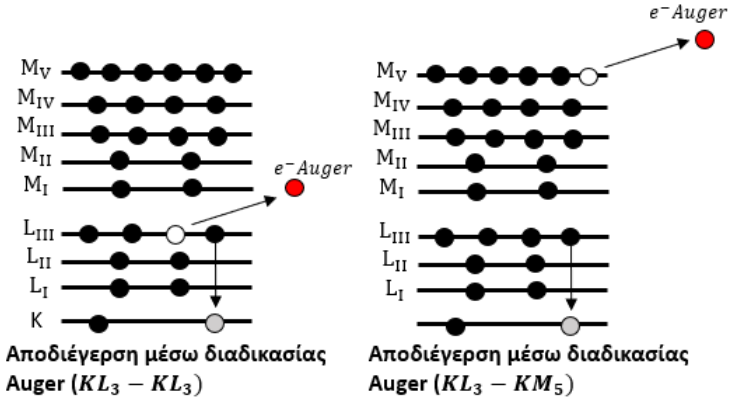


<u>Σχήμα 10</u>: Σχέση μεταξύ της απόδοσης φθορισμού και του ατομικού αριθμού του στοιχείου για την Κ στιβάδα. Η γενική συμπεριφορά είναι ότι όσο μεγαλύτερου ατομικού αριθμού είναι το στοιχείο τόσο πιο πιθανό είναι να αποδιεγερθεί μέσω της εκπομπής ακτινοβολίας (radiative transition) (8)

1.4.2. Αποδιέγερση Auger

Όταν δημιουργείται μία οπή σε κάποια στιβάδα του ατόμου, κάποιο ηλεκτρόνιο από μεγαλύτερη στιβάδα θα κάνει μετάπτωση ώστε να καλύψει την οπή με την συνοδεία εκπομπής ενέργειας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί αυτή η ενέργεια μπορεί να είναι ακτίνες-Χ ή μία άλλη πιθανότητα είναι η μη ραδιενεργή μετάβαση όπου την εκπεμπόμενη ενέργεια την απορροφά ένα ηλεκτρόνιο εξώτερης στιβάδας και απομακρύνεται από το άτομο. Αυτό το ηλεκτρόνιο ονομάζεται ηλεκτρόνιο Auger και η μετάβαση ονομάζεται μετάβαση Auger. Το

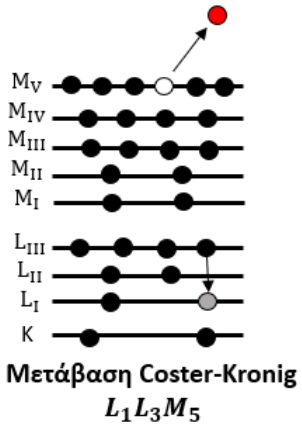
άτομο που έχει εκπέμψει ηλεκτρόνιο Auger στο τέλος έχει δύο οπές και καμία από αυτές δεν είναι η αρχική οπή που είχε δημιουργηθεί εξ' αρχής (3).



Σχήμα 11: Παραδείγματα αποδιεγέρσεων μέσω μετάβασης Auger

1.4.3. Αποδιέγερση Coster-Kronig

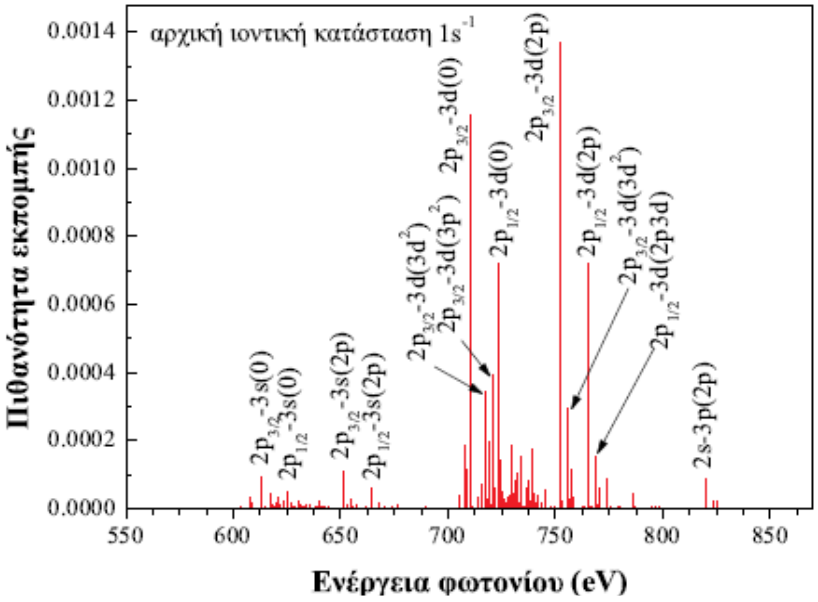
Το φαινόμενο Coster-Kronig είναι μία κατηγορία του φαινόμενου Auger όπου η μη ραδιενεργός μετάβαση (και συχνά με μεγάλη πιθανότητα) συμβαίνει μεταξύ υποφλοιών του ίδιου φλοιού με την ταυτόχρονη εκπομπή ηλεκτρονίου από ανώτερο φλοιό. Αυτές οι μεταβάσεις είναι γνωστές σα μεταβάσεις Coster-Kronig και μπορεί να δημιουργήσουν έντονη ανακατανομή στα ηλεκτρόνια. Για παράδειγμα, αν υπάρχει οπή στην L_1 μπορεί να καλυφθεί από ηλεκτρόνιο της L_3 και την ενέργεια που θα απελευθερωθεί θα την πάρει ένα ηλεκτρόνιο της M στιβάδας το οποίο θα απομακρυνθεί από το άτομο. (3)



Σχήμα 12: Αποδιέγερση Coster-Kronig: Δημιουργήθηκε οπή στην L_1 υποστιβάδα και καλύπτεται από ηλεκτρόνιο της L_3 υποστιβάδας και εκπέμπεται ενέργεια. Την ενέργεια αυτή την παίρνει ένα ηλεκτρόνιο της M_5 υποστιβάδας και απομακρύνεται από το άτομο

1.4.4. Φαινόμενο καταιγισμού

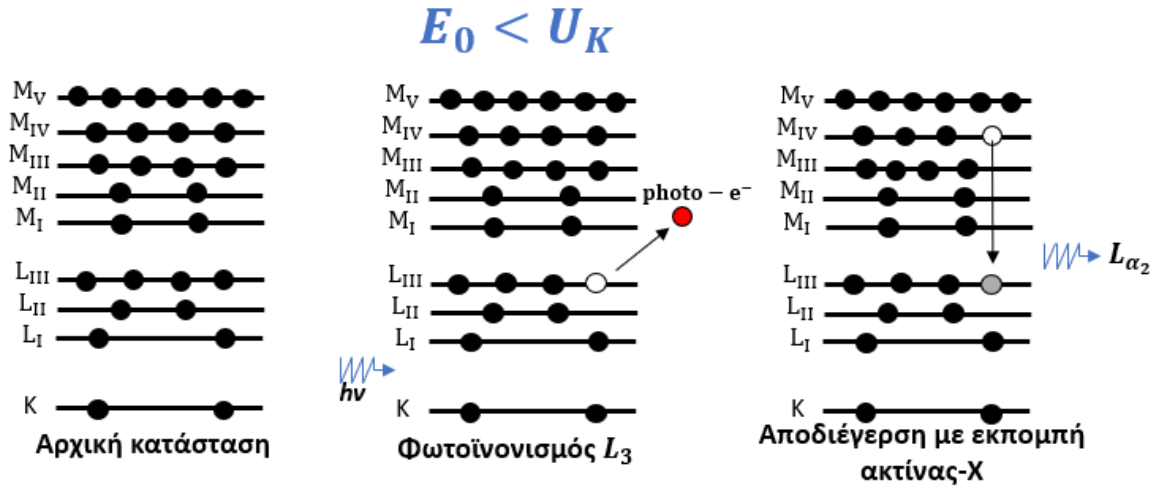
Όπως έχει αναφερθεί στις προηγούμενες παραγράφους, όταν ιονίζεται ένας εσωτερικός φλοιός δημιουργείται μία οπή που καλύπτεται μέσω εκπομπής ακτίνας-Χ (φθορισμός) ή ενός ηλεκτρονίου (φαινόμενο Auger ή Coster-Kronig). Όμως έτσι δημιουργείται μία νέα οπή η οποία επίσης πρέπει να καλυφθεί με αποτέλεσμα να δημιουργούνται νέες ιοντικές καταστάσεις οι οποίες αποδιεγείρονται μέχρι όλες οι οπές να μεταφερθούν στις εξωτερικές στιβάδες και να μην είναι δυνατόν να γίνει κάποια άλλη αποδιέγερση. Το φάσμα εκπομπής καταιγισμού έχει μία πολύπλοκη δομή λόγω των δορυφορικών γραμμών που προκύπτουν ως αποτέλεσμα της παρουσίας πολλαπλών ιονισμένων καταστάσεων. Στο σχήμα 13 παρουσιάζεται το φάσμα εκπομπής L χαρακτηριστικών ακτίνων-Χ του σιδήρου που αντιστοιχεί στην εμφάνιση μίας αρχικής οπής στη στιβάδα 1s. Οι έντονες γραμμές έχουν την ονομασία της μετάβασης και στην παρένθεση έχει σημειωθεί η οπή της οποίας συμβαίνει η μετάπτωση. Όπου υπάρχει μηδέν, σημαίνει ότι δεν υπάρχει κάποια άλλη οπή (5).



Σχήμα 13: Φάσμα εκπομπής καταιγισμού του σιδήρου

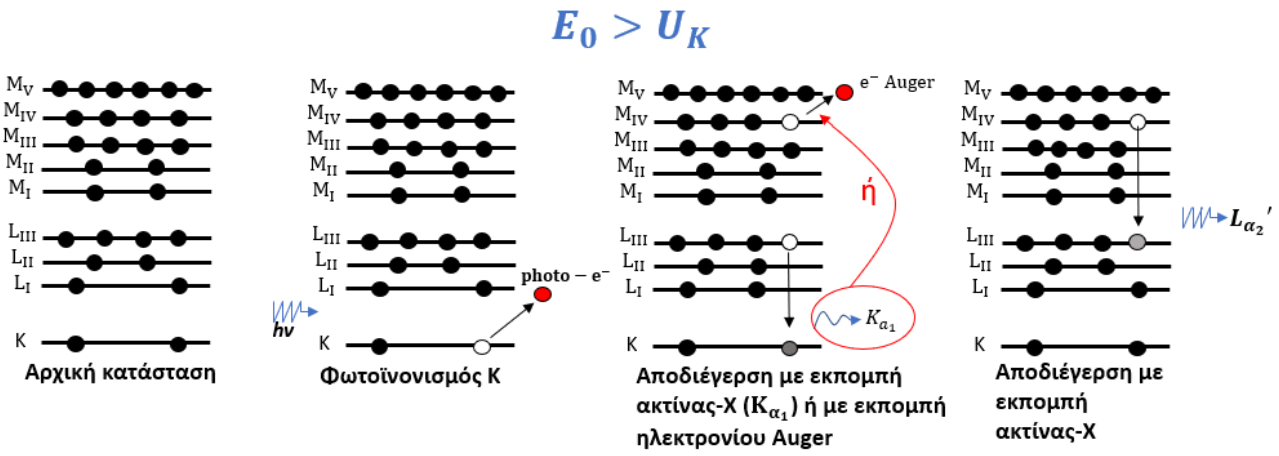
Για την καλύτερη κατανόηση του φαινομένου του καταιγισμού και της αποδιέγερσης των ατόμων παρατίθενται τα παρακάτω σχήματα. Στο σχήμα 14 αναπαρίσταται η περίπτωση όπου η διεγείρουσα ενέργεια είναι μικρότερη από την ενέργεια ιονισμού της K-στοιβάδας. Τότε η K-στοιβάδα δεν ιονίζεται αλλά ιονίζεται η L (θεωρείται ότι η διεγείρουσα ενέργεια είναι αρκετή για να ιονίσει την L). Τότε ένα ηλεκτρόνιο κάποιας υποστιβάδας της L

απομακρύνεται από το άτομο (φωτοηλεκτρικό) και αφήνει πίσω του μία οπή. Το άτομο βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση και η οπή πρέπει να καλυφθεί σύμφωνα με την αρχή ελαχίστης ενέργειας. Για να καλυφθεί η οπή, ένα ηλεκτρόνιο εξώτερης στιβάδας κάνει μετάβαση (σύμφωνα με τους κβαντομηχανικούς κανόνες επιλογής) και την καλύπτει, εκπέμποντας την αντίστοιχη ακτίνα-Χ.



<u>Σχήμα 14</u>: Από αριστερά προς τα δεξιά: το άτομο βρίσκεται στην αρχική του κατάσταση. Αν η ενέργεια διέγερσης,E_0, είναι μικρότερη από την ενέργεια ιονισμού της K-στοιβάδας, U_K, η K στιβάδα δεν μπορεί να ιονιστεί, συνεπώς ιονίζεται η L-στοιβάδα (στην περίπτωση του σχήματος ιονίζεται η L_3,φωτοϊονισμός L_3). Συγκεκριμένα, ένα ηλεκτρόνιό της απομακρύνεται από το άτομο και στην L_3 δημιουργείται μία οπή. Το άτομο βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση και αποδιεγείρεται μέσω εκπομπής ακτινοβολίας Χ όπου εκπέμπεται L_{a2} ακτινοβολία.

Από την άλλη πλευρά, στο σχήμα 15 παρουσιάζεται η περίπτωση όπου η διεγείρουσα ενέργεια είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης της K-στιβάδας. Τότε ένα ηλεκτρόνιό της απομακρύνεται από το άτομο (φωτοηλεκτρόνιο) και η K-στιβάδα ιονίζεται. Το φωτοηλεκτρόνιο αφήνει πίσω του μία οπή και το άτομο βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση. Για να αποδιεγερθεί, θα μεταβεί ένα ηλεκτρόνιο από την L_3 υποστιβάδα στην K ώστε να καλυφθεί η οπή. Τότε, ή θα υπάρξει εκπομπή ακτίνας-Χ (Κα) ή την ενέργεια που θα απελευθερωθεί από τη μετάβαση θα την λάβει ένα ηλεκτρόνιο εξώτερης στιβάδας και θα απομακρυνθεί από το άτομο (ηλεκτρόνιο Auger). Σε κάθε περίπτωση, θα δημιουργηθεί μία οπή στον υποφλοιό L_3 για την κάλυψη της οποίας θα πρέπει να ξαναγίνει μετάβαση από κάποιο εξώτερο φλοιό η οποία θα συνοδευτεί με εκπομπή ακτινοβολίας-Χ, $Lα_2'$ (εκπομπή καταιγισμού-λόγω μίας αρχικής οπής έγιναν παραπάνω από μία μεταβάσεις ώστε να καλυφθούν όλες οι οπές που δημιουργήθηκαν κατά τη διαδικασία αποδιέγερσης του ατόμου). Η $Lα_2'$ είναι ίδιας ενέργειας με την $Lα_2$ του Σχήμα 14, αλλά μεγαλύτερης έντασης.



<u>Σχήμα 15</u>: Από αριστερά προς τα δεξιά: το άτομο βρίσκεται στην αρχική του κατάσταση. Το προσπίπτον φωτόνιο έχει ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης της K-στοιβάδας. Τότε ένα ηλεκτρόνιό της απομακρύνεται από το άτομο (φωτοηλεκτρόνιο), η K-στοιβάδα ιονίζεται και δημιουργείται μία οπή (φωτοϊονισμός K-στιβάδας). Το άτομο βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση και αποδιεγείρεται μέσω της μετάβασης ενός ηλεκτρονίου από την L_3 υποστιβάδα στην K ώστε να καλυφθεί η οπή. Τότε, ή θα υπάρξει εκπομπή ακτίνας-X ($Kα_1$) ή την ενέργεια που θα απελευθερωθεί από τη μετάβαση θα την λάβει ένα ηλεκτρόνιο εξώτερης στιβάδας και θα απομακρυνθεί από το άτομο (ηλεκτρόνιο Auger). Σε κάθε περίπτωση, θα δημιουργηθεί μία οπή στον υποφλοιό L_3 για την κάλυψη της οποίας θα πρέπει να ξαναγίνει μετάβαση από κάποιο εξώτερο φλοιό η οποία θα συνοδευτεί με εκπομπή ακτινοβολίας-X, $Lα_2'$(εκπομπή καταιγισμού)

1.5. Ενεργές διατομές παραγωγής L φθορίζουσας ακτινοβολίας

Στο σημείο αυτό είναι απαραίτητο να παρουσιαστούν οι τύποι που χρησιμοποιήθηκαν για τον θεωρητικό υπολογισμό των ενεργών διατομών. Οι τύποι υπολογισμού των ενεργών διατομών είναι διαφορετικοί όταν η ενέργεια διέγερσης είναι μικρότερη σε σχέση με το όταν είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ιονισμού της K-στιβάδας. Αν η ενέργεια διέγερσης είναι τόσο υψηλή ώστε να μπορεί να διεγείρει και την K στιβάδα, θα πρέπει να συμπεριληφθεί και η συμβολή των οπών που δημιουργούνται λόγω της μετάβασης ηλεκτρονίων προς την K στιβάδα (φαινόμενο του καταιγισμού). Σε αυτήν την περίπτωση παρατηρούνται δύο φαινόμενα: Ραδιενεργές μεταβάσεις που δημιουργούν οπές στις L_2 και L_3 υποστιβάδες σύμφωνα με τις KL_2 και KL_3 πιθανότητες μετάβασης και K-LL και K-LX μη ραδιενεργές μεταβάσεις Auger, που δημιουργούν οπές στις L υποστιβάδες σύμφωνα με τις πιθανότητες μη ραδιενεργών μεταβάσεων.

1.5.1. Θεωρητικοί τύποι ενεργού διατομής χωρίς το φαινόμενο καταιγισμού

Αν η ενέργεια δέσμης δεν είναι ικανή να διεγείρει την K-στιβάδα τότε οι τύποι για τον θεωρητικό υπολογισμό των ενεργών διατομών για τους K και L φλοιούς έχουν ως εξής (9):

$$Q_{KX} = P_K(E) \cdot \omega_K \cdot F_{KX} \quad (1.20)$$

$$Q_{L_1X} = P_{L_1}(E) \cdot \omega_{L_1} \cdot F_{L_1X} \quad (1.21)$$

$$Q_{L_2X} = P_{L_2}(E) \cdot \omega_{L_2} \cdot F_{L_2X} \quad (1.22)$$

$$Q_{L_3X} = P_{L_3}(E) \cdot \omega_{L_3} \cdot F_{L_3X} \quad (1.23)$$

Όπου

$$P_K(E) = \tau_K(E) \quad (1.24)$$

$$P_{L_1}(E) = \tau_{L_1}(E) \quad (1.25)$$

$$P_{L_2}(E) = \tau_{L_2}(E) + P_{L_1}(E) \cdot f_{L_{12}} \quad (1.26)$$

$$P_{L_3}(E) = \tau_{L_3}(E) + P_{L_2}(E) \cdot f_{L_{23}} + P_{L_1}(E) \cdot f_{L_{13}} \quad (1.27)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις P_X είναι η πιθανότητα ένα φωτόνιο με ενέργεια E να φτάσει στον ανιχνευτή, το τ_X είναι η μερική ενεργός διατομή φωτοηλεκτρικού φαινομένου για το φλοιό X, ω_X η απόδοση φθορισμού για τον φλοιό X, F_{YX} είναι η πιθανότητα εκπομπής ακτίνας-X λόγω της μετάπτωσης YX (ακτίνα YX) και f είναι η πιθανότητα μετάβασης Coster-Kronig.

1.5.2. Θεωρητικοί τύποι ενεργού διατομής με το φαινόμενο του καταιγισμού

Αν η ενέργεια δέσμης μπορεί να διεγείρει τον K φλοιό τότε οι τύποι υπολογισμού ενεργού διατομής για του K και L φλοιούς παίρνουν την παρακάτω μορφή[1]:

$$P_{L1}(E) = \tau_{L1}(E) + \omega_k P_K(E) F_{KL1} + (1 - \omega_K) P_K(E) \sum_{X=L1}^{Q3} (\alpha_{K-L1X} + a_{K-XL1}) \quad (1.28)$$

[1] Οι τύποι με το φαινόμενο του καταιγισμού δεν είναι αυτοί που υπάρχουν στο παραπεμπόμενο άρθρο αλλά έχουν υποστεί κάποιες διορθώσεις.

$$P_{L2}(E) = \tau_{L2}(E) + P_{L1}(E) f_{L12} + \omega_K P_K(E) F_{KL2} \quad (1.29)$$
$$+(1-\omega_K) P_K(E) \sum_{X=L1}^{Q3} (\alpha_{K-L2X} + a_{K-XL2})$$

$$P_{L3}(E) = \tau_{L3}(E) + P_{L2}(E) f_{L23} + P_{L1}(E)(f_{L13} + f_{L12} \cdot f_{L23}) + \omega_K P_K(E) F_{KL3} \quad (1.30)$$
$$+(1-\omega_K) P_K(E) \sum_{X=L1}^{Q3} (\alpha_{K-L3X} + a_{K-XL3})$$

Όπου το $\alpha_{X\text{-}YZ}$ αντιπροσωπεύει την πιθανότητα των μη ραδιενεργών μεταβάσεων όπου υπήρξε μία αρχική διέγερση ηλεκτρονίου στον X-φλοιό και αυτή οδήγησε σε οπές στους Y και Z φλοιούς/υποφλοιούς. Τα αθροίσματα φτάνουν μέχρι τον μέγιστο κατειλημμένο υποφλοιό Q_3. Η συνεισφορά του μη ραδιενεργού καταιγισμού έχει υπολογιστεί πολλαπλασιάζοντας το άθροισμα των μη ραδιενεργών μεταβάσεων με την πιθανότητα μετάβασης Auger, A_i^X, που ικανοποιεί την εξίσωση:

$$\omega_i^X + A_i^X + \sum_{j=i+1}^{k} f_{ij}^X = 1 \quad (1.31)$$

με ω_i^X την απόδοση φθορισμού από έναν υποφλοιό X_i και f_{ij}^X η πιθανότητα μετάβασης Coster-Kronig.

1.5.3. Θεωρητικά μοντέλα ενεργών διατομών

Όσον αφορά τις τιμές των παραμέτρων των σχέσεων που υπολογίζουν τις ενεργές διατομές (σχέσεις (1.20)-(1.30)), υπάρχουν διάφορες πηγές και προσεγγίσεις με τη βοήθεια των οποίων έχουν υπολογιστεί οι ενεργές διατομές. Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν ώστε να υπολογιστούν οι ενεργές διατομές του Γερμανίου για τα διάφορα μοντέλα.

Μέγεθος / Μοντέλο	ω_K	ω_{L1}	ω_{L2}	ω_{L3}	f_{12}	f_{13}	f_{23}
Dirac-Hartree-Slater (DHS) (10), (11)	0.542	0.00105	0.0142	0.0136	0.199	0.727	0.025
Krause (8)	0.535	0.0024	0.013	0.015	0.28	0.53	0.05
Guerra (12)	-	0.00149	0.0151	0.0136	-	-	-
Xraylib	0.5464	0.0024	0.013	0.015	0.28	0.53	0.032

Πίνακας 1: Πηγές και τιμές που χρησιμοποιήθηκαν για τις παραμέτρους ώστε να δημιουργηθούν τα διάφορα θεωρητικά μοντέλα

Όπου xraylib είναι βιβλιοθήκη που βρίσκεται στον σύνδεσμο http://lvserver.ugent.be/xraylib-web/. Με τη χρήση αυτών των τιμών έγιναν συνδυασμοί μεταξύ των μεγεθών ώστε να υπάρχουν διάφορα μοντέλα ενεργών διατομών για μεγαλύτερη ακρίβεια και περισσότερες πηγές σύγκρισης με τα πειραματικά δεδομένα. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται τα ονόματα των μοντέλων που δημιουργήθηκαν για την εργασία και από πού έχουν ληφθεί οι τιμές των διαφόρων παραμέτρων για τα μοντέλα αυτά.

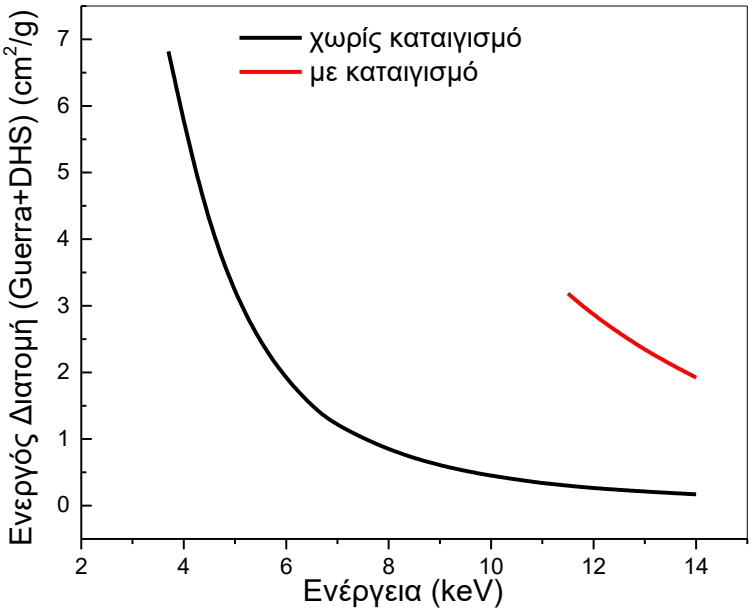
Μοντέλο	**ω_K**	**ω_{L1},ω_{L2}, ω_{L3}**	**Πιθανότητα μετάβασης Coster-Kronig (f_{ij})**	**Πιθανότητα εκπομπής ακτίνας-Χ (F_{ij})**	**Πιθανότητες μετάβασης Auger**
PDH	DHS	DHS	DHS	DHS	Cullen (13)
PDF	DHS	DHS	DHS	DF (Dirac-Fock)	
KDH	Krause	Krause	Krause	DHS	
KDF	Krause	Krause	Krause	DF	
DHS+Guerra	DHS	Guerra	DHS	Guerra+xraylib (12)	
Xraylib+Cullen	Hubbell	Krause	Krause	Kissel	

Πίνακας 2: Θεωρητικά μοντέλα για σύγκριση ενεργών διατομών

Για τα μοντέλα PDH,PDF,KDH , KDF οι υπολογισμοί των ενεργών διατομών έγιναν από τον Sanjiv Puri, Πανεπιστήμιο Punjabi, Patiala , τμήμα βασικών και εφαρμοσμένων επιστημών. Το τελευταίο θεωρητικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε ήταν οι υπολογισμοί του A.G Kochur, από το πανεπιστήμιο Rostov State Transport Communication. Τα αποτελέσματά του φαίνονται στα σχήματα της παραγράφου 4.3.

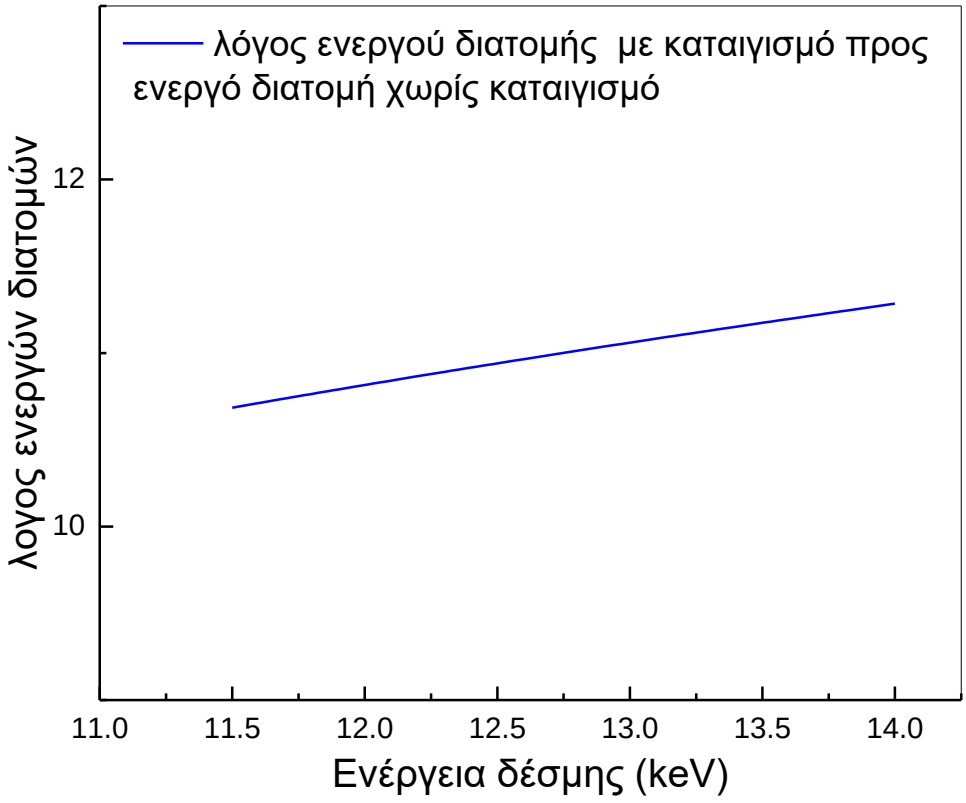
Είναι φανερό από τις εξισώσεις (1.24)-(1.30) ότι το φαινόμενο του καταιγισμού χαρίζει μία σημαντική προσαύξηση στην ενεργό διατομή. Παρακάτω, στο σχήμα 16, παρουσιάζονται δύο γραφήματα για το μοντέλο DHS-Guerra για το Γερμάνιο, στα οποία είναι ξεκάθαρη η σπουδαιότητα του φαινομένου του καταιγισμού και το μέτρο της προσαύξησης που προσδίδει. Για την παραγωγή του γραφήματος χωρίς καταιγισμό (μαύρη γραμμή) χρησιμοποιήθηκαν οι τύποι (1.24)-(1.27) για ενέργειες δέσμης 3.7-14 keV.

Σε αυτό το εύρος περιέχονται και ενέργειες μεγαλύτερες από την ενέργεια σύνδεσης της K στιβάδας του Γερμανίου ($U_K = 11.1039\ keV$) άρα υπάρχει εκπομπή καταιγισμού. Για αυτές τις ενέργειες υπολογίστηκαν ξανά οι ενεργές διατομές μόνο που αυτήν την φορά χρησιμοποιήθηκαν οι τύποι (1.28)-(1.30) (κόκκινη γραμμή). Είναι φανερό ότι η προσαύξηση είναι πολύ μεγάλη.



<u>Σχήμα 16</u>: Ενεργός διατομή για το γερμάνιο με το μοντέλο Guerra+DHS. Είναι φανερό ότι όταν η ενέργεια δέσμης είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια της K-αιχμής, λόγω του φαινομένου του καταιγισμού (σχέσεις (1.28)-(1.30)) , οι τιμές την ενεργού διατομής έχουν σημαντική προσαύξηση (κόκκινη γραμμή). Αν δεν συμπεριληφθεί ο καταιγισμός (σχέσεις (1.25)-(1.27), οι ενεργές διατομές θα συνέχιζαν να ακολουθούν τη μαύρη γραμμή.

Επιπρόσθετα, στο σχήμα 17 παρουσιάζεται ο λόγος της ενεργού διατομής συμπεριλαμβανομένου του καταιγισμού προς την ενεργό διατομή χωρίς να συμπεριληφθεί ο καταιγισμός. Γίνεται ακόμα πιο φανερή η προσαύξηση στις ενέργειες πάνω από την K αιχμή.



<u>Σχήμα 17</u>: Λόγος ενεργού διατομής του γερμανίου με το φαινόμενο καταιγισμού προς την ενεργό διατομή χωρίς καταιγισμό συναρτήσει της ενέργειας με το μοντέλο Guerra+DHS. Η ενεργός διατομή που συμπεριλαμβάνει το φαινόμενο του καταιγισμού για ενέργειες από 11.02 keV-14 keV είναι μέχρι και 11.3 φορές μεγαλύτερη από την ενεργό διατομή χωρίς καταιγισμό.

2. Πειραματική διάταξη

Το πείραμα του οποίου τα δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της παρούσας διπλωματικής, πραγματοποιήθηκε από τη διεθνή ομάδα ατομικής ενέργειας στο συγχροτρόνιο Elettra στην Τεργέστη στο σταθμό φασματοσκοπίας ακτίνων-Χ στη γραμμή XRF (X-Ray Fluorescence) .

2.1. Ακτινοβολία συγχροτρονίου

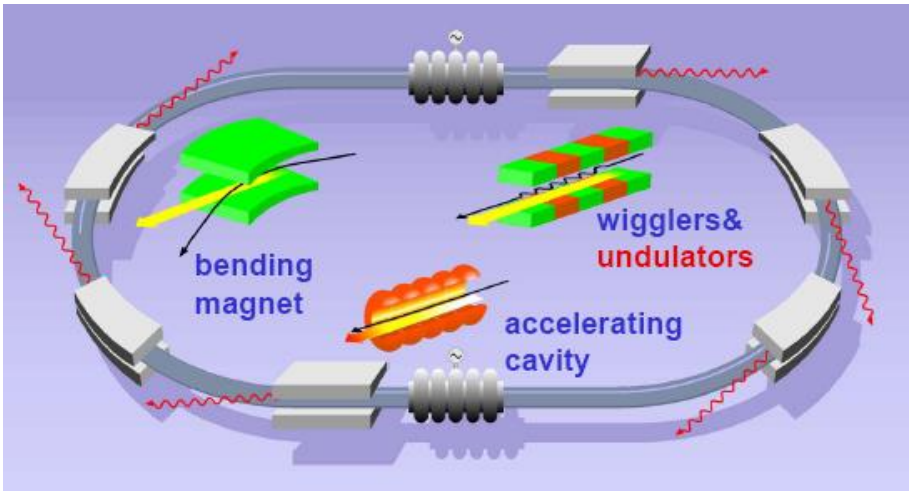
Η ακτινοβολία συγχροτρονίου παράγεται όταν μια ενεργητική δέσμη φορτισμένων σωματιδίων κινείται μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο με αποτέλεσμα να αποκλίνει από την τροχιά της και να εκπέμπει μέρος της κινητικής της ενέργειας με τη μορφή φωτονίων. Οι παράγοντες που καθορίζουν τη μέγιστη δυνατή ενέργεια της εκπεμπόμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι η κινητική ενέργεια των φορτισμένων σωματιδίων και η ένταση του μαγνητικού πεδίου. Με τον τρόπο αυτό οι δομές συγχροτρονίου έχουν τη δυνατότητα να παράξουν όλο το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.

Στις σύγχρονες πηγές ακτινοβολίας συγχροτρονίου, όπως φαίνεται και στο σχήμα 18, τα ηλεκτρόνια κινούνται κυκλικά σε δακτυλίους αποθήκευσης (δεν χαρακτηρίζονται ως επιταχυντές αφού τα ηλεκτρόνια, όπως αναφέρεται και παρακάτω επιταχύνονται σε κάποιο προηγούμενο στάδιο πριν εισέλθουν στην τελική αυτή μονάδα). Οι δακτύλιοι αυτοί μπορούν να παρομοιαστούν με πολύπλευρα πολύγωνα και διατηρούν τα ενεργητικά φορτισμένα σωματίδια σε μια σταθερή τροχιά. Στις «γωνίες» του πολυγώνου είναι οι λεγόμενοι μαγνήτες κάμψεως (bending magnets) και στις πλευρές του πολυγώνου βρίσκονται οι συσκευές παρεμβολής (insertion devices). Οι μαγνήτες κάμψεως έχουν διπλή λειτουργία: Παράγουν ακτινοβολία συγχρότρου και αλλάζουν και την πορεία της δέσμης. Η εκπεμπόμενη δέσμη είναι σε μορφή διευρυμένου κώνου με ένα εξίσου ευρύ φάσμα ενέργειας. Οι συσκευές παρεμβολής παράγουν ακτινοβολία συγχρότρου και την βελτιστοποιούν για συγκεκριμένες εφαρμογές. Οι συσκευές αυτές (wigglers, undulators) δημιουργούν διαδοχικά, εναλλασσόμενης πολικότητας, μαγνητικά πεδία επάγοντας την εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με ροή αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη σε σχέση με τα κλασικά μαγνητικά δίπολα.

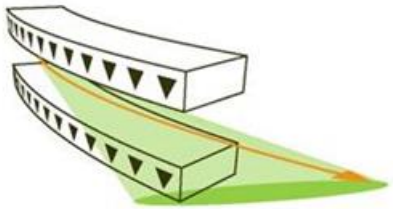
Η παραγόμενη ακτινοβολία συγχροτρονίου χαρακτηρίζεται σε μεγαλύτερο ή σε μικρότερο βαθμό ως πολυχρωματική. Η σχεδίαση των γραμμών ποικίλει ανάλογα με τις

μεθόδους και τα μήκη κύματος που χρειάζεται ο εκάστοτε ερευνητικός σταθμός. Τις περισσότερες φορές κατά τις οποίες η πολυχρωματικότητα δεν είναι επιθυμητή, μεσολαβεί μια σειρά από οπτικά στοιχεία ακτίνων-Χ (μονοχρωμάτορες) τα οποία δίνουν τη δυνατότητα επιλογής συγκεκριμένων μηκών κύματος από το φάσμα που παρέχει η πηγή. Για σκληρές ακτίνες-Χ χρησιμοποιούνται συνήθως διπλοί κρυσταλλικοί μονοχρωμάτορες. Οι τελευταίοι αποτελούνται από μονούς κρυστάλλους πυριτίου, γερμανίου ή διαμαντιού και προσφέρουν μεγάλη ενεργειακή διακριτική ικανότητα ($\Delta E/E \sim 10^{-4}$). Πέραν των μονοχρωματόρων, μία γραμμή συγχροτρονίου περιέχει και άλλα εξαρτήματα όπως φίλτρα, ανοίγματα, φακούς και καθρέπτες ώστε να βελτιστοποιήσουν τη δέσμη για το οποιοδήποτε πείραμα.

Τα ηλεκτρόνια πριν εισέλθουν στον δακτύλιο αποθήκευσης μεταφέρονται πρώτα σε έναν γραμμικό επιταχυντή, μετά επιταχύνονται σε ένα προάγον συγχροτρόνιο (booster synchrotron) και στο τέλος μεταφέρονται στον δακτύλιο. Αν κάποια ηλεκτρόνια χαθούν κατά τη διαδικασία, αντικαθιστώνται κατά τη διάρκεια των εισαγωγών στα διάφορα μηχανήματα. Όπως φαίνεται και στα σχήματα 19 και 20, η ακτινοβολία συγχροτρονίου εκπέμπεται από τους μαγνήτες κάμψεως ή από τις συσκευές παρεμβολής.



<u>Σχήμα 18</u>: Ολοκληρωμένη διάταξη ενός συγχροτρονίου



Σχήμα 19: Μαγνήτες κάμψεως: χρησιμοποιούνται για να διατηρήσουν τα ηλεκτρόνια σε κυκλική τροχιά και επάγουν ακτινοβολία συγχρότρου

Σχήμα 20: Συσκευές παρεμβολής: παράγουν ακτίνες-Χ με βελτιωμένες ιδιότητες. Αριστερά είναι το wiggler όπου οι δέσμες που εκπέμπονται σε κάθε πόλο, ενισχύουν η μία την άλλη και τελικά εμφανίζονται σαν μία ευρεία ασύμφωνη δέσμη. Δεξιά είναι το wiggler το οποίο παράγει μία πολύ «στενή» σύμφωνη δέσμη η οποία έχει ενισχυθεί σε επίπεδο του 10^4.

Για να αποφευχθεί η αλλοίωση των ιδιοτήτων της δέσμης λόγω του αέρα, στις περισσότερες γραμμές χρησιμοποιούνται αγωγοί εξαιρετικά υψηλού κενού. Το δείγμα και τα εξαρτήματα βελτιστοποίησης της γραμμής πρέπει να είναι τοποθετημένα με μεγάλη μηχανική ακρίβεια. Για αυτόν το λόγο χρησιμοποιούνται μηχανικά και πιεζοηλεκτρικά στάδια υψηλής ανάλυσης. Οι περισσότερες γραμμές συγχροτρονίου ανά τον κόσμο κινούνται μεταξύ των μαλακών και σκληρών ακτίνων-Χ με ενέργειες να κυμαίνονται από μερικές χιλιάδες eV μέχρι δεκάδες keV. Τα σύγχρονα εργαστήρια συγχροτρονίου χρησιμοποιούν σχετικιστικά ηλεκτρόνια (ή ποζιτρόνια) με ενέργεια 1-8 GeV κινούμενα με τη βοήθεια διπολικών μαγνητών σε σχεδόν κυκλικές τροχιές με περίμετρο από μερικές μέχρι και αρκετές εκατοντάδες μέτρα.

Η ακτινοβολία συγχροτρονίου χαρακτηρίζεται από τις παρακάτω ιδιότητες:

- υψηλότατη ροή
- κατευθυντικότητα δέσμης
- δυνατότητα επιλογής της ενέργειας
- σε ορισμένες περιπτώσεις υπάρχει δυνατότητα επιλογής πόλωσης

Οι ιδιότητες αυτές, εκτός της πόλωσης, συνοψίζονται στο δείκτη λαμπρότητας (brilliance) που εκφράζεται σε μονάδες

$$\text{photons/s/mm}^2\text{/mrad}^2\text{/0.1\%BW}$$

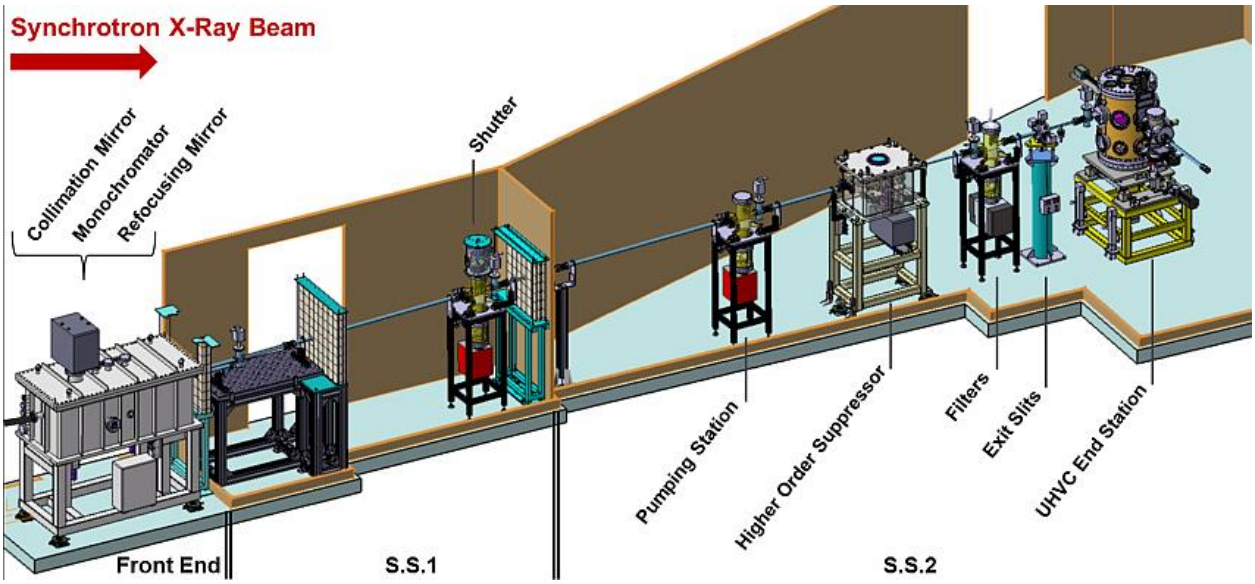
όπου το 0.1%BW (bandwitdth) συμβολίζει ένα ενεργειακό εύρος $10^{-3}E_0$ γύρω από μια κεντρική ενέργεια φωτονίων E_0.

Αρχικά, η ακτινοβολία συγχροτρονίου θεωρούνταν ως ανεπιθύμητη «παρενέργεια» στα συγχροτρόνια υψηλών ενεργειών που χρησιμοποιούνταν για την έρευνα των στοιχειωδών σωματιδίων καθώς η απώλεια της ενέργειας των επιταχυνόμενων σωματιδίων μέσω της εκπομπής ακτινοβολίας απαιτούσε τη μεγάλη κατανάλωση ισχύος για την αντιστάθμισή της. Αργότερα όμως έγινε αντιληπτό ότι μπορεί να χρησιμεύσει σαν πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τη κατασκευή κατάλληλων κυκλικών επιταχυντών ηλεκτρονίων. Τώρα πια η ακτινοβολία συγχροτρονίου θεωρείται ο πιο προηγμένος τύπος πηγής ακτίνων-Χ με εφαρμογές στη βασική και την εφαρμοσμένη έρευνα στη φυσική, τη χημεία, τη βιολογία, τη γεωλογία, κ.α. Φυσικά είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι ένας ερευνητικός σταθμός που παράγει ακτινοβολία συγχροτρονίου απαιτεί μεγάλες υποδομές, γεγονός που τοποθετεί κάποιους παράγοντες περιορισμού στις ερευνητικές μελέτες που βασίζονται στη συγκεκριμένη ακτινοβολία (4), (5).

2.2. Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Ο σταθμός XRF του συγχροτρονίου Elettra, που παρουσιάζεται στο σχήμα 21, λειτουργεί με μονοχρωματική ακτίνα-Χ η οποία μπορεί να έχει ενέργεια από 3.7 keV μέχρι και 14 keV καθώς ο, τρίτης γενιάς, δακτύλιος αποθήκευσης ηλεκτρονίων λειτουργεί με ενέργεια 2.0 ή 2.4 GeV. Παρέχονται ποικίλες δυνατότητες έρευνας όπως ανακλαστικότητα ακτίνων-Χ, απορρόφηση ακτίνων-Χ λόγω λεπτής υφής κ.ά. Είναι προφανές ότι υποστηρίζει μεγάλο αριθμό μετρήσεων για διαφορετικά είδη νανοδομημένων, ή και πολύ μεγαλύτερων διαστάσεων, υλικών.

Η γραμμή XRF έχει ένα μαγνήτη κάμψεως δέσμης στον δακτύλιο αποθήκευσης. Η δέσμη περνάει από ένα μονοχρωμάτορα που αποτελείται από διπλό κρύσταλλο πυριτίου (111) ο οποίος έχει ενεργειακή διακριτική ικανότητα (resolving power) περίπου $1.5 \cdot 10^{-4}$. Η αρχική δέσμη που κινείται προς το δείγμα διαπερνά κάποιες εγκοπές οι οποίες διαμορφώνουν το μέγεθος της δέσμης στα 200×100 μm^2 (H×V). Επιπρόσθετα, έχουν εγκατασταθεί πρόσθετοι μονοχρωμάτορες με σκοπό να επεκτείνουν το εύρος των δυνατοτήτων ανάλυσης.

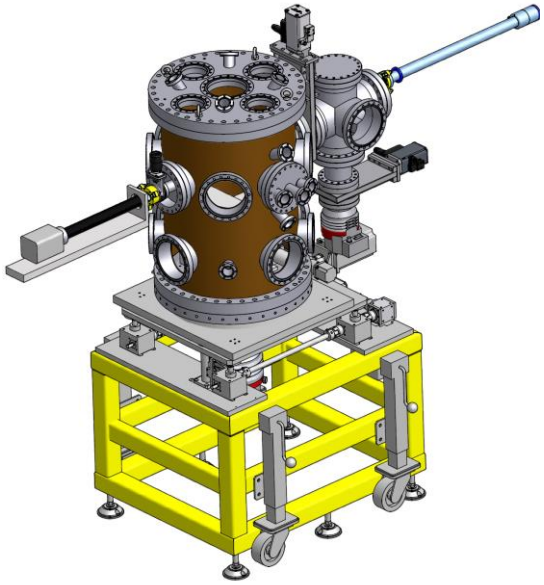


Σχήμα 21: Η γραμμή XRF του συγχροτρονίου Elettra στην Τεργέστη της Ιταλίας

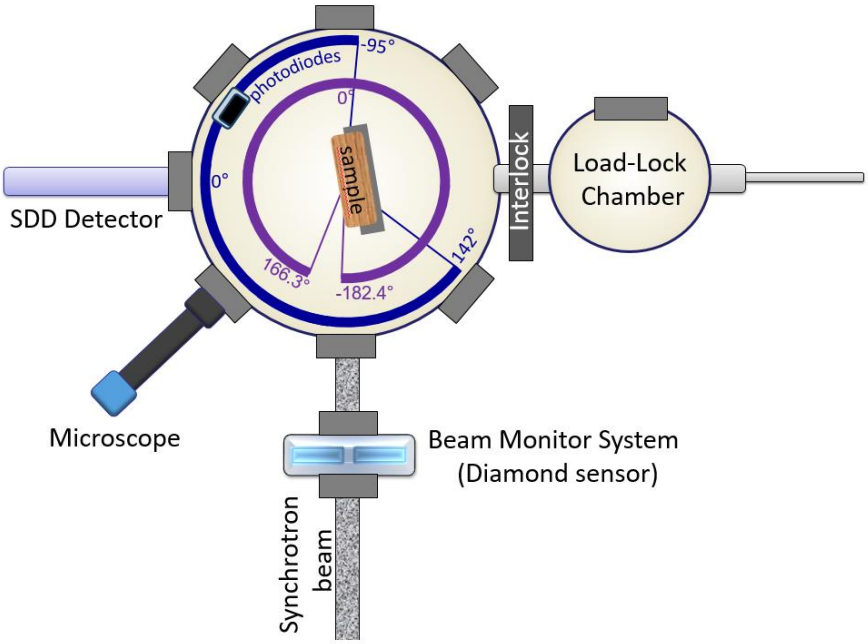
Κυλινδρικός θάλαμος υψηλού κενού

Ο σταθμός αποτελείται από τον κυλινδρικό θάλαμο υψηλού κενού του σχήματος 22, με διάμετρο 500 mm και ύψος 774 mm (εσωτερικές διαστάσεις). Αυτός είναι ο κύριος θάλαμος και μπορεί να λειτουργήσει υπό πίεση χαμηλότερη από 10^{-8} mbar και περιέχει έναν δευτερεύοντα θάλαμο υψηλού κενού, εγκάρσια της διατομής του κυρίως θαλάμου. Με τη βοήθεια κατάλληλου συστήματος μεταφοράς των δειγμάτων (magnetically coupled transporter system) γίνεται η εναλλαγή των δειγμάτων χωρίς να επηρεάζεται η υψηλή πίεση που υπάρχει μέσα στο θάλαμο. Ο θάλαμος είναι εφοδιασμένος με διαφορετικές πλευρικές φλάντζες που είναι τοποθετημένες στα δύο οριζόντια επίπεδα, επιτρέποντας έτσι την ενσωμάτωση διαφόρων οργάνων. Επίσης, η πλάκα του άνω καλύμματος είναι εφοδιασμένη με βοηθητικές φλάντζες. Η δέσμη προσκρούει άμεσα στο θάλαμο, αλλά για να μπορεί να τον διαπερνά και παράλληλα να υπάρχει και το απαραίτητο κενό στο εσωτερικό του, έχει μπροστά ένα υπέρλεπτο παράθυρο βηρυλλίου. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να αναλυθούν

επίσης δείγματα υψηλής απαέρωσης και γενικά δείγματα μη συμβατά με εξαιρετικά υψηλό κενό. Στο Σχήμα 25 παρουσιάζεται το εσωτερικό μέρος του θαλάμου υψηλού κενού της διάταξης. Φαίνεται η δυνατότητα κίνησης των θ και 2θ αξόνων περιστροφής σε οριζόντια διατομή



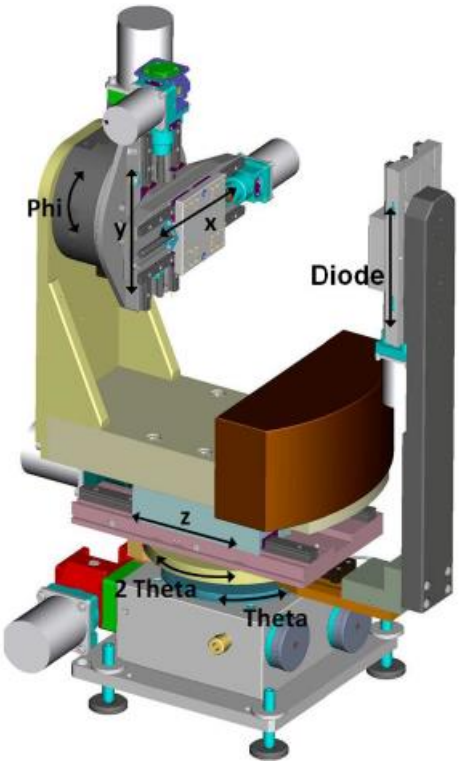
<u>Σχήμα 22</u>: Ο θάλαμος υψηλού κενού της διάταξης, εξωτερική όψη



<u>Σχήμα 23</u>: Το εσωτερικό μέρος του θαλάμου υψηλού κενού της διάταξης. Παρουσιάζεται η δυνατότητα κίνησης των θ και 2θ αξόνων περιστροφής σε οριζόντια διατομή

Μηχανοκίνητη βαθμίδα κίνησης

Ο μηχανοκίνητος χειριστής επτά αξόνων (Huber Diffraktionstechnik GmbH) του αποτελείται από τέσσερα γραμμικά στάδια και δύο άξονες περιστροφής οι οποίοι παρέχουν τον κατάλληλο προσανατολισμό και την κατάλληλη θέση του δείγματος που είναι προς ανάλυση όπως και των ανιχνευτών που συμμετέχουν στο πείραμα. Συγκεκριμένα, το δείγμα μπορεί να κινείται κατά τους τρεις άξονες x,y,z οι οποίοι είναι κάθετοι μεταξύ τους και γύρω από τους δύο κάθετους άξονες θ και ϕ. Επίσης, υπάρχει ένας επιπρόσθετος άξονας (2θ) και ένας γραμμικός άξονας (δίοδος) που χρησιμοποιούνται για την κίνηση του βραχίονα, πάνω στον οποίο στηρίζονται τα συστήματα ανίχνευσης ακτίνων-Χ, σε σχέση με την κατεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης ή/και σε σχέση με την επιφάνεια του δείγματος.



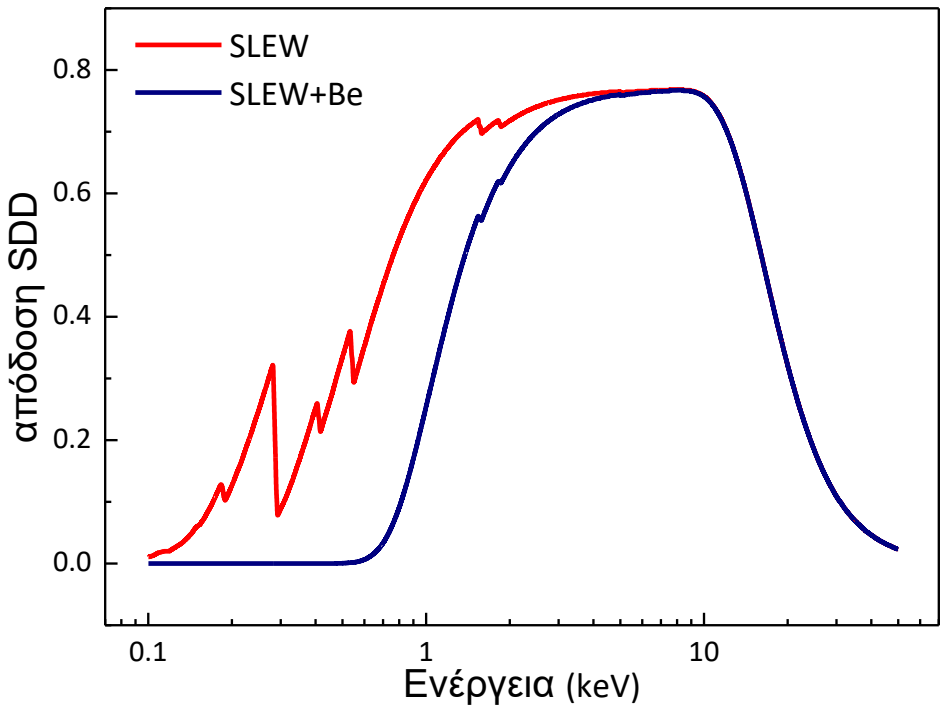
Σχήμα 24: Ο χειριστής 7 αξόνων

Βάση συστήματος

Ο θάλαμος είναι στερεωμένος επάνω σε μία ηλεκτροκίνητη μεταλλική βάση η οποία επιτρέπει την ακριβή ευθυγράμμισή του σε σχέση με την εισερχόμενη ακτίνα από το συγχροτρόνιο. Η βάση κινείται γραμμικά στον x και τον y άξονα ενώ έχει έναν άξονα περιστροφής. Αυτές οι κινήσεις επιτρέπουν στον χρήστη να ρυθμίζει την θέση του θαλάμου κάθετα (±50 mm), οριζόντια (κάθετα στην κατεύθυνση της δέσμης, ±12 mm) και περιστροφικά γύρω από τον άξονα του (±5˚)

Ανιχνευτές ενέργειας παραγόμενων ακτίνων-Χ

Οι μετρήσεις των ακτίνων-Χ γίνονται με ανιχνευτή ολίσθησης πυριτίου (Silicon Drift Detectors –SDD, Bruker Nano GmbH, XFlash 5030) ο οποίος είναι τοποθετημένος κάθετα στη διεύθυνση της εισερχόμενης δέσμης στο οριζόντιο επίπεδο που περίπου ταυτίζεται με το επίπεδο της τροχιάς της δέσμης των ηλεκτρονίων. Ο κρύσταλλος του ανιχνευτή έχει εμβαδόν 30 mm^2 (η οποία ουσιαστικά περιορίζεται στα 25 mm^2 λόγω της χρήσης ενός κατευθυντήρα από ζιρκόνιο ο οποίος είναι τοποθετημένος στην περίμετρο του κρυστάλλου), πάχος 450 μm και διακριτική ικανότητα στα 131 eV (για Mn-Kα). Επίσης, ο ανιχνευτής έχει ένα πολύ λεπτό παράθυρο (Super Light Element Window, SLEW) το οποίο αποτελείται από υπέρλεπτο πολυμερές καλυμμένο από μία στρώση αλουμινίου πάχους μερικών δεκάδων νανομέτρων τοποθετημένο σε πλέγμα πυριτίου με μετάδοση περίπου 77% μέχρι τα 8 keV. Άλλο ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό του είναι η μαγνητική παγίδα φωτοηλεκτρονίων που αποτρέπει την ανίχνευση φωτοηλεκτρονίων ή ηλεκτρονίων Auger που μπορεί να εκπεμφθούν από το δείγμα.



Σχήμα 25: Απόδοση ανιχνευτή για δύο διαφορετικές διαμορφώσεις του παραθύρου (SLEW, SLEW with a 1/3 mil Be window). Τα δεδομένα για το SLEW παρέχονται από το Bruker Nano Analytics.

Ανιχνευτές έντασης δέσμης ακτίνων-Χ

Η ένταση της δέσμης που διαπερνά το δείγμα αλλά και εκείνης που ανακλάται από αυτό, μπορεί να μετρηθεί από πέντε φωτοδιόδους. Οι πρώτες τρεις είναι Hamamatsu Si-S3590-09 χωρίς κάθετες εγκοπές (PD1), με κάθετες εγκοπές 100μm (PD4) και με κάθετες εγκοπές 200μm (PD5). Επίσης υπάρχει ο PD2 είναι που είναι Si SXUV100 από την Opto Diode και ο τελευταίος είναι GaAsP G1126-02 από την Hamamatsu (PD3). Οι φωτοδίοδοι είναι στηριγμένες σε έναν μηχανικό βραχίονα.

Η εισερχόμενη δέσμη μετριέται από το σύστημα μέτρησης δέσμης (Beam Monitoring System-BMS) το οποίο έχει αναπτυχθεί από την ομάδα του συγχροτρονίου Elettra. Το σύστημα έχει έναν αισθητήρα στερεάς κατάστασης τεσσάρων καναλιών ο οποίος αποτελείται από μία πολυκρυσταλλική δομή υμενίου από διαμάντι πάχους 12 μm. (14). Το σύστημα BMS βρίσκεται πριν το δείγμα ενώ οι φωτοδίοδοι μετά από αυτό.

Στόχοι που χρησιμοποιήθηκαν

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα που λήφθηκαν για δύο στόχους. Ο πρώτος στόχος είναι λεπτός πολυστρωματικός με αλουμίνιο, τιτάνιο, χρώμιο, νικέλιο και χαλκό. Κάθε στρώμα αποτελούνταν από ένα υλικό, συνεπώς υπήρχαν συνολικά πέντε στρώματα με συνολικό πάχος 10 μg/cm^2. Το δείγμα αυτό φτιάχτηκε από την AXO Dresden GmbH . Στην παρούσα εργασία ο στόχος αυτός χρησιμοποιήθηκε σαν πρότυπος στόχος για την βαθμονόμηση του ανιχνευτή.

Στον πίνακα 3 φαίνονται οι περιεκτικότητες κάθε στρώματος σε γραμμάρια ανά μονάδα εμβαδού. Το συγκεκριμένο δείγμα χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της λειτουργίας της γραμμής σε διάφορες ενέργειες ώστε να ελεγχθεί η αναπαραγωγισιμότητα των πειραμάτων η οποία υπολογίστηκε στο 2%.

Στοιχείο	**Πάχος σύμφωνα με τον κατασκευαστή (ng/cm^2)**	**Σφάλμα (ng/cm^2)**	**Πειραματικό (ng/cm^2)**
Cr	9210	100	9448 (4%)
Al	9020	100	10788 (4%)
Ni	9640	100	9704 (4%)
Cu	9700	230	9742 (4%)
Ti	-	-	8409 (4%)

Πίνακας 3: Στοιχεία πολυστρωματικού στόχου

Ο δεύτερος στόχος ο οποίος μελετήθηκε εκτενώς στην παρούσα εργασία ήταν λεπτός στόχος γερμανίου που εναποτέθηκε σε στρώμα Si_3N_4. Συγκεκριμένα η στρώση γερμανίου είχε πάχος 5.08 μg/cm^2. Όλοι οι στόχοι είχαν σαν υπόστρωμα μία στρώση Si_3N_4 πάχους 200 nm (ή $200 \cdot 10^{-7} \cdot 3.44$ g/cm^3). Το σφάλμα του πάχους εκτιμάται στο 3%.

2.3. Διαδικασία του πειράματος, λήψη αποτελεσμάτων και επεξεργασία

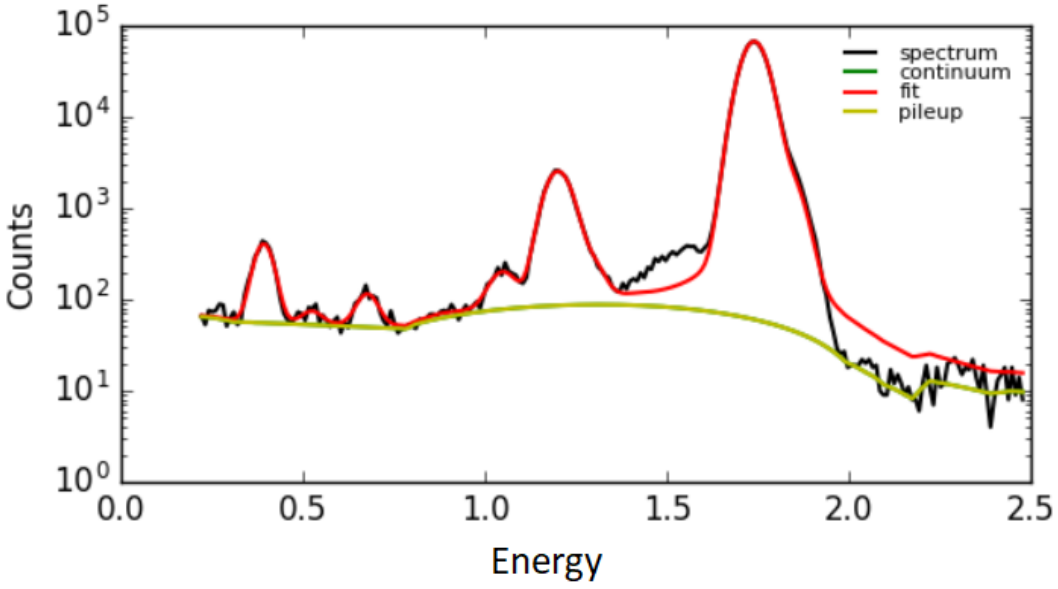
Η διαδικασία του πειράματος είχε ως εξής: Η ενέργεια των ηλεκτρονίων στο δακτύλιο ήταν στα 2.4 GeV, ο μονοχρωμάτορας ρυθμιζόταν να εκπέμπει δέσμη συγκεκριμένης ενέργειας και γινόταν εναλλαγή των στόχων. Στους στόχους χρησιμοποιήθηκαν δέσμες ακτίνων-Χ με ενέργειες από 3.7 keV μέχρι και 14 keV με βήμα 1 keV.

Εφόσον ένας από τους βασικούς στόχους του πειράματος ήταν η μελέτη του φαινομένου Raman, όταν η ενέργεια δέσμης ξεκίνησε να πλησιάζει, από χαμηλά, την ενέργεια ιονισμού της K-στιβάδας για το Γερμάνιο, το βήμα μεταβολής της ενέργειας δέσμης ξεκίνησε να μειώνεται για μεγαλύτερη πιθανότητα παρατήρησης του φαινομένου και κυμαινόταν από 20-2 eV. Εκτός των μετρήσεων που έγιναν με τους διαφορετικούς στόχους, πραγματοποιήθηκε και μία μέτρηση χωρίς στόχο για κάθε ενέργεια δέσμης.

Η ενεργειακή βαθμονόμηση του μονοχρωμάτορα πυριτίου έγινε με τον κρύσταλλο πυριτίου με την τεχνική XANES (x-ray absorption near edge structure) και ο έλεγχος της χημικής κατάστασης του λεπτού στόχου γερμανίου έγινε επίσης με την τεχνική XANES όπου προσδιορίστηκε να είναι 90% σε μεταλλική κατάσταση και 10% ως GeO_2. Η ένταση της δέσμης καταγραφόταν από τους ανιχνευτές BMS και PD1.

Στους φακέλους με τα αποτελέσματα των πειραμάτων, μεταξύ άλλων αρχείων, λαμβάνεται ένα αρχείο για κάθε στόχο και κάθε ενέργεια που ονομάζεται «SumSpe.spe». Το αρχείο αυτό είναι το βασικό που χρησιμοποιήθηκε για την έρευνα της παρούσας εργασίας και το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάγνωσή του είναι το λογισμικό PyMca. Το πρόγραμμα έχει ποικίλες δυνατότητες όπως προσδιορισμό εσωτερικών φαινομένων εξασθένισης και φαινομένων δευτερογενούς φθορισμού. Η αρχική εικόνα που λαμβάνεται είναι τα γεγονότα (άξονας y) ανά κανάλι (άξονας x) για τη συγκεκριμένη ενέργεια δέσμης. Το πρόγραμμα δίνει τη δυνατότητα να δημιουργήσει ο χρήστης ένα «πρότυπο» αρχείο (με κατάληξη .cfg) όπου μπορεί να εισάγει διάφορα στοιχεία για τη διάταξη όπως τα στοιχεία του ανιχνευτή, ενέργεια δέσμης, πιθανά στοιχεία που υπάρχουν στον στόχο, ροής της

δέσμης (φωτόνια/δευτερόλεπτο), επιλογή μοντέλου προσαρμογής (fitting) για τις καμπύλες του φάσματος κ.ά, ώστε το πρόγραμμα να προσαρμόσει μία πιθανή καμπύλη στα δεδομένα. Μεταξύ άλλων δυνατοτήτων το πρόγραμμα μπορεί να προσδιορίσει τα: fit area (αφορά τα γεγονότα) και τα FWHM (Full Width at Half Maximum) των καμπυλών που αφορούν την εκάστοτε γραμμή μετάβασης κάποιου στοιχείου καθώς και τις πυκνότητες και συγκεντρώσεις των στοιχείων μέσα στο δείγμα. Στο σχήμα 26 φαίνεται το φάσμα όπως το λαμβάνουμε από το PyMca μετά το fitting που κάνει το πρόγραμμα.



Σχήμα 26: Μορφή φάσματος του στόχου γερμανίου με ενέργεια δέσμης στα 10keV

3. Βαθμονόμηση πειραματικής διάταξης

Αρχικά είναι χρήσιμο να περιγραφεί ο λόγος για τον οποίο τα φάσματα έχουν τη συγκεκριμένη μορφή. Λόγω διακυμάνσεων στον αριθμό των διεγέρσεων και των ιονισμών στο υλικό του ανιχνευτή, όταν γίνεται καταγραφή μίας μονοενεργειακής δέσμης σωματιδίων παρατηρείται μία κορυφή γκαουσιανής μορφής, αντί για την ιδανική μορφή της δ-συνάρτησης που φαίνεται πιο λογική. Το πλάτος αυτής της κορυφής καθορίζει το κατά πόσον είναι ικανός ο ανιχνευτής να ξεχωρίσει σωματίδια με διαφορετικές ενέργειες. Η διακριτική ικανότητα (ΔΕ) δίνεται από το full width at half maximum (FWHM) της κορυφής του σήματος. Για μία γκαουσιανή κατανομή με τυπική απόκλιση σ, έχουμε:

$$FWHM = 2.35 \cdot \sigma \qquad (3.1)$$

Οι ενέργειες που έχουν μεταξύ τους διαφορά μικρότερη από αυτήν τη διακριτική ικανότητα, δεν μπορούν να διαχωριστούν (να παρατηρηθούν ξεχωριστά).

Η μέση ενέργεια που χρειάζεται για να συμβεί ιονισμός είναι σταθερή και εξαρτάται μόνο από το υλικό. Συνεπώς, ο μέσος όρος των ιονισμών αυξάνεται όσο αυξάνεται η εναποτιθέμενη ενέργεια. Οι ιονισμοί και οι διεγέρσεις ακολουθούν την στατιστική Poisson. Η σχετική διακριτική ικανότητα ακολουθεί τη σχέση:

$$\frac{\Delta E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{E}} \qquad (3.2)$$

Η ενέργεια που εναποτίθεται μέσα στον ανιχνευτή λόγω των ιονισμών, χρησιμοποιείται για να δημιουργηθούν ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής στο υλικό του ανιχνευτή, στην περίπτωσή μας στο πυρίτιο. Δεν είναι εντελώς γνωστές οι διαδικασίες που ακολουθούνται ώστε μέσω της ακτινοβολίας αυτής να δημιουργηθούν αυτά τα ζεύγη στους ανιχνευτές ημιαγωγών. Είναι όμως γνωστό ότι για να δημιουργηθεί αυτό το ζεύγος χρειάζεται μια μέση ενέργεια ε που εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το είδος και την ενέργεια της εισερχόμενης ακτινοβολίας. Η τιμή αυτή στο πυρίτιο είναι 3.6 eV σε θερμοκρασία δωματίου.

Γενικά η συνάρτηση απόκρισης των περισσότερων ανιχνευτών στερεάς κατάστασης είναι κυρίως γκαουσιανή και όλες οι μαθηματικές εκφράσεις που χρησιμοποιούνται σχετίζονται με αυτή τη συνάρτηση. Η γκαουσιανή κορυφή χαρακτηρίζεται από τη θέση, το πλάτος και το ύψος. Είναι καλό να χρησιμοποιείται γενικά το εμβαδό αντί του ύψους γιατί το εμβαδό είναι άμεσα συνδεδεμένο με τον αριθμό των φωτονίων από ακτίνες-Χ που έχουν

ανιχνευθεί, ενώ το ύψος εξαρτάται από το gain του πολυκαναλικού αναλυτή. Μία πρώτη προσέγγιση του προφίλ μίας κορυφής είναι η παρακάτω:

$$\frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x_i-\mu)^2}{2\sigma^2}} \qquad (3.3)$$

Αυτή η συνάρτηση ονομάζεται συνάρτηση κορυφής (peak function) όπου A: peak area (γεγονότα), σ: πλάτος γκαουσιανής σε κανάλια, μ: κεντροειδές (η θέση στον x όπου το y είναι μέγιστο)

Ένα βασικό μέλημα στη φασματοσκοπία ακτίνων-Χ είναι η βελτιστοποίηση της θέσης και του πλάτους της κάθε κορυφής ξεχωριστά. Οι ενέργειες ιονισμού των στιβάδων είναι γνωστές με ακρίβεια καλύτερη από 1 eV και αντιπροσωπεύονται από τις γραμμές που παρατηρούνται στο φάσμα. Βασιζόμενοι σε αυτά τα στοιχεία μπορούμε να προβλέψουμε όλες τις γραμμές ακτίνων-Χ που θα δούμε καθώς και τις ενέργειές τους. Θεωρούμε σαν ZERO την ενέργεια στο κανάλι 0 και εκφράζουμε το φάσμα GAIN σε eV/κανάλι. Τότε η ενέργεια στο κανάλι i δίνεται από τη σχέση:

$$E(i) = ZERO + (GAIN)i \qquad (3.4)$$

Συνεπώς η γκαουσιανή κορυφή γράφεται σαν:

$$G(i, E_j) = \frac{GAIN}{s\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\left(E_j - E(i)\right)^2}{2\sigma^2}} \qquad (3.5)$$

Όπου E η ενέργεια σε eV της γραμμής της ακτίνας-Χ και σ το πλάτος της κορυφής το οποίο δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma^2 = \left(\frac{\Gamma}{2.3548}\right)^2 + 3.6 \cdot FF \cdot E \qquad (3.6)$$

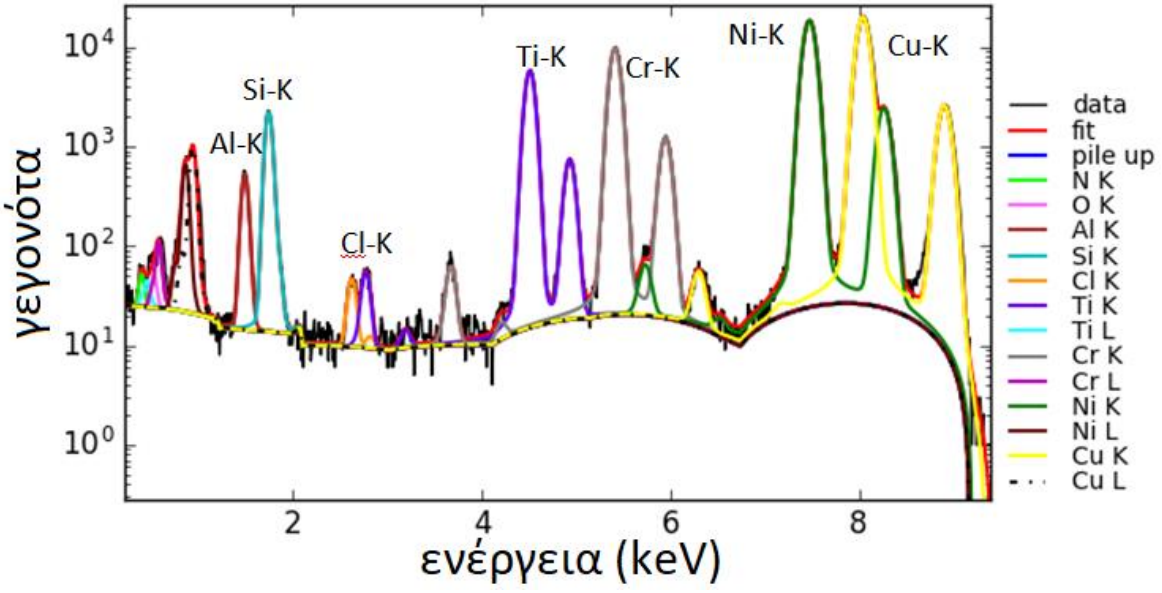
Σε αυτή τη σχέση το Γ ονομάζεται NOISE και εκφράζει την ηλεκτρονική συνεισφορά στο πλάτος της κορυφής (συνήθως είναι 80-100 eV FWHM) με τον παράγοντα 2.3548 για να γίνει μετατροπή σε μονάδες του σ, FF είναι ο fano factor(≈0.114) και 3.6 είναι η ενέργεια που χρειάζεται για να παραχθεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής στο πυρίτιο. Είναι χρήσιμο να αναφερθεί ότι θα υπάρχει μία διακύμανση στον αριθμό των ζευγών ηλεκτρονίου-οπής διότι καθώς η ανιχνευόμενη ακτινοβολία απορροφάται, δημιουργείται ένα μεγάλο πλήθος από ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών.

Εφόσον η ενέργεια που χρειάζεται για να δημιουργηθεί το ζεύγος είναι πολύ μικρότερη από την εισερχόμενη ακτινοβολία, ο FF είναι πιο κοντά στο 0 παρά στο 1. Ο όρος $\frac{GAIN}{s\sqrt{2\pi}}$ στη

σχέση (3.5) είναι απαραίτητος για να γίνει κανονικοποίηση της γκαουσιανής ώστε το άθροισμα σε όλα τα κανάλια να είναι μονάδα (15), (16).

3.1. Βαθμονόμηση ενεργειακής και διακριτικής ανιχνευτικής ικανότητας του ανιχνευτή ακτίνων-Χ

Όπως αναφέρθηκε και πρωτύτερα ο πολυστρωματικός στόχος χρησιμοποιήθηκε σαν πρωτότυπος στόχος για τη βαθμονόμηση του ανιχνευτή. Αναλύθηκαν τα φάσματα που λήφθηκαν για αυτόν το στόχο μέσω του λογισμικού PyMca όπου υπολογίστηκαν τα FWHM για όλα τα στοιχεία του στόχου για διάφορες γραμμές ακτίνων-Χ (επιλέχθηκαν οι γραμμές με τη μεγαλύτερη στατιστική) και για το πυρίτιο το οποίο υπενθυμίζεται ότι βρίσκεται σαν υπόστρωμα στον στόχο. Φυσικά αναμένεται το FWHM να μη μεταβάλλεται όταν αλλάζει η ενέργεια της δέσμης, συνεπώς για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος όλων των FWHM για όλες τις ενέργειες δέσμης.



Σχήμα 27: Μορφή φάσματος πολυστρωματικού στόχου

Σύμφωνα με τη σχέση (3.6), η σχέση μεταξύ FF και FWHM ακολουθεί την εξίσωση $y = a \cdot x + \beta$ διότι:

$$\sigma^2 = \left(\frac{\Gamma}{2.3548}\right)^2 + 0.0036 \cdot FF \cdot E \Rightarrow (2.3548 \cdot \sigma)^2 = \Gamma^2 + 2.3548^2 \cdot 0.0036 \cdot FF \cdot E$$

όπου μέσω την σχέσης (3.1) καταλήγουμε στη σχέση:

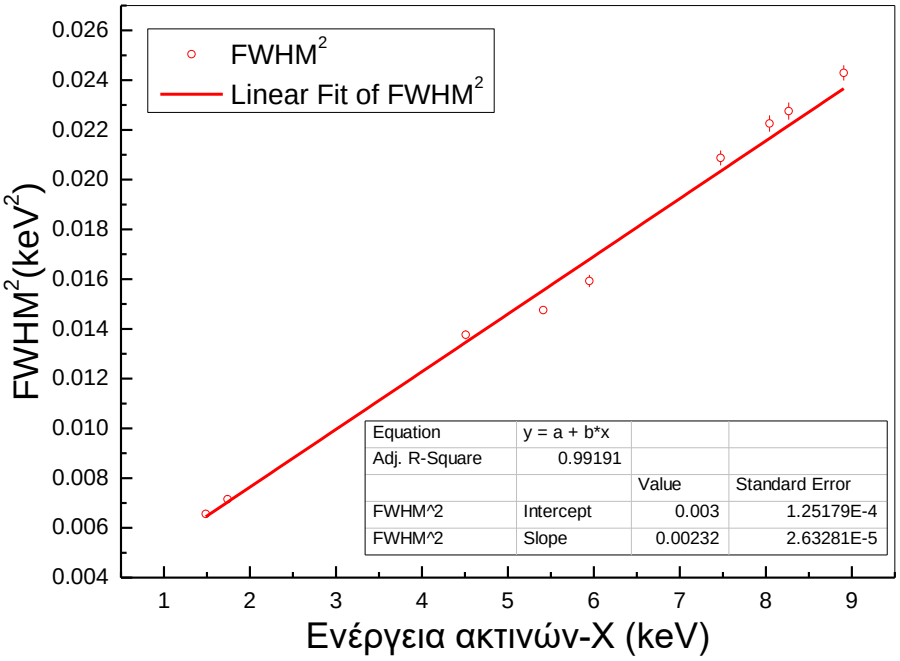
$$FWHM^2 = \Gamma^2 + 2.3548^2 \cdot 0.0036 \cdot FF \cdot E \qquad (3.7)$$

Πράγματι η σχέση (3.7) είναι γραμμική με:

- $y \equiv FWHM^2$
- $\beta \equiv \Gamma^2$
- $\alpha \equiv 2.3548^2 \cdot 0.0036 \cdot FF$
- $x \equiv E$

Για τον προσδιορισμό του FF και του θορύβου του ανιχνευτή έγινε η γραφική του $FWHM^2$ συναρτήσει της ενέργειας της ακτίνας-Χ που είναι γνωστή για την εκάστοτε γραμμή οποιουδήποτε υλικού. Φαίνεται (σχήμα 28) ότι η ευθεία προσομοιάζει πολύ καλά τα πειραματικά δεδομένα (R^2=0.99191). Στον πίνακα 5 παρατίθενται οι τιμές που προέκυψαν.

Τα σφάλματα έχουν υπολογιστεί με τη μέθοδο διάδοσης σφαλμάτων χρησιμοποιώντας τις τιμές που προέκυψαν από τη γραμμική προσαρμογή που έγινε στο Origin.



Σχήμα 28: Γραφική παράσταση της εξάρτησης του FWHM από την ενέργεια της ακτίνας-Χ.

Στοιχείο	***ενέργεια ακτίνας Χ (keV)***
Al (KL3)	1.487
Si (KL3)	1.74
Ti (KL3)	4.509
Cr (KL3)	5.412
Cr (KM3)	5.947
Ni (KL3)	7.473
Ni (KM3)	8.265
Cu (KL3)	8.042
Cu (KM3)	8.906

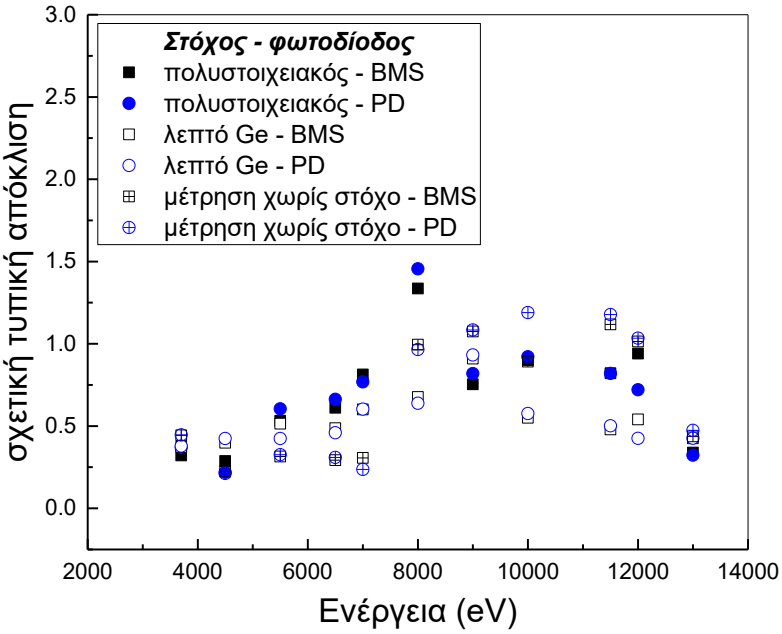
Πίνακας 4: Τα στοιχεία και οι ακτίνες-Χ που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση

Μέγεθος	***Πειραματικό αποτέλεσμα***	***Σφάλμα***
Fano Factor	0.114781309	0.0011427223
Θόρυβος (Γ)	0.054772256	0.001324284

Πίνακας 5: Οι τιμές που προέκυψαν από τη γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο λογισμικό Origin

3.2. Επαναληψιμότητα των μετρήσεων των φωτοδιόδων-σταθερότητα της δέσμης

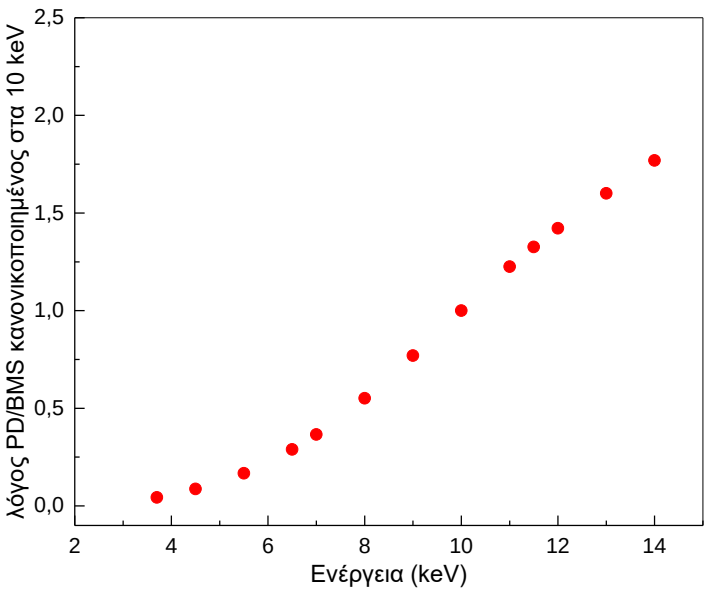
Οι φωτοδίοδοι BMS και PD1 χρησιμοποιήθηκαν για να ελεγχθεί η σταθερότητα του ρεύματος της δέσμης. Στο σχήμα 29 φαίνεται ότι για τα BMS και PD1 ο λόγος της τυπικής τους απόκλισης προς την τιμή κυμαίνεται μεταξύ 0.3% έως και 1.5%. Συνεπώς το ρεύμα της δέσμης είναι σταθερό.



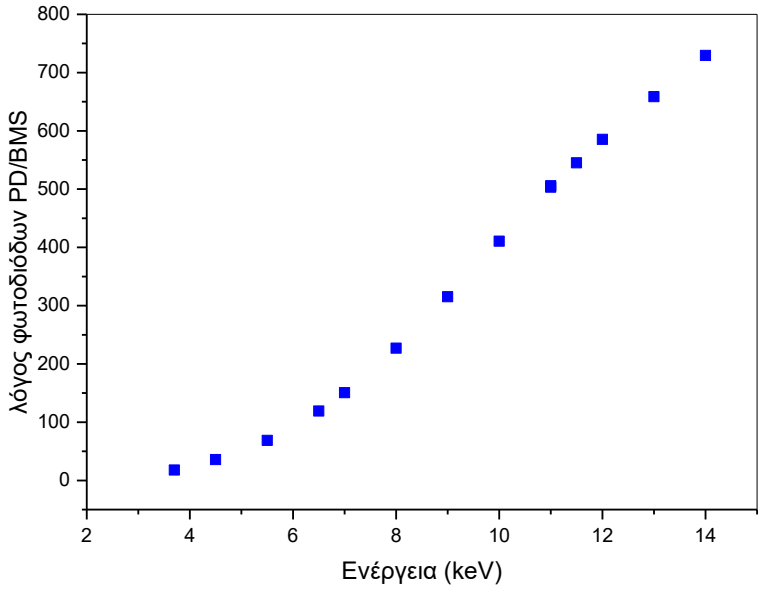
Σχήμα 29: Ο σχετικός λόγος τυπικής απόκλισης της τιμής του ρεύματος BMS/PD όπως μετρήθηκε με τη χρήση του λεπτού πολυστοιχειακού στόχου, του λεπτού γερμανίου. Τέλος έγινε και μέτρηση χωρίς στόχο.

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 2.2 το σύστημα BMS βρίσκεται πριν από το στόχο ενώ η φωτοδίοδος PD1 βρίσκεται μετά το στόχο, συνεπώς ανιχνεύει την ένταση (αριθμός φωτονίων/sec) μετρώντας την ενέργεια που έχει εναποτεθεί στον κρύσταλλο. Επίσης οι στόχοι είναι τόσο λεπτοί που είναι ελάχιστα τα φωτόνια που απορροφώνται από αυτούς.

Στο σχήμα 30 παρατηρείται ότι ο λόγος PD1/BMS αυξάνεται όσο αυξάνεται η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Αυτό συμβαίνει διότι όσο αυξάνεται η ενέργεια των φωτονίων της εισερχομένης δέσμης, η απορροφητικότητα των κρυστάλλων μειώνεται. Μπορεί να απορροφώνται λοιπόν λιγότερα φωτόνια, αλλά αυτά θα είναι μεγαλύτερης ενέργειας. Συνεπώς η ενέργεια που θα εναποτεθεί θα είναι μεγαλύτερη με αποτέλεσμα να είναι υψηλότερο το αντίστοιχο ρεύμα φωτονίων.



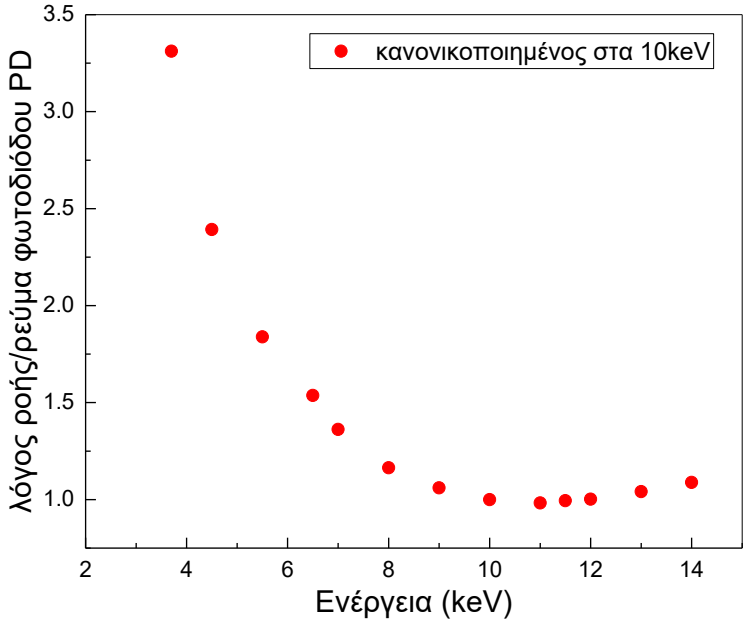
<u>Σχήμα 30</u>: Λόγος φωτοδιόδων PD/BMS, κανονικοποιημένος στην τιμή των 10keV, συναρτήσει της ενέργειας της δέσμης για το λεπτό γερμάνιο. Φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης ο λόγος αυξάνεται.



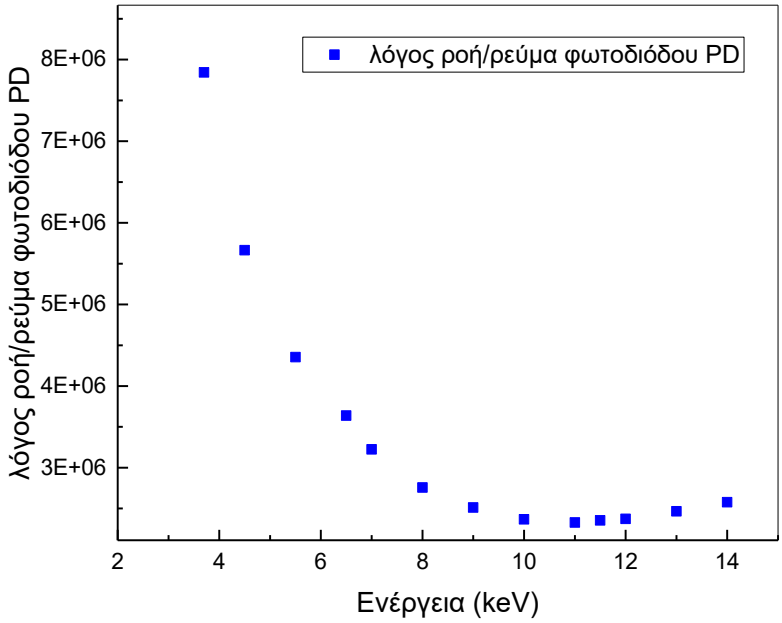
<u>Σχήμα 31</u>: Απόλυτος λόγος των φωτοδιόδων PD1/BMS για το λεπτό γερμάνιο.

3.3. Υπολογισμός προσπίπτουσας ροής φωτονίων για διαφορετικές ενέργειες δέσμης

Για να είναι δυνατός ο υπολογισμός την ενεργού διατομής πρέπει να είναι γνωστή η ροή των φωτονίων σε κάθε ενέργεια. Ο υπολογισμός αυτός έγινε με τη βοήθεια του λογισμικού PyMca και του πρότυπου πολυστρωματικού στόχου. Θεωρώντας ότι κάθε στρώμα του αποτελείται κατά 100% από ένα και μόνο υλικό, επιλέχθηκε σα δεδομένο ότι κάθε στοιχείο του στόχου αυτού θα έχει συγκέντρωση 1. Με αυτό το δεδομένο, μέσω του PyMca βρέθηκε η τιμή της ροής για την εκάστοτε ενέργεια. Στο σχήμα 32 παριστάνεται η εξάρτηση της ροής και του ρεύματος που περνάει από τη φωτοδίοδο, από την ενέργεια της δέσμης. Τέλος, στο σχήμα 33 παρουσιάζεται ο απόλυτος λόγος ροή/ρεύμα φωτοδιόδου PD συναρτήσει της ενέργειας.



Σχήμα 32: Ο λόγος ροή/PD συναρτήσει της προσπίπτουσας ενέργειας, κανονικοποιημένος στα 10 keV, για τον πολυστρωματικό στόχο



<u>Σχήμα 33</u>: Ο απόλυτος λόγος ροή/ρεύμα φωτοδιόδου PD συναρτήσει της ενέργειας.

4. Ανάλυση δεδομένων και αποτελέσματα

Για τον υπολογισμό των ενεργών διατομών του γερμανίου χρησιμοποιήθηκε ο λεπτός στόχος γερμανίου πάχους $\xi = (5.08 \pm 1.53) \cdot 10^{-6}\ g/cm^2$. Ο υπολογισμός έγινε μέσω της σχέσης (1.19)

$$I_i(E_i) = I_0 \cdot \frac{c_i}{sin\theta_1} \cdot Q_i(E_0, E_i) \cdot \frac{\Omega_d}{4\pi} \cdot \varepsilon_d(E_i) \cdot \frac{1 - e^{-\mu_\tau(E_0,E_i)\cdot\xi}}{\mu_\tau(E_0, E_i)} \Rightarrow$$

$$Q_i(E_0, E_i) = \frac{I_i(E_i) \cdot sin\theta_1}{I_0 \cdot c_i \cdot \frac{\Omega_d}{4\pi} \cdot \varepsilon_d(E_i) \cdot \frac{1 - e^{-\mu_\tau(E_0,E_i)\cdot\xi}}{\mu_\tau(E_0, E_i)}} \qquad (4.1)$$

Όπου

- $I_i\left(\frac{counts}{LT}\right)$: τα γεγονότα (counts) που συνέβησαν στον χρόνο διάρκειας εκπομπής της δέσμης συγκεκριμένης ενέργειας (Life Time-LT). Για να μετριέται το I_i σε γεγονότα, θα διαιρεθεί το δεξί μέλος της σχέσης (4.1) με τον συνολικό χρόνο διάρκειας εκπομπής (LT)
- I_0: ροή φωτονίων ανά δευτερόλεπτο
- c_i: συγκέντρωση του εκάστοτε υλικού στο δείγμα (για τον λεπτό στόχο γερμανίου c_i = 1)
- θ_1: η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης στο δείγμα
- Q_i: η ενεργός διατομή της αλληλεπίδρασης της δέσμης με τα άτομα του στόχου
- Ω_d: η στερεά γωνία του ανιχνευτή
- $\varepsilon_d(E_i)$: η απόδοση του ανιχνευτή όταν δέχεται ακτίνα ενέργειας E_i
- $\frac{1-e^{-\mu_\tau(E_0,E_i)\cdot\xi}}{\mu_\tau(E_0,E_i)}$: διορθωτικός παράγοντας, αναλύεται στην παράγραφο 4.1
- μ_τ: μαζικός συντελεστής απορρόφησης της δέσμης στο υλικό του στόχου
- ξ: πάχος στόχου

Αν γίνει πολλαπλασιασμός και διαίρεση στον παρονομαστή με ξ ώστε ο διορθωτικός παράγοντας να είναι καθαρός αριθμός, η σχέση γίνεται:

$$Q_i(E_0, E_i) = \frac{I_i(E_i) \cdot sin\theta_1}{I_0 \cdot LT \cdot \xi \cdot \frac{\Omega_d}{4\pi} \cdot \varepsilon_d(E_i) \cdot \frac{1 - e^{-\mu_\tau(E_0,E_i)\cdot\xi}}{\mu_\tau(E_0, E_i) \cdot \xi}} \quad (4.2)$$

Τα I_i, I_0 τα παρέχει σαν αποτελέσματα το PyMca , οι μαζικοί συντελεστές απορρόφησης λήφθηκαν από τη βιβλιοθήκη της xraylib, τα c_i,θ_1, Ω_d, ξ είναι γνωστά από το πείραμα, ενώ η απόδοση του ανιχνευτή για την εκάστοτε ενέργεια έχει ληφθεί από το άρθρο της αναφοράς (14).

4.1. Διορθώσεις στον υπολογισμό της έντασης ακτίνων-Χ

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω στη σχέση (4.2), ο όρος $\frac{\left[1-e^{-\mu_T(E_0,E_i)\cdot\xi}\right]}{\mu_\tau(E_0,E_i)\cdot\xi}$ είναι όρος διόρθωσης που αφορά στην ενδοαπορρόφηση των ακτίνων-Χ στο γερμάνιο. Επιπρόσθετα, θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν η απορρόφηση από το BMS και από το βηρύλλιο (Be). Συνεπώς η ροή θα έχει δύο συντελεστές διόρθωσης

- $BMS_{abs} = e^{-\rho\mu x}$ με
  - $\rho = 3.5\ g/cm^3$ η πυκνότητα του κρυστάλλου στο BMS
  - μ = συντελεστής απορρόφησης του άνθρακα
  - $x = 0{,}0012\ cm$ το πάχος του κρυστάλλου
- Be_{abs}: οι τιμές πάρθηκαν απευθείας από το λογισμικό PyMca

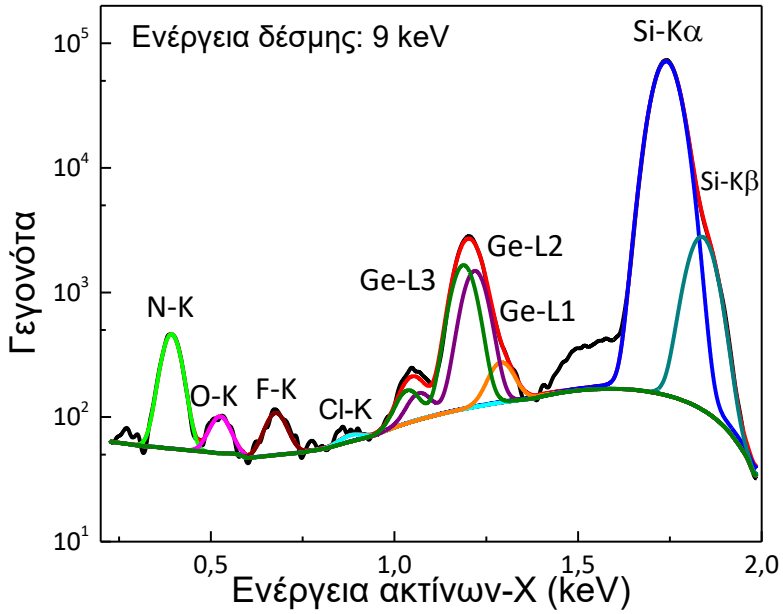
Η τελική μορφή της σχέσης που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της ενεργού διατομής είναι η παρακάτω:

$$Q_i(E_0, E_i) = \frac{I_i(E_i) \cdot sin\theta_1}{flux \cdot LT \cdot BMS_{abs} \cdot Be_{abs} \cdot \xi \cdot \frac{\Omega_d}{4\pi} \cdot \varepsilon_d(E_i) \cdot \frac{1 - e^{-\mu_\tau(E_0,E_i)\cdot\xi}}{\mu_\tau(E_0, E_i) \cdot \xi}} \quad (4.3)$$

4.2. Μεθοδολογία ανάλυσης φωτοκορυφών του φάσματος εκπομπής L γραμμών του γερμανίου

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος ήταν να χρησιμοποιήσουμε τα αποτελέσματα του PyMca για τα fit area κάθε γραμμής και μέσω του τύπου (4.3) να υπολογίσουμε την ενεργό διατομή για κάθε γραμμή εκπομπής.

Το PyMca έκανε τους υπολογισμούς των γεγονότων μέσω της καμπύλης προσαρμογής που δημιουργούσε. Παρατηρήθηκε όμως ότι σε κάποιες περιπτώσεις φάνηκε να «χάνει» ή να προσθέτει γεγονότα σε κάποιες γραμμές. Επίσης δεν γνωρίζαμε αν το πρόγραμμα είναι ικανό να διαχωρίσει σωστά τα γεγονότα της κάθε γραμμής, διότι η διακριτική ικανότητα του ανιχνευτή δεν μας έδινε τη δυνατότητα να παρατηρήσουμε ξεχωριστά τις L_1, L_2, L_3 αλλά το άθροισμα τους (κόκκινη γραμμή - σχήμα 34). Παρόλα αυτά, το PyMca κατέληγε σε ξεχωριστά αποτελέσματα για κάθε L γραμμή του γερμανίου, αλλά δεν ήταν σίγουρο ότι τα αποτελέσματα που έδινε για αυτές τις γραμμές ήταν απόλυτα σωστά. Για την παρούσα εργασία ο στόχος ήταν να υπολογιστούν οι ενεργές διατομές για κάθε γραμμή L_1, L_2, L_3, συνεπώς ο διαχωρισμός ήταν απαραίτητος.



Σχήμα 34: Τυπικό πειραματικό φάσμα από στόχο λεπτού υμενίου γερμανίου για ενέργεια διεγείρουσας δέσμης ακτίνων-Χ 9 keV. Η ενεργειακή διακριτική ικανότητα του ανιχνευτή δεν επαρκεί για να διαχωρίσει τις διαφορετικές Ge L γραμμές που εκπέμπονται λόγω ιονισμού των διαφορετικών L- υποστιβάδων. Στο φάσμα παρατηρούμε επίσης γραμμές εκπομπής και από άλλα στοιχεία, όπως οι K-γραμμές του Si, N λόγω υποστρώματος, φθόριο από τον δειγματοφορέα και οξυγόνο λόγω επιφανειακής οξείδωσης του στόχου

4.2.1. Δημιουργία συνάρτησης για την καμπύλη προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα

Για την αποφυγή τυχόν προβλημάτων λόγω της μη ακριβούς προσαρμογής του PyMca, έγινε άλλη μία προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα με τη βοήθεια της συνάρτησης GaussAmp του λογισμικού Origin. Ο τύπος της GaussAmp είναι ο παρακάτω:

$$y = y_0 + Ae^{-\frac{(x-x_c)^2}{2\sigma^2}}$$

όπου

- $y_0 = 0$
- A: ύψος καμπύλης
- x_c: κεντροειδές καμπύλης
- σ: απόκλιση

Η απόκλιση υπολογίζεται μέσω του τύπου (3.1), το κεντροειδές της καμπύλης είναι η ενέργεια που εκπέμπει η εκάστοτε γραμμή οι τιμές τις οποίας λήφθηκαν από τα δεδομένα που παρέχει το PyMca. Η μέθοδος για την εύρεση του ύψους της καμπύλης αναλύεται παρακάτω.

Η διαδικασία αυτή είχε δύο σκέλη. Στο πρώτο σκέλος μελετήθηκε ποιες είναι οι γραμμές που αναμένονταν στο φάσμα για το στοιχείο γερμάνιο. Έπειτα δημιουργήθηκε στο Origin μία συνάρτηση η οποία είχε μία GaussAmp για κάθε αναμενόμενη γραμμή. Συνολικά αναμένονται δέκα γραμμές αλλά η προσαρμογή με 10 GaussAmp δεν ήταν καλή επειδή δύο γραμμές είχαν πολύ μικρή στατιστική οπότε τελικά χρησιμοποιήθηκαν οχτώ GaussAmp στη συνάρτηση. Οι γραμμές που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι L_3M_1,L_2M_1,$L_3M_{4\text{-}5}$, L_2M_4, L_3N_1, L_2N_1, L_1M_2, L_1M_3 ενώ αυτές που τελικά δεν χρησιμοποιήθηκαν λόγω στατιστικής ήταν οι L_1N_2 και L_1N_3.

Το πρόγραμμα ζητά από το χρήστη να βάλει κάποιες πιθανές αρχικές τιμές για τις παραμέτρους της συνάρτησης, καθώς και κάποια όρια (bounds), δηλαδή ποια μπορεί να είναι η μεγαλύτερη και η μικρότερη τιμή της κάθε μεταβλητής.

Τέλος, είναι σημαντικό να τονιστεί ότι το Origin, όταν δημιουργεί ο χρήστης νέα συνάρτηση, δίνει τη δυνατότητα της παραγόμενης παραμέτρου (derived parameter). Αυτό σημαίνει ότι μπορεί να δώσει εντολή στο πρόγραμμα να υπολογίσει κάποιο μέγεθος που περιέχει σαν μεταβλητές τα μεγέθη που έχουν χρησιμοποιηθεί στη συνάρτηση. Στην προκειμένη περίπτωση σαν derived parameter τέθηκε το εμβαδό των καμπυλών. Συνεπώς

μαζί με όλα τα υπόλοιπα αποτελέσματα, η προσαρμογή υπολόγιζε και το εμβαδό κάθε καμπύλης.

Το επόμενο βήμα ήταν να αποφασιστεί ποιες γραμμές ήταν οι πιο δυνατές ώστε να υπολογιστούν τα ύψη των κεντροειδών των καμπυλών που αφορούν τις ασθενείς γραμμές με βάση αυτά των δυνατών, διαφορετικά τα αποτελέσματα για τις ασθενέστερες γραμμές προέκυπταν λανθασμένα. Η αιτία του προβλήματος αυτού είναι ότι οι ενέργειες είναι πολύ κοντινές και μια προσαρμογή ελαχίστων τετραγώνων δεν έχει τόσο μεγάλη ευαισθησία (με βάση τη διακριτική ικανότητα του ανιχνευτή) για να γίνει ο διαχωρισμός των ανεξάρτητων φωτοκορυφών. Συνεπώς κρίθηκε απαραίτητο να γίνουν κάποιοι περιορισμοί στα ύψη των κεντροειδών στις διαφορετικές γραμμές εκπομπής με βάση τις διαφορετικές πιθανότητες εκπομπής.

Οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διαφορετικές στις ενέργειες που το φαινόμενο καταιγισμού δεν συμβαίνει (3.7 keV-11.1 keV) και σε εκείνες που συμβαίνει (11.105 keV-14 keV), αλλά η βασική διαδικασία ήταν παρόμοια και αναλύεται στην παράγραφο 4.2.1.2.

4.2.1.1. Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων για ενέργειες μικρότερες από την ενέργεια σύνδεσης της K στιβάδας και μεγαλύτερες από την ενέργεια σύνδεσης της L_1 στιβάδας

Για τις ενέργειες 3.7 keV – 11.1 keV οι οποίες είναι χαμηλότερες από την ενέργεια σύνδεσης της K στιβάδας ($U_K = 11.1039\ keV$) και υψηλότερες από την ενέργεια σύνδεσης της L_1 (δηλαδή δεν υπάρχει εκπομπή καταιγισμού) σα δυνατές γραμμές χρησιμοποιήθηκαν οι L_3M_1,L_2M_1,$L_3M_{4,5}$, L_1M_3 (είχαν πολύ καλή στατιστική). Το κριτήριο για να αποφασιστεί ποια θα εξαρτάται από ποια, ήταν η ενέργεια της κάθε ακτίνας. Συνεπώς θεωρήθηκαν εξαρτήσεις μεταξύ ακτίνων με σχετικά κοντινές ενέργειες σύμφωνα με τους λόγους εκπομπής των ακτίνων. Οι εξαρτήσεις είχαν ως εξής:

- $A_{L2M4} = 0.448926342 * A_{L3M4,5}$. Ο λόγος εκπομπής υπολογίστηκε με τις θεωρητικές ενεργές διατομές του μοντέλου PDF που φαίνονται και στον πίνακα 6 (θα μπορούσε να είναι οποιουδήποτε μοντέλου). Βρέθηκε ο λόγος $\frac{Q_{L2M4}}{Q_{L3M4,5}}$ για κάθε ενέργεια και χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος των λόγων για όλες τις ενέργειες

Ενέργειες (keV)	$Q_{L3M4,5}$ cm^2/gr	Q_{L2M4} cm^2/gr	$Q_{L2M4}/$ $Q_{L3M4,5}$
3.7	4.209	1.960	0.466
4.5	2.495	1.138	0.456
5.5	1.449	0.646	0.446
6.5	0.916	0.400	0.436
7	0.746	0.322	0.432
8	0.518	0.220	0.424
9	0.372	0.155	0.418
10	0.278	0.114	0.412
11	0.213	0.087	0.406
11.5	0.463	0.219	0.474
12	0.412	0.196	0.475
13	0.332	0.158	0.476
14	0.272	0.130	0.478
15	0.226	0.108	0.479
μέσος όρος λόγων:			***0.448***

<u>Πίνακας 6</u>: Θεωρητικές ενεργές διατομές του μοντέλου PDH για τις γραμμές εκπομπής $L_3M_{4,5}$ και L_2M_4 για διάφορες ενέργειες. Στην τελευταία στήλη έχει υπολογιστεί ο λόγος των ενεργών διατομών των δύο γραμμών.

Για τις υπόλοιπες εξαρτήσεις υπολογίστηκε ο λόγος εκπομπής δηλαδή ο λόγος της πιθανότητας να υπάρχει η εκπομπή της ασθενέστερης γραμμής προς την πιθανότητα να υπάρξει εκπομπή της δυνατής γραμμής. Οι πιθανότητες αυτές υπάρχουν στο λογισμικό PyMca. Συνεπώς ο υπολογισμός για τα υπόλοιπα ύψη έχει ως εξής:

- $A_{L3N1} = 0.004360878 \cdot A_{L3M4,5}$
- $A_{L2N1} = 0.003940763 \cdot A_{L2M4}$
  $= 0.003940763 \cdot 0.448326342 \cdot A_{L3M4,5}$
  $= 0.001766748 \cdot A_{L3M4,5}$
- $A_{L1M2} = 0.551785514 \cdot A_{L1M3}$

Τα ύψη των κεντροειδών των γκαουσιανών προσαρμογής τέθηκαν αρχικά ως ελεύθερες παράμετροι χωρίς περιορισμό των επιτρεπτών τιμών τους σε συγκεκριμένο εύρος. Η στρατηγική αυτή προσδιορίζει ενδεικτικές τιμές στα ύψη των κεντροειδών των γκαουσιανών προσαρμογής αλλά με μεγάλα σχετικά σφάλματα.

Για το λόγο αυτό, η διαδικασία προσαρμογής έγινε δύο φορές (σχήμα 35) όπου τη δεύτερη φορά τα όρια ήταν ±20% της τιμής. Τέλος, θεωρήθηκε σωστό να εξαρτάται το ύψος

της L_2M_1 από το ύψος της L_3M_1 σύμφωνα με το λόγο των ενεργών διατομών τους (μοντέλο PDH, πίνακας 7) , δηλαδή

$$A_{L2M1} = \frac{A_{L3M1}}{0.4}.$$

Σε ενέργειες όπου $A_{L2M1} > A_{L3M1}$ δεν τα θεωρήσαμε εξαρτώμενα αλλά αφήσαμε το A_{L2M1} ανεξάρτητο.

Ενέργειες (keV)	$\boldsymbol{Q_{L2M1}}$ $\boldsymbol{cm^2/g}$	$\boldsymbol{Q_{L3M1}}$ $\boldsymbol{cm^2/g}$	$\boldsymbol{Q_{L3M1}/Q_{L2M1}}$
3.7	0.205	0.086	0.420
4.5	0.122	0.050	0.411
5.5	0.071	0.028	0.402
6.5	0.045	0.018	0.393
7	0.036	0.014	0.390
8	0.025	0.010	0.383
9	0.018	0.007	0.377
10	0.014	0.005	0.371
11.5	0.023	0.010	0.427
12	0.020	0.009	0.428
13	0.016	0.007	0.430
14	0.013	0.006	0.431
μέσος όρος λόγων :			***0.405***

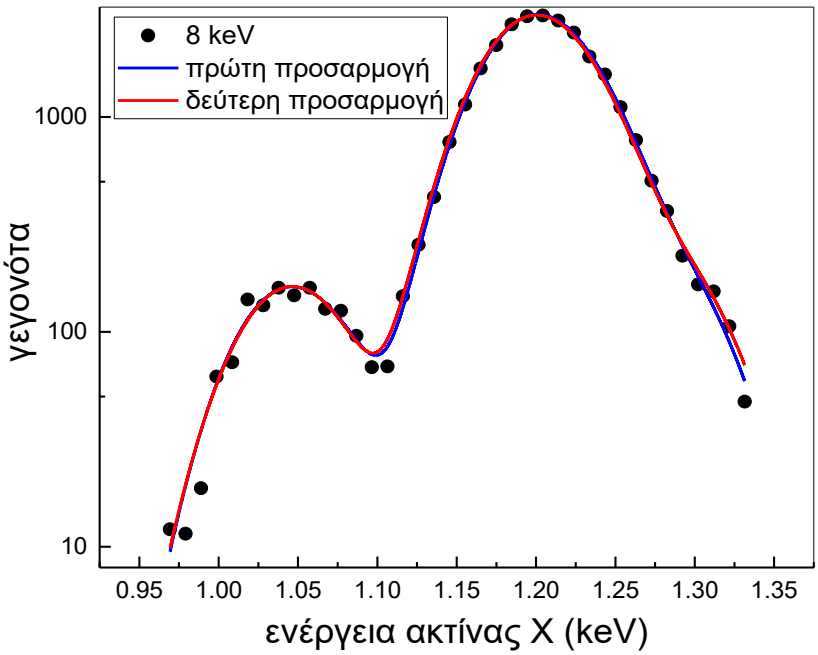
Πίνακας 7: Θεωρητικές ενεργές διατομές του μοντέλου PDH για τις γραμμές εκπομπής L_2M_1 και L_3M_1 για διάφορες ενέργειες. Στην τελευταία στήλη έχει υπολογιστεί ο λόγος των ενεργών διατομών των δύο γραμμών.

Η τελευταία παράμετρος που έπρεπε να οριστεί στη διαδικασία προσαρμογής ήταν η τυπική απόκλιση, σ, για κάθε γκαουσιανή καμπύλη που αντιστοιχεί σε μια γραμμή εκπομπής. Το πρώτο βήμα ήταν να θεωρηθεί ότι η τυπική απόκλιση όλων των διαφορετικών καμπυλών προσαρμογής θα εξαρτάται από εκείνη που αντιστοιχεί στην γραμμή εκπομπής με την μεγαλύτερη ένταση που είναι η $L_3M_{4,5}$. Έπειτα, υπολογίστηκε ο λόγος της τυπικής απόκλισης της εκάστοτε γραμμής προς την τυπική απόκλιση για την $L_3M_{4,5}$ ($\sigma_{L3M4,5} = 0.032\ keV$). Συνεπώς η απόκλιση για την εκάστοτε γραμμή είναι το γινόμενο του λόγου επί την απόκλιση της $L_3M_{4,5}$. Με αυτόν τον τρόπο υπήρχε μόνο μία παράμετρος προσαρμογής σχετικά με την τυπική απόκλιση για όλες τις γκαουσιανές της προσαρμογής. Οι τιμές των κεντροειδών των γκαουσιανών (ενέργειες εκπομπής) ελήφθησαν από την βάση δεδομένων του PyMca (η οποία έχει πάρει τα δεδομένα από το xraylib (9))

Στον πίνακα 8 φαίνονται συνολικά όλες οι τιμές που χρησιμοποιηθήκαν για τη συνάρτηση του fit, καθώς και οι εξαρτήσεις που θεωρήθηκαν, ενώ στις παρενθέσεις φαίνονται και τα όρια για την κάθε μεταβλητή. Επιπρόσθετα, στο σχήμα 35 φαίνεται το γράφημα για την ενέργεια στα 8 keV με τις 2 προσαρμογές που έγιναν. Στο παράρτημα στο τέλος της εργασίας παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των εμβαδών με τα σφάλματά τους.

Γραμμή	**Ενέργεια γραμμής/κεντροειδές (keV) (±0.005 keV)**	**Ύψη (±20%)**	**Τυπική απόκλιση καμπυλών (±0,001)**
L3M1	1.037	A_{L3M1}	$\sigma_{L3M4,5}$ *0.969
L2M1	1.068	$2.5 * A_{L3M1}$	$\sigma_{L3M4,5}$ *0.975
L3M4	1.188	$A_{L_3M_{4,5}}$	$\sigma_{L3M4,5}$
L3M5	1.188		
L3N1	1.212	$0.0044 * A_{L_3M_{4,5}}$	$\sigma_{L3M4,5}$ *1.005
L2M4	1.219	$0.45 * A_{L_3M_{4,5}}$	$\sigma_{L3M4,5}$ *1.006
L2N1	1.243	$0.0018 * A_{L_3M_{4,5}}$	$\sigma_{L3M4,5}$ *1.011
L1M2	1.286	$0.55 * A_{L_1M_3}$	$\sigma_{L3M4,5}$ *1.019
L1M3	1.294	A_{L1M3}	$\sigma_{L3M4,5}$ *1.021

Πίνακας 8: Αρχικές τιμές παραμέτρων με την προσαρμογή του πειραματικού φάσματος των χαρακτηριστικών L ακτίνων του γερμανίου για ενέργειες δέσμης μικρότερες από την ενέργεια σύνδεσης της K στιβάδας και μεγαλύτερες από την ενέργεια σύνδεσης της L_1. Το σ συμβολίζει την τυπική απόκλιση.

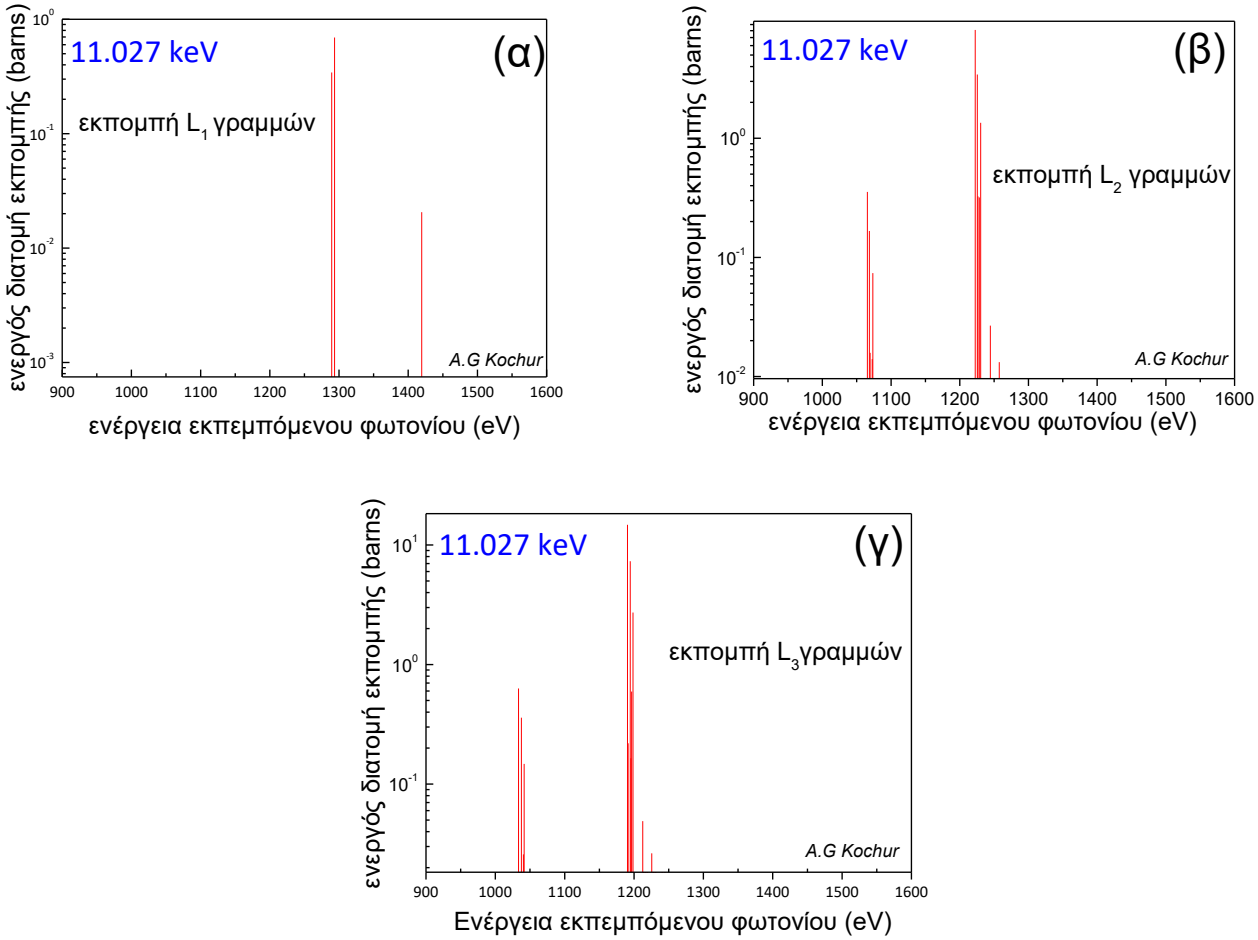


Σχήμα 35: Προσαρμογή δεδομένων στα 8keV με τις 2 προσαρμογές που έγιναν.

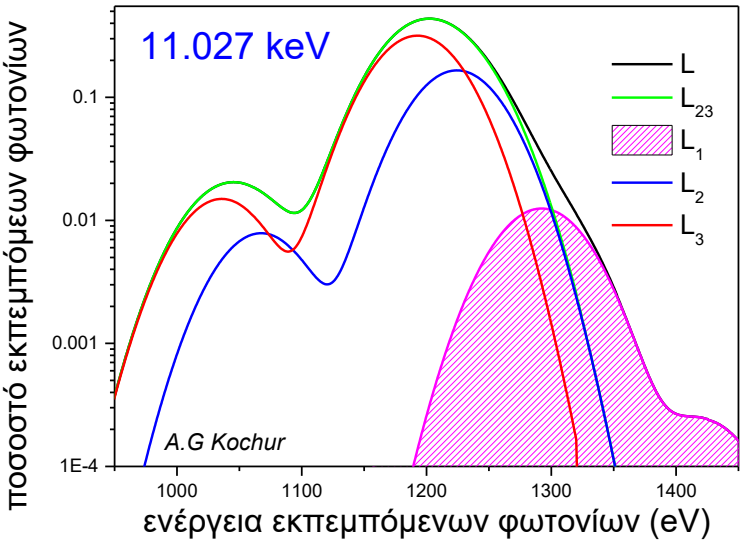
4.2.1.2. Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων για ενέργειες μεγαλύτερες από την ενέργεια σύνδεσης της K στιβάδας

Για ενέργειες μεγαλύτερες από την ενέργεια σύνδεσης της K στιβάδας ($U_K = 11.1039\ keV$) υπάρχουν διαφορές στις μορφές των φασμάτων επειδή λαμβάνει χώρα το φαινόμενο του καταιγισμού.

Σε ενέργειες χαμηλότερες από τη U_K η μορφή των φασμάτων είναι «απλή». Στα σχήματα 36(α)-(γ) φαίνονται οι γραμμές εκπομπής όταν η ενέργεια δέσμης είναι μικρότερη από την ενέργεια σύνδεσης της K στιβάδας. Συγκεκριμένα τα σχήματα αφορούν την ενέργεια των 11.027 keV για τις γραμμές εκπομπής των L_1, L_2, L_3. Στο σχήμα 37 παρουσιάζεται η συνέλιξη των γραμμών εκπομπής που φαίνονται στα σχήματα 36α-γ. Στην περίπτωση αυτή, η συμβολή της L_1 γραμμής στην συνολική πιθανότητα εκπομπής ακτίνων-Χ είναι πολύ σημαντική. Αυτό φαίνεται καθαρά στο σχήμα 37 όπου η καμπύλη της L_1 (ροζ με γραμμές) συμβάλλει σημαντικά στο συνολικό ποσοστό των εκπεμπόμενων φωτονίων (μαύρη γραμμή).



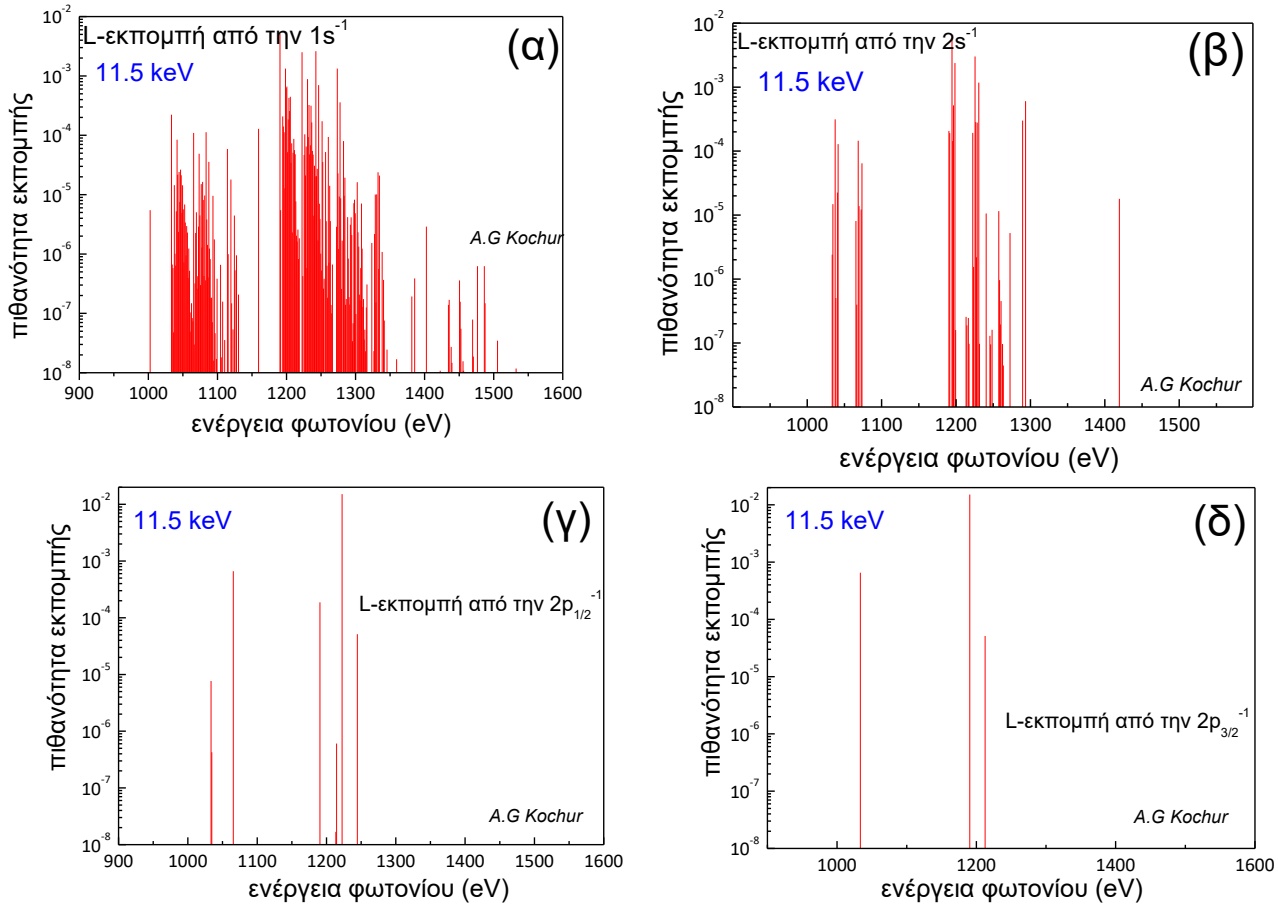
<u>Σχήμα 36</u>: Στα σχήματα (α), (β), (γ) παρουσιάζονται οι ενεργές διατομές εκπομπής για τις γραμμές L_1, L_2, L_3 αντίστοιχα, σε σχέση με την ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου.



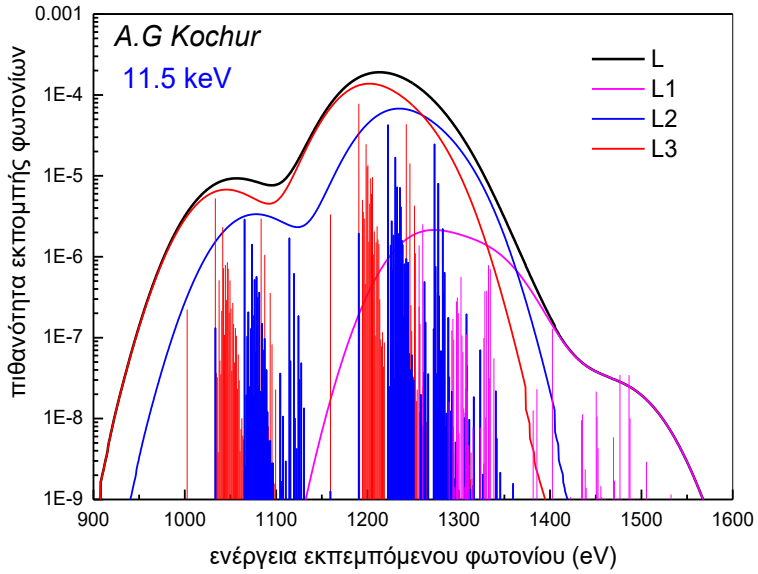
<u>Σχήμα 37</u>: Συνέλιξη των γραμμών εκπομπής όταν η ενέργεια δέσμης είναι στα 11.027 keV. Το γράφημα δείχνει το ποσοστό εκπεμπόμενων φωτονίων σε σχέση με την ενέργειά τους. Η L_1 καμπύλη (ροζ) συμβάλλει σημαντικά στο συνολικό ποσοστό των εκπεμπόμενων φωτονίων

Αντιθέτως, όταν η εισερχόμενη ενέργεια είναι μεγαλύτερη από τη U_K, λαμβάνει χώρα το φαινόμενο του καταιγισμού και τα φάσματα είναι πιο «περίπλοκα» με τα κεντροειδή των καμπυλών των γραμμών μετατοπίζονται ελαφρώς και να μην είναι πια γνωστά.

Στο σχήμα 38 παρουσιάζεται ο μηχανισμός του φαινόμενου όταν η ενέργεια της εισερχόμενης δέσμης είναι στα 11.5 keV. Κατά την εκπομπή καταιγισμού δημιουργούνται πολλαπλές γραμμές εκπομπής, πέραν των κλασικών αναμενόμενων, που παράγονται λόγω των πολλαπλών οπών. Οι νέες γραμμές εκπομπής δεν έχουν καθορισμένη ενέργεια. Σε αυτήν την περίπτωση η συμβολή της L_1 στη συνολική πιθανότητα είναι σχεδόν μηδενική και αυτό γίνεται φανερό στο σχήμα 39, το οποίο παράγεται από τη συνέλιξη των σχημάτων 38(α)-(δ), όπου η ροζ καμπύλη που αντιπροσωπεύει την L_1 έχει μετατοπιστεί προς τα αριστερά και πια δε συμβάλει καθόλου στην συνολική μαύρη καμπύλη

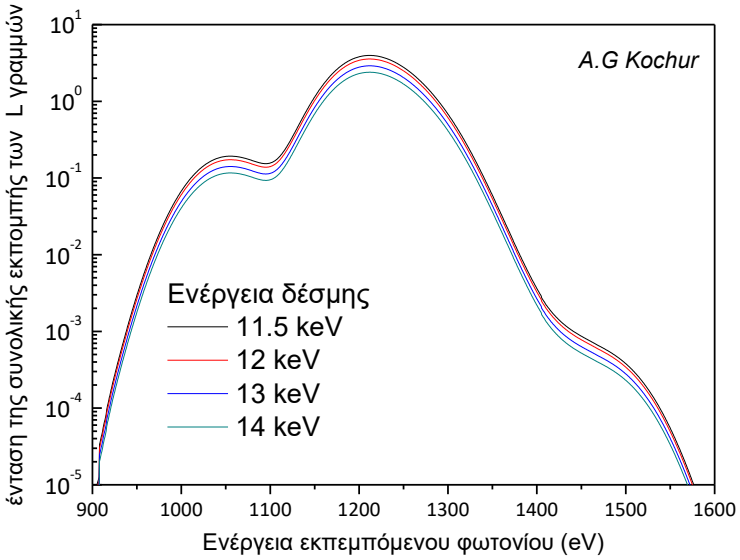


<u>Σχήμα 38</u>: Στα γραφήματα (α)-(δ) φαίνονται οι γραμμές εκπομπής που παράγονται λόγω διαφορετικών οπών, όταν η ενέργεια δέσμης είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης της K στιβάδας του Γερμανίου (11.1039 keV).



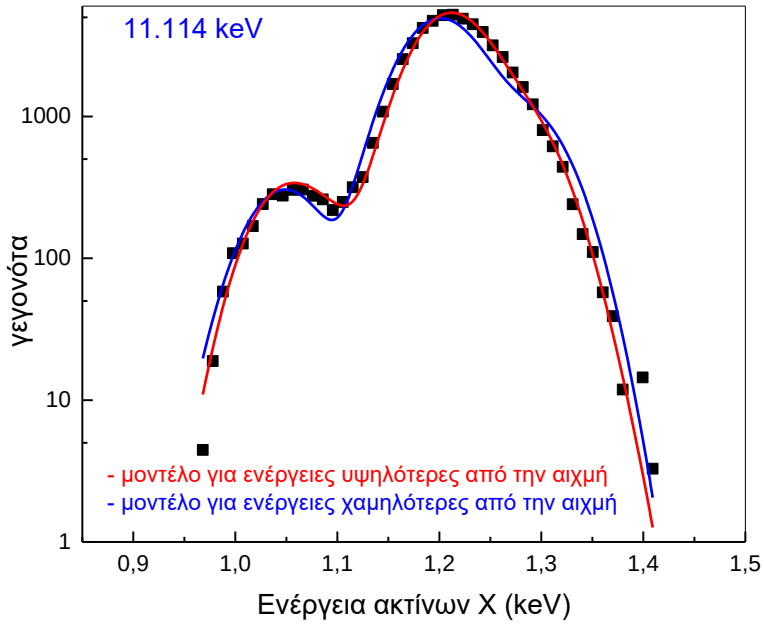
<u>Σχήμα 39</u>: Συνέλιξη των γραφημάτων του σχήματος 38. Παρουσιάζεται η πιθανότητα εκπομπής φωτονίων σε σχέση με την ενέργεια. Η L_1 καμπύλη (ροζ) συμβάλλει ελάχιστα στο συνολικό ποσοστό των εκπεμπόμενων φωτονίων L (μαύρη)

Στο σχήμα 40 φαίνονται όλα τα γραφήματα που παράχθηκαν από τη συνέλιξη των γραμμών εκπομπής όταν η ενέργεια δέσμης ήταν μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης της K στιβάδας του Γερμανίου. Για τις τέσσερις πειραματικές ενέργειες που πληρούσαν αυτό το κριτήριο παρατηρούμε ότι η συμπεριφορά είναι σχεδόν ταυτόσημη.



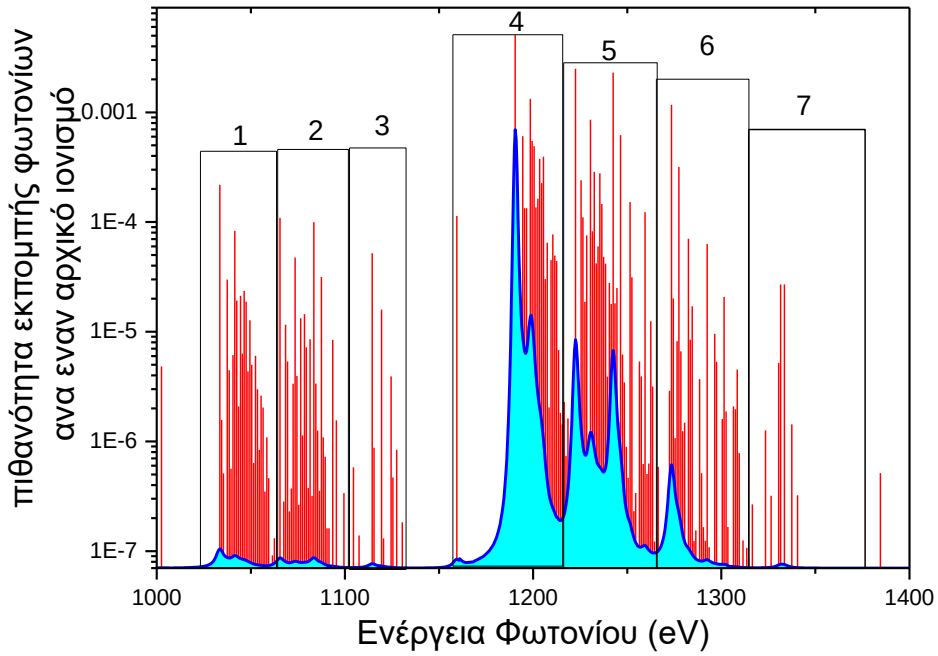
<u>Σχήμα 40</u>: Διαγράμματα που προκύπτουν από τη συνέλιξη των διαγραμμάτων των γραμμών εκπομπής για όλες τις πειραματικές τιμές της ενέργειας δέσμης όταν αυτή ήταν μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης της K στιβάδας του Γερμανίου. Η συμπεριφορά είναι ίδια και για τις τέσσερις ενέργειες.

Τέλος, στο σχήμα 41 χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο προσαρμογής για ενέργειες κάτω από την αιχμή (μπλε γραμμή) και το μοντέλο που δημιουργήσαμε για ενέργειες πάνω από την αιχμή (κόκκινη γραμμή), σε δεδομένα που λήφθηκαν με ενέργεια δέσμης 11.114 keV (πάνω από την αιχμή του γερμανίου). Είναι προφανές ότι το πρώτο μοντέλο δεν μπορεί να δουλέψει για τις συγκεκριμένες ενέργειες.



<u>Σχήμα 41</u>: Παράδειγμα εφαρμογής των 2 μοντέλων σε ενέργεια πάνω από την ενέργεια αιχμής της K στιβάδας του γερμανίου.

Για να δημιουργηθεί ένα μοντέλο προσαρμογής σε αυτές τις ενέργειες, χρησιμοποιήθηκε σαν πρότυπο το φάσμα του A.G Kochur, από το πανεπιστήμιο Rostov State Transport Communication - τμήμα φυσικής, ο οποίος χρησιμοποίησε το μοντέλο configuration average Pauli-Fock. Το φάσμα αυτό φαίνεται στο σχήμα 42.



<u>Σχήμα 42</u>: Εκπομπή L χαρακτηριστικών γραμμών από το γερμάνιο για ενέργεια δέσμης στα 11.5 keV. Στον άξονα x είναι η απόλυτη πιθανότητα εκπομπής φωτονίου.

Η διαδικασία ήταν αρχικά να επιλεχθούν οι περιοχές όπου αναμένεται να υπάρχουν οι γραμμές που μελετήθηκαν και στην προηγούμενη διαδικασία. Με κριτήριο τα αρχικά κεντροειδή των γραμμών και τις αποκλίσεις τους, επιλέχθηκαν οι περιοχές που φαίνονται μέσα στα πλαίσια του σχήματος 42 σαν πιθανές περιοχές για κάθε γραμμή εκπομπής. Στο σχήμα 42 απεικονίζεται η απόλυτη πιθανότητα εκπομπής φωτονίου συναρτήσει της ενέργειας αυτού. Για τον υπολογισμό των κεντροειδών αυτών των περιοχών υπολογίστηκε πρώτα η σχετική πιθανότητα για κάθε ενέργεια όπου:

$$\sigma\chi\varepsilon\tau\iota\kappa\acute{\eta}\ \pi\iota\theta\alpha\nu\acute{o}\tau\eta\tau\alpha\ \varepsilon\kappa\pi o\mu\pi\acute{\eta}\varsigma\ \varphi\omega\tau o\nu\acute{\iota}o\upsilon = \alpha\pi\acute{o}\lambda\upsilon\tau\eta\ \pi\iota\theta\alpha\nu\acute{o}\tau\eta\tau\alpha * \varepsilon\nu\acute{\varepsilon}\rho\gamma\varepsilon\iota\alpha\ \varphi\omega\tau o\nu\acute{\iota}o\upsilon$$

Έπειτα υπολογίστηκε το άθροισμα των σχετικών πιθανοτήτων και των απόλυτων πιθανοτήτων για όλες τις ενέργειες της κάθε καμπύλης. Τότε:

$$x_c^{peak} = \frac{\sum_{E_i}^{E_f} \sigma\chi\varepsilon\tau.\pi\iota\theta\alpha\nu\acute{o}\tau\eta\tau\varepsilon\varsigma}{\sum_{E_i}^{E_f} \alpha\pi\acute{o}\lambda.\pi\iota\theta\alpha\nu\acute{o}\tau\eta\tau\varepsilon\varsigma}$$

Στη συνέχεια έπρεπε να υπολογιστούν και οι αποκλίσεις γύρω από τα κεντροειδή:

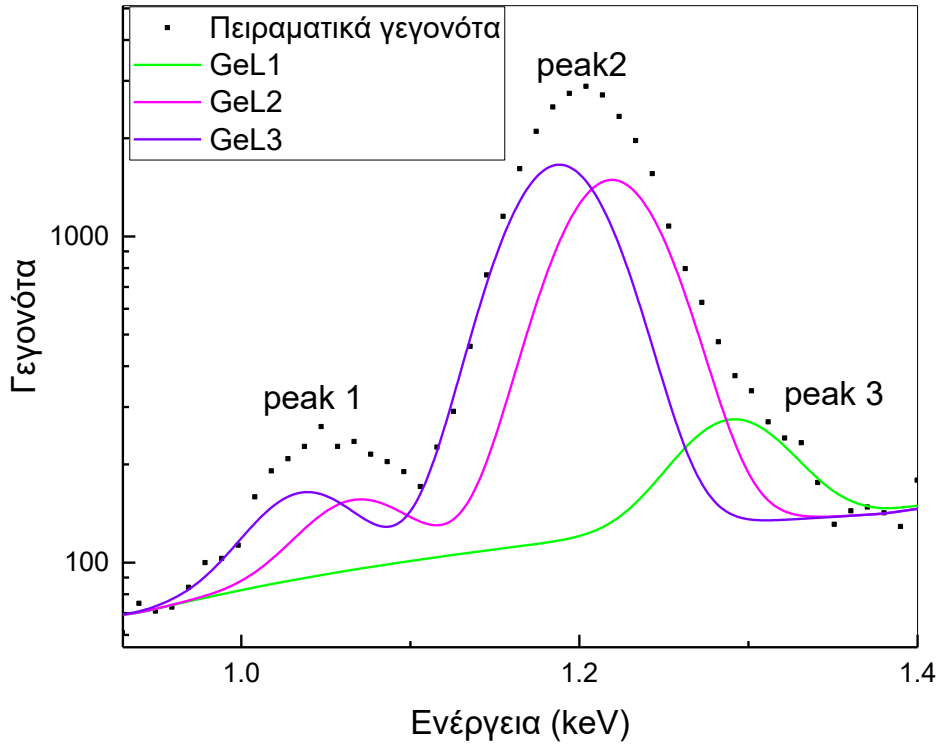
$$\sigma_{peak} = E_f - E_i$$

Έπειτα, όπως και στην παράγραφο 4.2.1.1, η απόκλιση όλων των καμπυλών θα εξαρτάται από την απόκλιση της καμπύλης της πιο δυνατής γραμμής η οποία ήταν η γραμμή 4 ($\sigma_4 = 1{,}195\ keV$). Τότε, υπολογίστηκε ο λόγος της απόκλισης της εκάστοτε γραμμής προς την απόκλιση για τη γραμμή 4 και τελικά η απόκλιση της κάθε γραμμής θα είναι το γινόμενο του λόγου επί την απόκλιση της γραμμής 4.

Φυσικά δεν ήταν κανένα ύψος γνωστό ούτε και κάποια πιθανή εξάρτηση μεταξύ των υψών. Οπότε στην πρώτη προσαρμογή οι αρχικές τιμές όλων των υψών ήταν πολύ μεγάλες με πολύ μεγάλα όρια, με αποτέλεσμα τα σφάλματα, τα ύψη και τα εμβαδά των καμπυλών να είναι λανθασμένα για κάποιες καμπύλες. Ιδιαίτερα για τα δύο τελευταία, φάνηκε ότι το Origin αδυνατεί να ξεχωρίσει κάποιες καμπύλες μεταξύ τους με αποτέλεσμα, ενώ οι αναλογίες υψών και εμβαδών αναμένονται να είναι σταθερές, αυτές άλλαζαν μεταξύ κάποιων ενεργειών.

Λόγω όλων των παραπάνω προβλημάτων, για την εξαγωγή σωστών αποτελεσμάτων θα έπρεπε να γίνει η προσαρμογή τρεις φορές. Για την αποφυγή αυτής της διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε μία ελαφρώς διαφορετική μέθοδος από αυτήν της παραγράφου 4.2.1.1

Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι απόλυτες πιθανότητες εκπομπής των φωτονίων του σχήματος 42. Είναι γνωστό ότι το τελικό αποτέλεσμα της μορφής του φάσματος είναι μία ομοιόμορφη καμπύλη που αποτελείται από τρεις αθροιστικές καμπύλες peak1, peak2, peak3 (σχήμα 43). Οι peak1 και peak2 περιέχουν και L_2 και L_3 γραμμές ενώ η peak3 δεν είναι ευδιάκριτη (ουσιαστικά φαίνεται ένας «ώμος»-shoulder- δεξιά της κόκκινης αθροιστικής καμπύλης στο σχήμα 43) και περιέχει μόνο την L_1. Αρχικά ήταν αναγκαίο να ομαδοποιηθούν οι καμπύλες του σχήματος 42 στις 3 ομάδες peak1, peak2, peak3. Η ομαδοποίηση έγινε με γνώμονα τα κεντροειδή (δηλαδή οι γκαουσιανές κάθε ομάδας να έχουν κοντινά κεντροειδή) έχοντας υπ' όψιν και τα κεντροειδή των καμπυλών κάτω από την αιχμή.



<u>Σχήμα 43</u>: Σχηματική αναπαράσταση των τριών αθροιστικών καμπύλων που υπάρχουν σε ένα πειραματικό φάσμα και ο τρόπος που έγινε η ομαδοποίηση peak1, peak2, peak3

Το επόμενο βήμα ήταν ο υπολογισμός των υψών και των εμβαδών των καμπυλών. Αρχικά, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα αποτελέσματα των υψών που έδινε η προσαρμογή του Origin για κάθε καμπύλη δεν θεωρήθηκαν έμπιστα. Ωστόσο, το άθροισμα των υψών των καμπυλών που ανήκαν στην ίδια peak ήταν σωστό και έμπιστο. Για την εξαγωγή σωστών αποτελεσμάτων ήταν αναγκαίο να βρεθεί μία εξάρτηση μεταξύ των υψών της ίδιας peak. Η μέθοδος για την επίτευξη αυτού του στόχου είχε ως εξής: Στον πίνακα 9 φαίνονται με έντονους χαρακτήρες (bold) οι καμπύλες που χρησιμοποιήθηκαν σαν κύριες, ενώ τα ύψη των

υπολοίπων ήταν συναρτήσει των πρώτων (είναι οι πιο δυνατές καμπύλες για κάθε peak). Στη συνέχεια, για κάθε peak υπολογίστηκε ο λόγος:

$$\lambda = \frac{\sum_{E_i}^{E_f} abs.rate_{\alpha\delta\acute{\upsilon}\nu\alpha\mu\eta\varsigma\ \kappa\alpha\mu\pi\acute{\upsilon}\lambda\eta\varsigma}}{\sum_{E_i}^{E_f} abs.rate_{\acute{\varepsilon}\nu\tau o\nu\eta\varsigma\ \kappa\alpha\mu\pi\acute{\upsilon}\lambda\eta\varsigma}}$$

Άρα η διαδικασία θα έχει ως εξής:

Για την peak1 η δυνατή καμπύλη έχει θεωρηθεί η καμπύλη 1. Το συνολικό ύψος της peak1 είναι $A_{total}^{peak1} = A_1 = a_1 + a_2$. Άρα το α_2 θα είναι: $\alpha_2 = \alpha_1 * \lambda_2 = \alpha_1 * 0.52567$

Οπότε $A_1 = \alpha_1(1 + \lambda_2) => \alpha_1 = A_1/(1 + \lambda_2)$

Για την peak2 έχει θεωρηθεί σαν δυνατή η καμπύλη 4. Το συνολικό ύψος της peak2 είναι $A_{total}^{peak2} = A_2 = a_3 + a_4 + a_5$. Τελικά τα ύψη των καμπυλών στο fit για την peak2 θα είναι:

- $a_3 = a_4 * \lambda_3 = a_4 * 0.007541931$
- $a_5 = a_4 * \lambda_5 = a_4 * 0.81894947$

Οπότε $A_2 = a_4(1 + \lambda_3 + \lambda_5) => a_4 = A_2/(1 + \lambda_3 + \lambda_5)$

Για την peak3 έχει θεωρηθεί σαν δυνατή η καμπύλη 6. Το συνολικό ύψος της peak3 είναι $A_{total}^{peak3} = A_3 = a_6 + a_7$. Άρα το α_7 θα είναι: $a_7 = a_6 * \lambda_7 = a_6 * 0.03646$

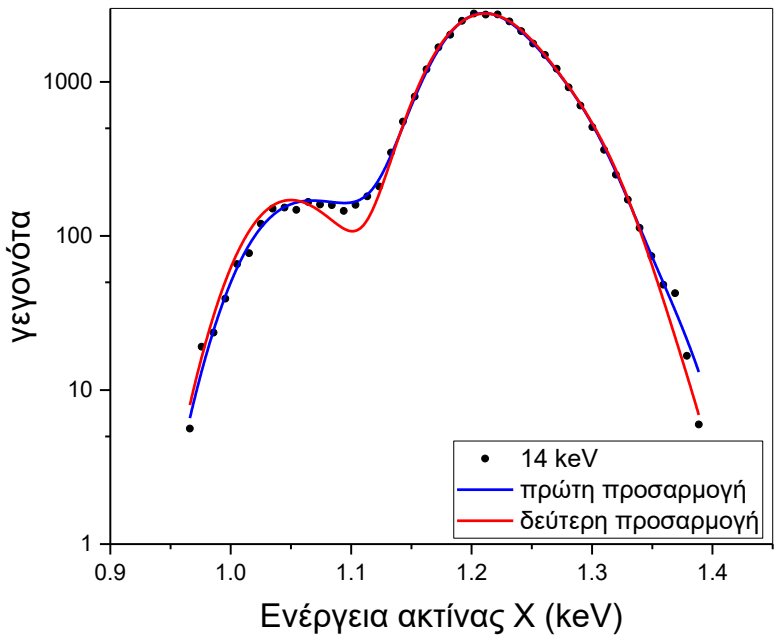
Οπότε $A_3 = a_6(1 + \lambda_7) => a_6 = A_3/(1 + \lambda_7)$

Με αυτή τη μέθοδο καταλήγουμε να έχουμε μόνο 3 αγνώστους (τα A_1, A_2, A_3) για τα ύψη των καμπυλών στην τελική συνάρτηση προσαρμογής.

Στον πίνακα 9 φαίνονται τα τελικά αποτελέσματα για τις φόρμουλες όλων των υψών και στο σχήμα 44 παρουσιάζεται η προσαρμογή που έγινε με το μοντέλο με το φαινόμενο του καταιγισμού στα 14 keV.

κορυφές	***ύψος κορυφών***	***Γκαου-σιανές***	***λ***	***ύψος καμπυλών (±20%)***	***Τιμή κεντροειδούς (keV) (±0,005 keV)***	***Αποκλίσεις καμπυλών (±0,001)***
peak1	A_1	**1**	1	$A_1/1.53$	**1.039**	σ_4 ∗0.967023
		2	0.52567	$0.35 * A_1$	1.081	σ_4 ∗0.976068
peak2	A_2	3	0.00754	$0.004 * A_2$	1.116	σ_4 ∗0.983451
		4	1	$A_2/1.82$	**1.195**	σ_4
		5	0.81895	$0.45 * A_2$	1.234	σ_4 ∗1.008007
peak3	A_3	**6**	1	$A_3/1.04$	**1.276**	σ_4 ∗1.016668
		7	0.03646	$0.038 * A_3$	1.332	σ_4 ∗1.028103

Πίνακας 9: Ομαδοποιήσεις, κεντροειδή ύψη και αποκλίσεις των 7 γκαουσιανών του σχήματος 42, μαζί με τα όρια της κάθε τιμής

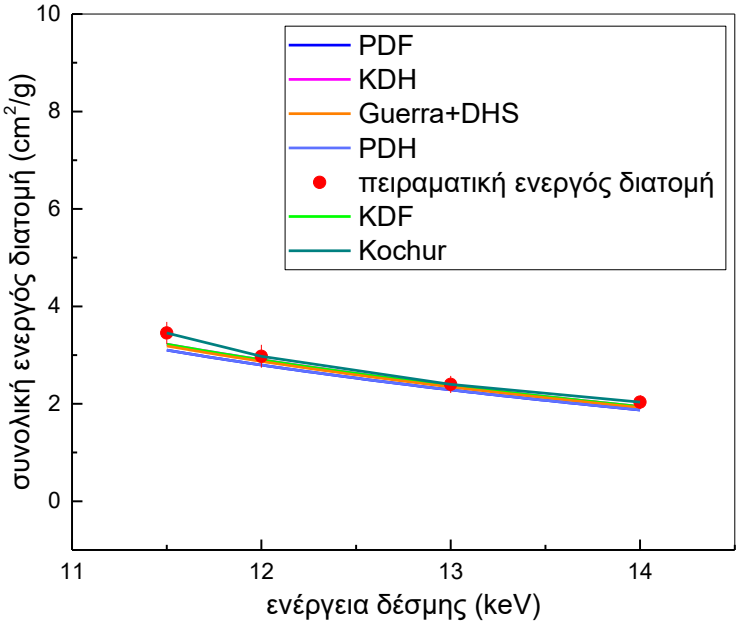


Σχήμα 44: Χρήση του μοντέλου που συμπεριλαμβάνει το φαινόμενο του καταιγισμού στα 14 keV

4.3. Τελικά αποτελέσματα

Εφόσον έγιναν όλες οι απαραίτητες προσαρμογές, λήφθηκαν τα αποτελέσματα που ήταν απαραίτητα ώστε να χρησιμοποιηθεί ο τύπος (4.3) για τον υπολογισμό των ενεργών διατομών. Για τις ενέργειες 11.5-14 keV υπολογίστηκε η συνολική ενεργός διατομή (L_1+L_2+L_3) ενώ για τις 3.7-10 keV υπολογίστηκαν οι ενεργές διατομές για την L_1 γραμμή και αθροιστικά οι γραμμές των L_2 και L_3 γιατί εν τέλει ήταν αδύνατος ο διαχωρισμός τους. Στις ενέργειες που αναμενόταν το φαινόμενο Raman επίσης υπολογίστηκε η συνολική ενεργός διατομή.

Ξεκινώντας από τις ενέργειες 11.5-14 keV όπου αναμένεται και ο καταιγισμός, στο σχήμα 45 φαίνεται ότι τα πειραματικά αποτελέσματα (κόκκινα σημεία) σχεδόν ταυτίζονται με τα θεωρητικά μοντέλα εντός των σφαλμάτων.



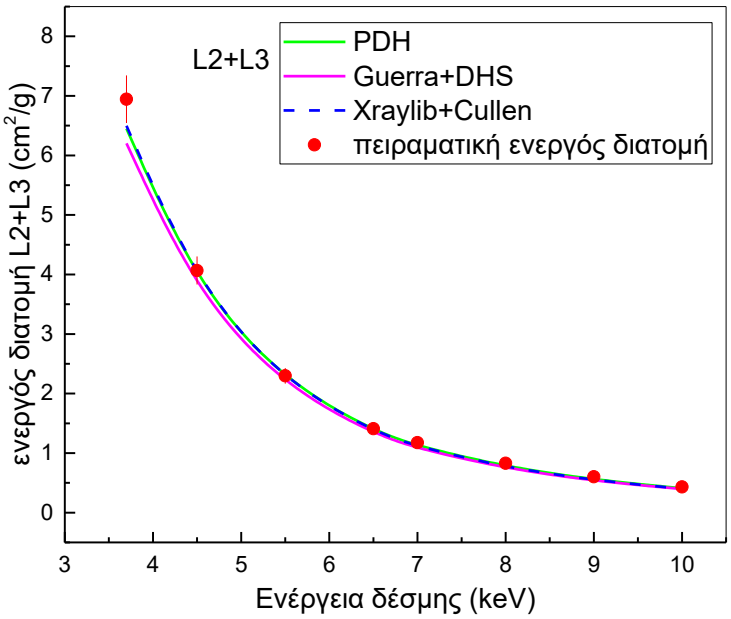
Σχήμα 45: Τελικά πειραματικά αποτελέσματα συνολικής ενεργού διατομής σε σχέση με την ενέργεια δέσμης. Παρατηρείται συμφωνία με τα θεωρητικά μοντέλα

Όσον αφορά τις ενέργειες 3.7-10 keV, για τις αθροιστικές ενεργές διατομές των L_2+L_3 υπήρχε συμφωνία πειραματικών δεδομένων με τα θεωρητικά (σχήμα 46)

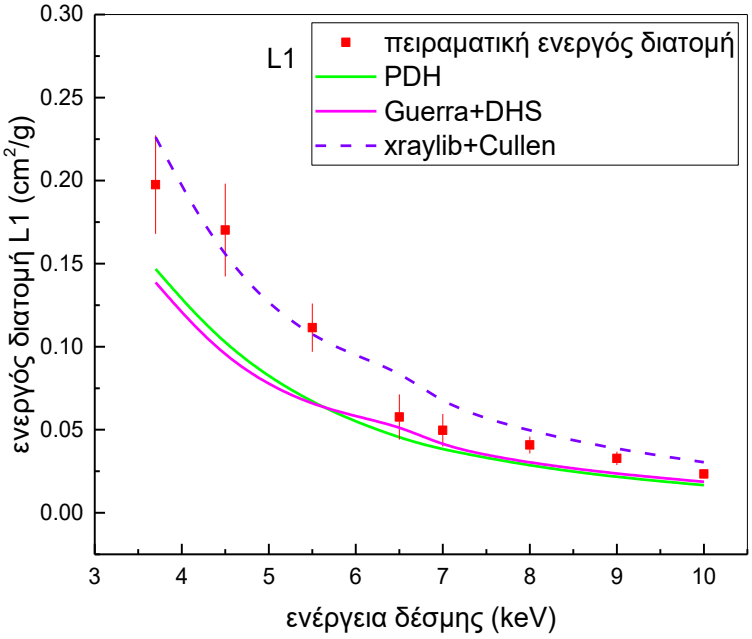
Από την άλλη πλευρά, όπως φαίνεται και στο σχήμα 47, η κατάσταση αλλάζει στην περίπτωση της ενεργού διατομής του αθροίσματος των L_1 γραμμών. Στις πρώτες τρεις χαμηλές ενέργειες τα πειραματικά αποτελέσματα συμφωνούν με το μοντέλο xraylib+Cullen ενώ όσο αυξάνεται η ενέργεια τείνουν να συμφωνούν με τα υπόλοιπα μοντέλα. Θεωρείται πως αυτή η ασυμφωνία οφείλεται στις διαφορετικές τιμές του ω_{L_1} μεταξύ των μοντέλων

(αυτό το κομμάτι βρίσκεται ακόμα υπό μελέτη). Στον πίνακα 10 φαίνονται οι διαφορές των τιμών των ω_{L_1} για τα διάφορα μοντέλα.

Στο σχήμα 48 παρουσιάζεται η πειραματική ολική ενεργός διατομή και η σύγκριση αυτής με τα θεωρητικά μοντέλα. Υπάρχει πολύ καλή συμφωνία μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών τιμών.



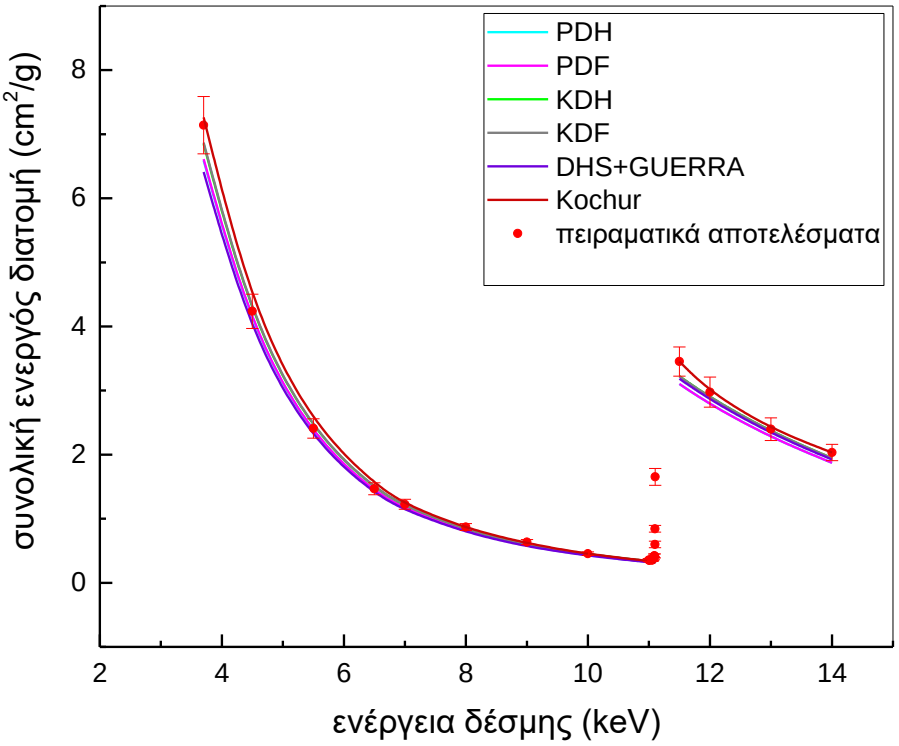
Σχήμα 46: Ενεργός διατομή για το άθροισμα των L_2 και L_3 γραμμών. Υπάρχει συμφωνία μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών αποτελεσμάτων.



Σχήμα 47: Ενεργός διατομή του αθροίσματος των L_1 γραμμών. Παρατηρείται συμφωνία ανά περιοχή ενεργειών με τα θεωρητικά μοντέλα, αλλά σε μεγάλο ενεργειακό εύρος υπάρχουν διαφορές μεταξύ των θεωρητικών προβλέψεων πιθανότατα λόγω του ω_{L_1}.

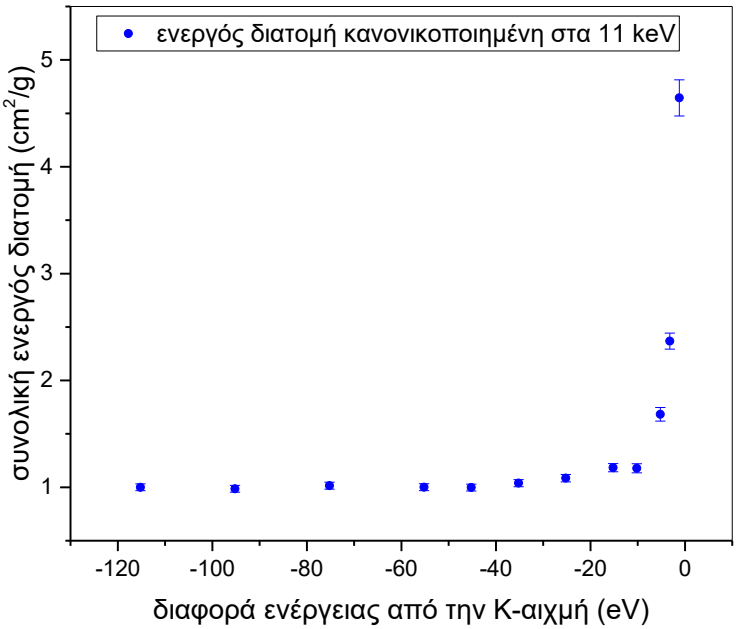
Μοντέλο	ω_{L1}
PDH	0,00105
Guerra	0,00149
Xraylib	0,0024

Πίνακας 10: Διαφορές μεταξύ των ω_{L_1} για τα διάφορα μοντέλα.



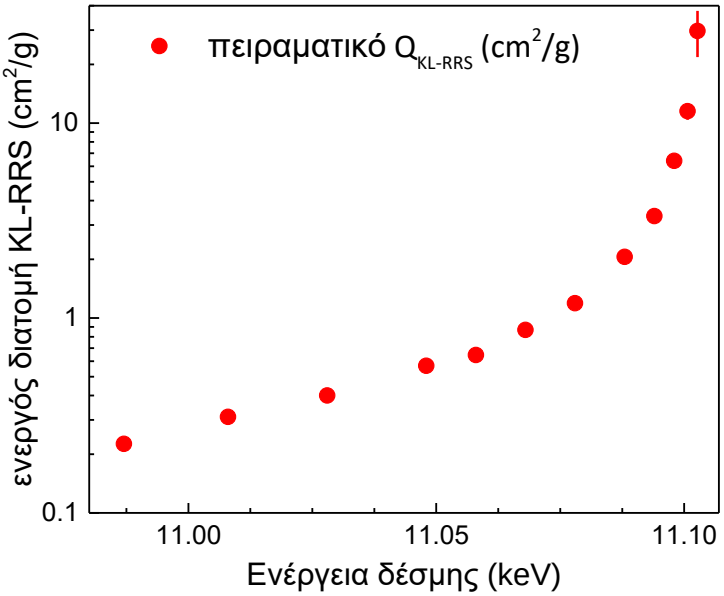
Σχήμα 48: Συνολική ενεργός διατομή - Σύγκριση πειραματικών ενεργών διατομών με τις θεωρητικές τιμές, σε σχέση με την ενέργεια δέσμης.

Τέλος, όπως φαίνεται στο σχήμα 49, υπολογίστηκαν οι ενεργές διατομές στις ενέργειες που αναμένεται το φαινόμενο Raman. Φαίνεται ότι όσο πλησιάζει η ενέργεια δέσμης στην ενέργεια αιχμής της K στιβάδας του Γερμανίου υπάρχει μεγάλη αύξηση στη συνολική ενεργό διατομή.



<u>Σχήμα 49</u>: Συνολική ενεργός διατομή σε σχέση με τη διαφορά της ενέργειας δέσμης από την K αιχμή του γερμανίου. Όσο η ενέργεια πλησιάζει την K αιχμή, η ενεργός διατομή αυξάνεται δραματικά.

Για τη διερεύνηση και τη μελέτη της ύπαρξης του καταιγισμού λόγω του φαινόμενου Raman, σε αυτές τις ενέργειες, χρειάστηκε να απομονωθεί η πιθανότητα του φαινομένου αυτού ώστε να μελετηθεί η προσαύξηση που προκαλεί μόνο το συγκεκριμένο φαινόμενο στη συνολική ενεργό διατομή. Στο σχήμα 50 παρουσιάζεται η ενεργός διατομής του φαινομένου Raman (17). Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μόνο το KL-RRS δηλαδή η περίπτωση που το ηλεκτρόνιο που θα καλύψει το κενό που δημιουργήθηκε στην K στιβάδα λόγω του Raman, προέρχεται από τη L στιβάδα.



Σχήμα 50: Ενεργός διατομή του φαινομένου Raman, όταν το ηλεκτρόνιο που καλύπτει την οπή στην K στιβάδα προέρχεται από τη L στιβάδα.

Σύμφωνα με τους τύπους (1.28)-(1.30) για να υπολογιστεί η ενεργός διατομή χρειάζεται η μερική ενεργός διατομή φωτοϊονισμού. Στην περίπτωση του φαινομένου Raman το μέγεθος αυτό συμβολίζεται με τ_{RRS} και εκφράζει τη μερική πιθανότητα να υπάρξει εκπομπή KL-RRS φωτονίου (βλ. παράγραφο 1.2 και σχήμα 8).

Το τ_{RRS} υπολογίστηκε από την ενεργό διατομή λόγω Raman σύμφωνα με τον τύπο (βλ. και σχέση (1.20))

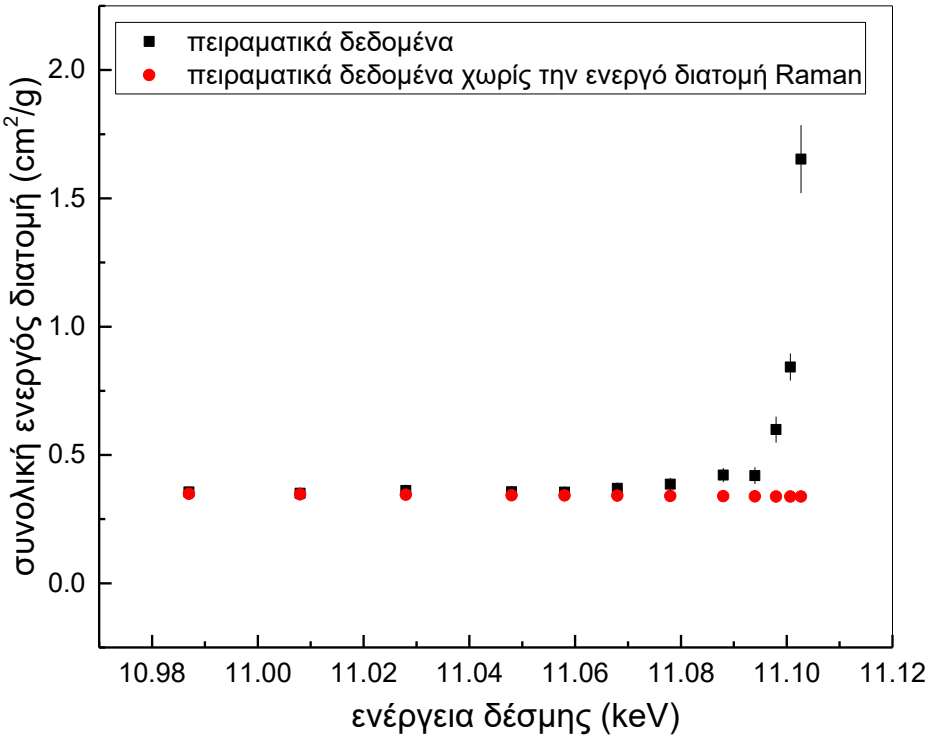
$$\tau_{RRS} = \frac{Q_{KL-RRS}}{(F_{KL_2} + F_{KL_3}) * \omega_K}$$

Όπου:

- ✓ έχει γίνει η υπόθεση ότι η απόδοση φθορισμού για το Raman είναι ίση με την απόδοση φθορισμού για την K στιβάδα, δηλαδή $\omega_{RRS} = \omega_K$
- ✓ $F_{KL_2} + F_{KL_3}$ = 0.88, με F_{YX} οι πιθανότητες εκπομπής ακτίνας-X λόγω της μετάπτωσης YX

Μέχρι τώρα οι τύποι που συμπεριλαμβάνουν το φαινόμενο του καταιγισμού μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τις ενέργειες 11.5-14 keV, διότι μόνο για αυτές τις ενέργειες υφίσταται το τ_K το οποίο είναι απαραίτητο για τον υπολογισμό (σχέσεις (1.20)-(1.24) και (1.28)-(1.30)). Όμως πλέον υπάρχει και το τ_{RRS} το οποίο έχει τον ρόλο του τ_K για τις ενέργειες 11.105-11.114 keV. Οπότε πια μπορεί να υπολογιστεί η θεωρητική ενεργός διατομή με το φαινόμενο Raman στις αντίστοιχες ενέργειες.

Για να υπολογιστεί πόση θα ήταν η πειραματική ενεργός διατομή χωρίς το φαινόμενο Raman χρησιμοποιήθηκε ένα από τα θεωρητικά μοντέλα (το PDH), και οι τιμές των ενεργών διατομών κανονικοποιήθηκαν στα 10 keV όπου γνωρίζουμε ότι δεν συμβαίνει RRS. Έπειτα πολλαπλασιάστηκαν οι κανονικοποιημένες τιμές με την τιμή της πειραματικής ενεργού διατομής στα 10 keV. Το γινόμενο αυτό είναι η πειραματική ενεργός διατομή χωρίς το φαινόμενο RRS. Στο σχήμα 51 γίνεται προφανές ότι η απότομη προσαύξηση της ενεργού διατομής στις ενέργειες 11.105-11.114 keV οφείλεται κατά κύριο λόγο στο φαινόμενο Raman και συγκεκριμένα στην καταιγιστική διαδικασία που αυτό προκαλεί.



Σχήμα 51: Συνολική ενεργός διατομή με και χωρίς το φαινόμενο σκέδασης συντονισμού Raman, σε σχέση με την ενέργεια δέσμης. Είναι φανερό ότι η προσαύξηση οφείλεται κατά κύριο λόγο στο Raman.

5. Συμπεράσματα-Προοπτικές

Στην παρούσα εργασία αναλύθηκαν τα αποτελέσματα από το πείραμα που έγινε στη γραμμή XRF στο συγχροτρόνιο Elettra στην Τεργέστη της Ιταλίας. Το στοιχείο που μελετήθηκε ήταν το Γερμάνιο σε ένα ευρύ φάσμα ενεργειών εισερχόμενης δέσμης και υπολογίσαμε τις ενεργές διατομές των L χαρακτηριστικών ακτίνων-Χ του γερμανίου. Στα πλαίσια αυτά μελετήθηκε το φαινόμενο καταιγισμού για ενέργειες δέσμης μεγαλύτερες από την ενέργεια της K- αιχμής απορρόφησης του γερμανίου. Επιπρόσθετα, διερευνήθηκε για πρώτη φορά στην βιβλιογραφία η ενεργός διατομή παραγωγής L χαρακτηριστικών ακτίνων Χ του γερμανίου στις ενέργειες που λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της KL σκέδασης συντονισμού Raman Sκαι έγινε συσχέτιση των δύο φαινομένων.

Η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων μας έδωσε τη δυνατότητα να γίνουν προσδιορισμοί ολικών ενεργών διατομών εκπομπής των L (L_1+L_2+L_3) χαρακτηριστικών ακτίνων Χ του Ge αλλά και ξεχωριστά οι ενεργές διατομές που αφορούν τις εκπομπές από τις στιβάδες L_2+L_3 και από L_1 ξεχωριστά. Αυτή η διαφοροποίηση ήταν εφικτή μόνο για ενέργειες διεγείρουσας δέσμης μικρότερες της K αιχμής απορρόφησης.

Για τους θεωρητικούς υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές βάσεις και γενικά παρατηρήθηκε καλή συμφωνία μεταξύ των πειραματικών ενεργών διατομών και των αντίστοιχων θεωρητικών. Στις ενέργειες δέσμης που λαμβάνει χώρα το φαινόμενο RRS έγινε ιδιαίτερη μελέτη και αξιολογήθηκε κατά ποσόν το φαινόμενο αυτό προκαλεί προσαύξηση στις ενεργές διατομές παραγωγής των ακτίνων L του γερμανίου. Για πρώτη φορά παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση για ενέργειες δέσμης έως και 20 eV μικρότερες από την αιχμή απορρόφησης K του γερμανίου και η προσαύξηση αυτή συσχετίστηκε με τις ενεργές διατομές της σκέδασης συντονισμού Raman.

Η μελέτη έδειξε ότι το φάσμα εκπομπής των ακτίνων L του γερμανίου σε ενέργειες δέσμης που λαμβάνει χώρα το φαινόμενο καταιγισμού τροποποιείται αρκετά σε σχέση με το «κανονικό» φάσμα εκπομπής ακόμα και με την περιορισμένη διακριτική ικανότητα των ανιχνευτών πυριτίου ολίσθησης, λόγω της παρουσίας πολλών δορυφορικών γραμμών. Το γεγονός αυτό απαιτεί βελτιωμένα προηγμένα μοντέλα αποσυνέλιξης του ενεργειακού φάσματος ακτίνων-Χ. Απαιτούνται περαιτέρω πειραματικοί προσδιορισμοί της απόδοσης φθορισμού για τον L_1 υποφλοιό δεδομένου ότι τα διαφορετικά θεωρητικά μοντέλα αποκλίνουν σημαντικά.

Βιβλιογραφία

1. **Εργαστήρια ατομικής και Μοριακής φυσικής, ΣΕΜΦΕ,** *Ο νόμος Moseley με τη μέθοδο χαρακτηριστικών ακτίνων-Χ από ραδιενεργους πυρηνες.*

2. **Glenn F. Knoll,** *Radiation, detection and measurement. (Book)*

3. **N. A. Dyson,** *X-rays in Atomic and Nuclear Physics (2nd edition 2005) (Book).*

4. **Koen Janssens.** *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass. (Book)*

5. **Σωκαράς Δημοσθένης,** *Μελέτη των διεργασιών αποδιέγερσης ιονισμένων εσωτερικών ατομικών στοιβάδων, της σκέδασης συντονισμού Raman των ακτίνων χ,και ανάπτυξη νέων τεχνικών στοιχειακής ανάλυσης με ακτίνες-χ επαγόμενες από ενεργητικά πρωτόνια, Διδακτορική εργασία, ΕΜΠ, 2010*

6. **J.J. Leani, H.J. Sánchez, M. Valentinuzzi, C. Pérez,** *Determination of the oxidation state by resonant-Raman scattering spectroscopy, J. Anal. At. Spectrom., 2011,26, 378-382*

7. **J.J. Leani, H.J. Sánchez, M. Valentinuzzi, C. Pérez,** *Chemical environment determination of iron oxides using RRS spectroscopy, X-Ray Spectrometry 40(4):254 - 256 July 2011*

8. **M. O. Krause***, Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells, Journal of Physical and Chemical Reference Data **8**, 307 (1979);*

9. **Tom Schoonjans et *al*.,** *The xraylib library for X-ray–matter interactions. Recent developments, Spectrochimica Acta Part B 66 (2011) 776–784*

10. **Mau Hsiung Chen, Bernd Crasemann,Hans Mark,** *Relativistic K-shell Auger rates, level widths, and fluorescence yields, Atomic data and nuclear data tables 24, 13-37 (1979)*

11. **S. Puri et *al*.,** *L Shell Fluorescence Yields and Coster-Kronig Transition Probabilities for the Elements with 25<Z<96, X-ray spectrometry, vol. 22, 358-361 (1993)*

12. **M. Guerra et. *al*.,** *Theoretical and experimental determination of L-shell decay rates, line widths,and fluorescence yields in Ge, Physical review A 92, 022507 (2015)*

13. **Perkins et *al*.,** *Tables and Graphs of Atomic Subshell and Relaxation Data Derived from the LLNL Evaluated Atomic Data Library (EADL), Z = 1-100. vol. UCRL-50400 vol.30, US Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information, United States.*

14. **Andreas-Germanos Karydas et *al*.,** An IAEA multi-technique X-ray spectrometry end-station at Elettra Sincrotrone Trieste: Benchmarking results and interdisciplinary applications. *Journal of Synchrotron Radiation, 2018 Jan 1, 25(Pt 1):189-203*

15. **ORTEC.** *Review of the Physics of Semiconductor Detectors.*

16. **René E. Van Grieken, Andrzej A. Markowicz,** *Handbook of X-Ray Spectrometry Second Edition, Revised and Expanded (2002), Marcel Dekker Inc, chapter 4-VII-c. (Book)*

17. **Σωκαράς Δημοσθένης, et *al*.,** Cascade L-shell soft-x-ray emission as incident x-ray photons, *Physical Review A 83, 052511 (2011)*

Παράρτημα

Παρατίθενται οι τιμές που προέκυψαν από τη δεύτερη προσαρμογή για όλες τις ενέργειες (3.7-14 keV) μαζί με τα σφάλματά τους

Εμβαδά (area) Γκαουσιανών								
Ενέργεια (keV)	***1***	***2***	***3***	***4***	***5***	***6***	***7***	***8***
3.7	718.452	301.427	14543.605	6557.886	63.721	25.961	230.326	417.830
4.5	416.760	174.852	7630.442	3440.658	33.432	13.621	178.715	324.204
5.5	514.496	215.857	8688.316	3917.666	38.067	15.509	236.901	429.757
6.5	688.023	288.661	13776.757	6212.105	60.361	24.592	313.908	569.454
7	873.011	366.272	15106.338	6811.629	66.186	26.966	358.654	650.627
8	977.726	410.205	17775.356	8015.121	77.880	31.730	489.411	887.830
9	826.836	346.900	16136.513	7276.147	70.700	28.805	488.494	886.167
10	726.185	304.671	14709.317	6632.608	64.447	26.257	443.984	805.423
11	496.121	208.148	8128.060	3665.040	35.612	14.509	275.509	499.795
11.02	432.407	181.417	8387.094	3781.841	36.747	14.972	224.823	407.848
11.04	412.280	172.972	8476.478	3822.146	37.139	15.131	302.615	548.968
11.06	512.607	215.065	8314.275	3749.006	36.428	14.842	303.960	551.408
11.07	418.595	175.622	8100.688	3652.697	35.492	14.460	311.761	565.559
11.08	525.007	220.267	8310.784	3747.432	36.413	14.835	285.899	518.643
11.09	542.744	227.709	8540.194	3850.876	37.418	15.245	359.373	651.932
11.1	484.956	203.464	9083.738	4095.966	39.799	16.215	364.492	661.217
11.105	409.494	217.262	54.253	7317.918	6040.946	1454.425	53.602	
11.11	706.280	374.726	69.182	9331.593	7703.235	2148.439	79.179	
11.112	922.091	489.227	102.264	13793.750	11386.749	2846.959	104.923	
11.114	2144.874	1137.990	187.600	25304.186	20888.620	7308.039	269.333	
11.5	3174.971	1684.521	319.447	43088.218	35569.349	12379.117	456.224	
12	2730.758	1448.838	259.893	35055.300	28938.171	10479.101	386.201	
13	2137.363	1134.005	188.728	25456.415	21014.285	9037.554	333.073	
14	1044.501	554.173	104.505	14096.016	11636.269	3904.274	143.889	

Πίνακας 11: Τιμές των εμβαδών των καμπυλών από την δεύτερη προσαρμογή.

Σφάλματα εμβαδών Γκαουσιανών								
Ενέργεια (keV)	***1***	***2***	***3***	***4***	***5***	***6***	***7***	***8***
3.7	67.350	28.257	111.505	50.279	0.489	0.199	43.092	78.172
4.5	60.785	25.503	95.245	42.947	0.417	0.170	37.086	67.277
5.5	62.678	26.296	94.553	42.635	0.414	0.169	37.264	67.600
6.5	130.375	54.699	241.069	108.701	1.056	0.430	97.060	176.075
7	150.124	62.985	232.847	104.993	1.020	0.416	91.601	166.172
8	116.578	48.910	191.562	86.378	0.839	0.342	73.242	132.867
9	109.191	45.811	171.060	77.133	0.749	0.305	71.623	129.931
10	71.445	29.975	112.893	50.905	0.495	0.202	44.530	80.781
11	74.903	31.425	116.911	52.717	0.512	0.209	45.026	81.681
11.02	94.818	39.781	152.797	68.898	0.669	0.273	60.328	109.440
11.04	65.848	27.626	106.150	47.864	0.465	0.189	41.844	75.908
11.06	80.163	33.633	131.334	59.220	0.575	0.234	51.980	94.295
11.07	73.676	30.911	116.011	52.311	0.508	0.207	45.056	81.734
11.08	49.770	20.881	75.982	34.261	0.333	0.136	29.901	54.243
11.09	80.621	33.825	133.171	60.048	0.583	0.238	52.452	95.152
11.1	128.256	53.810	210.797	95.051	0.924	0.376	83.369	151.237
11.105	319.979	169.769	2.337	315.241	260.231	479.486	17.671	
11.11	415.487	220.442	4.452	600.527	495.735	727.918	26.827	
11.112	48.828	25.906	0.571	76.955	63.526	104.634	3.856	
11.114	905.262	480.298	10.684	1441.041	1189.580	1968.813	72.559	
11.5	557.332	295.699	6.263	844.758	697.348	1715.625	63.228	
12	1483.454	787.065	14.342	1934.536	1596.961	2393.376	88.206	
13	615.682	326.658	7.932	1069.906	883.208	1775.160	65.422	
14	77.644	41.195	1.029	138.749	114.537	215.261	7.933	

Πίνακας 12: Σφάλματα των εμβαδών των γκαουσιανών που υπολογίστηκαν από τη δεύτερη προσαρμογή.