



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
ΜΥΡΙΟΥΝΗ ΜΑΡΙΑ**

Προσδιορισμός του φάσματος ιονισμού σε πειράματα XRF από τις  
εντάσεις K χαρακτηριστικών μεταβάσεων

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2026**

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην εξειδίκευση:

**«ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»**

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε την .....11/02/26.....από την εξεταστική επιτροπή:

**Αναγνωστόπουλος Δημήτριος,**

Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών,

Πολυτεχνική Σχολή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Επιβλέπων.

**Ζαφειρόπουλος Νικόλαος,**

Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών,

Πολυτεχνική Σχολή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

**Ντανάκας Σωτήριος,**

Μέλος Ε.Δ.Ι.Π του Τμήματος Φυσικής,

Σχολή Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

**ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ**

*"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."*

Μυριούνη Μαρία



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία σκοπός ήταν να προσδιοριστεί το φάσμα ιονισμού σε πειράματα XRF χρησιμοποιώντας τις K χαρακτηριστικές μεταβάσεις. Ο προσδιορισμός του φάσματος ιονισμού αποτελεί κρίσιμο βήμα για την ακριβή μοντελοποίηση και ποσοτική ανάλυση φασμάτων φθορισμού ακτίνων-X (XRF). Οι μεταβάσεις Ka επιλέγονται λόγω της υψηλής έντασης, της καθαρότητας του σήματος και της ευαισθησίας τους στις παραμέτρους της ιονίζουσας ακτινοβολίας, γεγονός που τις καθιστά κατάλληλες για δείκτες ανακατασκευής της ενεργειακής κατανομής της λυχνίας. Η μελέτη συνδυάζει προσομοιώσεις Monte Carlo (κώδικας XMI-MSIM), υπολογιστικά εργαλεία ανάλυσης φασμάτων (κώδικας PyMCA) και τη χρήση του λογισμικού Back-Pro, το οποίο εξάγει προσεγγιστικά το φάσμα ιονισμού της λυχνίας ακτίνων-X από τις εντάσεις των χαρακτηριστικών μεταβάσεων χρησιμοποιώντας την εξίσωση Sherman.

Μέσω του περιβάλλον του XMI-MSIM εντάχθηκαν αλληλεπιδράσεις ανωτέρων τάξεων στη μελέτη των φασμάτων φθορισμού και παράχθηκαν προσομοιωμένα φάσματα τόσο για μονοστοιχειακούς στόχους απείρου πάχους όσο και για δυαδικά και τριαδικά κράματα. Από τη μελέτη των φασμάτων φθορισμού των μονοστοιχειακών στόχων εξετάστηκε η συνεισφορά των αλληλεπιδράσεων πρώτης και δεύτερης τάξης στη συνολική ένταση των χαρακτηριστικών κορυφών. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τις προβλέψεις της εξίσωσης Sherman για αλληλεπιδράσεις πρώτης τάξης. Για τα κράματα, τα προσομοιωμένα φάσματα φθορισμού αναπαρήγαγαν με ικανοποιητική ακρίβεια τη συμπεριφορά του πραγματικού φάσματος, ακόμη και σε περιπτώσεις όπου εμφανίζονται έντονα φαινόμενα μήτρας.

Στη συνέχεια, με τη χρήση του λογισμικού Back-Pro κατασκευάστηκαν φάσματα ιονίζουσας ακτινοβολίας είτε μέσω εισαγωγής φάσματος λυχνίας είτε από πειραματικές μετρήσεις. Εισάγοντας το συνεχές μέρος ενός φάσματος λυχνίας ακτίνων- X στο λογισμικό δημιουργήθηκαν δύο μοντελοποιημένα φάσματα ιονίζουσας ακτινοβολίας, καθένα από τα οποία αντιστοιχεί σε διαφορετικά σύνολα/ομάδες ατομικών αριθμών. Η αξιολόγηση της χρησιμότητας και της αξιοπιστίας τους πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια. Αρχικά, τα μοντελοποιημένα φάσματα χρησιμοποιήθηκαν ως πηγή ιονισμού σε προσομοιώσεις φασμάτων φθορισμού διμεταλλικών κραμάτων στο περιβάλλον XMI-MSIM, με στόχο τη διερεύνηση της δυνατότητας πρόβλεψης φασμάτων φθορισμού και εντάσεων των χαρακτηριστικών κορυφών σε σύγκριση με τις προβλέψεις της αυθεντικής πηγής ιονίζουσας ακτινοβολίας. Στη συνέχεια, μέσω του PyMCA, εκτελέστηκαν ποσοτικές αναλύσεις σε φάσματα φθορισμού κραμάτων γνωστής κατά βάρος σύστασης, χρησιμοποιώντας τα μοντελοποιημένα φάσματα ως φάσματα λυχνίας. Με τον τρόπο αυτό ελέγχθηκε ο βαθμός στον οποίο τα μοντελοποιημένα φάσματα μπορούν να υποστηρίξουν αξιόπιστα τη διαδικασία της ποσοτικής ανάλυσης. Τέλος, με βάση πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με το φασματοσκόπιο φθορισμού ακτίνων-X M1 Mistral (Bruker) χρησιμοποιώντας τέσσερις διαφορετικούς συνδυασμούς εφαρμοζόμενης υψηλής τάσης και διαστάσεων δέσμης, προσδιορίστηκαν τα αντίστοιχα μοντελοποιημένα φάσματα ιονίζουσας ακτινοβολίας. Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκαν σημειακές μετρήσεις σε μονοστοιχειακούς στόχους απείρου πάχους και, μέσω του περιβάλλοντος PyMCA, καταγράφηκε ο αριθμός φωτονίων της Ka χαρακτηριστικής μετάβασης για κάθε ατομικό αριθμό και κάθε σύνολο παραμέτρων. Τα δεδομένα αυτά εισήχθησαν στο λογισμικό Back-Pro, από το οποίο προέκυψαν τα αντίστοιχα φάσματα λυχνίας. Η φυσική αξιοπιστία των φασμάτων αξιολογήθηκε εξετάζοντας τη συμπεριφορά της ροής φωτονίων (flux) στις ποσοτικές αναλύσεις του PyMCA. Η παρατηρούμενη μεταβολή της ροής σε συνάρτηση με την τάση, το ίχνος δέσμης και τον ατομικό αριθμό συμφωνεί με τη θεωρία, επιβεβαιώνοντας ότι η χρήση των μοντελοποιημένων φασμάτων ως υποκατάστατο της πραγματικής ιονίζουσας ακτινοβολίας είναι αξιόπιστη. Και σε αυτήν την περίπτωση εκτελέστηκαν ποσοτικές αναλύσεις σε πειραματικά μετρούμενα φάσματα φθορισμού κραμάτων γνωστής κατά βάρος σύστασης, χρησιμοποιώντας τα μοντελοποιημένα φάσματα ως φάσματα λυχνίας.

Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι η προσέγγιση με βάση τις μεταβάσεις Κ $\alpha$  επιτρέπει αξιόπιστη ανακατασκευή του φάσματος ιονισμού, με πολύ καλή συμφωνία ανάμεσα στα προσομοιωμένα και πειραματικά δεδομένα. Η μέθοδος μπορεί να αξιοποιηθεί σε ποσοτικές εφαρμογές ΧRF, όπου απαιτούνται ακριβείς παράμετροι ιονισμού.

**Λέξεις-κλειδιά:** Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF), φάσμα ιονισμού, Κ $\alpha$  μεταβάσεις, προσομοίωση, μοντελοποίηση, ποσοτική ανάλυση, στοιχειακή ανάλυση, εξίσωση Sherman, νόμος του Mosley, φαινόμενα μήτρας.

## **ABSTRACT**

In the present work, the aim was to determine the ionizing spectrum in XRF experiments by making use of the K characteristic transitions. Determining the ionizing spectrum is a critical step for the accurate modelling and quantitative analysis of X-ray fluorescence (XRF) spectra. The  $K\alpha$  transitions are selected due to their high intensity, signal purity and sensitivity to the parameters of the ionizing radiation, which makes them suitable indicators for reconstructing the energy distribution of the X-ray tube. The study combines Monte Carlo simulations (XMI-MSIM code), computational tools for spectral analysis (PyMCA code), and the Back-Pro software, which approximates the ionizing spectrum of the X-ray tube from the intensities of the characteristic transitions using the Sherman equation.

Using the XMI-MSIM environment, higher-order interactions were incorporated into the study of fluorescence spectra, and simulated spectra were produced both for pure elements of infinite thickness and for binary and ternary alloys. From the analysis of the fluorescence spectra of the monoelemental bulk targets, the contribution of first- and second-order interactions to the total intensity of the characteristic peaks was investigated. The results were compared with the predictions of the Sherman equation for first-order interactions. For the alloys, the simulated fluorescence spectra reproduced the behavior of the real spectra with satisfactory accuracy, even in cases where strong matrix effects occur.

Subsequently, using the Back-Pro software, ionizing spectra were constructed either by introducing a real X-ray tube spectrum or by using experimental measurements. By importing the continuous part of a real tube spectrum into the software, two modelled ionizing spectra were produced, each corresponding to different groups of atomic numbers. Their usefulness and reliability were evaluated in two stages. First, they were used as the ionizing source in simulated fluorescence spectra of binary alloys in XMI-MSIM to investigate the behaviour of the characteristic peaks when the primary excitation source differs from the real one. Then, using PyMCA, quantitative analyses were performed on fluorescence spectra of alloys of known weight composition, treating the modelled spectra as the physical spectra. This procedure benchmarks the effectiveness of the modelled spectra in quantitative analysis processes.

Based on experimental measurements obtained with the M1 Mistral X-ray fluorescence spectrometer (Bruker), four modelled ionizing spectra were created using different combinations of tube voltage and beam spot size. Point measurements were performed on monoelemental targets of infinite thickness and, through PyMCA, the number of photons corresponding to the  $K\alpha$  characteristic transition was recorded for each atomic number and parameter set. These data were then imported into Back-Pro, from which the corresponding tube spectra were derived. The physical reliability of the spectra was evaluated by examining the behaviour of the photon flux in the PyMCA quantitative analyses. The observed variation of the flux with respect to voltage, beam spot size and atomic number agreed with theoretical expectations, confirming that the modelled spectra can reliably substitute the true experimental ionizing radiation. In this case as well, quantitative analyses were carried out on experimentally measured fluorescence spectra of alloys of known composition, using the modelled spectra as tube spectra.

The results demonstrate that the approach based on  $K\alpha$  transitions allows for a reliable reconstruction of the ionizing spectrum, with very good agreement between simulated and experimental data. The method can be effectively employed in quantitative XRF applications where accurate ionization parameters are required.

**Key words:** *X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), ionization spectrum,  $K\alpha$  transitions, simulation, modeling, quantitative analysis, elemental analysis, Sherman equation, Moseley's law, matrix effect.*

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα μου Καθηγητή κ. Δημήτριο Αναγνωστόπουλο για την απόδοση του θέματος.

Ευχαριστώ, επίσης, τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Ζαφειρόπουλο Νικόλαο και τον Ε.ΔΙ.Π του Τμήματος Φυσικής κ. Ντανάκα Σωτήριο.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω το εργαστηριακό προσωπικό του Εργαστηρίου Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων Χ του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Συγκεκριμένα, την Ε.ΔΙ.Π κ. Τζίμα Αναστασία για την παρουσίαση και εκμάθηση του κώδικα προσομοίωση XMI-MSIM, τους υποψήφιους διδάκτορες Αναστάσιο Ασβεστά και Στέφανο Παπαγιάννη για την βοήθειά τους και καθοδήγησή τους στην ανάλυση των δεδομένων και την Ιωάννα Βασιλική Πατακιούτα για την διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την αμέριστη στήριξη και συμπαράσταση τους κατά την διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων.

1. Κατάλογος Σχημάτων .....	12
Κατάλογος Πινάκων .....	16
2. Θεωρητικό Μέρος .....	18
3. Αλληλεπίδραση Ακτίνων-Χ με την ύλη .....	18
4. Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ .....	21
5. Εντάσεις χαρακτηριστικών κορυφών - Εξίσωση Sherman.....	24
Εντάσεις με τη χρήση της βάσης δεδομένων xraylib .....	28
6. Ο κώδικας προσομοίωσης XMI-MSIM .....	28
Παράμετροι εισόδου .....	30
Αρχικές παράμετροι .....	30
Χαρακτηριστικές ιδιότητες στόχου .....	31
Ιονίζουσα ακτινοβολία .....	32
Χαρακτηριστικά ανιχνευτή .....	33
Δεδομένα εξόδου .....	35
7. Πειράματα προσομοίωσης XRF .....	36
Μονοστοιχειακοί στόχοι απείρου πάχους με $13 \leq Z \leq 63$ .....	36
Πολυστοιχειακοί στόχοι απείρου πάχους .....	43
Το κράμα $Cu_{75}Ni_{25}$ .....	43
Το κράμα $Cu_{33}Ni_{33}Fe_{33}$ .....	43
8. PyMCA ανάλυση των φασμάτων φθορισμού XMI-MSIM.....	45
Το περιβάλλον PyMCA .....	45
Διαδικασία Επεξεργασίας Φασμάτων μέσω Fitting για τον υπολογισμό πλήθους φωτονίων ..	45
Αποτελέσματα προσαρμογής φασμάτων .....	47
Μονοστοιχειακοί στόχοι απείρου πάχους με $13 \leq Z \leq 63$ .....	48
Μελέτη της Σύνθετης Μήτρας $Cu_{75}Ni_{25}$ .....	52
Υπολογισμός Εντάσεων .....	52
Υπολογισμός κατά βάρος συγκεντρώσεων .....	54
9. Προσδιορισμός του φάσματος ιονισμού από τις εντάσεις των χαρακτηριστικών .....	59
Το λογισμικό “Back-Pro” .....	59
Το φάσμα ιονισμού “BP-A” .....	62
Το φάσμα ιονισμού “BP-B” .....	66
Αξιολόγηση του φάσματος ιονισμού “BP-B”.....	66

Εντάσεις γραμμών φθορισμού δυαδικών κραμάτων .....	66
Ποσοτική στοιχειακή ανάλυση κραμάτων .....	73
10. Μετρήσεις και ανάλυση δεδομένων .....	77
Το φασματοσκόπιο M1 Mistral (Bruker) .....	77
Μονοστοιχειακοί στόχοι απείρου πάχους .....	79
Προσδιορισμός φάσματος ιονισμού με BackPro .....	81
Υπολογισμός flux .....	84
Μελέτη κατά βάρος συγκεντρώσεων κραμάτων .....	86
Στόχος $Cu_{75}Ni_{25}$ .....	86
Στόχος $Cu_{89}Zn_{5}Sn_{1}Al_{5}$ .....	88
11. Συμπεράσματα .....	91
12. Βιβλιογραφία.....	92

### Κατάλογος Σχημάτων

<b>Σχήμα 1.</b> Εξάρτηση μαζικού συντελεστή εξασθένησης $\mu$ από την τιμή της ενέργειας του φωτονίου για τα στοιχεία Zr, Ti, Cu [1]. .....	18
<b>Σχήμα 2.</b> Εξάρτηση Πιθανότητας φωτοϊονισμού από την ενέργεια του φωτονίου για τα στοιχεία Cu και Fe [1]. .....	19
<b>Σχήμα 3.</b> Εξάρτηση συντελεστών φθορισμού και Auger από τον ατομικό αριθμό Z [2]. .....	20
<b>Σχήμα 4.</b> Συντελεστές Σκέδασης σαν συνάρτηση του Z για ενέργεια 20 keV [3]. .....	21
<b>Σχήμα 5 .</b> Περιγραφή της διαδικασίας παραγωγής φάσματος ιονισμού μέσω φερμιονικής εκπομπής και αναπαράσταση του συνεχούς μέρους του φάσματος της λυχνίας ακτίνων-X με υλικό ανόδου Βολφράμιο(W) για διαφορετικές τιμές δυναμικών επιτάχυνσης [2]. .....	23
<b>Σχήμα 6.</b> Αναπαράσταση Ανιχνευτή Στερεάς κατάστασης [2]. .....	24
<b>Σχήμα 7.</b> Γεωμετρία εισερχομένης και εξερχομένης δέσμης ακτίνων-X στο δείγμα[10]. .....	26
<b>Σχήμα 8.</b> Παράθυρο αρχικών παραμέτρων εισόδου όπως εμφανίζεται στο περιβάλλοντος προσομοίωσης XMI-MSIM . .....	31
<b>Σχήμα 9.</b> Παράθυρο ρύθμισης XMI-MSIM για τα χαρακτηριστικά του στόχου και της ατμόσφαιρας.31	
<b>Σχήμα 10.</b> Η διεπαφή για την καταγραφή των παραμέτρων εισόδου της γεωμετρίας όπως αποτυπώνονται στο περιβάλλον προσομοίωσης XMI-MSIM .....	32
<b>Σχήμα 11.</b> Η διεπαφή για την καταγραφή των παραμέτρων προσδιορισμού του συνεχούς και του διακριτού μέρους του φάσματος της ακτινοβολίας όπως αποτυπώνονται στο περιβάλλον προσομοίωσης XMI-MSIM [23]. .....	33
<b>Σχήμα 12.</b> Παράθυρο εισόδου των παραμέτρων που αφορούν τους απορροφητές της ιονίζουσας δέσμης αλλά και της δέσμης που φτάνει στον ανιχνευτή για το περιβάλλον προσομοίωσης XMI-MSIM . .....	33
<b>Σχήμα 13.</b> Παράθυρο εισαγωγής χαρακτηριστικών του ανιχνευτή στο περιβάλλον XMI-MSIM. ....	34
<b>Σχήμα 14.</b> Η καρτέλα διεπαφής των χαρακτηριστικών ελέγχου προσομοίωσης του XMI-MSIM.....	34
<b>Σχήμα 15.</b> Παράθυρο εμφάνισης αποτελεσμάτων προσομοίωσης στο XMI-MSIM . Απεικόνιση του φάσματος φθορισμού σε γραμμική κλίμακα αλλά και αριθμητική καταγραφή των αποτελεσμάτων των εντάσεων των κορυφών .....	35

<b>Σχήμα 16.</b> Οι αρχικές παράμετροι εισόδου προσομοίωσης των μονοστοιχειακών στόχων $13 \leq Z \leq 63$ που αφορούν τα φωτόνια ανά διακριτική γραμμή και ενεργειακό διάστημα και τον αριθμό αλληλεπιδράσεων των φωτονίων.....	36
<b>Σχήμα 17.</b> Οι παράμετροι εισόδου της γεωμετρίας της διάταξη M1 Mistral όπως εισήχθησαν στο περιβάλλον προσομοίωσης XMI-MSIM 63. ....	37
<b>Σχήμα 18.</b> Η απεικόνιση του συνεχούς φάσματος ρεαλιστικής λυχνίας (χωρίς τις χαρακτηριστικές κορυφές) και η αριθμητική περιγραφή του ως παράμετρο εισόδου στη θέση της ιονίζουσας ακτινοβολίας στο XMI-MSIM . ....	37
<b>Σχήμα 19.</b> Παράθυρο εισαγωγής χαρακτηριστικών του ανιχνευτή στο περιβάλλον XMI-MSIM. ....	37
<b>Σχήμα 20.</b> Η μορφή του αρχείου εξόδου για το μονοστοιχειακό Cu όπου σε γραμμική κλίμακα αποτυπώνεται το φάσμα φθορισμού του στόχου και κάτω από αυτό αναγράφονται οι τιμές έντασης των χαρακτηριστικών κορυφών.....	38
<b>Σχήμα 21.</b> Κατανομή KL3 έντασης λαμβάνοντας υπόψιν τις αλληλεπιδράσεις πρώτης και δεύτερης τάξης ως Z. ....	40
<b>Σχήμα 22.</b> Σχετική ένταση $(KL2+KL3)/K_{tot}$ σαν συνάρτηση του ατομικού αριθμού Z. Οι εντάσεις έχουν υπολογισθεί για μονοστοιχειακούς στόχους και για δύο όρους αλληλεπίδρασης ανά φωτόνιο. Δίνεται και το άθροισμα των ρυθμών μετάβασης (transition rate) των KL3 ( $K\alpha_1$ ) και KL2 ( $K\alpha_2$ ) μεταβάσεων σύμφωνα με τη βάση δεδομένων xraylib. ....	42
<b>Σχήμα 23.</b> Αποτύπωση φάσματος προσομοίωσης XMI για το κράμα $Cu_{75}Ni_{25}$ σε γραμμική κλίμακα και πίνακας καταγραφής αποτελεσμάτων για τις εντάσεις των μεταβάσεων KL2, KL3, KM2 και KM3 για το κάθε ένα στοιχείο ξεχωριστά. ....	43
<b>Σχήμα 24.</b> Φάσμα κράματος $Cu_{33}Ni_{33}Fe_{33}$ για διαφορετικές επιλογές βημάτων αλληλεπίδρασης κατά την εκτέλεση του κώδικα Monte-Carlo στο XMI-MSIM. ....	44
<b>Σχήμα 25.</b> Άνοιγμα αρχείου CSV Cu στο PyMCA. Συγκεκριμένα το φάσμα αφορά στοιχείο Cu. ....	45
<b>Σχήμα 26.</b> Παράθυρα επεξεργασίας παραμέτρων fitting όπου μέσω της επιλογής configure αναδύεται το πρώτο παράθυρο της καρτέλας του fit και επιλέγονται οι ανάλογες τιμές. ....	46
<b>Σχήμα 27.</b> Καρτέλα παραμέτρων ρύθμισης που αφορούν τις κορυφές peaks του Cu όπου επιλέγονται να ληφθούν υπόψιν ξεχωριστά οι μεταβάσεις $K\alpha$ και $K\beta$ κατά τη διαδικασία του fitting και στη συνέχεια η αποτύπωση του fitting λαμβάνοντας υπόψιν τις παραπάνω συνθήκες. ....	47
<b>Σχήμα 28.</b> Το φάσμα του κράματος προερχόμενο από το XMI μετά το fitting στο περιβάλλον του PyMCA με επιλογή "K group" (αριστερά) και "K $\alpha$ -K $\beta$ " (δεξιά) σε γραμμική κλίμακα. ....	52
<b>Σχήμα 29.</b> Η καρτέλα FIT του περιβάλλοντος PyMCA. ....	54
<b>Σχήμα 30.</b> Η καρτέλα του περιβάλλοντος του PyMCA όπου αναδύεται έπειτα από την επιλογή set up του fit με το selected strategy. Συγκεκριμένα, αποτυπώνονται οι οικογένειες κορυφών που επιλέχθηκαν για το κράμα $Cu_{75}Ni_{25}$ .....	55
<b>Σχήμα 31.</b> Το csv αρχείο του ρεαλιστικού φάσματος της λυχνίας (αριστερά) και η μορφή της καρτέλας BEAM (δεξιά) με την εισαγωγή του μέσω της επιλογής load table. ....	55
<b>Σχήμα 32.</b> Η καρτέλα PEAK SHAPE συμπληρωμένη για το κράμα $Cu_{75}Ni_{25}$ . ....	56
<b>Σχήμα 33.</b> Η καρτέλα διεπαφής ATTENUATORS (αριστερά) συμπληρωμένη για το κράμα $Cu_{75}Ni_{25}$ σε ατμόσφαιρα κενού και η όψη της καρτέλας MATRIX (δεξιά) με ενεργοποιημένη την επιλογή multilayer . ....	56
<b>Σχήμα 34.</b> Η διαδικασία κατασκευής μήτρας για κράμα Cu-Ni στο περιβάλλον του PyMCA. ....	57
<b>Σχήμα 35.</b> Οι παράμετροι των καρτελών detector, peak shape και XRFMC όπως εμφανίζονται στο περιβάλλον του PyMCA. ....	57
<b>Σχήμα 36.</b> Η καρτέλα του περιβάλλοντος του PyMCA όπου ορίζονται οι παράμετροι που λαμβάνονται υπόψιν για τον ποσοτικό προσδιορισμό των δειγμάτων. ....	58
<b>Σχήμα 37.</b> Αρχική εικόνα της διεπαφής του προγράμματος που αναδύεται όταν η εκτέλεση των δύο πρώτων βημάτων γίνεται επιτυχώς. ....	59

<b>Σχήμα 38.</b> Το συνεχές φάσμα της λυχνίας μετά την επιτυχή εισαγωγή του. ....	60
<b>Σχήμα 39.</b> Η μορφή της διεπαφής του περιβάλλοντος για την είσοδο των διαφορετικών παραμέτρων που εμφανίζεται στο περιβάλλον του Back-Pro έπειτα από την επιλογή “Main Interface” .....	60
<b>Σχήμα 40.</b> Αναπαράσταση των εντάσεων όπως υπολογίστηκαν μέσα από την εισαγωγή των παραμέτρων που φαίνονται αριστερά με τον κώδικα Back- Pro με βάση το θεωρητικό φάσμα λυχνίας .....	61
<b>Σχήμα 410.</b> Τα εικονίδια τις επιλογής RESULTS για τις συνθήκες που αποτυπώνονται στο Σχήμα 40 . Η αναπαράσταση της καρτέλας “Sources” βρίσκεται αριστερά ενώ η αναπαράσταση της καρτέλας “Integrated Intensities” βρίσκεται δεξιά. ....	62
<b>Σχήμα 42.</b> Αριστερά) Στοιχεία του περιοδικού πίνακα που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του φάσματος BP-A. Δεξιά) Σύγκριση των φάσματος ιονισμού “Real” και “BP-A”.....	62
<b>Σχήμα 43.</b> Ταυτόχρονη απεικόνιση του ρεαλιστικού φάσματος ιονισμού με το εξαγόμενο φάσμα BPB προερχόμενο από τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα αριστερά. ....	66
<b>Σχήμα 44.</b> Ένταση της KL3 (a) και KM3 (b) του Cu σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκεντρωσης του Cu στο κράμα $Cu_xNi_{1-x}$ , όπως προκύπτουν από το XMI-MSIM για φάσματα ιονισμού “Real” και “BPB”’. Απεικονίζεται η σχετική απόκλιση R(%) μεταξύ των εντάσεων KL3 (c) και KM3 (d) μετάβασης του Cu, για τα δύο φάσματα ιονισμού. ....	67
<b>Σχήμα 45.</b> Ένταση της KL3 (a) του Ni σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκεντρωσης του Ni στο κράμα $Cu_xNi_{1-x}$ , όπως προκύπτει από το XMI-MSIM για φάσματα ιονισμού “Real” και “BP-B”’. Απεικονίζεται η σχετική απόκλιση R(%) μεταξύ των εντάσεων τις KL3 (b) του Ni, για τα δύο φάσματα ιονισμού. .	68
<b>Σχήμα 46.</b> Ένταση της KL3 (a) και KM3 (b) του Cu σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκεντρωσης του Cu στο κράμα $Cu_xCo_{1-x}$ , όπως προκύπτουν από το XMI-MSIM για φάσματα ιονισμού “Real” και “BPB”’. Απεικονίζεται η σχετική απόκλιση R(%) μεταξύ των εντάσεων KL3 (c) και KM3 (d) μετάβασης του Cu, για τα δύο φάσματα ιονισμού. ....	69
<b>Σχήμα 47.</b> Ένταση της KL3 (a) του Co σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκεντρωσης του Co στο κράμα $Cu_xCo_{1-x}$ , όπως προκύπτουν από το XMI-MSIM για φάσματα ιονισμού “Real” και “BP-B”’. Απεικονίζεται η σχετική απόκλιση R(%) μεταξύ των εντάσεων τις KL3 μετάβασης του Co (b), για τα δύο φάσματα ιονισμού. ....	69
<b>Σχήμα 48.</b> Ένταση της KL3 (a) σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκεντρωσης του Cu στο κράμα $Cu_xAg_{1-x}$ , όπως προκύπτουν από το XMI-MSIM για φάσματα ιονισμού “Real” και “BP-B”’. Απεικονίζεται η σχετική απόκλιση R (%) μεταξύ των εντάσεων της KL3 (b) μετάβασης του Cu, για τα δύο φάσματα ιονισμού. ....	70
<b>Σχήμα 49.</b> Ένταση της KL3 (a) και L3M5 (b) του Ag σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκεντρωσης του Ag στο κράμα $Cu_xAg_{1-x}$ , όπως προκύπτουν από το XMI-MSIM για φάσματα ιονισμού “Real” και “BPB”’. Απεικονίζεται η σχετική απόκλιση R(%) μεταξύ των εντάσεων KL3 (c) και L3M5 (d) μετάβασης του Ag, για τα δύο φάσματα ιονισμού. ....	71
<b>Σχήμα 50.</b> Ένταση της KL3 (a) και KM3 (b) του Cu σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκεντρωσης του Cu στο κράμα $Cu_xSn_{1-x}$ , όπως προκύπτουν από το XMI-MSIM για φάσματα ιονισμού “Real” και “BPB”’. Απεικονίζεται η σχετική απόκλιση R(%) μεταξύ των εντάσεων KL3 (c) και KM3 (d) μετάβασης του Cu, για τα δύο φάσματα ιονισμού. ....	72
<b>Σχήμα 51.</b> Ένταση της KL3 (a) και L3M5 (b) του Sn σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκεντρωσης του Sn στο κράμα $Cu_xSn_{1-x}$ , όπως προκύπτουν από το XMI-MSIM για φάσματα ιονισμού “Real” και “BPB”’. Απεικονίζεται η σχετική απόκλιση R(%) μεταξύ των εντάσεων KL3 (c) και L3M5 (d) μετάβασης του Sn, για τα δύο φάσματα ιονισμού. ....	73
<b>Σχήμα 52.</b> Οι τρεις καρτέλες της επιλογής perform a fit using the selected strategy για τα τρία κράματα $Cu_{50}Co_{30}Mn_{20}$ , $Cu_{50}Sn_{50}$ και $Cu_{50}Co_{50}$ αντίστοιχα και οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται κατά την εκτέλεση της μεθόδου fundamental parameters για την ποσοτική ανάλυση των στόχων $Cu_{50}Co_{50}$ ,	

Cu <sub>50</sub> Co <sub>30</sub> Mn <sub>20</sub> και Cu <sub>50</sub> Sn <sub>50</sub> μέσω του PyMCA. ....	74
<b>Σχήμα 53.</b> Η εικόνα του φάσματος του Cu στην καρτέλα GRAPH όπως αποτυπώνεται μετά το fitting (αριστερά) και τα αριθμητικά αποτελέσματα μετά την ποσοτική ανάλυση στην καρτέλα CONCENTRATIONS (δεξιά) στο περιβάλλον του PyMCA. ....	74
<b>Σχήμα 54.</b> Τα φάσματα φθορισμού των κραμάτων Cu <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> , Cu <sub>50</sub> Co <sub>30</sub> Mn <sub>20</sub> και Cu <sub>50</sub> Sn <sub>50</sub> παραγόμενα στο περιβάλλον XMI-MSIM για τα φάσματα ιονισμού “Real”, “BP-A” και “BP-B”. ....	76
<b>Σχήμα 55.</b> Η διάταξη του M1 Mistral της Bruker αποτελείται από το φασματοσκόπιο αριστερά ενώ απαραίτητη για τη ρύθμιση του οργάνου είναι και η χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή (δεξιά). ....	77
<b>Σχήμα 56.</b> Αναπαράσταση του συνεχούς φάσματος πέδησης της λυχνίας W για τις διαφορετικές τάσεις 30kV, 40 kV και 50 kV [35]. ....	78
<b>Σχήμα 57.</b> Οι τέσσερις διαφορετικές μάσκες που χρησιμοποιεί το φασματοσκόπιο M1-Mistral. ....	78
<b>Σχήμα 58.</b> Κασετίνα μονοστοιχειακών στόχων από την οποία λήφθηκαν σημειακές μετρήσεις σύμφωνα με τις οποίες κατασκευάστηκε το τρίτο προσομοιωμένο φάσμα BP3 . ....	79
<b>Σχήμα 59.</b> Η απεικόνιση των φασμάτων φθορισμού σημειακών μετρήσεων για μονοστοιχειακούς στόχους Cr, Cu, Zn και Ge, έχοντας ρυθμισμένη την τάση της λυχνίας στα 50 kV . ....	80
<b>Σχήμα 60.</b> Φάσμα φθορισμού για το στόχο Cu συγκεντρωτικά σε όλες τα διαφορετικά σετ παραμέτρων δυναμικού και ίχνους δέσμης. Το κόκκινο αφορά την περίπτωση όπου η τάση είναι 50 kV και το ίχνος έχει κυκλική διάμετρο 700 μm. Το πράσινο είναι για ίδια διάμετρο μόνο που η τάση είναι στα 40 kV. Το ροζ αφορά την περίπτωση όπου το ίχνος είναι τετραγωνικό με πλευρά 500 μm και η τάση είναι στα 30 kV ενώ το μπλε αφορά την περίπτωση που η τάση είναι ξανά 30 kV αλλά το ίχνος είναι ξανά κυκλικό και διαμέτρου 700μm. ....	80
<b>Σχήμα 61.</b> Η μορφή του περιβάλλοντος Back-Pro μετά την εισαγωγή ενός συγκεκριμένου αρχείου .dat .....	81
<b>Σχήμα 62.</b> Το διάγραμμα των εισερχόμενων εντάσεων συναρτήσει των ατομικών αριθμών όπως αναπαρίσταται στο Main Interface μετά την περάτωση του κώδικα. ....	82
<b>Σχήμα 63.</b> Τα εικονίδια της επιλογής RESULTS για τις συνθήκες που αποτυπώνονται στο Σχήμα 62. Η πρώτη εικόνα αφορά την αναπαράσταση της καρτέλας “Sources” η δεύτερη αποτυπώνει την καρτέλα “Integrated Intensities” και η τρίτη αποτυπώνει την καρτέλα “Interpolated Intensities”. ...	83
<b>Σχήμα 64.</b> Απεικόνιση φασμάτων ιονίζουσας ακτινοβολίας με βάση τις σημειακές πειραματικές μετρήσεις που πάρθηκαν με το όργανο M1 Mistral της Bruker για τους μονοστοιχειακούς στόχους του Σχήματος 57. ....	84
<b>Σχήμα 65.</b> Επιλογή των παραμέτρων στην καρτέλα concentrations του PyMCA κατά τη διαδικασία του fitting των πειραματικών δεδομένων. ....	85
<b>Σχήμα 66.</b> Αναπαράσταση του φάσματος του μονοστοιχειακού στόχου Zn για τάση 50kV (1 <sup>η</sup> εικόνα) με επιλογή του fitting “Κα - Κβ group” (2 <sup>η</sup> εικόνα). ....	85
<b>Σχήμα 67 .</b> Γραφική απεικόνιση της ροής φωτονίων (flux) συναρτήσει του ατομικού αριθμού των μονοστοιχειακών στόχων για κάθε ένα σετ παραμέτρων μέτρησης τάσης και ίχνους δέσμης .....	86
<b>Σχήμα 68 .</b> Η όψη του κράματος Cu <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> . ....	87
<b>Σχήμα 69 .</b> Ταυτόχρονη αναπαράσταση φάσματος φθορισμού ακτίνων -X σε λογαριθμική κλίμακα για το κράμα Cu <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> συγκριτικά για όλες τις διαφορετικές τάσεις και σχισμές που εφαρμόστηκαν. Το κόκκινο φάσμα αφορά την τάση των 50 kV για κυκλική διάμετρο ίχνους δέσμης 700 μm. Το πράσινο φάσμα αφορά την τάση των 40 kV με κυκλικό ίχνος δέσμης τα 700 μm. Το ροζ αφορά τα 30 kV με ίχνος δέσμης τα 500μm τετραγωνικού ίχνους και τέλος το μπλε είναι ξανά για τα 30 kV αλλά για ίχνος κυκλικής δέσμης 700μm. ....	87
<b>Σχήμα 70.</b> Η όψη του κράματος Cu <sub>89</sub> Zn <sub>5</sub> Sn <sub>1</sub> Al <sub>5</sub> . ....	88
<b>Σχήμα 71.</b> Ταυτόχρονη αναπαράσταση φάσματος φθορισμού ακτίνων -X σε λογαριθμική κλίμακα για το κράμα Cu <sub>89</sub> Zn <sub>5</sub> Sn <sub>1</sub> Al <sub>5</sub> συγκριτικά για όλες τις διαφορετικές τάσεις και σχισμές που εφαρμόστηκαν. Το κόκκινο φάσμα αφορά την τάση των 50 kV για κυκλική διάμετρο ίχνους δέσμης 700 μm. Το πράσινο	

φάσμα αφορά την τάση των 40 kV με κυκλικό ίχνος δέσμης τα 700 μm. Το ροζ αφορά τα 30 kV με ίχνος δέσμης τα 500μm τετραγωνικού ίχνους και τέλος το μπλε είναι ξανά για τα 30 kV αλλά για ίχνος κυκλικής δέσμης 700μm. .... 89

**Κατάλογος Πινάκων** Πίνακας 1. Ονοματολογία K μεταβάσεων .... **Error! Bookmark not defined.**

Πίνακας 2. Ονοματολογία L μεταβάσεων..... 18

Πίνακας 3. Παράμετροι της εξίσωσης Sherman ..... 24

**Πίνακας 4.** Ένταση τις KL3 μετάβασης για τα ατομικά στοιχεία με  $13 \leq Z \leq 63$  με βάση τον κώδικα προσομοίωσης XMI-MSIM. Η ένταση υπολογίζεται τόσο για ένα βήμα αλληλεπίδρασης ανά φωτόνιο, όσο και για δύο βήματα αλληλεπίδρασης με το ποσοστό συνεισφοράς τις δεύτερης αλληλεπίδρασης στη συνολική ένταση να αποτυπώνεται στην τελευταία στήλη του πίνακα ..... 37

**Πίνακας 5.** Εντάσεις των  $K_{\alpha_{1,2}}$  ( $KL_2+KL_3$ ),  $K_{\beta_{1,3}}$  ( $KM_2+KM_3$ ),  $K_{\alpha_{1,2}} + K_{\beta_{1,3}}$  ( $KL_2+KL_3+KM_2+KM_3$ ),  $K_{total}$ , μεταβάσεων από μονοστοιχειακούς στόχους με ατομικούς αριθμούς  $Z=13$  έως 63, όπως υπολογίστηκαν με βάση τον κώδικα προσομοίωσης XMI-MSIM. Παράλληλα, καταγράφεται ο λόγος των εντάσεων  $K_{\alpha_{1,2}} / K_{tot}$  με βάση τον κώδικα προσομοίωσης XMI -MSIM και συγκρίνεται με το άθροισμα των ρυθμών μετάβασης (transition rate) των  $K_{\alpha_1}$  ( $KL_3$ ) και  $K_{\alpha_2}$  ( $KL_2$ ) μεταβάσεων σύμφωνα με τη βάση δεδομένων xraylib..... 40

**Πίνακας 6.** Καταγραφή του αριθμού των φωτονίων (counts) για κάθε ένα από τα στοιχεία του κράματος  $Cu_{75}Ni_{25}$  όπως προκύπτουν από την προσομοίωση του XMI-MSIM ..... 41

**Πίνακας 7.** Εντάσεις K φασματικών γραμμών XRF εξάγονται κατά το fitting φασμάτων φθορισμού του Cu με τον κώδικα PyMCA. Αριστερά, το φάσμα XRF προήρθε από τον κώδικα προσομοίωσης XMI με εφαρμογή ενός βήματος αλληλεπίδρασης ανά φωτόνιο. Δεξιά, το φάσμα XRF προήρθε από τον κώδικα προσομοίωσης XMI με εφαρμογή δύο βημάτων αλληλεπίδρασης ανά φωτόνιο. Στο PyMca το fit έγινε τόσο όταν έχουμε κλειδωμένο λόγο όσο και όταν οι  $K_{\alpha}$  και  $K_{\beta}$  είναι ανεξάρτητες ..... 45

**Πίνακας 8.** Fit των φασμάτων XMI με δεύτερης τάξης αλληλεπίδρασης με χρήση του PyMCA, και σταθερό λόγο εντάσεων των K μεταβάσεων (K group fit). Εξάγεται η συνολική ένταση των K μεταβάσεων κάθε στοιχείου ( $K_{total}$ ). Η ένταση της  $K_{\alpha}$  μετάβασης προκύπτει με βάση τους συντελεστές φθορισμού της Xraylib ..... 47

**Πίνακας 9.** Συνολική ένταση των K χαρακτηριστικών με βάση τον κώδικα προσομοίωσης XMI-MSI M του fitting των φασμάτων του XMI με τη χρήση του PyMCA, τόσο για K group, όσο και για  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$  group. Δίνονται επιπλέον οι σχετικές αποκλίσεις (Rel. differ.) ..... 48

**Πίνακας 10.** Συγκεντρωτική καταγραφή αποτελεσμάτων που προέρχονται από την προσομοίωση του XMI-MSIM του fitting του PyMCA για  $K_{\alpha}$  και  $K_{\beta}$  ανεξάρτητες ( $7^{\text{η}}$  στήλη) για τη  $K_{\alpha}$  ..... 50 συμπεριλαμβανομένου του σχετικού σφάλματος για τις συγκρίσεις των αποτελεσμάτων ..... 50

**Πίνακας 11.** Οι εντάσεις των επιμέρους στοιχείων του κράματος  $Cu_{75}Ni_{25}$  όπως υπολογίστηκαν στο PyMCA μέσω του fitting για επιλογή "K group" (αριστερά) και "  $K_{\alpha}$ - $K_{\beta}$  " (δεξιά) ..... 50

**Πίνακας 12.** Αποτύπωση των εντάσεων για τις  $K_{\alpha}$  και  $K_{\beta}$  μεταβάσεις όπως λαμβάνονται από το fitting μέσω του PYMCA και ο υπολογισμός στοιχείων μήτρας για τις μεταβάσεις  $K_{\alpha}$  και  $K_{\beta}$  του Cu για μονοστοιχειακούς στόχους Cu, Ni συγκριτικά με το υπο μελέτη κράμα  $Cu_{75}Ni_{25}$  ..... 52

**Πίνακας 13.** Εντάσεις κορυφών για την KL3 μετάβαση στοιχείων ατομικού αριθμού  $Z=13$  έως 63 έτσι όπως προκύπτουν είτε από τον υπολογισμό τους μέσω της Εξίσωσης Sherman είτε από την BP διαδικασία του προγράμματος ..... 62

Πίνακας 14. Συγκεντρωτικός πίνακας καταγραφής εντάσεων για την KL3 μετάβαση στοιχείων  $13 \leq Z \leq 63$  έτσι όπως προκύπτουν από τον υπολογισμό τους μέσω της Εξίσωσης Sherman και από την προσομοίωση του XMI-MSIM. Υπολογισμός του λόγου μεταξύ των διαφορετικών εντάσεων από την εξίσωση Sherman και το XMI-MSIM όπως και οι κανονικοποιημένες εντάσεις ως προς των παράγοντα του Cu και τα σχετικά ποσοστά διαφοράς μεταξύ των δύο μεθόδων για εντάσεις μίας και δύο αλληλεπιδράσεων ..... 63

<b>Πίνακας 15.</b> Τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης μέσω του PyMCA για το κράμα $Cu_{50}Co_{50}$ όπως εμφανίζονται αμέσως μετά το fitting εφαρμόζοντας ως φάσμα ιονισμού το “Real”, το “BP-A” και το “BP-B” φάσμα. Επιπλέον αναγράφεται η σχετική απόκλιση R% από τις ονομαστικές τιμές .....	74
<b>Πίνακας 16.</b> Τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης μέσω του PyMCA για το κράμα $Cu_{50}Co_{30}Mn_{20}$ όπως αποτυπώνονται στο περιβάλλον του PyMCA μετά το fitting εφαρμόζοντας ως φάσμα ιονισμού το “Real”, το “BP-A” και το “BP-B” φάσμα. Δίνεται επίσης η σχετική απόκλιση R% από τις ονομαστικές τιμές .....	74
<b>Πίνακας 17.</b> Τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης μέσω του PyMCA για το κράμα $Cu_{50}Sn_{50}$ εφαρμόζοντας ως φάσμα ιονισμού το “Real”, το “BP-A” και το “BP-B” φάσμα. Δίνεται επίσης η σχετική απόκλιση R% από τις ονομαστικές τιμές.....	74
<b>Πίνακας 18.</b> Τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα των κατά βάρος συγκεντρώσεων για τα κράματα $Cu_{50}Co_{50}$ , $Cu_{50}Co_{30}Mn_{20}$ και $Cu_{50}Sn_{50}$ .....	75
<b>Πίνακας 19.</b> Καταγραφή των μετρούμενων φωτονίων (counts) για τις Κα μεταβάσεις του κάθε στόχου .....	80
συγκεντρωτικά και για τους τέσσερεις διαφορετικούς συνδιασμούς παραμέτρων διεξαγωγής του πειράματος .....	80
<b>Πίνακας 20.</b> Συγκεντρωτικός πίνακας καταγραφής των flux που αντιστοιχούν στον κάθε μονοστοιχειακό στόχο για κάθε ένα σετ πειραματικών μετρήσεων .....	84
75 25	
συνθήκες μέτρησης.....	87
<b>Πίνακας 22.</b> Συγκεντρωτική καταγραφή κλασμάτων μάζας για το $Cu_{89}Zn_5Sn_1Al_5$ για κάθε διαφορετικό	
<b>Πίνακας 21.</b> Εξαγόμενες κατά βάρος συγκεντρώσεις για το κράμα Cu Ni για τις διαφορετικές	
περιβάλλον μέτρησης συνδικάστηκα με την εκάστοτε ροή φωτονίων που χρησιμοποιήθηκε για την μέθοδο ποσοτικού προσδιορισμού των στοιχείων .....	88
<b>Πίνακας 23.</b> Κανονικοποιημένα κλάσματα μάζας για τα στοιχεία του κράματος $Cu_{75}Ni_{25}$ .....	89
<b>Πίνακας 24.</b> Κανονικοποιημένα κλάσματα μάζας για τα στοιχεία του κράματος $Cu_{89}Zn_5Sn_1Al_1$ .....	89

## Θεωρητικό Μέρος Αλληλεπίδραση Ακτίνων-X με την ύλη

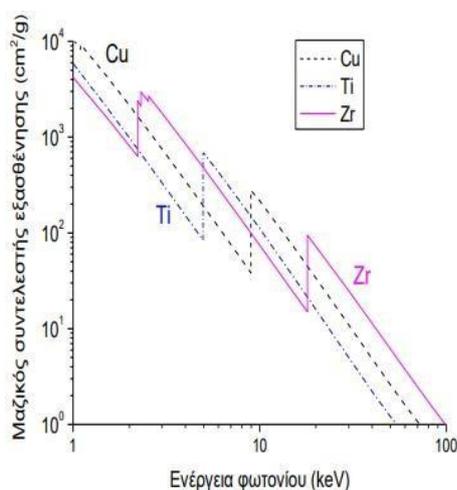
Οι ακτίνες-X είναι μέρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ιονίζουσας ακτινοβολίας με μήκος κύματος προσεγγιστικά να κυμαίνεται μεταξύ των 0.1nm έως 10 nm ή διαφορετικά η ενέργειά τους κυμαίνεται μεταξύ 0.1 με 100 keV [1].

Οι τρόποι με τους οποίους μπορούν να αλληλεπιδράσουν οι ακτίνες X με την ύλη είναι είτε μέσω απορρόφησης είτε μέσω σκέδασης. Η διέλευση της ακτινοβολίας από την ύλη περιγράφεται μαθηματικά από τον Νόμο Beer-Lamber :  $I = I_0 e^{-\mu \rho \xi}$ , όπου  $I$  είναι η ένταση της δέσμης που διέρχεται,  $I_0$  είναι η ένταση της αρχικής δέσμης της ακτινοβολίας,  $\xi$  είναι το πάχος του στόχου,  $\rho$  η πυκνότητα του υλικού από το οποίο διέρχεται η ακτινοβολία και  $\mu$  ο μαζικός συντελεστής εξασθένησης.

Ο μαζικός συντελεστής εξασθένησης συμπεριλαμβάνει τις συνεισφορές όλων των αλληλεπιδράσεων που πραγματοποιεί η ακτινοβολία με την ύλη. Πιο συγκεκριμένα, για τιμές ενέργειας φωτονίων στην περιοχή των ακτίνων-X  $\mu = \tau + \sigma$ , όπου  $\tau$  είναι ο συντελεστής φωτοϊονισμού και είναι κυρίαρχος για χαμηλές τιμές ενέργειας, ενώ  $\sigma$  είναι ο συντελεστής σκέδασης η τιμή του οποίου αυξάνει με την αύξηση της ενέργειας [1,3]. Όλες οι αλληλεπιδράσεις εξαρτώνται τόσο από το υλικό όσο και από την τιμή του μήκους κύματος (ή της ενέργειας) της ακτινοβολίας.

### Φωτοηλεκτρική Απορρόφηση

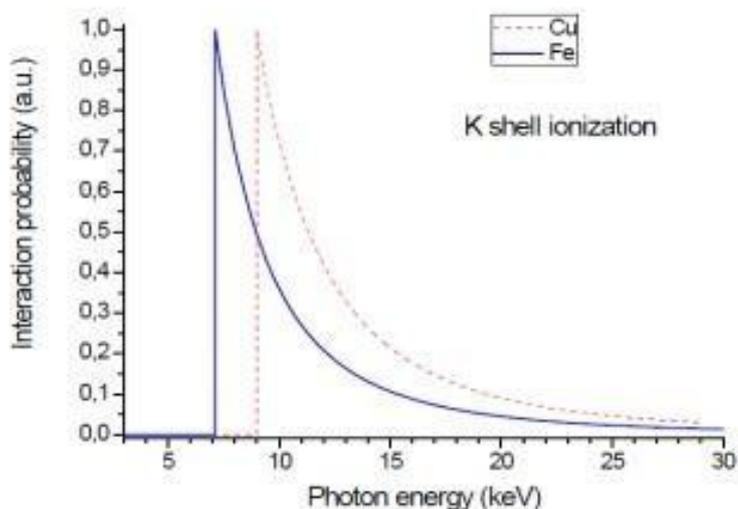
Η φωτοηλεκτρική απορρόφηση είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός αλληλεπίδρασης. Ο μαζικός συντελεστής φωτοηλεκτρικής απορρόφησης μειώνεται όσο αυξάνει η ενέργεια του φωτονίου και προσεγγιστικά είναι αντιστρόφως ανάλογος της τρίτης δύναμης της ενέργειας του φωτονίου  $E_\phi$ . Η εξάρτηση του μαζικού συντελεστή απορρόφησης από την ενέργεια του φωτονίου παρουσιάζει ασυνέχειες σε συγκεκριμένες ενέργειες φωτονίων, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε άτομο. Η απότομη αύξηση της τιμής του μαζικού συντελεστή εξασθένησης ονομάζεται αιχμή απορρόφησης. Οι ενέργειες φωτονίων, στις οποίες παρατηρούνται οι αιχμές απορρόφησης, είναι ίσες με τις ενέργειες ιονισμού των ηλεκτρονίων του ατόμου [4]. Ενδεικτικά στο **Σχήμα 1** αποτυπώνεται η συμπεριφορά του μαζικού συντελεστή εξασθένησης συναρτήσει της ενέργειας του φωτονίου για τα στοιχεία Cu, Ti, Zr [1,5].



Σχήμα 1. Εξάρτηση μαζικού συντελεστή εξασθένησης  $\mu$  από την τιμή της ενέργειας του φωτονίου για τα στοιχεία Zr, Ti, Cu [1].

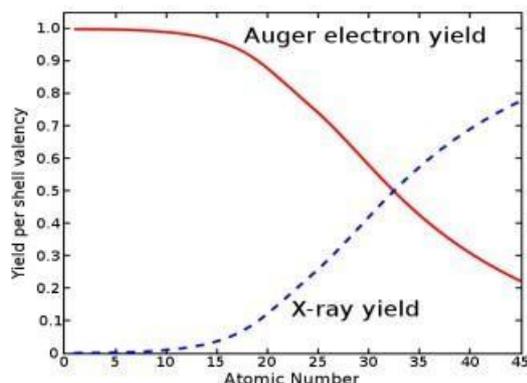
Το φαινόμενο της φωτοηλεκτρικής απορρόφησης όπως προαναφέρθηκε είναι κυρίαρχο κυρίως στις περιπτώσεις όπου τα φωτόνια έχουν χαμηλές τιμές ενέργειας. Στην φωτοηλεκτρική απορρόφηση είναι απαραίτητη προϋπόθεσή η ενέργεια του φωτονίου ( $E_\phi$ ) να είναι μεγαλύτερη της ενέργειας δέσμησης του ηλεκτρονίου ( $E_{ion}$ ) στην αντίστοιχη στιβάδα. Η πιθανότητα φωτοϊονισμού είναι συνάρτηση της ενέργειας του φωτονίου και μέγιστη όταν η ενέργεια του είναι οριακά

μεγαλύτερη από την ενέργεια ιονισμού του ατομικού ηλεκτρονίου. Για ενέργεια φωτονίου μεγαλύτερη της ενέργειας ιονισμού ( $E_{\phi} > E_{ion}$ ) η πιθανότητα φωτοϊονισμού ελαττώνεται όσο η ενεργειακή διαφορά  $E_{\phi} - E_{ion}$  μεγαλώνει. Στο **Σχήμα 2** αποτυπώνεται γραφικά η εξάρτηση της πιθανότητας αλληλεπίδρασης από την τιμή του φωτονίου της K στιβάδα για στοιχεία Cu και Fe [1].



Σχήμα 2. Εξάρτηση Πιθανότητας φωτοϊονισμού από την ενέργεια του φωτονίου για τα στοιχεία Cu και Fe [1].

Κατά τη διαδικασία του φωτοϊονισμού, φωτόνια με ενέργεια στην περιοχή των ακτίνων -X προσπίπτουν στον στόχο και απορροφούνται από ηλεκτρόνια εσωτερικών ατομικών τροχιακών των στοιχείων του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια αυτά έχοντας πλέον κινητική ενέργεια ίση με την ενεργειακή διαφορά  $E_{\phi} - E_{ion}$  απομακρύνονται από το δείγμα δημιουργώντας έτσι οπές στα εσωτερικά τροχιακά των ατόμων και καθιστούν πλέον τα άτομα ιονισμένα. Η συγκεκριμένη κατάσταση είναι ασταθής και σε χρόνο της τάξης των  $10^{-16} - 10^{-18}$  sec [2] το άτομο μέσω δύο διαφορετικών μηχανισμών επιθυμεί να καλύψει τις οπές με ηλεκτρόνια ανώτερων τροχιακών, είτε μέσω φωτονικής είτε μέσω μη φωτονικής αποδιέγερσης, ώστε να μπορέσει να επανέλθει στη βασική κατάσταση. Η διαδικασία κάλυψης της οπής γίνεται τυχαία. Φωτονική αποδιέγερση είναι η διαδικασία όπου ένα ηλεκτρόνιο ανώτερου τροχιακού μεταπίπτει στην οπή της κατώτερης στιβάδας για να την καλύψει, και την περίσσεια της ενέργειας του την απελευθερώνει ως φωτόνιο με ενέργεια ίση με την ενεργειακή διαφορά των δύο επιπέδων. Η περίσσεια της ενέργειας αυτής εμπίπτει στο ενεργειακό εύρος των ακτίνων-X. Στην περίπτωση μη φωτονικής αποδιέγερσης (ή αποδιέγερσης Auger) η ενέργεια που εκλύεται κατά την μετάπτωση του ηλεκτρονίου προσφέρεται για την απομάκρυνση ενός επιπλέον ηλεκτρονίου από το άτομο, το οποίο ονομάζεται ηλεκτρόνιο Auger. Το άτομο στην τελική του κατάσταση είναι διπλά ιονισμένο. Ο μηχανισμός κάλυψης της οπής δεν μπορεί να προβλεφθεί με βεβαιότητα παρά μόνο μέσω πιθανοτήτων. Η πιθανότητα κάλυψης της οπής μέσω φωτονικής αποδιέγερσης περιγράφεται από τον συντελεστή φθορισμού (fluorescence yield)  $\omega$  ενώ η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί αποδιέγερση μέσω εκπομπής ηλεκτρονίου Auger ονομάζεται συντελεστής Auger  $\alpha$  (Auger yield) [2]. Το άθροισμα και των δύο μηχανισμών για οποιαδήποτε μετάβαση ισούται με την μονάδα. Στο **Σχήμα 3** φαίνεται η εξάρτηση της πιθανότητας πραγματοποίησης οποιουδήποτε από τους δύο μηχανισμούς αποδιέγερσης συναρτήσει του ατομικού αριθμού. Ο μηχανισμός Auger ευνοείται σε στοιχεία χαμηλού ατομικού αριθμού ενώ ο φθορισμός κυριαρχεί όσο ο ατομικός αριθμός αυξάνεται.



Σχήμα 3. Εξάρτηση συντελεστών φθορισμού και Auger από τον ατομικό αριθμό Z [2].

Κατά την φωτονική αποδιέγερση εκπέμπεται ενέργεια στην ενεργειακή περιοχή των ακτίνων Χ. Η ενέργεια αυτή είναι χαρακτηριστική και ανάλογη του ατομικού αριθμού του στοιχείου από το

οποίο εκτέμφθηκε και υπακούει στο νόμο του Moseley όπου  $\frac{1}{\lambda} = K (Z-s)^2$  όπου Z είναι ο ατομικός αριθμός του εκάστοτε στοιχείου και K, s ορισμένες σταθερές [2]. Συγκεκριμένα, η s καλείται σταθερά θωράκισης και λαμβάνει τιμή κοντά στο ένα, ενώ η σταθερά K έχει τιμή διαφορετική για κάθε σειρά γραμμών εκπομπής (π.χ. K<sub>α</sub> γραμμές, L<sub>α</sub> γραμμές κ.ο.κ). Η εκπεμπόμενη αυτή ακτινοβολία λειτουργεί ως δαχτυλικό αποτύπωμα για τα στοιχεία του στόχου που την εκπέμπουν. Η ονοματολογία των ηλεκτρονίων μεταβάσεων για τις K και L στιβάδες δίνονται στον **Πίνακας 1** και στον **Πίνακας 2**.

Ονοματολογία K μεταβάσεων	
Μετάβαση	Φασματοσκοπικός Συμβολισμός
KL3	Kα <sub>1</sub>
KL2	Kα <sub>2</sub>
KL23	Kα <sub>1,2</sub>
KM2,3	Kβ <sub>1,3</sub>
KN2,3	Kβ <sub>2,4</sub>

Πίνακας 1. Ονοματολογία K μεταβάσεων.

Ονοματολογία L μεταβάσεων					
L1 Μεταβάσεις		L2 Μεταβάσεις		L3 Μεταβάσεις	
Μετάβαση	Φασματοσκοπικός συμβολισμός	Μετάβαση	Φασματοσκοπικός συμβολισμός	Μετάβαση	Φασματοσκοπικός συμβολισμός
L1M1		L2M1	L <sub>η</sub>	L3M1	L <sub>ι</sub>
L1M2	Lβ <sub>4</sub>	L2M2		L3M2	L <sub>ι</sub>
L1M3	Lβ <sub>3</sub>	L2M3	Lβ <sub>17</sub>	L3M3	L <sub>ι</sub>
L1M4	Lβ <sub>10</sub>	L2M4	Lβ <sub>1</sub>	L3M4	Lα <sub>2</sub>
L1M5	Lβ <sub>9</sub>	L2M5		L3M5	Lα <sub>1</sub>
L1N1		L2N1	Lγ <sub>5</sub>	L3N1	Lβ <sub>6</sub>
L1N2	Lγ <sub>2</sub>	L2N2		L3N2	
L1N3	Lγ <sub>3</sub>	L2N3		L3N3	
L1N4		L2N4	Lγ <sub>1</sub>	L3N4	Lβ <sub>15</sub>

L1N5		L2N5		L3N5	Lβ <sub>2</sub>
L1N6		L2N6	L <sub>γ</sub>	L3N6	L <sub>γ</sub>
L1N7		L2N7	L <sub>γ</sub>	L3N7	L <sub>γ</sub>

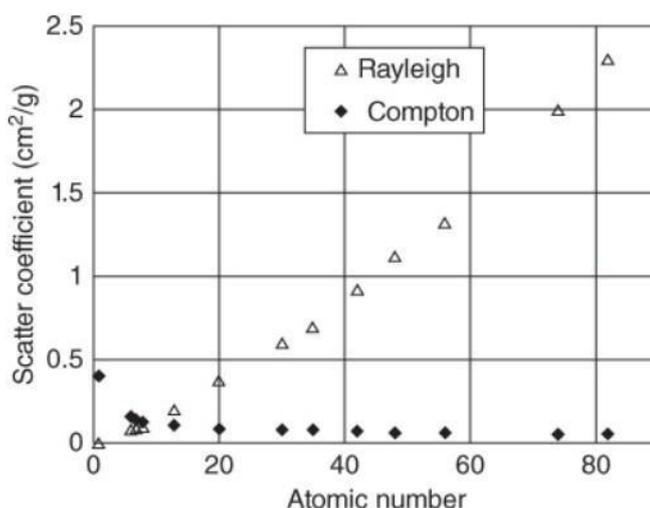
Πίνακας 2. Ονοματολογία L μεταβάσεων.

### Σκέδαση

Το φαινόμενο σκέδασης μπορεί να πραγματοποιείται είτε ελαστικά (Σκέδαση Rayleigh) κατά το οποίο μετά τη σκέδαση το φωτόνιο συνεχίζει να έχει την ίδια τιμή ενέργειας όπως πριν, μόνο που η κατεύθυνση διάδοσης της ακτινοβολίας του έχει πλέον αλλάξει, είτε ανελαστικά (Σκέδαση Compton) όπου το φωτόνιο δίνει μέρος της ενέργειας του σε ένα ηλεκτρόνιο εξωτερικού ατομικού τροχιακού του ατόμου που λειτουργεί ως σκεδαστής μεταβάλλοντας έτσι την ενέργεια του κατά κατεύθυνση και τιμή [3]. Η τιμή της ενέργειας του φωτονίου όταν σκεδάζεται ανελαστικά δίνεται από τη σχέση  $E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{m_0c^2}(1 - \cos\phi)}$  όπου φ είναι η γωνία σκέδασης και  $m_0$  η μάζα ηρεμίας του ηλεκτρονίου

$$E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{m_0c^2}(1 - \cos\phi)}$$

Στην ελαστική σκέδαση συνεισφέρουν όλα τα ηλεκτρόνια του ατόμου επομένως η αλληλεπίδραση αυτή εξαρτάται από την τιμή του ατομικού αριθμού του εκάστοτε στοιχείου. Στην περίπτωση της ανελαστικής σκέδασης επειδή το φαινόμενο υλοποιείται για εξωτερικά και χαλαρά συνδεδεμένα με τον πυρήνα ηλεκτρόνια η όποια διαφοροποίηση του ατομικού αριθμού δεν επηρεάζει το φαινόμενο. Στο **Σχήμα 4** αποτυπώνεται οι συντελεστές ελαστικής και μη ελαστικής σκέδασης συναρτήσει του ατομικού αριθμού για τιμή ενέργειας κοντά στα 20 keV τιμή παρόμοια με αυτή της Kα του Rh, από τις πλέον συνηθισμένες μεταβάσεις για τις λυχνίες των φασματοσκοπίων ακτίνων-X [3]. Οι συντελεστές για τη σκέδαση Rayleigh αυξάνονται σχεδόν αναλογικά με τον ατομικό αριθμό ενώ για την ανελαστική σκέδαση οι συντελεστές μένουν σχεδόν ανεπηρέαστοι παρατηρώντας μόνο πως για ελαφρύτερα στοιχεία είναι ελαφρώς μεγαλύτεροι.



Σχήμα 4. Συντελεστές Σκέδασης σαν συνάρτηση του Z για ενέργεια 20 keV [3].

Η συμπεριφορά αυτών των συντελεστών μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως ο λόγος ( $I^{inel}/I^{el}$ ) της έντασης των ανελαστικών σκεδάσεων ( $I^{inel}$ ) προς την ένταση των ελαστικών σκεδάσεων ( $I^{el}$ ) εξαρτάται από τη σύνθεση του δείγματος. Για ελαφριές μήτρες ο λόγος  $I^{inel}/I^{el}$  αυξάνεται λόγω της μικρής τιμής της  $I^{el}$  ενώ για βαριές μήτρες ο λόγος  $I^{inel}/I^{el}$  μικραίνει λόγω της αύξησης της τιμής  $I^{el}$  [3].

## Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ

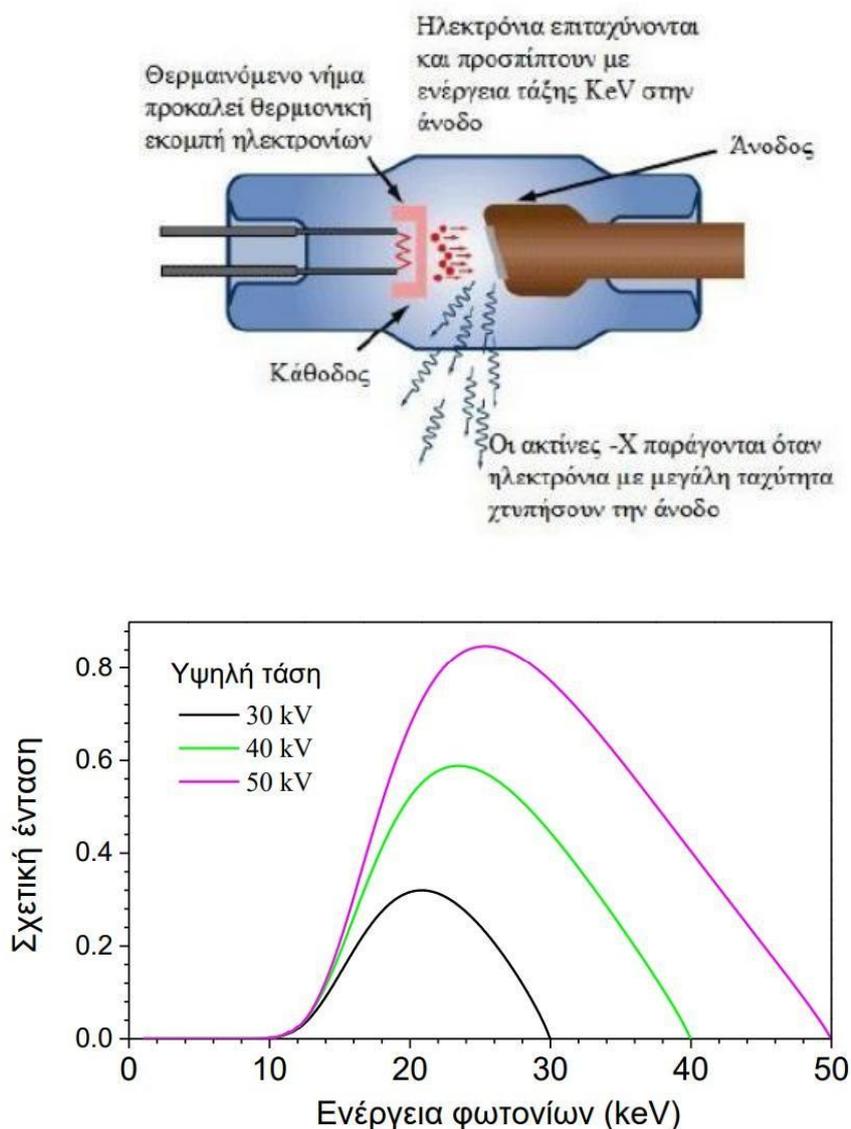
Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ είναι μια μη καταστρεπτική αναλυτική τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για την στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση υλικών. Τα υπό μελέτη δείγματα μπορεί να είναι τόσο άμορφα όσο και κρυσταλλικά με τη φυσική τους κατάσταση να είναι είτε στερεή, είτε υγρή είτε αέρια.

Ένα τυπικό φασματοσκόπιο ακτίνων Χ αποτελείται από τα εξής στοιχεία: μια πηγή ιονισμού, αυτό τον ρόλο συνήθως λαμβάνει η λυχνία ακτίνων-Χ, το προς ανάλυση δείγμα και ένα στοιχείο ανίχνευσης που έχει το ρόλο να ανιχνεύσει την εξερχόμενη ακτινοβολία και να την διαχωρίσει κατάλληλα. Τα συγκεκριμένα στοιχεία της διάταξης μπορούν να πλαισιώνουν ακόμη και άλλα εξαρτήματα που έχουν στόχο να προσδώσουν στο όργανο μια συγκεκριμένη λειτουργία ανάλογη στο που επιθυμείται να εστιαστεί η μελέτη του κάθε δείγματος. Τέτοια στοιχεία μπορεί να είναι οπτικές ίνες, διαφορετικές μάσκες (δηλαδή εξαρτήματα κατάλληλα για την κεφαλή της λυχνίας ώστε να ρυθμίζεται το ίχνος της δέσμης με συγκεκριμένο σχήμα) , φίλτρα διαμόρφωσης είτε για την προσπίπτουσα είτε για την εξερχόμενη δέσμη, παροχή He για εξασφάλιση συνθηκών συγκεκριμένης ατμόσφαιρας[3].

Ο τρόπος που πραγματοποιείται η διασπορά του φάσματος φθορισμού κατατάσσει τους ανιχνευτές σε δύο κατηγορίες: στο φασματόμετρο διασποράς μήκους κύματος (WDS) και στο φασματόμετρο διασποράς ενέργειας (EDS) [3]. Η λειτουργία του WDS βασίζεται στον ενεργειακό διαχωρισμό των ακτίνων Χ από έναν κρύσταλλο περίθλασης, η διάκρισή των οποίων γίνεται σύμφωνα με το νόμο του Bragg. Ο ανιχνευτής EDS ανιχνεύει την ενέργεια που ακτινοβολεί το δείγμα μέσω του ημιαγωγικού υλικού του ανιχνευτή που μετατρέπει τις ενέργειες σε ηλεκτρικά σήματα. Το EDS προσφέρει ταχεία ανάλυση και χρησιμοποιείται ευρέως λόγω της ευκολίας ενσωμάτωσής του, αν και έχει χαμηλότερη ενεργειακή διακριτικότητα σε σχέση με το WDS.

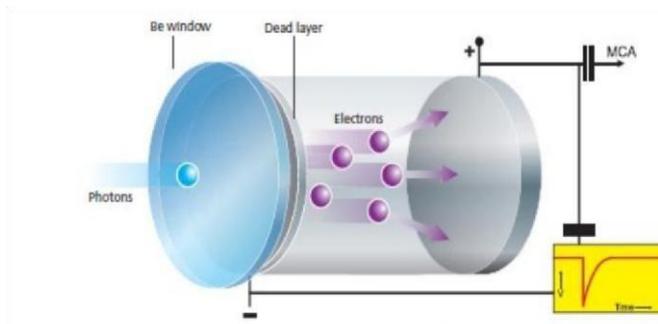
Κατά τη λειτουργία του οργάνου, αρχικά η λυχνία ακτίνων-Χ εκπέμπει πολυχρωματική δέσμη φωτονίων ακτίνων-Χ παραγόμενη με τη βοήθεια φερμιονικής εκπομπής κατά την οποία τα ηλεκτρόνια στο θερμαινόμενο νήμα που βρίσκεται εντός θαλάμου κενού επιταχύνονται από το εφαρμοζόμενο δυναμικό μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Τα ηλεκτρόνια αυτά αφού επιταχυνθούν προσπίπτουν απευθείας σε ένα στρώμα από υψηλής καθαρότητας μέταλλο (π.χ Cr, Rh, W, Mo, Pd,...). Τα ηλεκτρόνια συναντώντας το υλικό της ανόδου σκεδάζονται από τους πυρήνες των ατόμων και επιβραδυνόμενα εκπέμπουν ένα συνεχές φάσμα φωτονίων ακτίνων-Χ (Bremsstrahlung). Αθροιστικά σε αυτό εμφανίζονται και οι χαρακτηριστικές γραμμές φθορισμού του υλικού της ανόδου. Έτσι, η λυχνία ακτίνων-Χ εκπέμπει πολυχρωματική δέσμη φωτονίων η οποία λόγω του εύρους που καλύπτει είναι κατάλληλη για την διέγερση χαρακτηριστικών γραμμών σε ένα ευρύ σύνολο ατομικών αριθμών [6-8]. Στο **Σχήμα 5** βλέπουμε μια διατομή της λυχνίας ακτίνων-Χ με υλικό ανόδου το βολφράμιο (W) παράλληλα για διαφορετικά δυναμικά επιτάχυνσης αποτυπώνεται το φάσμα της συνεχούς ακτινοβολίας χωρίς τις χαρακτηριστικές κορυφές. Η εκπεμπόμενη ενεργειακή κατανομή φωτονίων εξαρτάται τόσο από τις κατασκευαστικές παραμέτρους της λυχνίας (υλικό της ανόδου, γωνία πρόσπτωσης των ηλεκτρονίων στην άνοδο, γωνία εξόδου των ακτίνων-Χ από την άνοδο, παράθυρο λυχνίας), όσο και από τις παραμέτρους λειτουργίας (υψηλή τάση μεταξύ ανόδου-καθόδου, ρεύμα της λυχνίας). Η μέγιστη ενέργεια των φωτονίων είναι ίση με την εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού επί το φορτίο του ηλεκτρονίου, αυτό σημαίνει πως για διαφορά δυναμικού 40 kV η μέγιστη παραγόμενη ενέργεια φωτονίου είναι 40 keV. Να σημειωθεί πως το παραγόμενο φάσμα ακτίνων -Χ μέσω της παρουσίας της ακτινοβολίας συνεχούς Bremsstrahlung [38] και των χαρακτηριστικών κορυφών των στοιχείων της ανόδου είναι ικανό να ιονίσει πληθώρα στοιχείων και να αυξήσει το εύρος των μετρήσεων. Παρόλα αυτά συχνά δημιουργεί ένα ισχυρό υπόβαθρο σκέδασης το οποίο δυσχεραίνει το παραγόμενο σήμα του ανιχνευτή. Για αυτό ακριβώς το λόγο ανάλογα με το τι στοιχεία και τι ενεργειακά εύρη είναι στο αντικείμενο την διερεύνησης

χρησιμοποιούνται κατάλληλα φίλτρα διαμόρφωσης τα οποία τροποποιούν το φάσμα λυχνίας που φτάνει εν τέλει να ιονίσει το δείγμα.



Σχήμα 5 . Περιγραφή της διαδικασίας παραγωγής φάσματος ιονισμού μέσω φερμιονικής εκπομπής και αναπαράσταση του συνεχούς μέρους του φάσματος της λυχνίας ακτίνων-X με υλικό ανόδου Βολφράμιο(W) για διαφορετικές τιμές δυναμικών επιτάχυνσης [2].

Στη συνέχεια, στο δείγμα με την ακτινοβολία πραγματοποιούνται αλληλεπιδράσεις μεταξύ της ακτινοβολίας και της ύλης. Αυτές μπορούν να αφορούν ελαστική και ανελαστική σκέδαση, όπως και απορρόφηση. Το δείγμα λόγω πραγματοποίησης φωτοηλεκτρικού φαινομένου παρουσιάζει οπές. Μέρος των οπών στατιστικά προκύπτει είτε μέσω η φωτονικής, μέσω εκπομπής ηλεκτρονίων Auger, είτε μέσω φωτονικής αποδιέγερσης με εκπομπή ακτίνων -X. Η ακτινοβολία ακτίνων-X που εκπέμπεται από το δείγμα ανιχνεύεται μέσω ανιχνευτή στερεάς κατάστασης (EDS) (Σχήμα 6) .



Σχήμα 6. Αναπαράσταση Ανιχνευτή Στερεάς κατάστασης [2].

Η ανίχνευση του φωτονίου, καθώς και ο προσδιορισμός της ενέργειάς του, επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ανιχνευτή στερεάς κατάστασης. Ο ανιχνευτής αποτελείται από μία φωτοευαίσθητη περιοχή πυριτίου, γερμανίου ή άλλου ημιαγωγικού υλικού. Το φωτόνιο κατά την πρόσπτωσή του στον ανιχνευτή παράγει παλμό τάσης, ο οποίος είναι ανάλογος της ενέργειας του φωτονίου. Η παρουσία του παλμού πιστοποιεί την ανίχνευση του φωτονίου, ενώ ο προσδιορισμός του ύψους του παλμού προσδιορίζει την ενέργεια του φωτονίου. Πιο συγκεκριμένα, ο ανιχνευτής μετατρέπει το φωτόνιο σε παλμό τάσης, ο οποίος είναι ανάλογος της ενέργειας του φωτονίου. Ο παλμός οδηγείται σε προενισχυτή, ενισχύεται περαιτέρω σε κατάλληλο ενισχυτή και προσδιορίζεται το ύψος του με την βοήθεια αναλυτή ύψους παλμών (Pulse Height Analyzer, PHA). Τέλος, με τη βοήθεια ενός αναλυτή πολλών καναλιών (Multi Channel Analyzer) καταχωρείται σε μνήμη ανάλογα με το ύψος του. Η μνήμη του MCA οδηγείται στον υπολογιστή. Η απεικόνιση των περιεχομένων της μνήμης αποτελεί το μετρούμενο φάσμα [2,3,9,34,37,38].

### Εντάσεις χαρακτηριστικών κορυφών - Εξίσωση Sherman

Τα φωτόνια τα οποία παράγονται ως αποτέλεσμα της φωτονικής αποδιέγερσης των ατόμων του στόχου έχουν πιθανότητα να ανιχνευθούν από τη διάταξή του φασματοσκοπίου. Η πιθανότητα αυτή μπορεί να υπολογισθεί θεωρώντας την τελική της τιμή ως το γινόμενο των πιθανοτήτων των διαδοχικών βημάτων αλληλεπίδρασης που συναντά το φωτόνιο από την δημιουργία του έως την ανίχνευσή του [10].

Έτσι, λαμβάνοντας υπόψιν την γεωμετρία της διάταξης στο **Σχήμα 7**. Η πιθανότητα  $P_1$  ένα αρχικό φωτόνιο της πηγής να διεισδύσει σε βάθος  $x$  εντός του στόχου δίνεται από τη σχέση  $P_1 = e^{-\mu_{in} \rho(x/\sin\phi)}$  το ολικό μαζικό συντελεστή εξασθένισης να υπολογίζεται για την αρχική ενέργεια των

φωτονίων της δέσμης  $e_{in}$  με  $\mu_{in} = \sum_n C_{Zn} \mu_{Zn} = C_Z \tau_Z^{sh} \rho$  είναι η πιθανότητα να υποστεί  $\phi$   $Zn, P_{sin}$

φωτοηλεκτρική απορρόφηση σε βάθος  $(x, x + dx)$  με το μαζικό συντελεστή φωτοηλεκτρικής απορρόφησης της  $sh$  στοιβάδας του στοιχείου  $Z$  να υπολογίζεται για την ενέργεια της εισερχόμενης δέσμης  $e_{in}$ ,  $\rho_3 = \omega_Z^{-sh} \omega_Z^j$  είναι η πιθανότητα η  $sh$  στοιβάδα του στοιχείου  $Z$  να καλυφθεί μέσω  $j$

φωτονικής μετάβασης, ως  $P_4 = \frac{d\Omega}{4\pi}$  υπολογίζεται η πιθανότητα ένα φωτόνιο ενέργειας  $e_{out}$  να κατευθυνθεί προς τον ανιχνευτή. Παράλληλα,  $d\Omega$  ορίζεται η στερεά γωνία του ανιχνευτή,  $P_5 = e^{-\mu_{out} \rho(x/\sin)}$  πιθανότητα εξόδου του φωτονίου από το στόχο όπου  $\mu_{out} = \sum_n C_{Zn} \mu_{Zn}$  με τον ολικό μαζικό συντελεστή εξασθένισης να υπολογίζεται για την ενέργεια  $e_{out}$  του εξερχόμενου φωτονίου και τέλος  $P_6 = \epsilon_d(e_{out})$  προσδιορίζεται η πιθανότητα ανίχνευσης του φωτονίου μέσω της διάταξης. Συμπερασματικά, η συνολική πιθανότητα ένα φωτόνιο της πηγής να προκαλέσει φθορισμό συγκεκριμένης χαρακτηριστικής ακτινοβολίας σε βάθος  $(x, x+dx)$  και αυτό να καταγραφεί από τον ανιχνευτή δίνεται από τη σχέση

$$P_z^j(x, x + dx) = P_1 \cdot P_2 \cdot P_3 \cdot P_4 P_5 \cdot P_6.$$

Η ένταση φθορισμού της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας που καταγράφει ο ανιχνευτής προερχόμενη από το βάθος (x, x+dx) λεπτού υμενίου δίνεται από τη σχέση  $I_{Z,E}^j(x, x + dx)$  =  $I^E P_z^j(x, x + dx)$ . Προχωρώντας στις αντικαταστάσεις των πιθανοτήτων οδηγούμαστε στην τελική έκφραση που ονομάζεται εξίσωση Sherman [10]:

$$I_{Z,E}^j(x, x + dx) = (Cz \cdot \rho \cdot dx) \cdot (I_{Ei} \cdot d\Omega \cdot \omega_Z^{sh} \cdot \omega_Z^j \cdot \frac{4\pi}{\epsilon_j} \cdot e^{-\mu_E x} \cdot \sin\phi) \quad (1)$$

όπου:

$$\mu_E = \mu_j + \mu_{Ei} \cdot \sin\psi \quad (2)$$

Η φυσική σημασία των παραμέτρων της εξίσωσης (1) δίνεται στον Πίνακας 3.

Στην περίπτωση στόχου πεπερασμένου πάχους ξ η ένταση  $I_{Z,E}^j(\xi)$  της "j" μετάβασης του στοιχείου Z δίνεται από τη σχέση :

$$I_{Z,E}^j(\xi) = Cz \cdot \rho \cdot \int_0^\xi e^{-\mu \cdot x} \cdot I_{Ei} \cdot (\tau_{ZE,ish} \cdot \sin 4\pi\phi \cdot \omega_Z^{sh} \cdot \omega_Z^j) \cdot d\Omega \quad (3)$$

Η ποσότητα

$$\int_0^\xi e^{-\mu \cdot x} \cdot I_{Ei} \cdot (\tau_{ZE,ish} \cdot \sin 4\pi\phi \cdot \omega_Z^{sh} \cdot \omega_Z^j) \cdot d\Omega \quad (4)$$

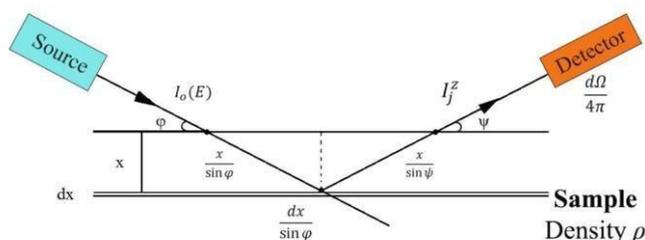
περιγράφει την ευαισθησία του φασματοσκοπίου S για την συγκεκριμένη χαρακτηριστική μετάβαση, ενώ ο όρος

$$\frac{1 - e^{-\mu \cdot \rho \cdot \xi}}{\mu} \equiv Matrix \quad (5)$$

περιλαμβάνει την εξάρτηση της έντασης από την κατά βάρος συγκέντρωση όλων των στοιχείων που βρίσκονται στο δείγμα (φαινόμενο μήτρας). Η ύπαρξη του όρου αυτού περιπλέκει ιδιαίτερα την ποσοτική στοιχειακή ανάλυση, με βάση τις εντάσεις των χαρακτηριστικών μεταβάσεων

Με βάση τους παραπάνω ορισμούς η ένταση της χαρακτηριστικής στην περίπτωση μονοχρωματικής ιονίζουσας ακτινοβολίας δίνεται από τη σχέση :

$$I_Z^{E,j}(\xi) = C_Z \cdot Matrix \cdot Sensitivity \quad (6)$$



Σχήμα 7. Γεωμετρία εισερχομένης και εξερχομένης δέσμης ακτίνων-X στο δείγμα[10].

$\varphi$	η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης φωτονίων και της επιφάνειας στόχου,
$\psi$	η γωνία μεταξύ των φωτονίων που κατευθύνονται προς τον ανιχνευτή και της επιφάνειας του στόχου
$d\Omega$	η στερεά γωνία του ανιχνευτή
$I_j^Z(E)$	η πιθανότητα ανίχνευσης ενός εξερχόμενου φωτονίου από το δείγμα στον ανιχνευτή ενέργειας E
$E_{KZ}$	η δεσμική ενέργεια της K στοιβάδας για το στοιχείο Z
$E_{Zj}$	η ενέργεια φωτονίου της j χαρακτηριστικής μετάβασης από το στοιχείο Z
$E_{max}$	η μέγιστη ενέργεια φωτονίων που παράγεται από τη λυχνία των ακτίνων-X
$\mu_{KZ}$	ο συντελεστής φθορισμού K στοιβάδας του στοιχείου με ατομικό αριθμό Z
$\mu_{Zj}$	ο μερικός συντελεστής φθορισμού για την j φωτονική μετάβαση
$\mu_{Zj}(E)$	ο μαζικός συντελεστής εξασθένισης ως συνάρτηση της ενέργειας φωτονίων E
$\mu_m(E)$	ο φωτοηλεκτρικός μαζικός συντελεστής απορρόφησης για τον φωτοϊονισμό της K στοιβάδας του στοιχείου με ατομικό αριθμό Z για ενέργεια φωτονίων E
$\mu_{KZ}(E)$	

$P E_{kZ}(\xi)$	η ενεργός διατομή (cm <sup>2</sup> / g) για τη δημιουργία οπών στη K στοιβάδα του στοιχείου Z για την ενέργεια εισερχόμενου φωτονίου E. Είναι εξαρτώμενη μόνο από την ενέργεια διέγερσης. Αν ληφθεί υπόψη μόνο ο άμεσος φωτοϊονισμός τότε,
$\rho$	$P E_k^Z(\xi) = \rho \cdot \sigma_k^Z(\xi) \cdot E$ , η πυκνότητα του δείγματος
$C_Z$	η κατά βάρος περιεκτικότητα του στοιχείου Z στο στόχο $\mu$ ανοιγμένος ολικός μαζικός συντελεστής εξασθένησης

Πίνακας 3. Παράμετροι της εξίσωσης Sherman.

Στην περίπτωση πολυχρωματικής προσπίπτουσας ακτινοβολίας η ένταση της χαρακτηριστικής μετάβασης δίνεται από τη σχέση :

$$I_{Z,E,j}(\xi) = C_{\omega Z} \cdot \left( \int_{E_{min}}^{E_{max}} dE \cdot I_{Ei} \cdot \tau_{Z,sh} \cdot \omega_Z \cdot \omega_Z \cdot \frac{1 - e^{-\mu \rho \xi}}{\mu \sin \varphi} \cdot \pi \cdot \epsilon_{Ej} \right)^4 \cdot \mu \cdot \rho \cdot \xi \quad (7)$$

Η ευαισθησία του φασματοσκοπίου ορίζεται από τη σχέση :

$$S_{Ei} = \frac{I_{Ei} \cdot \tau_{Z,sh} \cdot \omega_Z \cdot \omega_Z \cdot \frac{1 - e^{-\mu \rho \xi}}{\mu \sin \varphi} \cdot \pi \cdot \epsilon_{Ej}}{I_{Ei} \cdot \tau_{Z,sh} \cdot \omega_Z \cdot \omega_Z \cdot \frac{1 - e^{-\mu \rho \xi}}{\mu \sin \varphi} \cdot \pi \cdot \epsilon_{Ej}} \quad (8)$$

ενώ το φαινόμενο μήτρας από τη σχέση :

$$Matrix = \frac{1 - e^{-\mu \rho \xi}}{\mu} \quad (9)$$

Με βάση τους παραπάνω ορισμούς η ένταση της χαρακτηριστικής στην περίπτωση πολυχρωματικής ιονίζουσας ακτινοβολίας δεν μπορεί να γραφεί στην μορφή :

$$I_{Z,E,j}(\xi) \neq C_Z \cdot Matrix \cdot Sensitivity \quad (10)$$

Ενώ παράλληλα υπολογίζει εντάσεις φθορισμού για αλληλεπιδράσεις πρώτης τάξης. Αυτό συνεπάγεται ότι στην περίπτωση υπολογισμού εντάσεων για στοιχεία τα οποία παρουσιάζουν φαινόμενο μήτρας η ακρίβεια των υπολογισμών αρχίζει και μειώνεται καθώς απουσιάζουν όροι δεύτερης και τρίτης τάξης[3,8].

## Τροποποίηση Εξίσωσης Sherman για οριακές περιπτώσεις

### Στόχος απείρου πάχους :

Ένας στόχος θεωρείται απείρου πάχους όταν :

$$\mu \cdot \rho \cdot \xi \gg 1 \quad (11)$$

Η ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας  $I_{Z,j}^i$  στην περίπτωση στόχου απείρου για πολυχρωματική ακτινοβολία δίνεται από τη σχέση :

$$d\Omega \quad I_{Z,j}^i = C_Z \cdot \left( \int_{E_{min}}^{E_{max}} I_0(e_{in}) \cdot \tau_{\mu Z \hat{K}} \cdot de_{in} \right) \omega_Z^K \cdot \omega_Z^j \cdot \frac{4\pi}{\sin\varphi} \cdot \varepsilon_d(e_{out}) \quad (12)$$

$E_{min}$

Η ένταση της χαρακτηριστικής προκύπτει ότι :

- είναι ανεξάρτητη από : α) την πυκνότητα του στόχου, και β) το πάχος του στόχου,
- εξαρτάται από: α) την κατά βάρος συγκέντρωση του στοιχείου και β) από την κατά βάρος συγκέντρωση όλων των στοιχείων που βρίσκονται στο δείγμα, μέσω του μαζικού συντελεστή εξασθένησης M. Η εξάρτηση της έντασης από την κατά βάρος συγκέντρωση όλων των στοιχείων που βρίσκονται στο δείγμα αποτελεί το φαινόμενο μήτρας και περιπλέκει ιδιαίτερα την ποσοτική στοιχειακή ανάλυση.

### Λεπτός στόχος:

Ένας στόχος θεωρείται απειροστού πάχους “λεπτό υμένιο” όταν :

$$\mu \cdot \rho \cdot \xi \ll 1 \quad (13)$$

Η ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας  $I_{Z,j}^i$  στην περίπτωση λεπτού στόχου για πολυχρωματική ακτινοβολία δίνεται, σύμφωνα με τη σχέση:

$$I_{Z,j}^i(0) = C \int_{E_{min}}^{E_{max}} dE \cdot I_{E,i} \cdot \tau_{ZE,i}^{sh} \cdot (\omega_Z^{sh} \cdot \omega_Z^j) \cdot \sin 4\pi\varphi \cdot \varepsilon_{EZ_j} \quad (14)$$

Η ένταση της χαρακτηριστικής :

- είναι ανάλογη της κατά βάρος συγκέντρωσης του στοιχείου που εκπέμπει την χαρακτηριστική ακτινοβολία,
- δεν εξαρτάται από φαινόμενα μήτρας,
- εξαρτάται από την πυκνότητα του στόχου και το πάχος του στόχου, δηλαδή την επιφανειακή πυκνότητα,
- είναι ανάλογη της ευαισθησίας S του φασματοσκοπίου για την συγκεκριμένη μετάβαση :

$$S \equiv \int_{E_{min}}^{E_{max}} (I_{E,i} \cdot \tau_{Z,sh}^{E_i} \cdot (\omega_Z^{sh} \cdot \omega_Z^j)) dE \sin 4\pi\varphi \cdot \varepsilon_{EZ_j} \quad (15)$$

Συνεπώς η ένταση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας στην περίπτωση λεπτού στόχου δίνεται από τη σχέση :

- βάρος συγκέντρωση των λοιπών στοιχείων που βρίσκονται στο δείγμα. Συνεπώς η ένταση είναι

$$I_{Z^{E,i,j}}(0) = C_Z \cdot (\rho \cdot \xi) \cdot S \quad (16)$$

### **Εντάσεις με τη χρήση της βάσης δεδομένων xraylib**

Η xraylib (X-ray fundamental parameters library) είναι μια επιστημονική βάση δεδομένων που περιέχει βασικές φυσικές παραμέτρους οι οποίες σχετίζονται με τις αλληλεπιδράσεις της ακτινοβολίας X με την ύλη [13]. Συγκεκριμένα, η xraylib είναι μια βιβλιοθήκη ANSI-C σχεδιασμένη να παρέχει εύκολη πρόσβαση σε φυσικά δεδομένα στον τομέα των αλληλεπιδράσεων των ακτίνων X με την ύλη. Η πληροφορία που παρέχει αφορά ενέργειες χαρακτηριστικών ακτινοβολιών X (Κα, Κβ, Λα, Λβ κ.λπ.), πιθανότητες μεταβάσεων (transition probabilities), απόδοση φθορισμού (fluorescence yield), διατομές διέγερσης (ionization cross-sections), πιθανότητες μεταβάσεων (transition probabilities), μάζες ατόμων και αριθμούς πρωτονίων, φωτοηλεκτρικές διατομές. Ως βάση δεδομένων χρησιμοποιείται για πολλά προγράμματα ανάλυσης φασμάτων φθορισμού ακτίνων-X όπως είναι το PyMCA [14].

### **Ο κώδικας προσομοίωσης XMI-MSIM**

Το περιβάλλον προσομοίωσης XMI-MSIM αποτελεί έναν κώδικα ανοιχτού λογισμικού (<https://github.com/tschoonj/xmimsim/wiki>). Ο κώδικας αναπτύχθηκε από τον Dr. Tom Schoonjans σαν συνέχεια προηγούμενων προγραμμάτων προσομοίωσης του καθηγητή D. Laszli Vinzce όπου με την χρήση της μεθόδου Monte-Carlo περιγράφεται με πιθανοκρατική προσέγγιση η συμπεριφορά ενός φασματοσκοπίου ενεργειακού διασκεδασμού ακτίνων-X [20-22].

Ο κώδικας προσομοιώνει την ιστορία κάθε ξεχωριστού φωτονίου ξεκινώντας από τη στιγμή που προσπίπτει στο δείγμα λαμβάνοντας υπόψη τα γεωμετρικά και ενεργειακά χαρακτηριστικά της προσπίπτουσας δέσμης, μέχρι αυτό να απορροφηθεί ή να επανεκπεμφθεί και ενδεχομένως να ανιχνευθεί. Το δείγμα μπορεί να αποτελείται είτε από μία είτε από περισσότερες στρώσεις. Κάθε τροχιά ενός φωτονίου μοντελοποιείται σαν ένας διαδοχικός αριθμός ευθύγραμμων βημάτων με μήκος επιλεγμένο από μια εκθετική κατανομή που καθορίζεται με βάση τους μαζικούς συντελεστές εξασθένησης των διαφορετικών στοιχείων που συνθέτουν τα στρώματα που μπορεί να συναντήσει το φωτόνιο και την ενέργεια του φωτονίου. Το αρχικό βήμα  $i=0$  ξεκινάει όταν το φωτόνιο εισέρχεται στο δείγμα κατά μήκος της αρχικής του κατεύθυνσης. Στο σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου η διεύθυνση διάδοσης περιγράφεται από δύο γωνίες  $\Theta_i$  (κλίση) και  $\Phi_i$  (αζιμούθιο). Καθένα από τα βήματα οδηγεί σε αλληλεπίδραση με την ύλη (φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, ελαστική ή ανελαστική σκέδαση). Αξίζει να επισημανθεί ότι ο κώδικας XMI-MSIM επιτρέπει αλληλεπιδράσεις στην ενεργειακή περιοχή 1-100 keV, οπότε μόνο τα τρία προαναφερθέντα φαινόμενα είναι πιθανό να συμβούν· αποκλείεται η δίδυμη γένεση. Μετά από κάθε γεγονός ανάλογα με τη φύση του ο κώδικας αλλάζει την διεύθυνση ή και την ενέργεια του φωτονίου. Μια γεννήτρια ψευδοτυχαίων αριθμών του τύπου Mersenne Twister με περίοδο  $2^{19937} - 1$  και χρόνο κλήσης 5ns επιλέγει με ποιο άτομο θα αλληλοεπιδράσει το φωτόνιο, την απόσταση μεταξύ διαδοχικών αλληλοεπιδράσεων και το είδος της αλληλεπίδρασης. Όσον αφορά τις αριθμητικές τιμές των ενεργών διατομών των διαφορετικών

τρόπων αλληλεπίδρασης φωτονίου ύλης που χρησιμοποιούνται κατά το Monte-Carlo λαμβάνονται από τη βάση δεδομένων xraylib [13]. Για παράδειγμα διαβάζοντας από την βάση δεδομένων xraylib τις τιμές υπολογίζονται οι τρεις αντίστοιχες πιθανότητες κατά την αλληλεπίδραση ενός φωτονίου Χ ενέργειας 50keV με το Fe για παράδειγμα (στοιχείο που υπάρχει στο υλικό που έχει καθορίσει ο χρήστης στην αντίστοιχη διεπαφή) και με τη βοήθεια ενός τυχαίου αριθμού R αποφασίζεται ποιο από τα τρία φαινόμενα θα λάβει χώρα :  $0 < R < \tau_Z \mu_Z$  φωτοηλεκτρικό φαινόμενο  $\tau_Z \mu_Z < R < \tau_Z + \sigma_{RZ} \mu_Z$  σκέδαση Rayleigh  $\tau_Z + \sigma_{RZ} \mu_Z < R < 1$  σκέδαση Compton. Για τις αλληλεπιδράσεις σκέδασης χρειάζονται οι διαφορικές ενεργές διατομές σκέδασης που χαρακτηρίζουν τη γωνιακή κατανομή των σκεδαζόμενων φωτονίων και εξαρτώνται με τη σειρά τους από τις διαφορικές ενεργές διατομές Thompson (ελαστική σκέδαση) και Klein-Nishina (ανελαστική) καθώς και τον ατομικό παράγοντα δομής και την ασύμφωνη συνάρτηση σκέδασης που σχετίζονται με την κατανομή ηλεκτρονίων στο άτομο με το οποίο γίνεται η σκέδαση. Ο καθορισμός της γωνίας σκέδασης  $\theta$  χρησιμοποιώντας ένα τυχαίο αριθμό με βάση την αντίστροφη αθροιστική συνάρτηση κατανομής που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό και την αρχική ενέργεια του φωτονίου δεν γίνεται αναλυτικά αλλά αριθμητικά. Για κάθε στοιχείο ξεχωριστά υπολογίζεται η τιμή της συνάρτησης  $\theta = FE^{-1}(R)$  για ισαπέχοντα διαστήματα 2000 και 200 αντίστοιχα για τα R και E. Ο υπολογισμός αυτών των τιμών γίνεται κατά την εγκατάσταση του προγράμματος XMI-MSIM και οι τιμές αποθηκεύονται σε αρχείο της μορφής HDF5 και διαβάζονται στη μνήμη του υπολογιστή κάθε φορά που τρέχει το πρόγραμμα. Αν η προσομοίωση ζητήσει τιμή για τη γωνία σκέδασης που δεν πέφτει πάνω σε κάποιο σημείο του πλέγματος R-E τότε γίνεται παρεμβολή. Τα ίδια ισχύουν και για την αζιμουθιακή γωνία. Αν από τη γεννήτρια τυχαίων αριθμών επιλέχθηκε το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο ως τύπος αλληλεπίδρασης, η επόμενη επιλογή αφορά την συγκεκριμένη (υπό)στοιβάδα στην οποία έγινε το φωτοηλεκτρικό. Ανάλογα με το είδος του ατόμου και την ενέργεια διέγερσης λαμβάνονται από τον κώδικα μέχρι 9 στοιβάδες υπόψη οι K, L1, L2, L3, M1, M2, M3, M4 και M5 αποφασίζοντας με ανάλογο τρόπο. Στη συνέχεια ο κώδικας αποφασίζει με βάση τους συντελεστές φθορισμού (αριθμός εκπεμπόμενων φωτονίων ανά οπές που γεμίζουν σε έναν φλοιό) αν η αποδιέγερση είναι φωτονική δηλ. οδηγεί σε εκπομπή γραμμής φθορισμού ή παράγει ένα ηλεκτρόνιο Auger. Θα έπρεπε όμως οι συντελεστές φθορισμού να είναι ήδη διορθωμένοι για μεταβάσεις Coster-Kronig (δηλ. σπή που γεμίζει από ηλεκτρόνιο που προέρχεται από ψηλότερο υποφλοιό στον ίδιο φλοιό). Έτσι υπολογίζονται από τον κώδικα συντελεστές που αντιπροσωπεύουν τον συνολικό αριθμό χαρακτηριστικών ακτίνων-X Χ φλοιού ανά πρωτεύουσα σπή στον υποφλοιό Xi με βάση τους συντελεστές φθορισμού και τις πιθανότητες μεταβάσεων Coster-Kronig και αποφασίζεται αν η αποδιέγερση θα είναι φωτονική ή όχι. Παρά το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια Auger, όπως και τα φωτοηλεκτρόνια και τα ηλεκτρόνια Compton μπορεί να οδηγήσουν σε γένεση επιπλέον φωτονίων στο δείγμα μέσω ακτινοβολίας πέδησης και να προκαλέσουν ιονισμούς που με τη σειρά τους οδηγούν σε περισσότερα φωτόνια φθορισμού, το φαινόμενο είναι συνήθως μικρό και αγνοείται από τον κώδικα [20-22].

Αν το φωτόνιο δεν απορροφηθεί σε μια συγκεκριμένη θέση και η θέση αυτή παραμένει μέσα στον όγκο που προσομοιώνεται, υπολογίζεται το επόμενο βήμα στην τροχιά. Στην περίπτωση που το φωτόνιο βγει από τον όγκο που προσομοιώνεται, μια υπορουτίνα θα ελέγξει αν η τροχιά του το οδηγεί στον ανιχνευτή χωρίς να χτυπήσει τον ευθυγραμμιστή (αν ο χρήστης τον έχει τοποθετήσει στη γεωμετρική περιγραφή του προβλήματος). Αν αυτό όντως συμβαίνει το πρόγραμμα αποθηκεύει την τελική ενέργεια του φωτονίου, αυξάνοντας το περιεχόμενο του κατάλληλου καναλιού στη μνήμη ενός εικονικού πολυκαναλικού αναλυτή (MCA). Μετά το τέλος της προσομοίωσης η ενεργειακή κατανομή των φωτονίων πολλαπλασιάζεται με κατάλληλους όρους που αναπαριστούν την επίδραση απορροφητών κατά μήκος της δέσμης των φωτονίων τόσο στη διαδρομή μέχρι η ακτινοβολία να προσπέσει στο δείγμα όσο και στη διαδρομή προς τον ανιχνευτή (πχ. το παράθυρο του ανιχνευτή που συνήθως είναι από Be ή πολύ λεπτά πολυμερή και τη νεκρή ζώνη, στον όγκο της οποίας δεν λαμβάνει

χώρα γένεση ηλεκτρονίων-οπών στον ημιαγώγιμο ανιχνευτή) καθώς και την διάδοση στον κρύσταλλο του ανιχνευτή. Για να καταστεί δυνατή η σύγκριση με πειραματικά δεδομένα από φάσματα φθορισμού η κατανομή θα πρέπει να συνελιχθεί με την συνάρτηση απόκρισης του ανιχνευτή για να ληφθούν υπόψη η γκαουσιανή διαπλάτυνση των φασματικών γραμμών, ο ηλεκτρονικός θόρυβος και ο στατιστικός θόρυβος[16-18].

Για να μπορέσει να υλοποιηθεί η προσομοίωση το αρχικό βήμα που ζητείται από τον χρήστη είναι να συμπληρωθούν ορισμένες παράμετροι εισόδου οι οποίες αφορούν το τρόπο με τον οποίο δομείται το εικονικό πείραμα και αφορούν χαρακτηριστικά που περιγράφουν το στόχο, τη λυχνία, τον ανιχνευτή και την πορεία του φωτονίου. Αφού καλυφθεί επιτυχώς αυτή η περιγραφή στη συνέχεια μέσα από το παράθυρο ελέγχου της προσομοίωσης επιλέγονται τα κριτήρια με βάση τα οποία θα τρέξει ο κώδικας. Αφού επιλεγούν και αυτά και τρέξει η προσομοίωση με τον αλγόριθμο που περιγράφηκε παραπάνω στο τελικό παράθυρο των αποτελεσμάτων θα απεικονιστεί το φάσμα του στόχου καθώς και οι εντάσεις των κορυφών φθορισμού που το απαρτίζουν[15].

## Παράμετροι εισόδου

### Αρχικές παράμετροι

Στο περιβάλλον προσομοίωσης XMI-MSIM μέσα από τη ρύθμιση των αρχικών παραμέτρων εισόδου μπορούσαμε να επιλέξουμε τον αριθμό των φωτονίων που θα ακτινοβολήσουν το στόχο και η περιγραφή τους γίνεται με τον αριθμό φωτονίων ανά διακριτή γραμμή αλλά και ανά διάστημα. Επιπλέον χρειάζεται να αναφερθεί πόσες αλληλεπιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν από τη στιγμή που το φωτόνιο εισέρχεται στον στόχο. Μέσα από αυτή τη ρύθμιση επιλέγοντας 2 και πάνω αλληλεπιδράσεις η προσομοίωση καλύπτει και τον υπολογισμό δευτερευουσών διεγέρσεων[23].

Number of photons per interval	<input type="text" value="1000"/>
Number of photons per discrete line	<input type="text" value="5000"/>
Number of interactions per trajectory	<input type="text" value="2"/>

**Σχήμα 8.** Παράθυρο αρχικών παραμέτρων εισόδου όπως εμφανίζεται στο περιβάλλοντος προσομοίωσης XMI-MSIM.

### Χαρακτηριστικές ιδιότητες στόχου

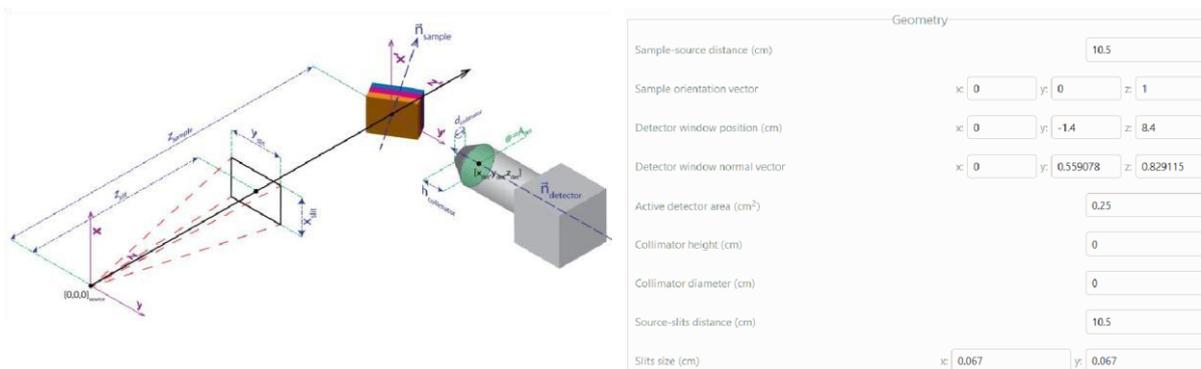
Εν συνεχεία, σκοπός είναι να προσδιοριστεί όσον το δυνατόν καλύτερα ο στόχος. Επιλέγεται με προσθήκη (add) το κάθε στοιχείο που τον απαρτίζει όπου για το κάθε ένα από αυτά σημειώνεται η κατά βάρος σύστασή του, η πυκνότητά του και το πάχος του. Με τη την καταγραφή της ονομασίας του στοιχείου που μας αφορά αυτόματα εμφανίζεται μια τιμή πυκνότητάς η οποία επιλέγεται από την βάση δεδομένων NIST που βρίσκεται ενσωματωμένη στο περιβάλλον της προσομοίωσης. Σε κάθε περίπτωση είναι δυνατή η τροποποίηση αυτής της τιμής. Με αυτό τον τρόπο προσδιορίζονται τα στρώματα από τα οποία αποτελείται ο στόχος. Κατά τον ίδιο τρόπο εισάγονται και οι παράμετροι των στοιχείων που απαρτίζουν την ατμόσφαιρα στην οποία βρίσκεται ο στόχος. Η θέση του κάθε στοιχείου στον κατάλογο για τον προσομοιωτή είναι ανάλογη της απόστασης των διαφόρων στρωμάτων από την πηγή. Η επιλογή της ένδειξη reference layer αφορά την επιλογή του στρώματος το οποίο η ιονίζουσα δέσμη θα συναντά πρώτο και αφορά την επαφή που έχει η δέσμη με τον στόχο

για την περίπτωση που είχαμε παραπάνω από ένα στρώματα υλικών και εισάγονταν και στοιχεία τα οποία αφορούσαν την ατμόσφαιρα ώστε να μπορέσει να ξεχωρίσει ο κώδικας ποια σταματά η ατμόσφαιρα και που είναι τοποθετημένο το δείγμα[23].

Composition				
Number of elements	Elements	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thickness (cm)	Reference layer?
1	Cu	8.96	1	<input checked="" type="radio"/>

Σχήμα 9.Παράθυρο ρύθμισης XMI-MSIM για τα χαρακτηριστικά του στόχου και της ατμόσφαιρας.

Για τον προσδιορισμό της γεωμετρίας αναγκαία είναι η καταγραφή της απόστασης πηγής δείγματος, οι συντεταγμένες του διανύσματος προσανατολισμού της στρώσης του δείγματος ,οι συντεταγμένες θέσης και διανύσματος του παραθύρου του ανιχνευτή , η επιφάνεια της ενεργής περιοχής του ανιχνευτή ,το ύψος και η διάμετρος του κωνικού σχήματος του ευθυγραμμιστή και τέλος η απόσταση πηγής σχισμών αλλά και το μέγεθος των σχισμών ξεχωριστά[23].



Σχήμα 10. Η διεπαφή για την καταγραφή των παραμέτρων εισόδου της γεωμετρίας όπως αποτυπώνονται στο περιβάλλον προσομοίωσης XMI-MSIM .

### Ιονίζουσα ακτινοβολία

Στο πλαίσιο αυτό καθορίζεται η δέσμη των ακτίνων-Χ που ακτινοβολούν το δείγμα. Το φάσμα ιονισμού μπορεί να απαρτίζεται από έναν αριθμό διακριτών συνιστωσών, καθεμία εκ των οποίων έχει μια οριζοντίως και κατακορύφως πολωμένη ένταση, καθώς επίσης κι έναν αριθμό παραμέτρων οι οποίες καθορίζουν το άνοιγμα της πηγής. Επιπλέον, μπορεί να προστεθεί κι ένα σύνολο διαστημάτων συνεχών ενεργειών, ορισμένων από μία λίστα πυκνοτήτων έντασης, καθεμία εκ των οποίων έχει τις δικές της πολωμένες οριζοντίως και κατακορύφως συνιστώσες. Σε αυτή την περίπτωση, θα πρέπει να εισαχθούν τουλάχιστον δύο πυκνότητες έντασης για να υπάρχει ένα τουλάχιστον διάστημα. Κατά το τρέξιμο της προσομοίωσης, ο κώδικας θα χρησιμοποιήσει τις παραμέτρους Number of photons per discrete line (αριθμός φωτονίων ανά διακριτή γραμμή) και Number of photons per interval (αριθμός φωτονίων ανά διάστημα) όπως αποτιμήθηκαν στις αρχικές παραμέτρους εισόδου για να υπολογίσει πόσα φωτόνια θα πρέπει να μετρηθούν ανά διακριτή συνιστώσα και ανά συνιστώσα συνεχόμενου ενεργειακού διαστήματος. Μέσω της επιλογής Edit μπορούν να αλλάξουν οι τιμές των παραμέτρων. Το παράθυρο περιέχει τα κατάλληλα πεδία για τον καθορισμό των συνιστωσών. Εκτός από την

εισαγωγή των συνιστωσών μια μία ξεχωριστά υπάρχει και η δυνατότητα εισαγωγής αρχείου σε μορφή κειμένου όπου σε στήλες να εμπεριέχονται οι πληροφορίες τόσο των ενεργειών όσο και τον counts της κάθε συνιστώσας[23].

The screenshot shows the 'Excitation' software interface. It is divided into two main sections: 'Discrete energies' and 'Continuous energies'. Both sections have a table with columns for Energy (keV), Horizontal intensity (ph/s), Vertical intensity (ph/s), Sigma x (cm), and Sigma y (cm). To the right of each table are control buttons: Add, Import, Edit, Clear, Remove, and Scale.

**Discrete energies table:**

Energy (keV)	Horizontal intensity (ph/s)	Vertical intensity (ph/s)	Sigma x (cm)	Sigma y (cm)

**Continuous energies table:**

Energy (keV)	Horizontal intensity (ph/s/keV)	Vertical intensity (ph/s/keV)	Sigma x (cm)	Sigma y (cm)
2.83	8.93715e-08	8.93715e-08	0	0
2.84	1.18302e-07	1.18302e-07	0	0
2.85	1.56081e-07	1.56081e-07	0	0
2.86	2.05253e-07	2.05253e-07	0	0
2.87	2.69052e-07	2.69052e-07	0	0
2.88	3.51572e-07	3.51572e-07	0	0
2.89	4.57979e-07	4.57979e-07	0	0
2.9	5.94775e-07	5.94775e-07	0	0

**Σχήμα 11.** Η διεπαφή για την καταγραφή των παραμέτρων προσδιορισμού του συνεχούς και του διακριτού μέρους του φάσματος της ακτινοβολίας όπως αποτυπώνονται στο περιβάλλον προσομοίωσης XMI-MSIM [23].

### Απορροφητές

Οι απορροφητές υπάγονται σε δύο κατηγορίες. Οι απορροφητές της δέσμης ακτινοβολίας όπου με την τοποθέτησή τους στην πορεία της δέσμης έχουν ως αποτέλεσμα να μειώνεται η ένταση της προτού αλληλεπιδράσει με το στόχο. Παράλληλα, οι απορροφητές ανίχνευσης επηρεάζουν την ένταση την οποία ακτινοβολεί το δείγμα και τη μειώνουν προτού φτάσει στον ανιχνευτή[23].

The screenshot shows two software interfaces for setting absorbers. The top one is 'Beam absorbers' and the bottom one is 'Detection absorbers'. Both have a table with columns for Number of elements, Elements, Density (g/cm³), and Thickness (cm). To the right of each table are control buttons: Top, Add, Up, Edit, Down, Delete, and Bottom.

**Beam absorbers table:**

Number of elements	Elements	Density (g/cm³)	Thickness (cm)

**Detection absorbers table:**

Number of elements	Elements	Density (g/cm³)	Thickness (cm)

**Σχήμα 12.** Παράθυρο εισόδου των παραμέτρων που αφορούν τους απορροφητές της ιονίζουσας δέσμης αλλά και της δέσμης που φτάνει στον ανιχνευτή για το περιβάλλον προσομοίωσης XMI-MSIM .

### Χαρακτηριστικά ανιχνευτή

Για τον σαφή χαρακτηρισμό του ανιχνευτή θα πρέπει να σημειωθεί ο τύπος του, πόσα κανάλια θα αποτυπώνονται στο φάσμα, το κέρδος του ανιχνευτή (πόση ενέργεια σε keV αντιστοιχεί

ανά κανάλι) όπως και η ενέργεια του πρώτου καναλιού του φάσματος (detector zero), ο παράγοντας Fano του ανιχνευτή [11,12], ο ηλεκτρονικός θόρυβος, το πλάτος παλμών και ο πραγματικό χρόνο. Τέλος, υπάρχει ένα παράθυρο στο οποίο με παραμέτρους όμοιους με του προσδιορισμού του στόχου ορίζεται η σύσταση του κρυστάλλου του [19,23].

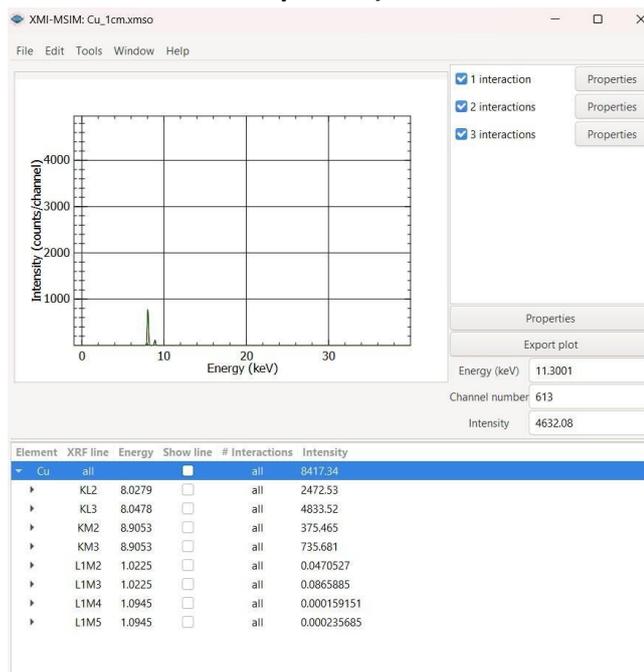
Number of elements	Elements	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thickness (cm)
1	Si	2.33	0.05

Σχήμα 13. Παράθυρο εισαγωγής χαρακτηριστικών του ανιχνευτή στο περιβάλλον XMI-MSIM.

Αφού συμπληρώθηκαν τα χαρακτηριστικά των παραμέτρων και δημιουργήθηκαν αρχεία εισόδου και εξόδου για το κάθε στοιχείο έτρεξε η προσομοίωση με επιλεγμένες συγκεκριμένες παραδοχές που οφείλει να λάβει υπόψιν της για το κάθε ένα αρχείο ξεχωριστά. Τα δεδομένα εξόδου εμφανίζονται στην τελευταία καρτέλα (results) [23].

Σχήμα 14. Η καρτέλα διεπαφής των χαρακτηριστικών ελέγχου προσομοίωσης του XMI-MSIM.

## Δεδομένα εξόδου



**Σχήμα 15.** Παράθυρο εμφάνισης αποτελεσμάτων προσομοίωσης στο XMI-MSIM. Απεικόνιση του φάσματος φθορισμού σε γραμμική κλίμακα αλλά και αριθμητική καταγραφή των αποτελεσμάτων των εντάσεων των κορυφών.

Μετά την ολοκλήρωση της προσομοίωσης εμφανίζονται στα αποτελέσματα η απεικόνιση του φάσματος καθώς και στο κάτω μέρος της καρτέλας φαίνονται για το κάθε στοιχείο που είναι παρών στο δείγμα οι ονομασίες των μεταβάσεων που παρατηρήθηκαν, οι εντάσεις των κορυφών αυτών των μεταβάσεων καθώς και οι ενέργειες στις οποίες συναντώνται. Υπάρχει η αθροιστική ένταση για όλες τις μεταβάσεις όπως και οι εντάσεις που αφορούν κάθε μετάβαση ξεχωριστά τόσο για αλληλεπίδραση πρώτης όσο και δεύτερης τάξης μετρημένες σε counts/keV. Η αναπαράσταση του φάσματος γίνεται για τον αριθμό των αλληλεπιδράσεων που εμείς θα επιλέξουμε. Επιπλέον υπάρχει η δυνατότητα εμφάνισης του φάσματος τόσο σε γραμμική όσο και σε λογαριθμική κλίμακα μέσω της επιλογής properties[23].

Τα αποτελέσματα εξόδου μπορούμε να τα αποθηκεύσουμε εκτός της μορφή .xmsο μέσα από την διαδικασία tools -> Convert XMSO file to σε διαφορετικού είδους αρχεία όπως σε αρχείο HTML (παρόμοια με αυτά που βλέπουμε στο Results του .xmsο), σε αρχείο SPE (σε format ASCII για να διαβάζεται από τα προγράμματα PyMca και AXIL), σε SVG (Scalable Vector Graphics) ή σε αρχείο κειμένου όπου οι στήλες διαχωρίζονται με κόμματα (CVS) με την πρώτη στήλη να περιέχει τον αριθμό των καναλιών, την δεύτερη τις αντίστοιχες τιμές της ενέργειας και οι υπόλοιπες στήλες απαρτιθούν τις τιμές των counts/keV για τον κάθε αριθμό βημάτων αλληλεπίδρασης [23].

## Πειράματα προσομοίωσης XRF

### Μονοστοιχειακοί στόχοι απείρου πάχους με $13 \leq Z \leq 63$

Με χρήση του περιβάλλοντος προσομοίωσης XMI-MSIM δημιουργήθηκαν ξεχωριστά αρχεία εισόδου για τα στοιχεία Αλουμίνιο (Al) με  $Z=13$  έως και Ευρώπιο (Eu) με  $Z=63$  σε συνθήκες όπου οι

στόχοι ακτινοβολούνται με ένα συγκεκριμένο φάσμα ιονίζουσας ακτινοβολία ,σε συγκεκριμένη ατμόσφαιρα, με γεωμετρία που υπακούει στην περιγραφή διάταξης πραγματικής οργανολογίας. Αυτή η διαδικασία είχε ως στόχο να παραχθούν προσομοιωμένα φάσματα φθορισμού ακτίνων -X και να προσδιοριστούν ποσοτικά οι εντάσεις των μεταβάσεων που προκύπτουν [17,23].

Οι παράμετροι εισόδου που επιλέχθηκαν για να κατασκευαστεί το αρχείο .xmsi για κάθε στοιχείο είναι: α) ο αριθμός φωτονίων ανά ενεργειακό διάστημα ίσος με 1000, β) ο αριθμός φωτονίων ανά διακριτή γραμμή ίσος με 5000 και γ) ο αριθμός των αλληλεπιδράσεων ανά τροχιά ίσως με 2.

Number of photons per interval

1000

Number of photons per discrete line

5000

Number of interactions per trajectory

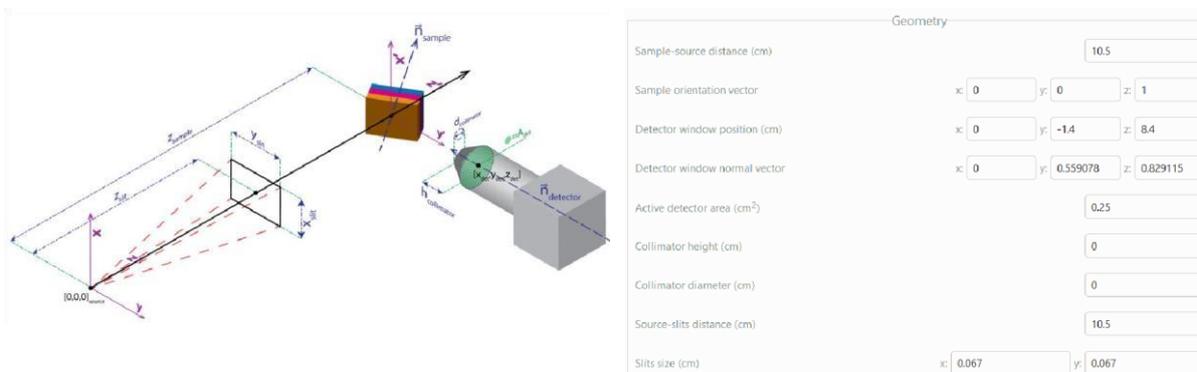
2

**Σχήμα 16.** Οι αρχικές παράμετροι εισόδου προσομοίωσης των μονοστοιχειακών στόχων  $13 \leq Z \leq 63$  που αφορούν τα φωτόνια ανά διακριτική γραμμή και ενεργειακό διάστημα και τον αριθμό αλληλεπιδράσεων των φωτονίων.

Όσον αφορά τον προσδιορισμό των μονοστοιχειακών στόχων για τον κάθε ένα στοιχείο στο παράθυρο εισόδου περιγραφής πληκτρολογούνται κάθε φορά ο συμβολισμός του αντίστοιχου στοιχείου και έτσι προστίθονται στο παράθυρο περιγραφής το στοιχείο του στόχου .Με την προσθήκη αυτή αυτόματα λάμβανε την τιμή της πυκνότητας από τη βάση δεδομένων NIST η οποία είναι προσαρτημένη στον κώδικα της προσομοίωσης .Το πάχος ρυθμίστηκε χειροκίνητα για όλα τα στοιχεία να είναι 1 cm. Η μόνη τροποποίηση στην πυκνότητες γίνεται για τα αέρια Cl, Ar, Br, Kr, Xe στα οποία η πυκνότητα τους αποτιμάται πλέον στα  $10 \text{ gr/cm}^3$  ώστε να επιτευχθεί και για αυτούς τους στόχους συμπεριφορά απείρου πάχους διότι η πυκνότητα αυτών των αερίων όπως είναι δοσμένη από τη βάση δεδομένων κάνει τη συμπεριφορά τους να αντιστοιχεί σε αυτή ενός λεπτού υμενίου .Επειδή δεν υπάρχει κάποια ατμόσφαιρα κατά τη διεξαγωγή του προσομοιωμένου πειράματος δεν συμπληρώνεται κανένα στοιχείο που να αφορά την ατμόσφαιρα.

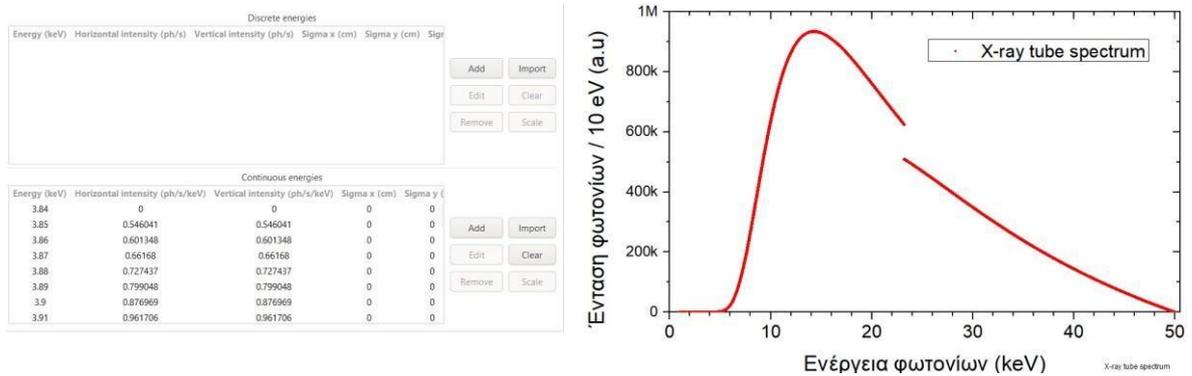
Επόμενο στάδιο στην κατασκευή του αρχείου εισόδου είναι η γεωμετρία της πειραματικής διάταξης .

Στην περίπτωση του συγκεκριμένου πειράματος όλες οι παράμετροι έχουν σημειωθεί με βάση γεωμετρία ανάλογη του οργάνου M1-Mistral (Bruker) [35] όπως αποτυπώνεται και στο **Σχήμα 17**



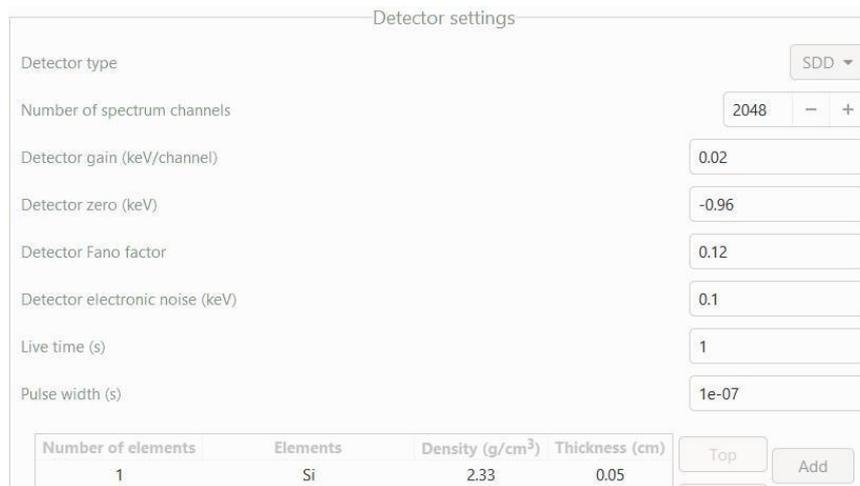
**Σχήμα 17.** Οι παράμετροι εισόδου της γεωμετρίας της διάταξη M1 Mistral όπως εισήχθησαν στο περιβάλλον προσομοίωσης XMI-MSIM 63.

Το φάσμα της ιονίζουσας ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε περιγράφει το συνεχές φάσμα μιας ρεαλιστικής λυχνίας (χωρίς χαρακτηριστικές κορυφές) με την τάση της λυχνίας να είναι στα 50 kV (Σχήμα 18) [16,21,22].



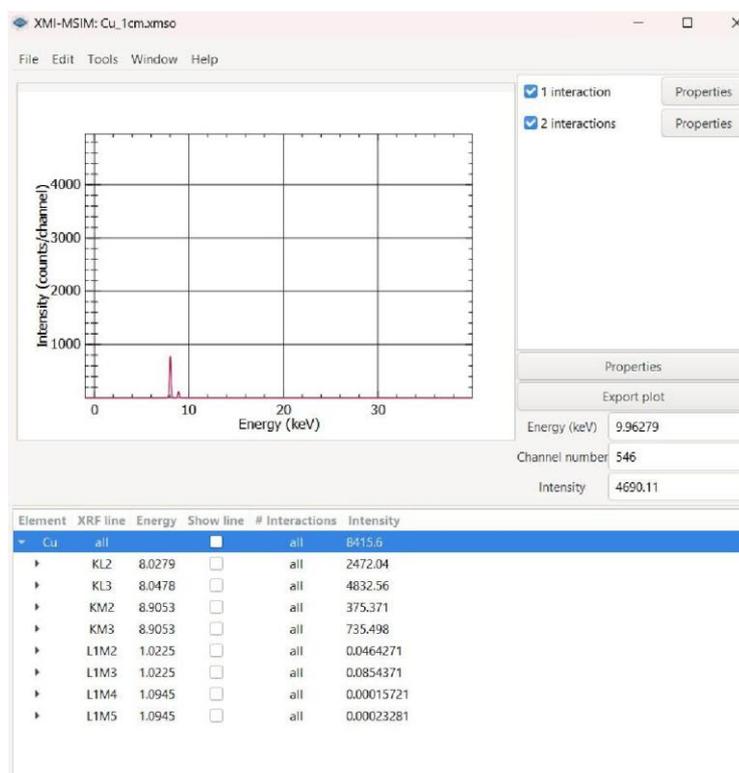
**Σχήμα 18.** Η απεικόνιση του συνεχούς φάσματος ρεαλιστικής λυχνίας (χωρίς τις χαρακτηριστικές κορυφές) και η αριθμητική περιγραφή του ως παράμετρο εισόδου στη θέση της ιονίζουσας ακτινοβολίας στο XMI-MSIM.

Στα παρόντα πειράματα προσομοιώσεις οι απορροφητές απουσιάζουν ενώ ο ανιχνευτής είναι Silicon Drift Detector Πυριτίου (SDD Si) με τις αριθμητικές τιμές των παραμέτρων που τον χαρακτηρίζουν να αποτυπώνονται στο Σχήμα 19.



**Σχήμα 19.** Παράθυρο εισαγωγής χαρακτηριστικών του ανιχνευτή στο περιβάλλον XMI-MSIM.

Εκτελώντας τον κώδικα προσομοίωσης παράχθηκαν διαδοχικά με τις προαναφερόμενες συνθήκες τα αντίστοιχα φάσματα φθορισμού για τους μονοστοιχειακούς στόχους με  $13 \leq Z \leq 63$  και απεικονίστηκαν στην καρτέλα Results. Οι πληροφορίες που εμφανίστηκαν είναι όμοιες με το Σχήμα 20 για το ανάλογο στοιχείο. Έτσι από τα αρχεία εξόδου .xmsο πάρθηκαν οι τιμές των εντάσεων συγκεκριμένων μεταβάσεων για το κάθε στοιχείο και αποτυπώθηκαν συγκεντρωτικά σε πίνακες.



Σχήμα 20. Η μορφή του αρχείου εξόδου για το μονοστοιχειακό Cu όπου σε γραμμική κλίμακα αποτυπώνεται το φάσμα φθορισμού του στόχου και κάτω από αυτό αναγράφονται οι τιμές έντασης των χαρακτηριστικών κορυφών.

#### Εντάσεις KL3 μεταβάσεων μονοστοιχειακών στόχων με $13 \leq Z \leq 63$

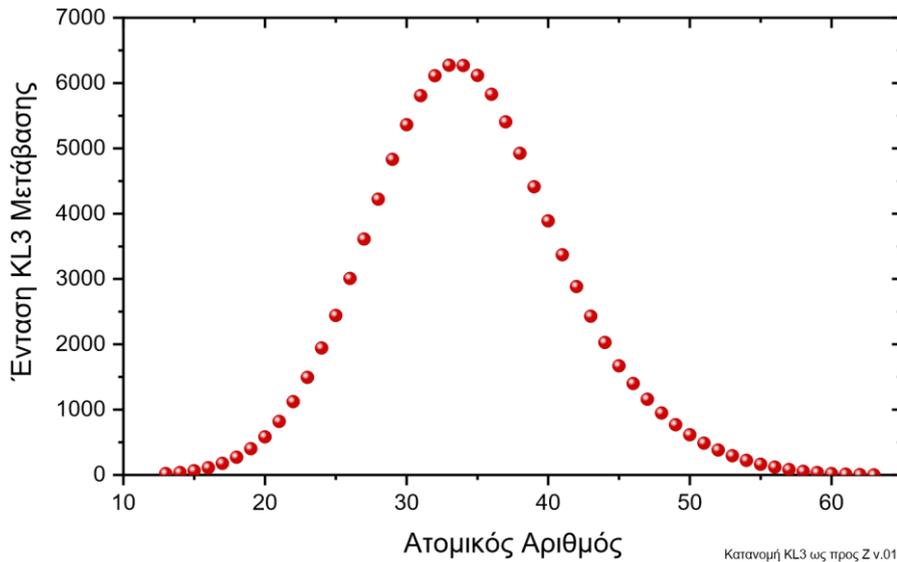
Λαμβάνοντας την μετάβαση KL3 για κάθε στοιχείο ατομικού αριθμού από  $Z=13$  έως 63 καταγράφηκαν στον **Πίνακα 4** οι εντάσεις των κορυφών που αφορούν αυτή τη μετάβαση σε περίπτωση που επιλέξουμε είτε η προσομοίωση να υλοποιηθεί για ένα βήμα αλληλεπίδρασης είτε για δύο βήματα. Συγκρίνοντας τους υπολογισμούς του ποσοστού συνεισφοράς τις δεύτερης αλληλεπίδρασης βλέπουμε ότι η συνεισφορά είναι της τάξεως του 1 με 2%. Έτσι, λόγω της μικρής αυτής διαφοράς στην πορεία επιλέχθηκαν προς επεξεργασία τα δεδομένα που αφορούν την επιλογή δύο αλληλεπιδράσεων.

Element	Z	KL3 Μετάβαση-XMI			
		"1"	"2"	"1+2"	"2"/("1+2")
Al	13	19.7	0.2	19.9	1.1%
Si	14	36.6	0.4	36.9	1.0%
P	15	64.3	0.6	64.9	0.9%
S	16	109.0	0.9	109.9	0.9%
Cl	17	174.7	1.5	176.2	0.9%
Ar	18	269.2	2.3	271.4	0.8%
K	19	399.3	3.1	402.4	0.8%
Ca	20	578.9	4.5	583.4	0.8%
Sc	21	812.6	6.3	818.9	0.8%
Ti	22	1114.2	8.5	1122.7	0.8%
V	23	1482.0	11.4	1493.4	0.8%

Cr	24	1928.3	15.2	1943.4	0.8%
Mn	25	2420.9	19.8	2440.6	0.8%
Fe	26	2983.5	24.6	3008.1	0.8%
Co	27	3580.9	30.3	3611.2	0.8%
Ni	28	4186.0	36.4	4222.3	0.9%
Cu	29	4790.2	42.4	4832.6	0.9%
Zn	30	5313.5	49.1	5362.6	0.9%
Ga	31	5751.5	55.5	5807.0	1.0%
Ge	32	6051.0	60.5	6111.5	1.0%
As	33	6209.5	63.7	6273.2	1.0%
Se	34	6199.6	67.4	6267.1	1.1%
Br	35	6050.3	66.9	6117.1	1.1%
Kr	36	5762.0	65.8	5827.8	1.1%
Rb	37	5341.5	63.0	5404.5	1.2%
Sr	38	4865.2	59.4	4924.7	1.2%
Y	39	4356.6	55.7	4412.3	1.3%
Zr	40	3838.5	49.6	3888.1	1.3%
Nb	41	3326.8	44.5	3371.3	1.3%
Mo	42	2844.1	39.0	2883.1	1.4%
Tc	43	2396.5	34.1	2430.6	1.4%
Ru	44	1999.4	29.4	2028.8	1.5%
Rh	45	1645.6	24.6	1670.2	1.5%
Pd	46	1377.2	21.3	1398.5	1.5%
Ag	47	1141.6	18.0	1159.6	1.6%
Cd	48	933.3	14.9	948.2	1.6%
In	49	755.4	12.4	767.8	1.6%
Sn	50	605.0	10.1	615.0	1.6%
Sb	51	478.4	8.2	486.6	1.7%
Te	52	373.8	6.4	380.2	1.7%
I	53	287.6	5.0	292.6	1.7%
Xe	54	217.8	3.9	221.7	1.8%
Cs	55	160.5	2.8	163.3	1.7%
Ba	56	116.6	2.1	118.7	1.7%
La	57	82.0	1.5	83.5	1.8%
Ce	58	55.2	1.0	56.2	1.8%
Pr	59	35.1	0.6	35.7	1.8%
Nd	60	20.5	0.4	20.9	1.8%
Pm	61	10.4	0.2	10.6	1.8%
Sm	62	4.1	0.1	4.2	1.8%
Eu	63	0.8	0.0	0.8	1.9%

**Πίνακας 4.** Ένταση τις KL3 μετάβασης για τα ατομικά στοιχεία με  $13 \leq Z \leq 63$  με βάση τον κώδικα προσομοίωσης XMI-MSIM. Η ένταση υπολογίζεται τόσο για ένα βήμα αλληλεπίδρασης ανά φωτόνιο, όσο και για δύο βήματα αλληλεπίδρασης με το ποσοστό συνεισφοράς τις δεύτερης αλληλεπίδρασης στη συνολική ένταση να αποτυπώνεται στην τελευταία στήλη του πίνακα.

Η διερεύνηση της τάξης της διαφοράς των δύο αλληλεπιδράσεων είναι σημαντική διότι γνωρίζουμε πως η εξίσωση Sherman λαμβάνει υπόψιν μόνο την πρώτη τάξη αλληλεπίδραση [10]. Έτσι, είναι χρήσιμο να γνωρίζουμε ποσοτικά πόσο αλλάζει η προσέγγιση τις από αυτή όταν αλλάξουμε τον αριθμό των βημάτων. Οι εντάσεις των μεταβάσεων KL3 αποτυπώνονται και γραφικά συναρτήσει του ατομικού αριθμού Z στο **Σχήμα 21**.



**Σχήμα 21.** Κατανομή KL3 έντασης λαμβάνοντας υπόψιν τις αλληλεπιδράσεις πρώτης και δεύτερης τάξης ως Z.

**Εντάσεις K μεταβάσεων μονοστοιχειακών στόχων με  $13 \leq Z \leq 63$**

Τα δεδομένα του Πίνακα 5 συγκεντρώνουν τον αριθμό των φωτονίων (counts) που υπολογίστηκαν για διάφορους συνδυασμούς K μεταβάσεων έτσι όπως υπολογίστηκαν από το XMIMSIM. Επιπλέον στον πίνακα είναι τοποθετημένες δύο στήλες οι οποίες εμπεριέχουν τους λόγους  $K_{\alpha_{1,2}}/K_{tot}$  όπως προκύπτουν από τις τιμές του XMI-MSIM και από τη βάση δεδομένων xraylib παράλληλα στο **Σχήμα 22** απεικονίζονται γραφικά ως συνάρτηση του Z. Παρατηρείται πως οι λόγοι των εντάσεων έχουν πανομοιότυπη συμπεριφορά έως ότου φτάσουν σε Z κοντά στο 20. Για Z από 20 περίπου και μετά χάνεται η συμβατότητα που είχαν πριν και παρατηρείται πως ο λόγος των σχετικών εντάσεων για το XMI-MSIM τείνει να σταθεροποιηθεί ενώ για την Xraylib συνεχίζουν οι τιμές της να φθίνουν. Αυτό παρατηρείται διότι από εκείνο το Z περίπου και έπειτα ο ρυθμός που αυξάνεται η  $K_{\alpha}$  των στοιχείων αρχίζει να μειώνεται ενώ για τις μεταβάσεις  $K_{\beta}$  αρχίζει και αυξάνει έχοντας ως αποτέλεσμα τα φωτόνια των  $K_{\beta}$  μεταβάσεων να είναι πιο ενεργητικά και να διασχίζουν το ανιχνευτή χωρίς να καταφέρουν να απορροφηθούν από αυτόν συγκριτικά με τα φωτόνια  $K_{\alpha}$  μεταβάσεων που συνεχίζουν να απορροφούνται. Έτσι οδηγείται ο λόγος του XMI-MSIM να σταθεροποιείται γιατί η παρουσία σιγά σιγά των  $K_{\beta}$  μεταβάσεων δεν ανιχνεύεται ενώ ο λόγος για την Xraylib συνεχίζει να μειώνεται [13].

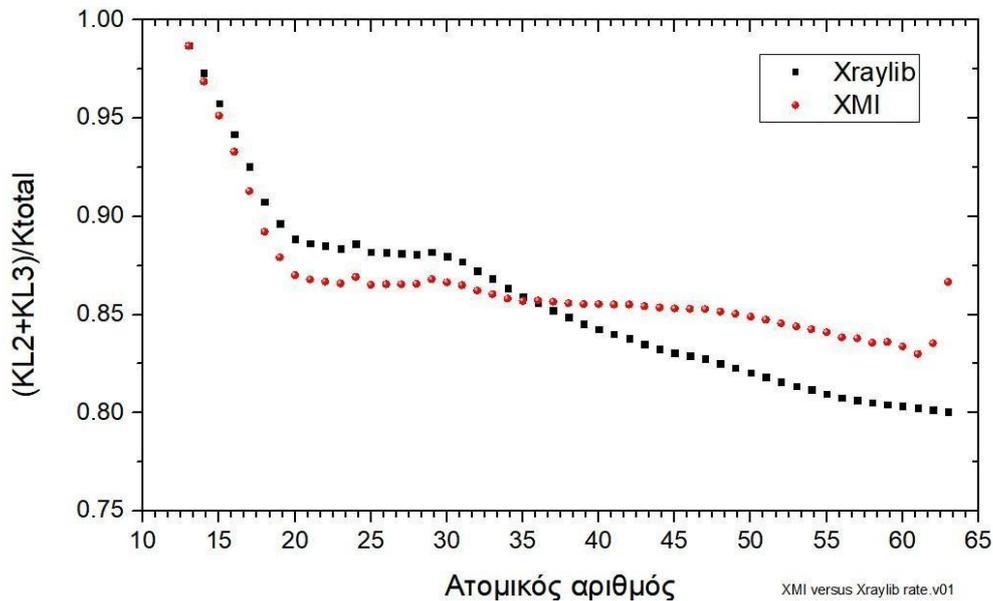
Elements	Z	XMI ( counts - two interactions)				$K_{\alpha_{1,2}}/K_{total}$	
		$K_{\alpha_{1,2}}$	$K_{\beta_{1,3}}$	$K_{\alpha_{1,2}} + K_{\beta_{1,3}}$	$K_{total}$	XMI	Xraylib

Al	13	29.8	0.4	30.2	30.2	0.987	0.987
Si	14	55.6	1.8	57.4	57.4	0.969	0.973
P	15	97.8	5.0	102.8	102.8	0.951	0.957
S	16	165.4	11.9	177.3	177.3	0.933	0.942
Cl	17	265.1	25.3	290.4	290.4	0.913	0.925
Ar	18	408.0	49.3	457.3	457.3	0.892	0.907
K	19	605.4	83.2	688.6	688.6	0.879	0.896
Ca	20	877.9	131.0	1008.9	1008.9	0.870	0.888
Sc	21	1233.2	187.7	1420.9	1420.9	0.868	0.886
Ti	22	1691.2	259.9	1951.1	1951.1	0.867	0.885
V	23	2250.6	348.7	2599.3	2599.3	0.866	0.884
Cr	24	2930.3	441.1	3371.4	3371.4	0.869	0.886
Mn	25	3680.8	573.5	4254.3	4254.3	0.865	0.882
Fe	26	4539.3	705.7	5245.0	5245.0	0.865	0.882
Co	27	5451.8	847.4	6299.2	6299.2	0.865	0.881
Ni	28	6376.4	989.5	7365.9	7365.9	0.866	0.881
Cu	29	7304.6	1110.9	8415.5	8415.5	0.868	0.882
Zn	30	8108.9	1250.2	9359.1	9359.1	0.866	0.880
Ga	31	8784.7	1371.6	10156.3	10156.3	0.865	0.877
Ge	32	9248.8	1446.9	10695.7	10727.4	0.862	0.872

As	33	9496.7	1486.1	10982.8	11038.0	0.860	0.868
Se	34	9493.8	1487.0	10980.8	11062.5	0.858	0.863
Br	35	9282.2	1441.3	10723.5	10832.0	0.857	0.859
Kr	36	8845.4	1341.7	10187.1	10319.2	0.857	0.856
Rb	37	8211.9	1235.2	9447.1	9587.1	0.857	0.852

Sr	38	7491.0	1120.3	8611.3	8753.3	0.856	0.849
Y	39	6718.6	1001.6	7720.2	7854.9	0.855	0.845
Zr	40	5925.9	878.7	6804.6	6928.0	0.855	0.843
Nb	41	5143.8	761.6	5905.4	6015.2	0.855	0.840
Mo	42	4403.1	650.2	5053.3	5149.0	0.855	0.838
Tc	43	3717.0	550.5	4267.5	4351.4	0.854	0.835
Ru	44	3106.1	460.6	3566.7	3638.8	0.854	0.833
Rh	45	2559.6	379.9	2939.5	3000.3	0.853	0.831
Pd	46	2145.2	318.2	2463.4	2515.1	0.853	0.829
Ag	47	1780.2	263.9	2044.1	2087.6	0.853	0.828
Cd	48	1458.1	217.2	1675.3	1712.4	0.851	0.825
In	49	1182.5	176.9	1359.4	1390.6	0.850	0.823
Sn	50	948.4	142.4	1090.8	1117.2	0.849	0.821
Sb	51	751.4	113.3	864.7	886.7	0.847	0.818
Te	52	587.8	89.1	676.9	695.2	0.846	0.816
I	53	452.9	69.0	521.9	536.6	0.844	0.814
Xe	54	343.5	52.6	396.1	407.7	0.843	0.812
Cs	55	253.2	39.0	292.2	301.1	0.841	0.810
Ba	56	184.2	28.7	212.9	219.7	0.838	0.808
La	57	129.8	20.3	150.1	154.9	0.838	0.806
Ce	58	87.5	13.8	101.3	104.7	0.836	0.805
Pr	59	55.6	8.8	64.4	66.5	0.836	0.804
Nd	60	32.6	5.2	37.8	39.1	0.834	0.804
Pm	61	16.6	2.7	19.3	20.0	0.830	0.802
Sm	62	6.6	1.1	7.7	7.9	0.835	0.801
Eu	63	1.3	0.2	1.5	1.5	0.867	0.801

**Πίνακας 5.** Εντάσεις των  $K\alpha_{1,2}$  ( $KL2+KL3$ ),  $K\beta_{1,3}$  ( $KM2+KM3$ ),  $K\alpha_{1,2} + K\beta_{1,3}$  ( $KL2+KL3+KM2+KM3$ ),  $K_{total}$ , μεταβάσεων από μονοστοιχειακούς στόχους με ατομικούς αριθμούς  $Z=13$  έως 63, όπως υπολογίστηκαν με βάση τον κώδικα προσομοίωσης XMI-MSIM. Παράλληλα, καταγράφεται ο λόγος των εντάσεων  $K\alpha_{1,2} / K_{tot}$  με βάση τον κώδικα προσομοίωσης XMI-MSIM και συγκρίνεται με το άθροισμα των ρυθμών μετάβασης (transition rate) των  $K\alpha_1$  ( $KL3$ ) και  $K\alpha_2$  ( $KL2$ ) μεταβάσεων σύμφωνα με τη βάση δεδομένων xraylib.

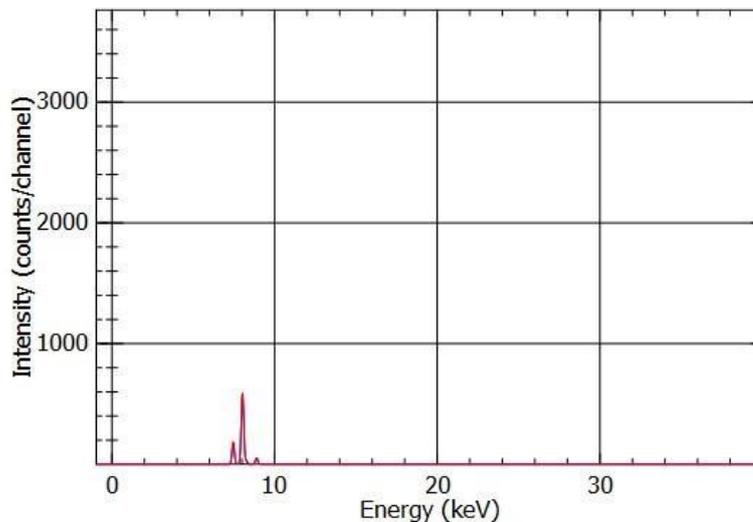


**Σχήμα 22.** Σχετική ένταση  $(KL2+KL3)/K_{tot}$  σαν συνάρτηση του ατομικού αριθμού  $Z$ . Οι εντάσεις έχουν υπολογισθεί για μονοστοιχειακούς στόχους και για δύο όρους αλληλεπίδρασης ανά φωτόνιο. Δίνεται και το άθροισμα των ρυθμών μετάβασης (transition rate) των  $KL3$  ( $K\alpha_1$ ) και  $KL2$  ( $K\alpha_2$ ) μεταβάσεων σύμφωνα με τη βάση δεδομένων xraylib.

## Πολυστοιχειακοί στόχοι απείρου πάχους

### Το κράμα $Cu_{75}Ni_{25}$

Με χρήση του περιβάλλοντος προσομοίωσης XMI-MSIM παράχθηκε φάσμα φθορισμού ακτίνων X και υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες εντάσεις για κράμα  $Cu_{75}Ni_{25}$  [24] πάχους 1 cm και πυκνότητα 8.96 g/cm<sup>2</sup> σε πειραματικές συνθήκες για την ιονίζουσα δέσμη, την ατμόσφαιρα και τον ανιχνευτή όμοιες με αυτές των μονοστοιχειακών στόχων. Ο αριθμός βημάτων αλληλεπίδρασης είναι ξανά ίσος με δύο. Στο **Σχήμα 23** αποτυπώνεται η εικόνα του φάσματος φθορισμού σε γραμμική κλίμακα έπειτα από την περάτωση του κώδικα προσομοίωσης .



**Σχήμα 23.** Αποτύπωση φάσματος προσομοίωσης ΧΜΙ για το κράμα  $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{25}$  σε γραμμική κλίμακα και πίνακας καταγραφής αποτελεσμάτων για τις εντάσεις των μεταβάσεων KL2, KL3, KM2 και KM3 για το κάθε ένα στοιχείο ξεχωριστά.

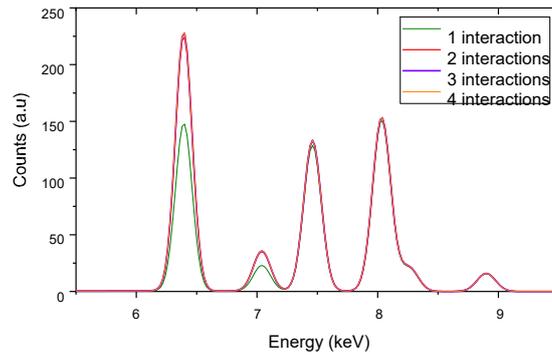
Στον **Πίνακα 6** καταγράφονται τα αριθμητικά αποτελέσματα που αφορούν το πλήθος των φωτονίων (counts) που υπολογίστηκαν βάσει του ΧΜΙ-MSIM.

Elements	Z	Intensities(counts)			
		KL2	KL3	KM2	KM3
Cu	29	37.6	73.4	3.5	6.8
Ni	28	11.5	22.5	1.8	3.5

**Πίνακας 6.** Καταγραφή του αριθμού των φωτονίων (counts) για κάθε ένα από τα στοιχεία του κράματος  $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{25}$  όπως προκύπτουν από την προσομοίωση του ΧΜΙ-MSIM.

### ***Το κράμα $\text{Cu}_{33}\text{Ni}_{33}\text{Fe}_{33}$***

Όσον αφορά συστήματα στα οποία λαμβάνουν χώρα υψηλότερης τάξης αλληλεπιδράσεις είναι απαραίτητο η ανάλυση να γίνει επιλέγοντας τα δεδομένα που προέκυψαν από το προσομοιωμένο φάσμα με μεγαλύτερη τιμή βημάτων αλληλεπίδρασης. Μέσα από την μελέτη περίπτωσης του κράματος  $\text{Cu}_{33}\text{Ni}_{33}\text{Fe}_{33}$  για το οποίο χρησιμοποιώντας το περιβάλλον ΧΜΙ-MSIM και τρέχοντας των κώδικα μεταβάλλοντας το βήμα αλληλεπίδρασης από 1 έως 4 καταγράψαμε σε κοινό σύστημα αξόνων τα φάσματα φθορισμού (**Σχήμα 24**).



**Σχήμα 24.** Φάσμα κράματος  $\text{Cu}_{33}\text{Ni}_{33}\text{Fe}_{33}$  για διαφορετικές επιλογές βημάτων αλληλεπίδρασης κατά την εκτέλεση του κώδικα Monte-Carlo στο XMI-MSIM.

Η εφαρμογή ενός βήματος αλληλεπίδρασης δεν δίνει το χώρο στην ανάλυση να συμπεριλάβει τους δευτερογενείς και τριτογενείς φθορισμούς. Οι αλληλεπιδράσεις ανωτέρω τάξεων απαιτείται να ληφθούν υπόψιν καθώς η ενέργεια της Κβ μετάβασης του Cu είναι ικανή να διεγείρει ηλεκτρόνια της Κ στιβάδας του Ni και η ενέργεια της Κα μετάβασης του Ni είναι ικανή να διεγείρει ηλεκτρόνια της Κ στιβάδας του Fe. Έτσι με την εφαρμογή δύο και πάνω αλληλεπιδράσεων βλέπουμε τεράστια αλλαγή μεταξύ των εντάσεων συγκρίνοντας αυτές της πρώτης και δεύτερης με τις εντάσεις της δεύτερης και τρίτης τάξης αλληλεπίδρασης.

## PyMCA ανάλυση των φασμάτων φθορισμού XMI-MSIM

### *Το περιβάλλον PyMCA*

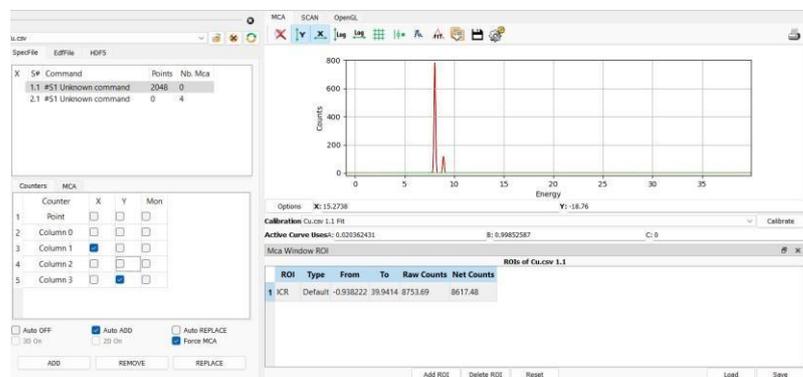
Το PyMCA (Python Multichannel Analyzer) είναι ένα λογισμικό ανοικτού κώδικα που χρησιμοποιείται κατά κόρων στην μελέτη φασμάτων φθορισμού ακτίνων-Χ καθώς μέσω της ποικιλίας εργαλείων που παρέχει λαμβάνεται πληθώρα συμπερασμάτων για διαφορετικές μελέτες περίπτωσης δειγμάτων (βιολογικά δείγματα, αντικείμενα πολιτισμικής κληρονομιάς, κ.ά.) [14,24,25]. Στην παρούσα περίπτωση το περιβάλλον θα χρησιμοποιηθεί για να αναλυθούν μέσω τις διαδικασίας προσαρμογής (fitting) τα παραγόμενα φάσματα από την προσομοίωση του ΧΜΙ -MSIM τόσο για τις μονοστοιχειακούς στόχους όσο και για το κράμα  $Cu_{75}Ni_{25}$  όσο αναφορά τον υπολογισμό του πλήθους των φωτονίων (counts) που αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές μεταβάσεις του φάσματος.

### **Διαδικασία Επεξεργασίας Φασμάτων μέσω Fitting για τον υπολογισμό πλήθους φωτονίων**

Εισάγοντας με τη μορφή αρχείων CSV τα αποτελέσματα εξόδου τις προσομοίωσης ΧΜΙMSIM για κάθε ένα μονοστοιχειακό στόχο απείρου πάχους στο περιβάλλον του PyMCA έγινε fitting με σκοπό τον προσδιορισμό των εντάσεων των Κ μεταβάσεων ,τόσο όταν επιλέγεται η “κλειδωμένη” Κ όσο και όταν επιλέγεται να είναι ανεξάρτητες οι εντάσεις Κ $\alpha$  και Κ $\beta$ [25-26] .

Ο τρόπος επεξεργασίας των φασμάτων έχει ως εξής:

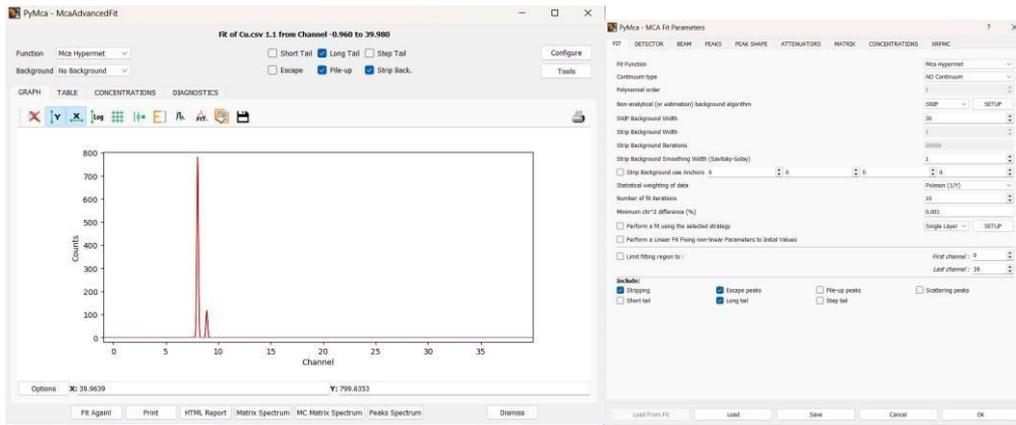
1.Ανοίγοντας το CSV αρχείου στο περιβάλλον του PyMCA [26] στη αριστερή πλευρά της οθόνης εμφανίζονται ως επιλογές όλες οι στήλες που υπάρχουν στο αρχείο. Θέλοντας να αναπαραστήσουμε το φάσμα του πλήθους των φωτονίων ,έχοντας χρησιμοποιήσει δύο αλληλεπιδράσεις συναρτήσει της ενέργειας, επιλέγουμε στον άξονα x να εμφανιστούν οι τιμές ενέργειας που βρίσκονται στην δεύτερη στήλη του CSV αρχείου( Column 1) και για τις τιμές του y άξονα που αφορούν τις τιμές του πλήθους των φωτονίων λαμβάνοντας υπόψιν δύο αλληλεπιδράσεις επιλέγουμε την τέταρτη στήλη (Column 4) . (Σχήμα 25)



Σχήμα 25.Άνοιγμα αρχείου CSV Cu στο PyMCA.Συγκεκριμένα το φάσμα αφορά στοιχείο Cu.

2.Επιλέγοντας το εικονίδιο fit και συγκεκριμένα την επιλογή advanced θα αναδυθεί ένα νέο παράθυρο που δείχνει το φάσμα ξανά με δυνατότητες μεταβολής και άλλων παραμέτρων[27].

3.Επιλέγοντας configure στην καρτέλα fit δίνεται δυνατότητα μεταβολής για συγκεκριμένες παραμέτρους που αφορούν ποιες κορυφές θα λαμβάνει υπόψιν (pile up ,escape κλπ) ,τον τρόπο που θα συνηπολογίζεται το background στο fitting του φάσματος και για ποια κανάλια θα γίνεται η διαδικασία. Κατά την εφαρμογή του εκάστοτε fitting ήταν ενεργοποιημένη πάντα η επιλογή stripping καθώς και ορισμένες φορές ανάλογα τις περιπτώσεις τις οποίες το fitting βελτιστοποιούνταν επιλεγόταν είτε το long tail είτε και το short tail. Η επιλογή non analytical(or estimation) background algorithm έλαβε την ένδειξη SNIP (Σχήμα 26) [27].

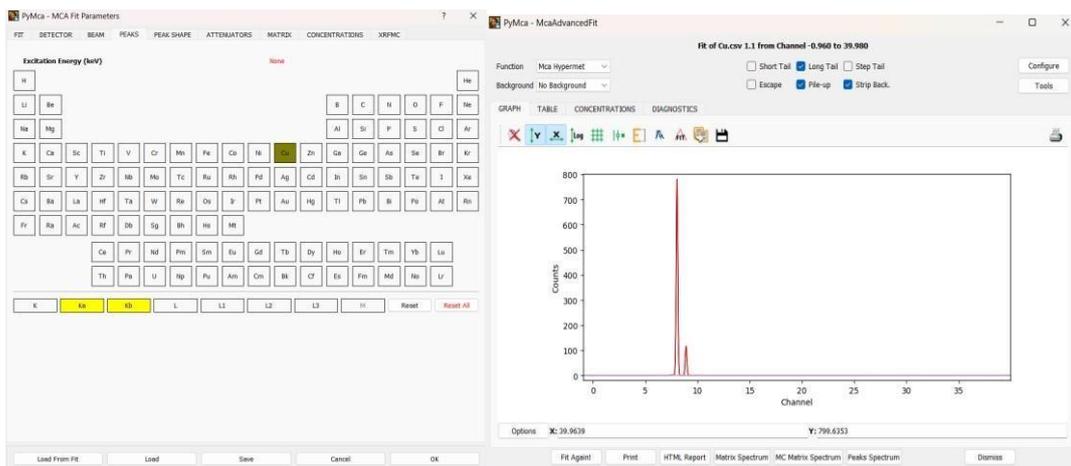


Σχήμα 26. Παράθυρα επεξεργασίας παραμέτρων fitting όπου μέσω της επιλογής configure αναδύεται το πρώτο παράθυρο της καρτέλας του fit και επιλέγονται οι ανάλογες τιμές .

4. Στην καρτέλα peaks στη συνέχεια επιλέγονται από τον περιοδικό πίνακα τα στοιχεία που εμφανίζονται στο φάσμα συνδυαστικά με την μετάβαση βάσει της οποίας επιθυμείται να γίνει το fitting . (Σχήμα 27). Για τις δυο διαφορετικές περιπτώσεις επιλογής των K μεταβάσεων η μία επιλογή είναι το fitting να γίνει κρατώντας τους λόγους των K μεταβάσεων «κλειδωμένους» μέσω της επιλογής K (δηλαδή η αναλογία των  $K_{\alpha}$  και  $K_{\beta}$  μεταβάσεων για το εκάστοτε στοιχείο να θεωρείται σταθερή) και η άλλη να γίνει έχοντας τις  $K_{\alpha}$  και  $K_{\beta}$  μεταβάσεις να μην έχουν «κλειδωμένους» λόγους εντάσεων μέσα από την επιλογή των  $K_{\alpha}$  και  $K_{\beta}$  ενδείξεων ξεχωριστά (δηλαδή κατά τη διαδικασία οι λόγοι των  $K_{\alpha}$  και  $K_{\beta}$  δεν θα έχουν προκαθορισμένη αμετάβλητη τιμή) [25].

5. Με την επιλογή Fit Again αφού πραγματοποιηθεί το κάθε fit επιλέγοντας την καρτέλα table εμφανίζονται σε πίνακα οι τιμές του αριθμού των φωτονίων (counts) που αφορούν αναλυτικά την κάθε μετάβαση .

Η διαδικασία fitting που περιγράφηκε παραπάνω εφαρμόστηκε τόσο για τους μονοστοιχειακούς στόχους απείρου πάχους με  $13 \leq Z \leq 63$  όσο και τη μελέτη περίπτωσης του κράματος  $Cu_{75}Ni_{25}$  .



Σχήμα 27. Καρτέλα παραμέτρων ρύθμισης που αφορούν τις κορυφές peaks του Cu όπου επιλέγονται να ληφθούν υπόψη ξεχωριστά οι μεταβάσεις  $K_{\alpha}$  και  $K_{\beta}$  κατά τη διαδικασία του fitting και στη συνέχεια η αποτύπωση του fitting λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω συνθήκες.

### Αποτελέσματα προσαρμογής φασμάτων

Για να πραγματοποιηθεί η διαδικασία του fitting εισάγοντας το αρχείο CSV πρέπει να επιλεγεί ποια από τις δύο στήλες των counts θα επιλεγεί να αποτυπωθεί στο φάσμα ,αυτή που αφορά μία ή αυτή που αφορά δύο αλληλεπιδράσεις . Εδώ επιλέχθηκε η ανάλυση να γίνει για όλα τα στοιχεία συμπεριλαμβανομένης και της 2<sup>ης</sup> αλληλεπίδρασης διότι παρατηρήθηκε (**Πίνακας 7**) έχοντας ως παράδειγμα το στοιχείο του Cu πως είτε λάβουμε υπόψιν τη μία είτε και τις δύο αλληλεπιδράσεις τα αποτελέσματα θα πλησιάζουν αριθμητικά τις τιμές που αφορούν μια και μόνο αλληλεπίδραση. Για το λόγο αυτό επιλέγονται προς επεξεργασία τα δεδομένα που συμπεριλαμβάνουν και τις δύο αλληλεπιδράσεις διότι είναι πιο πλήρης η αριθμητική περιγραφή των φαινομένων και οι διαφορές στις αριθμητικές τιμές δεν είναι μεγαλύτερες του 3% .

Element	Way of fitting	ΜΙΑ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ				ΔΥΟ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ			
		Group	Fit Area	Sigma	Energy	Group	Fit Area	Sigma	Energy
Cu	Fitting K	K	163.25	1.81		K	168.91	1.85	
		KL2	48.83	0.54	8.03	KL2	50.52	0.55	8.03
		KL3	95.15	1.06	8.05	KL3	98.44	1.08	8.05
		KM3	19.27	0.21	8.91	KM3	19.94	0.22	8.91
	Fitting Ka, Kb	Ka	142.00	1.69		Ka	142.00	1.69	
		KL2a	48.16	0.57	8.03	KL2a	49.80	0.58	8.03
		KL3a	93.84	1.12	8.05	KL3a	97.02	1.14	8.05
		Kb	21.57	0.66		Kb	21.57	0.66	
		KM3b	21.57	0.66	8.91	KM3b	22.39	0.67	8.91

Πίνακας 7. Εντάσεις K φασματικών γραμμών XRF εξάγονται κατά το fitting φασμάτων φθορισμού του Cu με τον κώδικα PyMCA. Αριστερά, το φάσμα XRF προήρθε από τον κώδικα προσομοίωσης XMI με εφαρμογή ενός βήματος αλληλεπίδρασης ανά φωτόνιο. Δεξιά ,το φάσμα XRF προήρθε από τον κώδικα προσομοίωσης XMI με εφαρμογή δύο βημάτων αλληλεπίδρασης ανά φωτόνιο. Στο PyMca το fit έγινε τόσο όταν έχουμε κλειδωμένο λόγο όσο και όταν οι Ka και Kb είναι ανεξάρτητες.

### Μονοστοιχειακοί στόχοι απείρου πάχους με $13 \leq Z \leq 63$

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα των λόγων  $(KL2+KL3)/K$  που προκύπτουν από την ανάλυση μέσω του PyMCA και συγκρινόμενα με τους ατομικούς λόγους της βάσης δεδομένων Xraylib (**Πίνακας 8**) διακρίνουμε πως δεν υπάρχει καμία απολύτως διαφορά. Συμπερασματικά, οι ατομικοί λόγοι της βάσης δεδομένων της Xraylib είναι αυτοί που χρησιμοποιεί το περιβάλλον του PyMCA όταν πραγματοποιεί το fitting με K group αλλά και το XMI-MSIM. Να σημειωθεί πως για τα στοιχεία Sm ( $Z=62$ ) και Eu( $Z=63$ ) δεν υπάρχουν καταγεγραμμένες τιμές διότι στο fitting οι εντάσεις είναι πολύ μικρές και βρίσκονται στο όριο του ενεργειακού εύρους του φάσματος επομένως στατιστικά δεν μπορούν να ανιχνευθούν και να μετρηθούν.

Στον **Πίνακας 9** αποτυπώνονται συγκεντρωτικά τόσο οι Ktot όπως προκύπτουν από την διαδικασία της προσομοίωσης ,του fitting με K group αλλά και του fitting με ανεξάρτητα τα Ka και Kβ. Επειδή η προσομοίωση XMI-MSIM δίνει counts/KeV και ξέροντας πως το κάθε κανάλι αντιστοιχεί σε ενέργεια 0,02 keV στην 4<sup>η</sup> στήλη συμπληρώνονται οι τιμές της προσομοίωσης ως counts. Δίπλα από κάθε σύγκριση αναγράφεται το ποσοστό του σχετικού σφάλματος. Βλέπουμε πως το ποσοστό κυμαίνεται στην τάξη μεγέθους του 1% και για τη σύγκριση μέσω των δύο fitting . Η μόνη διαφορά παρουσιάζεται για στοιχεία με Z=59 έως 63 λόγω του εύρους του ενεργειακού φάσματος της λυχνίας. Δεν υπάρχει τιμή ενέργειας ικανή να ιονίσει τα άτομα αυτά και να προκύψουν τέτοιες μεταβάσεις επομένως η στατιστική δεν είναι καλή και το σφάλμα αυξάνει την τάξη μεγέθους του και πηγαίνει στο 10%.

Στον **Πίνακας 10** καταγράφονται τα αποτελέσματα του fitting όταν οι Ka και Kβ είναι ανεξάρτητες και αποτυπώνονται συγκριτικά με τις τιμές που πάρθηκαν μέσω της προσομοίωσης αυτή τη φορά για την αθροιστική (KL2+KL3) μετάβαση. Ξανά μέσα από το σχετικό σφάλμα σύγκρισης βλέπουμε πως οι διαφορές είναι μικρές και έχουμε απόκλιση της τάξης του 1%. Επομένως συμπεραίνουμε πως το fitting μέσω του PyMCA είτε με επιλογή ο λόγος να είναι κλειδωμένος ως προς τις K μεταβάσεις είτε οι Ka και Kβ να είναι ανεξάρτητες οι αποκλίσεις δεν είναι σημαντικές και τα δύο fitting φαίνονται αποδοτικά όσον αφορά τους μονοστοιχειακούς στόχους.

Element	Z	PYMCA FIT (K group)			Xraylib
		K total	KL2+KL3	(KL2+KL3)/K	(KL2+KL3)/K
Al	13	0.60	0.59	0.987	0.987
Si	14	1.14	1.11	0.973	0.973
P	15	2.04	1.95	0.957	0.957
S	16	3.52	3.31	0.942	0.942
Cl	17	5.74	5.32	0.926	0.925
Ar	18	9.07	8.23	0.908	0.907
K	19	13.66	12.25	0.896	0.896
Ca	20	19.98	17.75	0.888	0.888
Sc	21	28.16	24.95	0.886	0.886
Ti	22	38.74	34.28	0.885	0.885
V	23	51.71	45.69	0.884	0.884
Cr	24	67.24	59.57	0.886	0.886
Mn	25	84.89	74.87	0.882	0.882
Fe	26	104.65	92.25	0.882	0.882
Co	27	126.11	111.10	0.881	0.881
Ni	28	147.56	129.94	0.881	0.881
Cu	29	168.91	148.97	0.882	0.882
Zn	30	187.83	165.21	0.880	0.880
Ga	31	204.05	178.91	0.877	0.877
Ge	32	215.59	188.07	0.872	0.872

As	33	221.90	192.66	0.868	0.868
Se	34	222.44	192.05	0.863	0.863
Br	35	218.03	187.00	0.858	0.859
Kr	36	208.09	178.10	0.856	0.856
Rb	37	193.89	165.24	0.852	0.852
Sr	38	176.03	149.37	0.849	0.849
Y	39	158.25	133.76	0.845	0.845
Zr	40	140.81	118.64	0.843	0.843
Nb	41	120.99	101.63	0.840	0.840
Mo	42	103.37	86.61	0.838	0.838
Tc	43	87.07	72.69	0.835	0.835
Ru	44	72.96	60.74	0.833	0.833
Rh	45	59.74	49.62	0.831	0.831
Pd	46	50.22	41.64	0.829	0.829
Ag	47	41.56	34.39	0.828	0.828
Cd	48	34.43	28.41	0.825	0.825
In	49	27.70	22.80	0.823	0.823
Sn	50	22.15	18.18	0.821	0.821
Sb	51	17.59	14.39	0.818	0.818
Te	52	13.68	11.16	0.816	0.816
I	53	10.53	8.56	0.814	0.814
Xe	54	7.97	6.47	0.812	0.812
Cs	55	5.87	4.75	0.810	0.810
Ba	56	4.30	3.47	0.808	0.808
La	57	3.04	2.45	0.806	0.806
Ce	58	2.05	1.65	0.805	0.805
Pr	59	1.36	1.10	0.804	0.804
Nd	60	0.80	0.64	0.804	0.804
Pm	61	0.41	0.33	0.802	0.802
Sm	62				0.801
Eu	63				0.801

Πίνακας 8. Fit των φασμάτων ΧΜΙ με δεύτερης τάξης αλληλεπίδρασης με χρήση του PyMCA, και σταθερό λόγο εντάσεων των Κ μεταβάσεων (K group fit). Εξάγεται η συνολική ένταση των Κ μεταβάσεων κάθε στοιχείου (Ktotal). Η ένταση της Κ $\alpha$  μετάβασης προκύπτει με βάση τους συντελεστές φθορισμού της Xraylib .

Elements	Z	X VII		PyMCA (K group)		PyMCA (Κ $\alpha$ , Κ $\beta$ )	
		K total / keV	K total	K total	Rel. differ.	K total	Rel. differ.
Al	13	30.2	0.6	0.6	0.7%	0.6	0.7%

Si	14	57.4	1.1	1.1	0.9%	1.1	0.9%
P	15	102.8	2.1	2.0	0.8%	2.0	0.8%
S	16	177.3	3.5	3.5	0.8%	3.5	0.8%
Cl	17	290.4	5.8	5.7	1.1%	5.8	1.0%
Ar	18	457.3	9.1	9.1	0.9%	9.1	0.7%
K	19	688.6	13.8	13.7	0.8%	13.7	0.6%
Ca	20	1008.9	20.2	20.0	1.0%	20.0	0.7%
Sc	21	1420.9	28.4	28.2	0.9%	28.2	0.7%
Ti	22	1951.1	39.0	38.7	0.7%	38.8	0.5%
V	23	2599.3	52.0	51.7	0.5%	51.8	0.3%
Cr	24	3371.4	67.4	67.2	0.3%	67.4	0.0%
Mn	25	4254.3	85.1	84.9	0.2%	85.1	0.0%
Fe	26	5245.0	104.9	104.7	0.2%	104.8	0.1%
Co	27	6299.2	126.0	126.1	-0.1%	126.4	-0.3%
Ni	28	7365.9	147.3	147.6	-0.2%	147.8	-0.3%
Cu	29	8415.5	168.3	168.9	-0.4%	169.2	-0.5%
Zn	30	9359.1	187.2	187.8	-0.3%	188.0	-0.4%
Ga	31	10156.3	203.1	204.1	-0.5%	203.7	-0.3%
Ge	32	10727.4	214.5	215.6	-0.5%	215.9	-0.6%
As	33	11038.0	220.8	221.9	-0.5%	222.0	-0.6%
Se	34	11062.5	221.3	222.4	-0.5%	222.4	-0.5%
Br	35	10832.0	216.6	218.0	-0.6%	218.1	-0.7%
Kr	36	10319.2	206.4	208.1	-0.8%	208.1	-0.8%
Rb	37	9587.1	191.7	193.9	-1.1%	193.1	-0.7%
Sr	38	8753.3	175.1	176.0	-0.6%	176.2	-0.6%
Y	39	7854.9	157.1	158.3	-0.7%	158.3	-0.8%
Zr	40	6928.0	138.6	140.8	-1.6%	139.3	-0.5%
Nb	41	6015.2	120.3	121.0	-0.6%	121.0	-0.6%
Mo	42	5149.0	103.0	103.4	-0.4%	103.6	-0.6%
Tc	43	4351.4	87.0	87.1	0.0%	87.2	-0.2%
Ru	44	3638.8	72.8	73.0	-0.2%	73.2	-0.6%
Rh	45	3000.3	60.0	59.7	0.4%	60.2	-0.2%
Pd	46	2515.1	50.3	50.2	0.2%	50.3	-0.1%
Ag	47	2087.6	41.8	41.6	0.5%	41.8	-0.1%
Cd	48	1712.4	34.2	34.4	-0.5%	34.6	-1.0%
In	49	1390.6	27.8	27.7	0.4%	28.0	-0.5%
Sn	50	1117.2	22.3	22.2	0.9%	22.5	-0.7%
Sb	51	886.7	17.7	17.6	0.8%	17.9	-0.8%
Te	52	695.2	13.9	13.7	1.6%	13.8	1.1%
I	53	536.6	10.7	10.5	1.9%	10.6	1.2%
Xe	54	407.7	8.2	8.0	2.2%	8.0	1.5%
Cs	55	301.1	6.0	5.9	2.5%	5.9	1.8%
Ba	56	219.7	4.4	4.3	2.2%	4.3	1.5%
La	57	154.9	3.1	3.0	1.8%	3.1	1.0%
Ce	58	104.7	2.1	2.0	2.3%	2.0	2.7%

Pr	59	66.5	1.3	1.4	-2.4%	1.1	17.5%
Nd	60	39.1	0.8	0.8	-1.9%	0.6	18.1%
Pm	61	20.0	0.4	0.4	-1.4%	0.3	18.6%
Sm	62	7.9	0.2			0.0	100.0%
Eu	63	1.5	0.0			0.0	100.0%

Πίνακας 9. Συνολική ένταση των K χαρακτηριστικών με βάση τον κώδικα προσομοίωσης XMI-MSI M του fitting των φασμάτων του XMI με τη χρήση του PyMCA, τόσο για K group, όσο και για K $\alpha$ , K $\beta$  group. Δίνονται επιπλέον οι σχετικές αποκλίσεις( Rel. differ.).

Elements	Z	X MI		PyMCA	Rel. differ.
		KL2+KL3/keV	KL2+KL3	KL2+KL3	
Al	13	29.8	0.60	0.60	0.0%
Si	14	55.6	1.11	1.12	-0.4%

P	15	97.8	1.96	1.95	0.1%
S	16	165.4	3.31	3.28	0.9%
Cl	17	265.1	5.30	5.31	-0.1%
Ar	18	408.0	8.16	8.11	0.6%
K	19	605.4	12.1	12.0	0.5%
Ca	20	877.9	17.6	17.5	0.5%
Sc	21	1233.2	24.7	24.6	0.4%
Ti	22	1691.2	33.8	33.7	0.3%
V	23	2250.6	45.0	44.9	0.2%
Cr	24	2930.3	58.6	58.6	0.0%
Mn	25	3680.8	73.6	73.6	0.0%
Fe	26	4539.3	90.8	91.0	-0.2%
Co	27	5451.8	109.0	109.4	-0.3%
Ni	28	6376.4	127.5	128.0	-0.4%
Cu	29	7304.6	146.1	146.8	-0.5%
Zn	30	8108.9	162.2	162.9	-0.4%
Ga	31	8784.7	175.7	176.0	-0.2%
Ge	32	9248.8	185.0	186.1	-0.6%
As	33	9496.7	189.9	191.0	-0.6%
Se	34	9493.8	189.9	191.2	-0.7%
Br	35	9282.2	185.6	187.0	-0.7%
Kr	36	8845.4	176.9	178.5	-0.9%
Rb	37	8211.9	164.2	165.7	-0.9%
Sr	38	7491.0	149.8	150.9	-0.7%

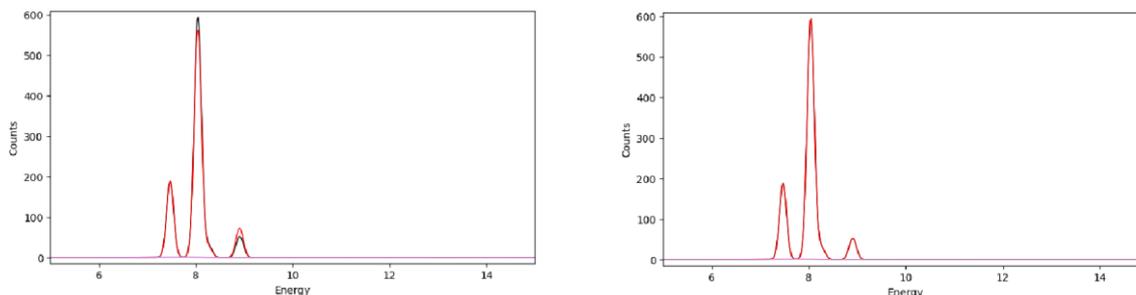
Y	39	6718.6	134.4	135.6	-0.9%
Zr	40	5925.9	118.5	119.6	-0.9%
Nb	41	5143.8	102.9	103.7	-0.8%
Mo	42	4403.1	88.1	88.9	-0.9%
Tc	43	3717.0	74.3	74.7	-0.5%
Ru	44	3106.1	62.1	62.7	-0.9%
Rh	45	2559.6	51.2	51.5	-0.6%
Pd	46	2145.2	42.9	43.1	-0.5%
Ag	47	1780.2	35.6	35.8	-0.4%
Cd	48	1458.1	29.2	29.6	-1.4%
In	49	1182.5	23.7	23.9	-0.9%
Sn	50	948.4	19.0	19.2	-1.2%
Sb	51	751.4	15.0	15.2	-1.2%
Te	52	587.8	11.8	11.6	0.9%
I	53	452.9	9.1	9.0	0.9%
Xe	54	343.5	6.9	6.8	1.3%
Cs	55	253.2	5.1	5.0	1.7%
Ba	56	184.2	3.7	3.6	1.4%
La	57	129.8	2.6	2.6	1.1%
Ce	58	87.5	1.8	1.7	2.3%
Pr	59	55.6	1.1	1.1	1.3%
Nd	60	32.6	0.7	0.6	1.8%
Pm	61	16.6	0.3	0.3	2.0%
Sm	62	6.6	0.1		
Eu	63	1.3	0.0		

Πίνακας 10. Συγκεντρωτική καταγραφή αποτελεσμάτων που προέρχονται από την προσομοίωση του XMI-MSIM του fitting του PyMCA για Κα και Κβ ανεξάρτητες (7<sup>η</sup> στήλη) για τη Κα συμπεριλαμβανομένου του σχετικού σφάλματος για τις συγκρίσεις των αποτελεσμάτων.

### **Μελέτη της Σύνθετης Μήτρας $Cu_{75}Ni_{25}$**

#### **Υπολογισμός Εντάσεων**

Λαμβάνοντας τα αποτελέσματα της προσομοίωσης του XMI-MSIM και μεταφέροντάς τα στο περιβάλλον του PyMCA πραγματοποιήθηκε fitting επιλέγοντας μία φορά τον λόγο των Κ μεταβάσεων να είναι σταθερός “K group” και στο στη συνέχεια επιλέχθηκε αντί αυτού οι εντάσεις Κα και Κβ να είναι ανεξάρτητες “Κα-Κβ”. Η εικόνα του φάσματος μετά τη διαδικασία προσαρμογή (fitting) και για τις δύο περιπτώσεις φαίνεται στο **Σχήμα 28**



**Σχήμα 28.** Το φάσμα του κράματος προερχόμενο από το ΧΜΙ μετά το fitting στο περιβάλλον του PyMCA με επιλογή “K group” (αριστερά) και “Ka-Kβ ” (δεξιά) σε γραμμική κλίμακα.

Και τις δύο διαδικασίες οι παράμετροι στο fitting είναι: το SNIP να λαμβάνει την τιμή 19 , ο αριθμό των καναλιών να είναι στο εύρος 5 έως 15 και να είναι ενεργές επιλογές τα long tail,strip back και pile up ,τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακας 11.

Element	Group	Intensities(counts)
Ni	K	39.1
	KL2	11.7
	KL3	22.8
	KM3	4.7
Cu	K	119.8
	KL2	35.8
	KL3	69.8
	KM3	14.1

Element	Group	Intensities (counts)
Ni	Ka	34.0
	KL2a	11.5
	KL3a	22.5
Ni	Kb	5.4
	KM3b	5.4
Cu	Ka	111.3
	KL2a	37.7
	KL3a	73.5
Cu	Kb	10.2
	KM3b	10.2

**Πίνακας 11.** Οι εντάσεις των επιμέρους στοιχείων του κράματος  $Cu_{75}Ni_{25}$  όπως υπολογίστηκαν στο PyMCA μέσω του fitting για επιλογή “K group”(αριστερά) και “ Ka-Kβ ” (δεξιά) .

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα του PyMCA συγκριτικά με τα αποτελέσματα του ΧΜΙ (Πίνακας 6) διαπιστώνεται ότι η διαδικασία του fitting με επιλογή ο λόγος των K μεταβάσεων να είναι κλειδωμένος για το εν λόγω κράμα είναι ανεπιτυχής σε σχέση με την διαδικασία που συνυπολογίζεται η ανεξαρτησία των λόγων των Ka και Kβ μεταβάσεων.

Στην περίπτωση κατά την οποία ο ατομικός λόγος των K μεταβάσεων είναι σταθερός λαμβάνονται υπόψιν οι αρχές και οι συνθήκες που ισχύουν στην ατομική θεώρηση πως οι εντάσεις Ka και Kβ προς τη συνολική ένταση K είναι σταθερές σε οποιαδήποτε μήτρα και αν εμφανίζεται το άτομο που τις εκπέμπει ως απόρροια της απουσίας κάποιου παράγοντα απορρόφησης που θα οδηγεί σε μείωση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται. Επομένως θεωρείται πως η ενέργεια που εκπέμπεται εξαιτίας των μεταβάσεων από το κάθε ένα στοιχείο ξεχωριστά δεν επηρεάζει η μία την άλλη. Έχοντας ως παράδειγμα την μελέτη περίπτωσης του κράματος  $Cu_{75}Ni_{25}$  παρατηρείται πως για το Cu (Z=29) η ενέργεια τις Ka μετάβασης λαμβάνει την τιμή 8.05 keV ενώ η ενέργεια της τιμής των Kβ μεταβάσεων αποτιμάται στα 8.90 keV. Παράλληλα, η ενέργεια δέσμευσης για το Ni (Z=28) είναι 8.33 keV . Αυτό συνεπάγεται στην περίπτωση του κράματος  $Cu_{75}Ni_{25}$  πως φωτόνια που εκπέμπονται από τα άτομα Cu με τις ενέργειες των Kβ μεταβάσεων είναι εν δυνάμει ικανά να ionίσουν άτομα Ni (φαινόμενο μήτρας) ενώ φωτόνια που εκπέμπονται από το Cu μέσω των Ka μεταβάσεων είναι αδύνατον να ionίσουν τα άτομα του Ni.Επομένως δεν μπορούμε να ισχυριστούμε πως υπάρχει σταθερή αναλογία στο λόγο των εντάσεων Ka και Kβ όπως ισχύει στις περιπτώσεις των μονοστοιχειακών στόχων διότι μέρος της ποσότητας της ενέργειας της Kβ μετάβασης χάνεται λόγω του ionισμού του Ni ενώ η Ka μένει ανεπηρέαστη.Για αυτόν τον λόγο η επιλογή της συνθήκης οι λόγοι να είναι μεταβλητοι και όχι κλειδωμένοι και η ευελιξία να προσαρμόζονται στα δεδομένα κάνει το συγκεκριμένο fitting

κατάλληλο ενώ η παραδοχή του κλειδωμένου λόγου επιβάλλει λάθος κανόνα στο fitting στο κράμα και προκύπτει αυτή η υπερκαλύψη της μιας κορυφής και η ημικάλυψη της άλλης.

Παράλληλα, στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται οι τιμές των εντάσεων των μεταβάσεων Κ $\alpha$  και Κ $\beta$  των στοιχείων Cu, Ni εξαγόμενες από το fitting του PYMCA και οι τιμές των παραγόντων μήτρας του Cu για μονοστοιχειακούς στόχους και για το παρόν κράμα Cu<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub> για τις μεταβάσεις Κ $\alpha$  και Κ $\beta$  που λαμβάνουν χώρα στα 8.05 keV και 8.90 keV αντίστοιχα [36]. Η μείωση της εντάσης των Κ μεταβάσεων του Cu οφείλονται στο φαινόμενο μήτρας καθώς όπως φαίνεται και στον πίνακα καταγραφής των τιμών του M για υλικά απείρου πάχους  $M = \frac{1}{\mu}$  με τον  $\mu$  να αντιπροσωπεύει τον

ανηγμένο μαζικό συντελεστή και δίνεται από την σχέση  $\mu = \frac{\sin\phi}{\mu_{in}} + \frac{\mu_{out}}{\sin\psi}$ ,  $\mu_{in} = \sum_i c_i * \mu(E_{in})$  και  $\mu_{out} = \sum_i c_i * \mu(E_{out})$  με  $\phi=90^\circ$  να είναι η γωνία εισόδου των φωτονίων και  $\psi=54^\circ$  να είναι η γωνία εξόδου [36].

Intensities (counts)			
wt%	Elements	K $\alpha$	K $\beta$
100	Cu	146.8	22.4
100	Ni	128.0	19.8
75	Cu	111.3	10.2
25	Ni	34.0	5.4

$\mu$ ( 8.90 ) keV)(cm <sup>2</sup> /gr		
wt%	100	184.1
	75	258.4

$\mu$ ( 8.05 ) keV)(cm <sup>2</sup> /gr		
wt%	100	199.6
	75	197.4

wt%	Energy(keV)	M <sub>cu</sub> (g/cm <sup>2</sup> )
100	8.05	5.01E-03
	8.90	5.43E-03
75	8.05	5.06E-03
	8.90	3.87E-03

**Πίνακας 12.** Αποτύπωση των εντάσεων για τις Κ $\alpha$  και Κ $\beta$  μεταβάσεις όπως λαμβάνονται από το fitting μέσω του PYMCA και ο υπολογισμός στοιχείων μήτρας για τις μεταβάσεις Κ $\alpha$  και Κ $\beta$  του Cu για μονοστοιχειακούς στόχους Cu, Ni συγκριτικά με το υπο μελέτη κράμα Cu<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>.

### Υπολογισμός κατά βάρος συγκεντρώσεων

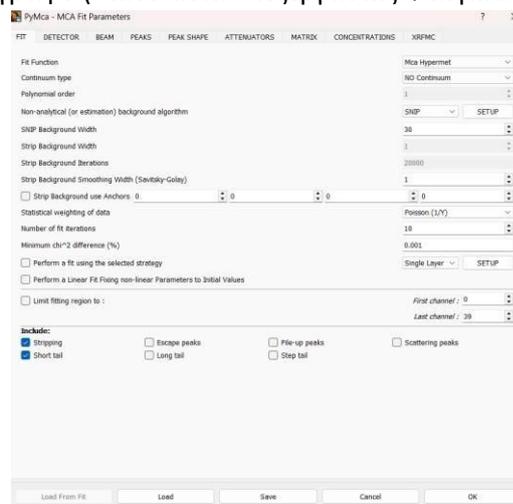
Το περιβάλλον του PYMCA όπως προαναφέρθηκε παρέχει τη δυνατότητα ποσοτικής ανάλυσης στόχων επεξεργάζοντας το φάσμα φθορισμού τους και εφαρμόζοντας τη μέθοδο των fundamental parameters [3,8,31,32]. Η μέθοδος των fundamental parameters είναι μια υπολογιστική μέθοδος με την οποία υπολογίζονται κλάσματα μάζας των στοιχείων του δείγματος χωρίς να απαιτείται η ύπαρξη

πρότυπων δειγμάτων [31,32]. Αρχικά δίνεται στον κώδικα η πληροφορία μιας τυχαίας σύστασης του δείγματος από το χρήστη αλλά και οι παράμετροι για να περιγράψουμε ορθά τη διαδικασία με την οποία έγινε το πείραμα (γεωμετρία διάταξης, φάσμα ιονισμού κλπ). Έπειτα για ορισμένο αριθμό επαναλήψεων που συνήθως ρυθμίζεται από τον χρήστη και είναι μεταξύ 5 με 10 ο αλγόριθμος σύγκλισης χρησιμοποιώντας την εξίσωση Sherman αλλά και τη μέθοδο της αναλογίας μεταξύ των δοσμένων εντάσεων φθορισμού από το πειραματικό φάσμα και τις εντάσεις που υπολογίστηκαν μαθηματικώς προσπαθεί να βρει τις σωστές συγκεντρώσεις των στοιχείων μέσω αναδρομικών υπολογισμών. Ο στόχος του λογισμικού είναι να υπολογίζει αρχικά τις συγκεντρώσεις με βάση προκαθορισμένες παραμέτρους και συνεχίζει με επαναλαμβανόμενους υπολογισμούς προσαρμόζοντας τις τιμές αυτές μέχρι να επιτευχθεί σύγκλιση, δηλαδή να μην υπάρχουν σημαντικές αλλαγές στις τιμές κατά την επόμενη επανάληψη[31,32].

Για το συγκεκριμένο περιβάλλον, η διαδικασία αυτή απαιτεί την κατασκευή configuration file για κάθε έναν από τους στόχους που επιθυμούμε να αναλυθούν. Στα configuration files είναι συγκεντρωμένη όλη η πληροφορία που αφορά τη γεωμετρία της διάταξης, τα χαρακτηριστικά του ανιχνευτή, του στόχου, της πηγής αλλά και στοιχείων εξολοκλήρου που αφορούν την ανάλυση και το fitting του φάσματος. Για την κατασκευή του cfg αρχείου χρειάζεται αρχικά να εισήχθη στο περιβάλλον του PyMCA κάποιο csv αρχείο που εμπεριέχει φασματική πληροφορία και στη συνέχεια με βάση το συγκεκριμένο φάσμα να συμπληρωθούν τα στοιχεία των παραθύρων FIT, BEAM, PEAK SHAPE, ATTENUATORS, MATRIX και CONCENTRATIONS [25-30].

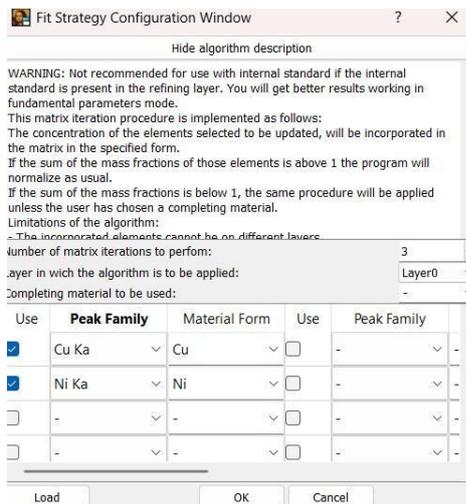
### FIT

Στην καρτέλα αυτή ρυθμίζονται όλοι οι παράμετροι του fitting για τους οποίους είχε γίνει ξεχωριστή αναφορά σε προηγούμενη παράγραφο (Διαδικασία Επεξεργασίας Φασμάτων μέσω Fitting PyMCA).



Σχήμα 29. Η καρτέλα FIT του περιβάλλοντος PyMCA.

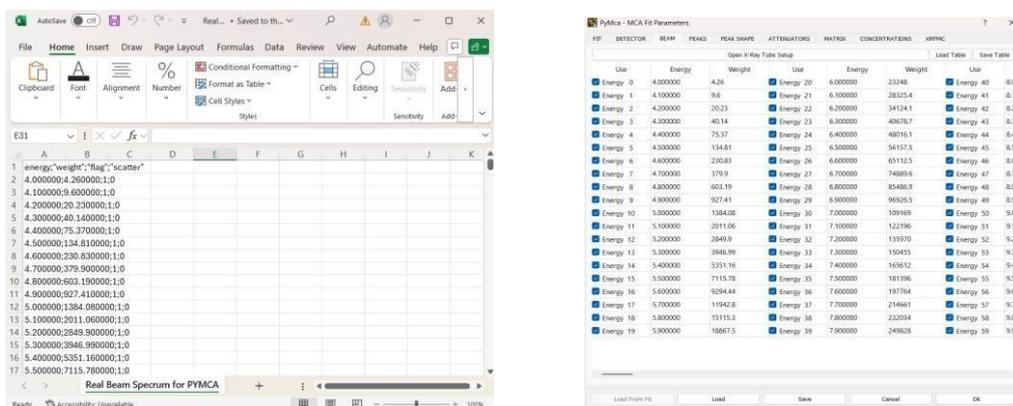
Για να εκτελεστεί σωστά η ποσοτική ανάλυση κραμάτων εξαιτίας της ύπαρξης παραπάνω από ένα στοιχείων στο δείγμα θα πρέπει οπωσδήποτε κατά τη ρύθμιση των παραμέτρων του fitting να επιλέγεται και η δυνατότητα του *perform a fit using the selected strategy* όπου από το set up επιλέγονται ποια peak family θέλουμε και ποια material form ανάλογα με το ποια στοιχεία υπάρχουν στο δείγμα καθώς και πόσα iterations θα λάβουν χώρα για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων (Σχήμα 30) [29,32].



**Σχήμα 30.** Η καρτέλα του περιβάλλοντος του PyMCA όπου αναδύεται έπειτα από την επιλογή set up του fit με το selected strategy. Συγκεκριμένα, αποτυπώνονται οι οικογένειες κορυφών που επιλέχθηκαν για το κράμα Cu75Ni25.

### BEAM

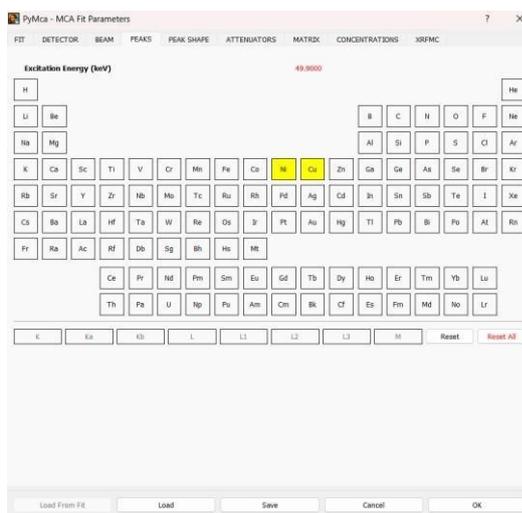
Στην καρτέλα BEAM τοποθετείται το φάσμα τις λυχνίας [26]. Μέσω τις επιλογής *Load Table* ο χρήστης μπορεί να ανεβάσει σε μορφή csv το αρχείο που περιγράφει το φάσμα που τον ενδιαφέρει. Η όψη του csv αρχείου που προσδιορίζει το φάσμα λυχνίας εμπεριέχει μία στήλη η οποία αναγράφει τις ποσότητες energy, weight, flag και scatter σε ένα κελί και χωρισμένες με “;”. Οι τιμές energy αφορούν τις τιμές ενέργειας των φωτονίων, οι τιμές weight το πλήθος των φωτονίων που αντιστοιχούν στην κάθε ενέργεια και οι flag και scatter ρυθμίζονται σε τιμές 1 και 0 αντίστοιχα για όλα τα ζεύγη energy και weight ώστε οι τιμές να περιγράφουν συνεχές φάσμα. Η τυπική όψη τέτοιου αρχείου και η μορφή τις καρτέλας BEAM μετά την εισαγωγή του φαίνεται στο **Σχήμα 31**.



**Σχήμα 31.** Το csv αρχείο του ρεαλιστικού φάσματος της λυχνίας (αριστερά) και η μορφή της καρτέλας BEAM (δεξιά) με την εισαγωγή του μέσω της επιλογής load table.

### PEAK

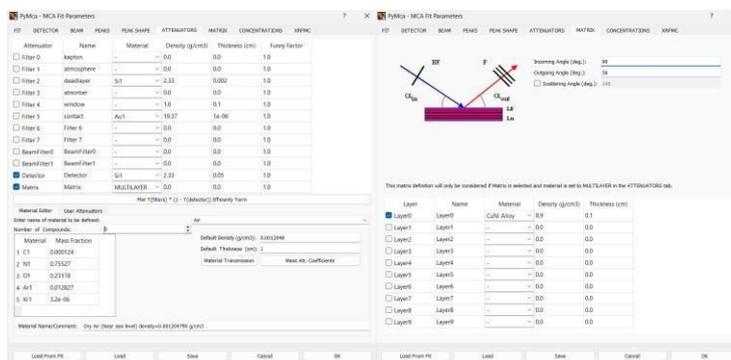
Μέσω τις καρτέλας PEAK αναδύεται ο περιοδικός πίνακας από τον οποίο επιλέγονται τα στοιχεία που περιγράφουν το υπό μελέτη φάσμα. Παράλληλα κάτω από τον περιοδικό πίνακα φαίνονται οι επιλογές μεταβάσεων βάσει των οποίων μπορεί να πραγματοποιηθεί το fitting και η ποσοτική ανάλυση (**Σχήμα 32**)



Σχήμα 32. Η καρτέλα PEAK SHAPE συμπληρωμένη για το κράμα  $Cu_{75}Ni_{25}$ .

### ATTENUATORS-MATRIX

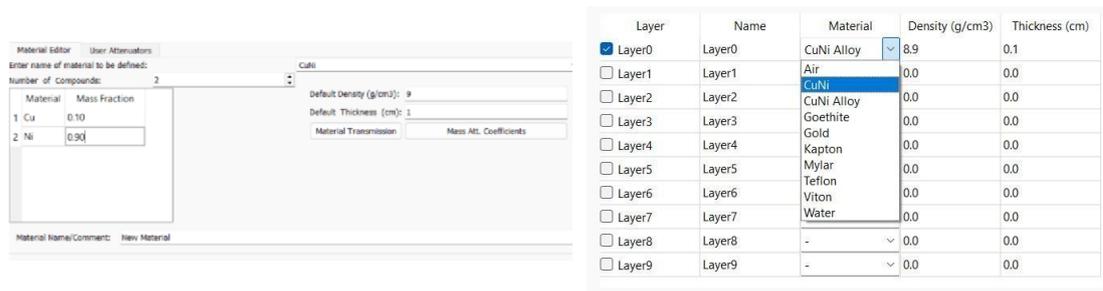
Στην καρτέλα ATTENUATORS γίνεται ο προσδιορισμός παραμέτρων που αφορούν την ατμόσφαιρα την οποία διαπέρνει η ακτινοβολία. Με τις επιλογές Beam Filter προσδιορίζονται τι συναντά η δέσμη της ιονίζουσας ακτινοβολίας προτού διεγείρει το δείγμα και με τις επιλογές των Filter προσδιορίζεται το τι συναντά η ακτινοβολία που εκπέμφθηκε από το δείγμα προτού φτάσει στον ανιχνευτή. Η επιλογή Detector προσδιορίζει τα χαρακτηριστικά του ανιχνευτή. Με την επιλογή Matrix περιγράφεται η μήτρα η οποία μελετάτε. Με την επιλογή MULTILAYER η επιλογή της μήτρας είναι αυτή που επιλέχθηκε στην καρτέλα MATRIX. Επιπλέον στην καρτέλα MATRIX μέσω της καταγραφής των γωνιών προσδιορίζουμε στοιχεία της γεωμετρίας την διάταξης δείγματος ανιχνευτής και δέσμης ακτινοβολίας [29-30]. (Σχήμα 33)



Σχήμα 33. Η καρτέλα διεπαφής ATTENUATORS (αριστερά) συμπληρωμένη για το κράμα  $Cu_{75}Ni_{25}$  σε ατμόσφαιρα κενού και η όψη της καρτέλας MATRIX (δεξιά) με ενεργοποιημένη την επιλογή multilayer.

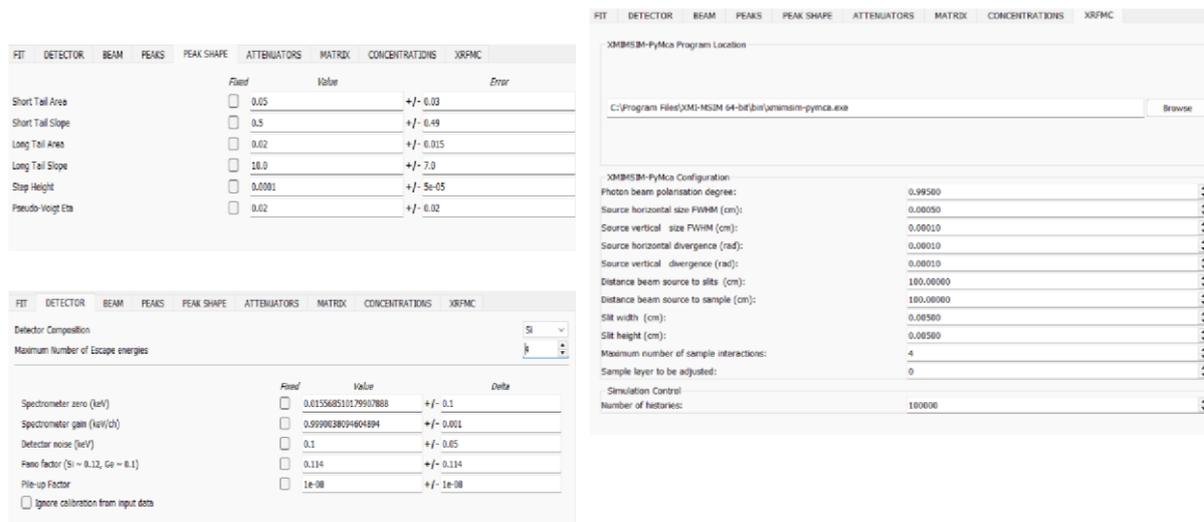
Στην περίπτωση μελέτης μονοστοιχειακών στόχων και γνωστών χημικών ενώσεων υπάρχει ήδη η δυνατότητα επιλογής της ένωσης ή του στοιχείου από το ίδιο το περιβάλλον. Σε περίπτωση που χρειαστεί να δημιουργηθεί μία μήτρα η οποία δεν υπάρχει ήδη πρέπει να συμπληρωθεί στην καρτέλα των ATTENUATORS στο κάτω μέρος της καρτέλας με τίτλο material editor. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 34. Στην καρτέλα αυτή στην ένδειξη *Enter name of the material to be defined* ορίζουμε το όνομα της μήτρας που επιθυμούμε να κατασκευάσουμε. Έπειτα στο *number of compounds* βάζουμε τον αριθμό των στοιχείων τα οποία συμμετέχουν στη μήτρα και με το *default density* και *thickness* ρυθμίζουμε πυκνότητα και πάχος. Τέλος θα πρέπει να σημειωθούν στον αριστερό πίνακα τα μεμονωμένα στοιχεία της μήτρας με τυχαίες τιμές στα κλάσματα μάζα τα οποία θα χρησιμοποιηθούν στη μέθοδο των

fundamental parameters. Με την επιλογή OK εξασφαλίζεται η δημιουργία της μήτρας και έτσι μπορεί να επιλεγεί πλέον στην κατασκευή του *multilayer* στην καρτέλα MATRIX [29-30] ( **Σχήμα 34**)



Σχήμα 34. Η διαδικασία κατασκευής μήτρας για κράμα Cu-Ni στο περιβάλλον του PyMCA.

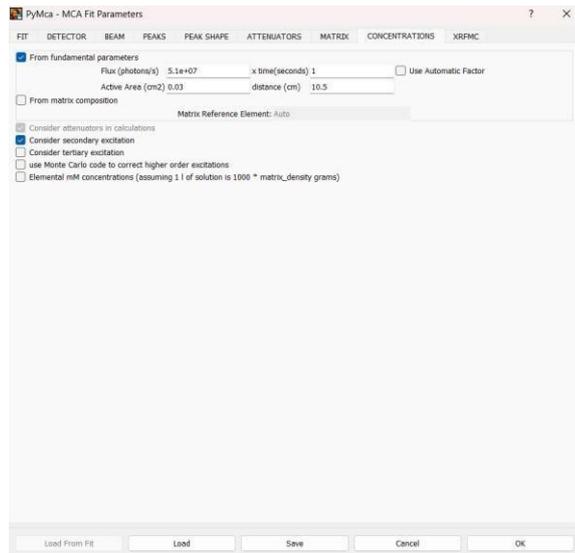
Οι τιμές των παραμέτρων των καρτελών DETECTOR, PEAK SHAPE και XRFMC (**Σχήμα 35**) δεν υφίστανται καμία αλλαγή κατά τη διαδικασία [24].



Σχήμα 35. Οι παράμετροι των καρτελών detector, peak shape και XRFMC όπως εμφανίζονται στο περιβάλλον του PyMCA.

### CONCENTRATIONS

Στην καρτέλα CONCENTRATIONS συμπληρώνονται παράμετροι που χρησιμοποιούνται κατά τη διαδικασία των fundamental parameters [25]. Αυτές είναι η ροή των φωτονίων, η ενεργή περιοχή ακτινοβολίας του δείγματος, ο χρόνος για τον οποίο αντινοβολείται το δείγμα και η απόσταση μεταξύ πηγής – δείγματος. Επιπλέον, κατά την διαδικασία της ποσοτικής ανάλυσης σε περίπτωση που στο υπό μελέτη δείγμα εμφανίζονται φαινόμενα μήτρας απαραίτητη είναι και η επιλογή *consider secondary excitation* σε δυαδικά κράματα και η επιλογή *consider tertiary excitation* όταν τα στοιχεία της ένωσης είναι παραπάνω από δύο.



Σχήμα 36. Η καρτέλα του περιβάλλοντος του PyMCA όπου ορίζονται οι παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη για τον ποσοτικό προσδιορισμό των δειγμάτων.

**Προσδιορισμός του φάσματος ιονισμού από τις εντάσεις των  
χαρακτηριστικών**

***Το λογισμικό “Back-Pro”***

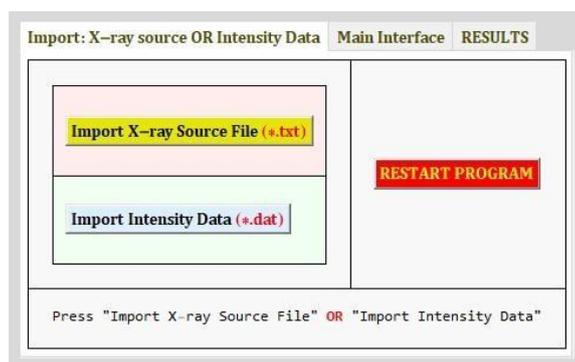
Το “Back-Pro” [33] είναι ένα πρόγραμμα το οποίο υπολογίζει το φάσμα ιονισμού πηγής ακτίνων-Χ από τις Κα χαρακτηριστικές εντάσεις οι οποίες καταγράφονται από στόχους απείρου πάχους καθαρών στοιχείων, επιλύοντας την εξίσωση Sherman.

Η εφαρμογή αποτελείται από δύο προγράμματα Mathematica και ένα φάκελο με δεδομένα για υποστήριξη :

- “Interface to BP-App.nb” είναι το αρχείο με το οποίο ανοίγει το παράθυρο ελέγχου του προγράμματος.
- “Main Code\_v1.wl”, είναι το αρχείο με τον κυρίως κώδικα του προγράμματος .
- “Support Files”, ο φάκελος που περιέχει προϋπολογισμένες τιμές (XRAYLIB) από τις ενεργές διατομές των στοιχείων ατομικών αριθμών για Z 11-63. Με τον τρόπο αυτό μειώθηκε ο χρόνος εκτέλεσης του προγράμματος και αποφεύχθηκαν αδυναμίες επικοινωνίας με την εφαρμογή XRAYLIB που μπορούν να οδηγήσουν σε ολικό «κρασάρισμα».

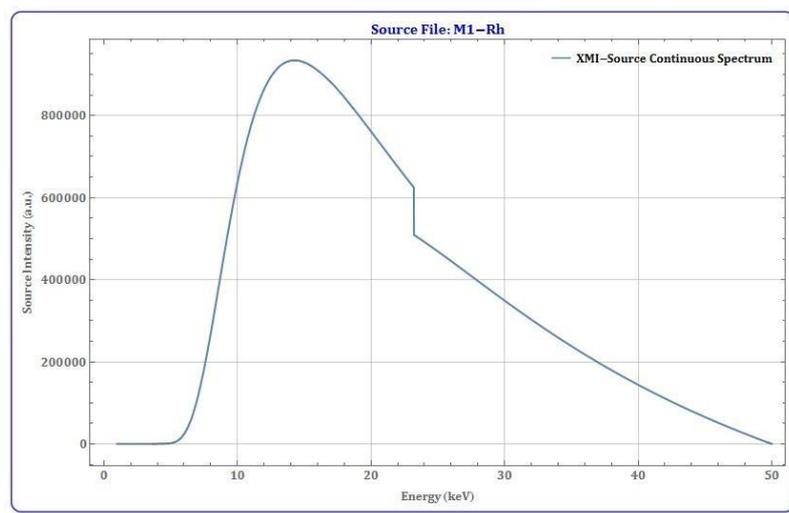
### Το περιβάλλον εκτέλεσης του προγράμματος BP -App

Το περιβάλλον BP-App ενεργοποιείται κάνοντας διπλό κλικ στο αρχείο “Interface to BPApp.nb”. Για να εκτελεστεί ο κώδικας χρειάζεται να επιλεγούν όλα τα κελιά με το CTRL-A και στη συνέχεια συνδυαστικά πατώντας Shift-Enter. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αναδύεται το αρχικό παράθυρο του περιβάλλοντος ελέγχου του προγράμματος (**Σχήμα 37**).



Σχήμα 37. Αρχική εικόνα της διεπαφής του προγράμματος που αναδύεται όταν η εκτέλεση των δύο πρώτων βημάτων γίνεται επιτυχώς.

Υπάρχουν τρεις διαδοχικές καρτέλες εκτέλεσης διαθέσιμες από το χρήστη: 1) “Import: X ray Source OR Intensity Data”, 2) “Main Interface”, 3) “RESULTS”. Η επιλογή “Import X-ray Source File” είναι προεπιλεγμένη και παρουσιάζει δύο επιλογές. Η επιλογή “Import X-ray Source File” επιτρέπει την εισαγωγή του .txt αρχείου με το συνεχές φάσμα λυχνίας. Εισάγοντας το αρχείο εμφανίζεται ένα παράθυρο στο οποίο απεικονίζεται η κατανομή του εισαγόμενου φάσματος ιονισμού (**Σχήμα 38**).



Σχήμα 38. Το συνεχές φάσμα της λυχνίας μετά την επιτυχή εισαγωγή του.

Η διαδικασία αντιστροφής ξεκινά επιλέγοντας την καρτέλα “Main Interface”. Σε αυτό το σημείο εμφανίζεται στην οθόνη (τουλάχιστον την πρώτη φορά που εκτελείτε τον κώδικα μετά από μια νέα εκκίνηση) η επιφάνεια εργασίας που φαίνεται στο **Σχήμα 39**. Στην καρτέλα αυτή αναγράφονται οι παράμετροι που πρέπει να εισαχθούν ώστε να είναι εφικτή η διαδικασία των υπολογισμών.

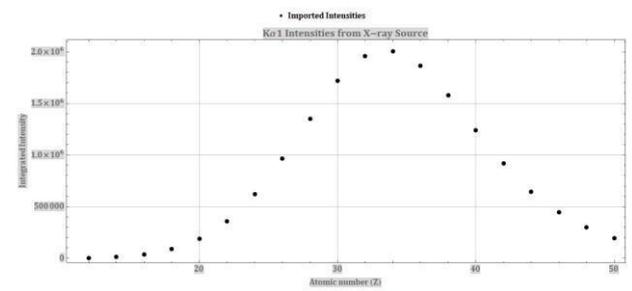
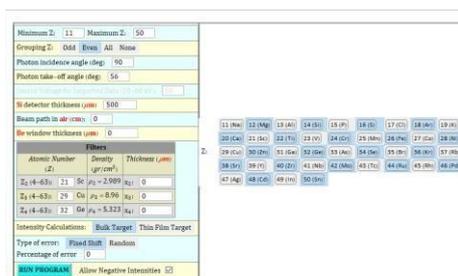
Atomic Number (Z)	Density ( $\rho$ in $g/cm^3$ )	Thickness ( $\mu m$ )
Z <sub>1</sub> (4-63): 21 Sc	$\rho_1 = 2.989$	X <sub>1</sub> : 0
Z <sub>2</sub> (4-63): 29 Cu	$\rho_2 = 8.96$	X <sub>2</sub> : 0
Z <sub>3</sub> (4-63): 32 Ge	$\rho_3 = 5.323$	X <sub>3</sub> : 0

Σχήμα 39. Η μορφή της διεπαφής του περιβάλλοντος για την είσοδο των διαφορετικών παραμέτρων που εμφανίζεται στο περιβάλλον του Back-Pro έπειτα από την επιλογή “Main Interface”.

Η πρώτη παράμετρος αφορά τους ατομικούς αριθμούς των στοιχείων που οι εντάσεις θα συμμετέχουν στη διαδικασία. Μπορούν να επιλεγούν στοιχεία με  $11 \leq Z \leq 63$ . Μέσα από τον ορισμό του ελάχιστου Z και του μέγιστου Z και πατώντας στη συνέχεια Enter ο χρήστης προσδιορίζει το εύρος των ατομικών αριθμών που τον ενδιαφέρει. Μέσω της εντολής *Grouping Z* και κάνοντας μια επιλογή μεταξύ των *Odd*, *Even*, *All* ή *None* δίνεται η δυνατότητα επιλογής συγκεκριμένης ομάδας στοιχείων. Με το *Odd* επιλέγονται από το εύρος των στοιχείων μόνο αυτά τα οποία έχουν περιττό ατομικό αριθμό Z, με το *Even* οι άρτιοι, με το *All* επιλέγονται όλοι, και με το *None* ο χρήστης είναι ελεύθερος να επιλέξει στο δεξί μέρος του παραθύρου ποιους ατομικούς αριθμούς θα χρησιμοποιήσει για τους υπολογισμούς. Τα στοιχεία που εν τέλει επιλέγονται φαίνονται στο δεξί μέρος του παραθύρου της διεπαφής με μπλε χρώμα, ενώ αυτά που δεν επιλέχθηκαν με γκρι. Η παράμετρος

photon *incident angle* προσδιορίζει την γωνία (σε μοίρες) πρόσπτωσης των φωτονίων της ιονίζουσας δέσμης στο στόχο. Ως photon *take off angle* ορίζεται η γωνία ανίχνευσης (σε μοίρες) των εξερχόμενων φωτονίων του δείγματος. Το *Si detector thickness* προσδιορίζει την τιμή του πάχους του ανιχνευτή πυριτίου σε μm. Το *Beam path in air* αφορά το μήκος σε cm που καλύπτεται με αέρα μεταξύ τις πηγής και του ανιχνευτή. Η παρουσία Be στον ανιχνευτή προσδιορίζεται με την καταγραφή του πάχους του σε μm. Στον πίνακα με τίτλο *Filters* μέσα από την καταγραφή τιμών ατομικών αριθμών (*Atomic Number Z*) και πάχους (*thickness μm*) για τρεις συγκεκριμένες πυκνότητες (*Density g/cm<sup>3</sup>*) περιγράφεται η παρουσία ενδεχόμενων φίλτρων, στην πορεία της προστίπτουσας δέσμης. Με επιλογή μεταξύ *bulk target* και *thin film target* προσδιορίζεται το πάχος του χρησιμοποιούμενου στόχου. Παράλληλα πρέπει να επιλεγεί το σφάλμα στις μετρούμενες εντάσεις των χαρακτηριστικών: οι επιλογές είναι είτε να είναι ένα σταθερό σφάλμα για τις μεταβάσεις (*fixed shift*) είτε να είναι τυχαίο για κάθε μετάβαση (*random*). Επιπλέον δίνεται η επιλογή καθορισμού του ποσοστού σφάλματος (*percentage of error*). Τέλος παρέχεται η δυνατότητα επιλογής κατά τον υπολογισμό να μη επιτρέπονται αρνητικές εντάσεις.

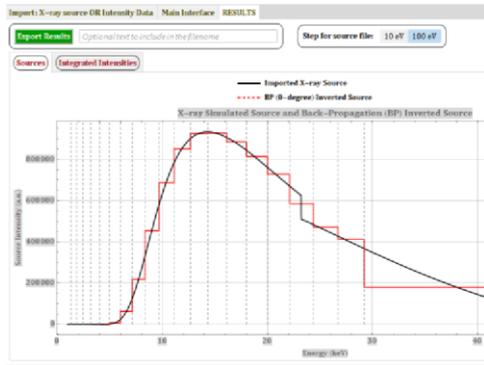
Αφού συμπληρωθεί αυτή η καρτέλα πατώντας το κουμπί **RUN PROGRAM** με βάση τις παραμέτρους και το θεωρητικό φάσμα της λυχνίας στο κάτω μέρος της οθόνης υπολογίζονται και εμφανίζονται σε διάγραμμα (**Σχήμα 40**) οι εντάσεις τις  $K_{\alpha 1}$  μετάβασης για το κάθε στοιχείο.



Σχήμα 40. Αναπαράσταση των εντάσεων όπως υπολογίστηκαν μέσα από την εισαγωγή των παραμέτρων που φαίνονται αριστερά με τον κώδικα Back-Pro με βάση το θεωρητικό φάσμα λυχνίας.

Στη καρτέλα "RESULTS" υπάρχουν δύο εσωτερικές καρτέλες, "Sources" και "Integrated Intensities". Στην καρτέλα "Sources" αποτυπώνονται ταυτόχρονα σε ένα γράφημα η αναπαράσταση του φάσματος της ιονίζουσας ακτινοβολίας όπως υπολογίστηκε μέσω του Back-Pro και του θεωρητικού φάσματος λυχνίας που εισάχθηκε στην αρχή. Στην καρτέλα "Integrated Intensities" φαίνεται η κατανομή των  $K_{\alpha 1}$  εντάσεων σαν συνάρτηση του ατομικού υπολογισμένων με τη βοήθεια και του θεωρητικού και του παραγόμενου μέσω του Back-Pro φάσματος, με βάση την εξίσωση Sherman.

Για τις αρχικές παραμέτρους όπως περιγράφονται στο **Σχήμα 40** οι δύο αυτές καρτέλες παρουσιάζονται στο **Σχήμα 41**.



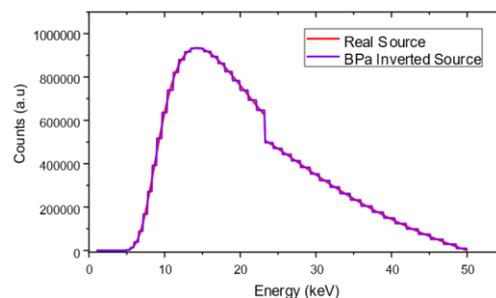
Σχήμα 410. Τα εικονίδια τις επιλογής RESULTS για τις συνθήκες που αποτυπώνονται στο Σχήμα 40 . Η αναπαράσταση της καρτέλας “Sources” βρίσκεται αριστερά ενώ η αναπαράσταση της καρτέλας “Integrated Intensities” βρίσκεται δεξιά.

Επιλέγοντας το κουμπί, “Export Results» αποθηκεύονται δύο αρχεία txt στον υπολογιστή. Το ένα αφορά τις εντάσεις και εμπεριέχει τρεις στήλες: η μία δίνει τους ατομικούς αριθμούς και η δεύτερη τις εντάσεις των μεταβάσεων όπως υπολογίζονται με βάση την εξίσωση Sherman για τα δύο διαφορετικά φάσματα λυχνίας. Το δεύτερο txt αρχείο εμπεριέχει και αυτό 3 στήλες: η πρώτη δίνει τις ενέργειες φωτονίων της ιονίζουσας ακτινοβολίας και εμπεριέχουν το πλήθος των φωτονίων τόσο για το θεωρητικό φάσμα, όσο και για το φάσμα όπως υπολογίζεται από το Back-Pro. Προτού αποθηκευτούν αυτά τα αρχεία δίνεται η δυνατότητα να επιλεγεί ποιο θα είναι το βήμα , με τη δυνατότητα επιλογής είτε 10 είτε 100 eV .

### Το φάσμα ιονισμού “BP-A”

Το πρώτο φάσμα ιονισμού που υπολογίστηκε είναι το **BP-A spectrum**. Με την επιλογή “Import X-ray Source File” εισήχθη το θεωρητικό φάσμα λυχνίας. Ως αρχικοί παράμετροι επιλέχθηκαν όλα τα στοιχεία ατομικών αριθμών  $13 \leq Z \leq 63$  για στόχους απείρου πάχους. Η γωνία εισόδου ρυθμίστηκε στις  $90^\circ$  και η γωνία εξόδου στις  $56^\circ$ , το πάχος του ανιχνευτή στα 500 μm και το είδος του σφάλματος επιλέχθηκε να είναι μηδενικό . Οι παράμετροι που αφορούν τα φίλτρα και τον αέρα μηδενίστηκαν καθώς θεωρείται πως η μέτρηση βάση της προσομοίωσης πραγματοποιήθηκε στο κενό. Τέλος, ορίστηκε το βήμα ενεργειών για το υπολογιζόμενο αρχείο txt της λυχνίας να είναι τα 100 eV. Η ταυτόχρονη αποτύπωση του ρεαλιστικού και του παραγόμενου από τον κώδικα φάσματος της ιονίζουσας δέσμης αποτυπώνονται στο **Σχήμα 42**.

11 (Na)	12 (Mg)	13 (Al)	14 (Si)	15 (P)	16 (S)	17 (Cl)	18 (Ar)	19 (K)
20 (Ca)	21 (Sc)	22 (Ti)	23 (V)	24 (Cr)	25 (Mn)	26 (Fe)	27 (Co)	28 (Ni)
29 (Cu)	30 (Zn)	31 (Ga)	32 (Ge)	33 (As)	34 (Se)	35 (Br)	36 (Kr)	37 (Rb)
38 (Sr)	39 (Y)	40 (Zr)	41 (Nb)	42 (Mo)	43 (Tc)	44 (Ru)	45 (Rh)	46 (Pd)
47 (Ag)	48 (Cd)	49 (In)	50 (Sn)	51 (Sb)	52 (Te)	53 (I)	54 (Xe)	55 (Cs)
56 (Ba)	57 (La)	58 (Ce)	59 (Pr)	60 (Nd)	61 (Pm)	62 (Sm)	63 (Eu)	



Σχήμα 42. Αριστερά) Στοιχεία του περιοδικού πίνακα που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του φάσματος BP-A. Δεξιά) Σύγκριση των φάσματος ιονισμού “Real” και “BP-A”.

### Υπολογισμός του φάσματος ιονισμού από τις εντάσεις των $K\alpha_1$

Στόχος είναι να διερευνηθεί εάν οι εντάσεις που λαμβάνονται έπειτα από κατασκευή προσομοιωμένων φασμάτων στο XMI-MSIM είναι όμοιες με αυτές από τη θεωρητική προσέγγιση (Εντάσεις Sherman) και έτσι σε δεύτερο χρόνο να μπορούν και αυτές να χρησιμοποιηθούν ως δεδομένα για την κατασκευή φασμάτων ιονισμού.

Έτσι, χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Sherman (**Εξίσωση 7**), η οποία αναφέρεται σε αλληλεπιδράσεις πρώτης τάξης, και υπολογίστηκαν οι εντάσεις κορυφών φθορισμού για μονοστοιχειακούς στόχους  $13 \leq Z \leq 63$  απείρου πάχους. Ταυτόχρονα παίρνοντας τις εντάσεις των KL3 μεταβάσεων του XMI-MSIM λαμβάνοντας τη μία αλλά και τις δύο αλληλεπιδράσεις όπως υπολογίστηκαν προηγουμένως. Στον **Πίνακα 14** αποτυπώνονται συγκριτικά οι τιμές, διαιρώντας τις τιμές του XMI με αυτές της εξίσωσης Sherman βλέπουμε πως όλες δίνουν έναν παράγοντα 323. Ο παράγοντας είναι ανεξάρτητος από τα χαρακτηριστικά των ατομικών στοιχείων συμπέρασμα που εξάγεται βλέποντας τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα των εντάσεων ως προς τον παράγοντα του Cu. Αυτή η διαφορά προκύπτει λόγω μιας διαφοροποίησης που υπάρχει μεταξύ τις στερεάς γωνίας όπως υπολογίζεται στο XMI και στην εξίσωση Sherman. Υπολογίζοντας και τα ποσοστά της σχετικής διαφοράς μεταξύ των εντάσεων Sherman και των προσομοιωμένων εντάσεων για μια αλλά και για 2 τάξεις αλληλεπίδρασης βλέπουμε για το ένα βήμα αλληλεπίδρασης το σφάλμα είναι της τάξης λιγότερο του 1% γεγονός που επαληθεύει πως η συμφωνία μεταξύ XMI και Sherman είναι ικανοποιητική καθώς η εξίσωση Sherman αφορά 1<sup>ης</sup> τάξης αλληλεπιδράσεις. Για δεύτερης τάξης αλληλεπιδράσεις εμφανίζεται μεταξύ εντάσεων Sherman και προσομοιωμένων εντάσεων XMI διαφορά της τάξεως του 1%. Αν και η κάθε μία από τις δύο μεθόδους χρησιμοποιεί διαφορετικής τάξης αλληλεπίδραση, οι μεταξύ τους αποκλίσεις είναι αμελητέες. Αυτό μας επιτρέπει να επεξεργαστούμε δεδομένα από αλληλεπιδράσεις δεύτερης τάξης με χρήση της εξίσωσης Sherman (πρώτης τάξης) μέσω του λογισμικού Back-Pro.

Πίνακας 13. Εντάσεις κορυφών μετάβαση στοιχείων ατομικού αριθμού  $Z=13$  έως 63 έτσι όπως προκύπτουν είτε από τον υπολογισμό τους Sherman είτε από την BP

διαδικασία του προγράμματος.

μέσω της

Element	Z	KL3 Μετάβαση-Sherman	
		Sherman	BP
Al	13	6344	6344
Si	14	11829	11828
P	15	20786	20786
S	16	35189	35190
Cl	17	56530	56530
Ar	18	87025	87025
K	19	129464	129464
Ca	20	186849	186849
Sc	21	263146	263146
Ti	22	360197	360197
V	23	479044	479044
Cr	24	623823	623824
Mn	25	783800	783800
Fe	26	964710	964711
Co	27	1157117	1157117
Ni	28	1353583	1353584
Cu	29	1548589	1548589
Zn	30	1718191	1718190
Ga	31	1858498	1858499
Ge	32	1956990	1956990
As	33	2009162	2009160
Se	34	2007597	2007598
Br	35	1955598	1955599
Kr	36	1864690	1864688
Rb	37	1733569	1733570
Sr	38	1577417	1577416
Y	39	1410765	1410763
Zr	40	1241807	1241814
Nb	41	1076218	1076218
Mo	42	920396	920396
Tc	43	775391	775390
Ru	44	646191	646191
Rh	45	532359	532359
Pd	46	445840	445840
Ag	47	369346	369347
Cd	48	302093	302093
In	49	244619	244619
Sn	50	195877	195876
Sb	51	155029	155029
Te	52	121104	121104
I	53	93263	93263
Xe	54	70562	70562
Cs	55	52351	52351
Ba	56	37875	37875
La	57	26570	26570
Ce	58	17879	17879

για την KL3  
Εξίσωσης

Pr	5f	11367	11367
Nd	6f	6647	6647
Pm	6f	3382	3382
Sm	6f	1330	1330
Eu	6f	264	264

Element	Z	Sherman	Sherman / XMI	Sherman normalized to XMI according to Cu K $\alpha$	Relative difference	
					XMI (1)	XMI (1+2)
Al	13	6344.158	323	19.6	0.2%	-1.4%
Si	14	11828.7	323	36.6	0.0%	-1.0%
P	15	20786.01	323	64.3	0.0%	-1.0%
S	16	35189.44	323	108.8	0.1%	-1.0%
Cl	17	56530.44	324	174.9	-0.1%	-0.7%
Ar	18	87024.74	323	269.2	0.0%	-0.8%
K	19	129464.1	324	400.5	-0.3%	-0.5%
Ca	20	186848.6	323	578.0	0.2%	-0.9%
Sc	21	263146.3	324	814.0	-0.2%	-0.6%
Ti	22	360197.2	323	1114.2	0.0%	-0.8%
V	23	479044	323	1481.8	0.0%	-0.8%
Cr	24	623823.5	324	1929.6	-0.1%	-0.7%
Mn	25	783800.4	324	2424.5	-0.2%	-0.7%
Fe	26	964710.4	323	2984.1	0.0%	-0.8%

Co	27	1157117	323	3579.2	0.0%	-0.9%
Ni	28	1353583	323	4187.0	0.0%	-0.8%
Cu	29	1548589	323	4790.2	0.0%	-0.9%

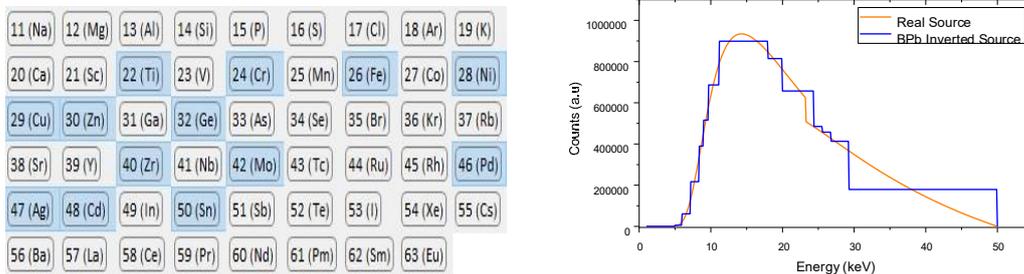
Zn	30	1718191	323	5314.8	0.0%	-0.9%
Ga	31	1858498	323	5748.8	0.0%	-1.0%
Ge	32	1956990	323	6053.4	0.0%	-1.0%
As	33	2009162	324	6214.8	-0.1%	-0.9%
Se	34	2007597	324	6210.0	-0.2%	-0.9%
Br	35	1955598	323	6049.1	0.0%	-1.1%
Kr	36	1864690	324	5767.9	-0.1%	-1.0%
Rb	37	1733569	325	5362.3	-0.4%	-0.8%
Sr	38	1577417	324	4879.3	-0.3%	-0.9%
Y	39	1410765	324	4363.8	-0.2%	-1.1%
Zr	40	1241807	324	3841.2	-0.1%	-1.2%
Nb	41	1076218	323	3329.0	-0.1%	-1.3%
Mo	42	920396	324	2847.0	-0.1%	-1.3%
Tc	43	775391.2	324	2398.5	-0.1%	-1.3%
Ru	44	646191.3	323	1998.8	0.0%	-1.5%
Rh	45	532358.8	324	1646.7	-0.1%	-1.4%
Pd	46	445840	324	1379.1	-0.1%	-1.4%
Ag	47	369346.4	324	1142.5	-0.1%	-1.5%
Cd	48	302093.5	324	934.4	-0.1%	-1.5%
In	49	244618.8	324	756.7	-0.2%	-1.5%
Sn	50	195876.6	324	605.9	-0.2%	-1.5%
Sb	51	155029.2	324	479.5	-0.2%	-1.5%
Te	52	121103.7	324	374.6	-0.2%	-1.5%
I	53	93263.03	324	288.5	-0.3%	-1.4%
Xe	54	70561.73	324	218.3	-0.2%	-1.6%
Cs	55	52351.16	326	161.9	-0.9%	-0.8%
Ba	56	37875.43	325	117.2	-0.5%	-1.3%
La	57	26570.45	324	82.2	-0.3%	-1.5%
Ce	58	17879.06	324	55.3	-0.3%	-1.5%
Pr	59	11367.43	324	35.2	-0.3%	-1.5%
Nd	60	6647.121	324	20.6	-0.3%	-1.5%
Pm	61	3381.845	325	10.5	-0.4%	-1.4%
Sm	62	1329.728	324	4.1	-0.3%	-1.5%
Eu	63	264.4784	325	0.8	-0.4%	-1.5%

Πίνακας 14. Συγκεντρωτικός πίνακας καταγραφής εντάσεων για την KL3 μετάβαση στοιχείων  $13 \leq Z \leq 63$  έτσι όπως προκύπτουν από τον υπολογισμό τους μέσω της Εξίσωσης Sherman και από την προσομοίωση του XMI-MSIM. Υπολογισμός του λόγου μεταξύ των διαφορετικών εντάσεων από την εξίσωση Sherman και το XMI-MSIM όπως και οι κανονικοποιημένες εντάσεις ως προς των παράγοντα του Cu και τα σχετικά ποσοστά διαφοράς μεταξύ των δύο μεθόδων για εντάσεις μίας και δύο αλληλεπιδράσεων.

### **Το φάσμα ιονισμού “BP-B”**

Το δεύτερο φάσμα που υπολογίστηκε είναι το **BP-B**. Μέσω της επιλογής “*Import X-ray Source File*” εισάγοντας το συνεχές φάσμα λυχνίας και με κοινές τις παραμέτρους εισόδου όπως αναφέρθηκαν και στο BP-A Spectrum, με τη μόνη διαφορά πως τα στοιχεία που επιλέχθηκαν για τους

υπολογισμούς είναι Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Ge, Zr, Mo, Pd, Ag, Cd, και Sn. Συνδυαστικά, η αποτύπωση του φάσματος της ιονίζουσας δέσμης μέσω του κώδικα με το ρεαλιστικό φάσμα της λυχνίας δίνονται στο **Σχήμα 43**.



Σχήμα 43. Ταυτόχρονη απεικόνιση του ρεαλιστικού φάσματος ιονισμού με το εξαγόμενο φάσμα BPB προερχόμενο από τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα αριστερά.

## **Αξιολόγηση του φάσματος ιονισμού “BP-B”**

### **Εντάσεις γραμμών φθορισμού δυαδικών κραμάτων**

Για να εξαχθούν συμπεράσματα για τη συμπεριφορά του εξαγόμενου φάσματος ιονισμού το αρχικό φάσμα ιονισμού (“Real”) και το εξαχθέν “BP-B” συγκρίθηκαν ως προς τον υπολογισμό εντάσεων κραμάτων με τη βοήθεια του κώδικα XMI-MSIM. Συγκεκριμένα το κάθε ένα φάσμα ιονισμού δόθηκε ως δεδομένο εισόδου στον κώδικα XMI-MSIM, με τις υπόλοιπες αρχικές παραμέτρους να είναι όμοιες με αυτές των προηγούμενων προσομοιώσεων. Τα δύο διαφορετικά φάσματα ιονισμού χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό χαρακτηριστικών μεταβάσεων φθορισμού από τα δυαδικά κράματα : α)  $Cu_xNi_{1-x}$ , β)  $Cu_xCo_{1-x}$ , γ)  $Cu_xAg_{1-x}$  και δ)  $Cu_xSn_{1-x}$ .

Όπως προαναφέρθηκε οι αρχικές παράμετροι και τα χαρακτηριστικά της γεωμετρίας της διάταξης των αρχείων εισόδου παρέμειναν όμοια με τα χαρακτηριστικά που εισήχθησαν για τα πειράματα προσομοίωσης για τους μονοστοιχειακούς στόχους (βλέπε κεφάλαιο Μονοστοιχειακοί στόχοι απείρου πάχους με  $13 \leq Z \leq 63$ ). Για να εξαχθεί πληροφορία συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης  $x$  ο κώδικας XMI-MSIM εκτελέστηκε σε λειτουργία Batch Mode. Πιο συγκεκριμένα, για διαφορετικές συγκεντρώσεις Cu από 0% έως 100% με βήμα 10%. Για κάθε σύστημα υπολογίστηκαν οι εντάσεις συγκεκριμένων χαρακτηριστικών μεταβάσεων, όπως αυτές προκύπτουν από τα δύο διαφορετικά φάσματα ιονισμού, σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του αντίστοιχου στοιχείου. Το σχετικό σφάλμα R % μεταξύ των πλήθος των φωτονίων (counts) της κάθε μετάβασης υπολογίστηκε από τη σχέση  $R = \frac{Counts_{real} - Counts_{BP}}{Counts_{real}} \cdot 100\%$  και απεικονίστηκε γραφικά

συναρτήσει των συγκεντρώσεων.

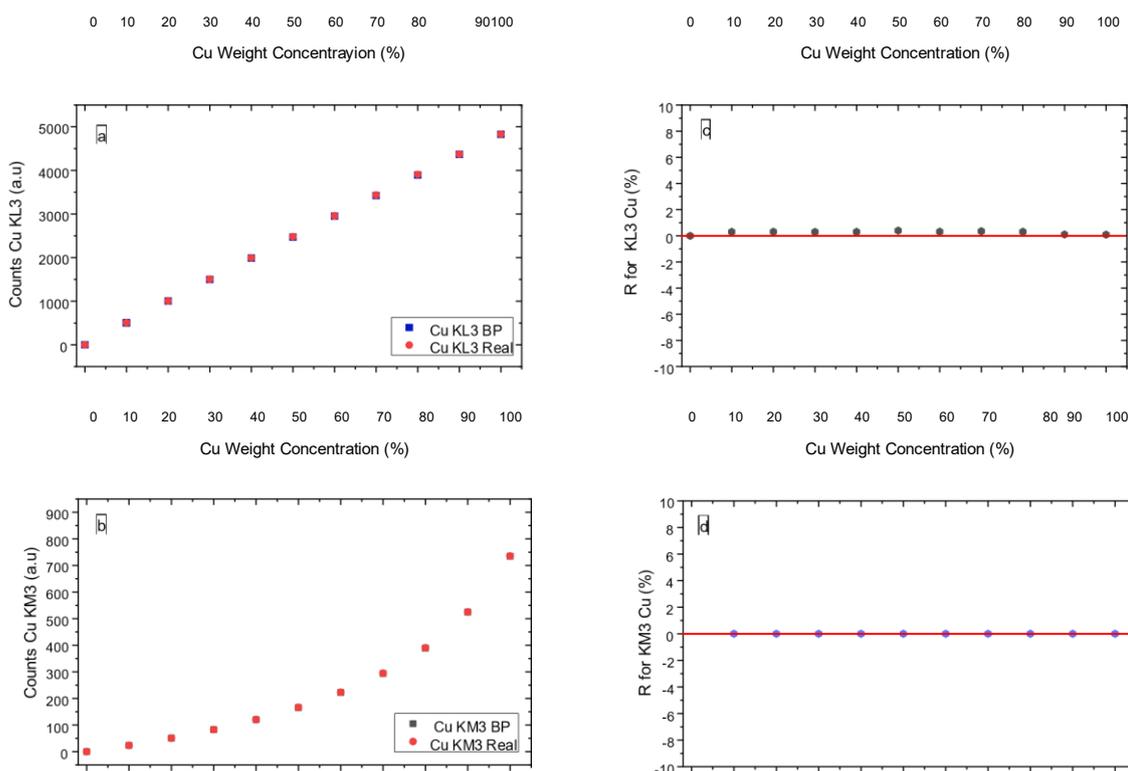
#### **A) Στόχος $Cu_xNi_{1-x}$**

Το σύστημα αποτελείται από δύο στοιχεία τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του φάσματος BP-B. Στο **Σχήμα 45(a)** απεικονίζονται οι εντάσεις KL3 των μεταβάσεων του Cu σαν συνάρτηση των κατά βάρος συγκεντρώσεων του Cu. Παρατηρούμε ότι η σχέση μεταξύ των εντάσεων της KL3 του Cu με τη συγκέντρωση του Cu είναι γραμμική. Η σχετική διαφορά μεταξύ των εντάσεων εξαγόμενης από διαφορετικά φάσματα ιονισμού (“Real” και “BP-B”) δίνεται στο **Σχήμα 44(c)** και όπως φαίνεται είναι μηδενική αποδεικνύοντας ότι το προσεγγιστικό φάσμα “BP-B” περιγράφει εξαιρετικά τις εντάσεις των KL3 μεταβάσεων στο σύστημα  $Cu_xNi_{1-x}$ .

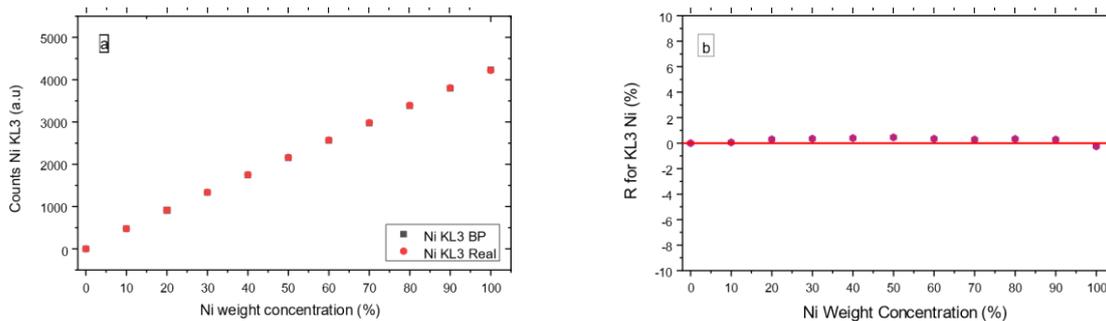
Στο **Σχήμα 44 (b)** απεικονίζονται οι εντάσεις των KM3 μεταβάσεων του Cu συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu. Από το διάγραμμα φαίνεται πώς οι εντάσεις που προέρχονται κι από τα δύο διαφορετικά φάσματα ιονισμού αποκλίνουν σημαντικά από τη γραμμικότητα. Το διάγραμμα παίρνει αυτή τη μορφή διότι σε αυτή την περίπτωση μεταβάσεων λαμβάνουν χώρα έντονα φαινόμενα μήτρας μεταξύ των στοιχείων Cu-Ni. Συγκεκριμένα η KL3 μετάβαση του Cu (η οποία εμπεριέχεται στην Κ $\alpha$  μετάβαση του Cu) έχει τιμή 8.05 keV[36]. Αυτό σημαίνει πως δεν είναι ικανή να δημιουργήσει οπές στην Κ στιβάδα του Ni, έτσι μένει ανεπηρέαστη και αυξάνεται ευθέως ανάλογα με την συγκέντρωση του Cu στο δείγμα. Το ίδιο όμως δεν συμβαίνει στην KM3 μετάβασή του Cu, η οποία έχει ενέργεια 8.9 keV[36]. Η ενέργεια αυτή αρκεί για να προκαλέσει οπή στην Κ στιβάδα του Ni. Έτσι, το ποσοστό της έντασης της Κ $\beta$  μετάβασης του Cu απορροφάτε από τα άτομο νικελίου και έτσι παύει να υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ εντάσεων και συγκεντρώσεων. Και σε αυτήν την περίπτωση η επί τοις εκατό σχετική διαφορά των εντάσεων που εξάγονται από τα δύο διαφορετικά φάσματα ιονισμού ( **Σχήμα 44(d)** ) παραμένει μηδενική.

Σχήμα 44. Ένταση της KL3 (a) και KM3 (b) του Cu σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu στο κράμα Cu $_x$ Ni $_{1-x}$ , όπως προκύπτουν από το XMI-MSIM για φάσματα ιονισμού "Real" και "BP-B". Απεικονίζεται η σχετική απόκλιση R(%) μεταξύ των εντάσεων KL3 (c) και KM3 (d) μετάβασης του Cu,

για τα δύο φάσματα ιονισμού.



Η ένταση της μετάβασης KL3 του Ni συναρτῆσει της κατά βάρος συγκέντρωσης του Ni είναι γραμμική, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 45(a)**. Αυτό σημαίνει ότι το στοιχείο αυτό δεν επηρεάζεται από την απορρόφηση των φωτονίων που προέρχονται από τον Cu για την εμφάνιση δευτερογενών φθορισμών. Το σχετικό σφάλμα μεταξύ των εντάσεων που προκύπτουν από τα δύο διαφορετικά φάσματα φθορισμού είναι πολύ μικρότερο του 1%.



Σχήμα 45. Ένταση της KL3 (a) του Ni σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Ni στο κράμα  $Cu_xNi_{1-x}$ , όπως προκύπτει από το XMI-MSIM για φάσματα ιονισμού “Real” και “BP-B”. Απεικονίζεται η σχετική απόκλιση R(%) μεταξύ των εντάσεων τις KL3 (b) του Ni, για τα δύο φάσματα ιονισμού.

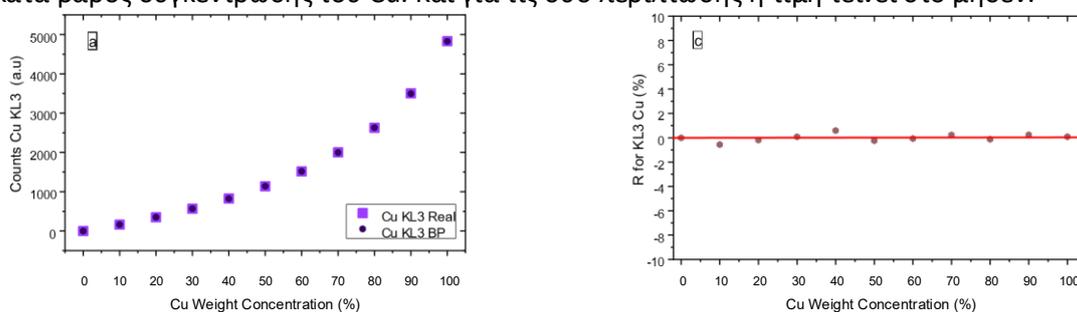
### B) Στόχος $Cu_xCo_{1-x}$

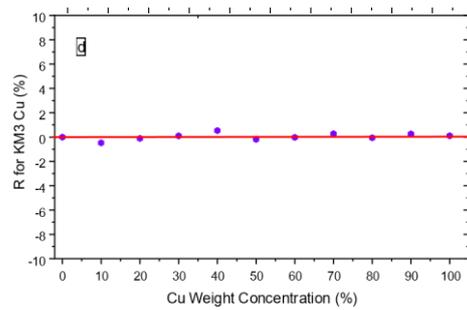
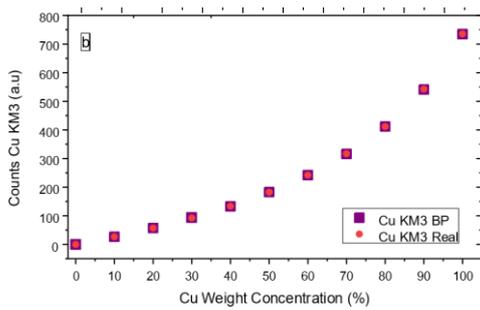
Το κράμα αποτελείται από Cu, ο οποίος έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του BPB, και Co το οποίο δεν έχει χρησιμοποιηθεί. Να τονισθεί ότι κατά τη μοντελοποίηση έχουν χρησιμοποιηθεί τα στοιχεία Fe και Ni, τα οποία είναι τα στοιχεία ακριβώς πριν και μετά τα Co.

Στο **Σχήμα 46(a)** αποτυπώνονται οι εντάσεις KL3 μετάβασης του Cu συναρτήσει της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu και για τα δύο διαφορετικά φάσματα ιονισμού, “Real” και “BP-B”. Οι εντάσεις παρεκκλίνουν από τη γραμμικότητα. Αυτό οφείλεται στο φαινόμενο μήτρας. Κατά την μετάβαση του Cu η ενέργεια των φωτονίων, ίση με 8.05 keV, είναι ικανή να δημιουργήσει οπές στην K στιβάδα του Co, καθώς η ενέργεια που απαιτείται για τα δημιουργηθεί οπή στην K στιβάδα είναι 7.71 keV (η ενεργός διατομή αλληλεπίδρασης φωτονίου ενέργεια 8.04 keV Co για είναι 337.68  $cm^2/gm$ ). Αυτό οδηγεί σε μη γραμμική σχέση μεταξύ της έντασης της KL3 του Cu σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του Cu.

Στο **Σχήμα 46(b)** αποτυπώνεται η KM3 μετάβαση του Cu συναρτήσει της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu. Και εδώ παρατηρείται οι εντάσεις να παρεκκλίνουν από τη γραμμικότητα καθώς για την τιμή της ενέργειας της Kβ μετάβασης του Cu (8.90 keV) η ενεργός διατομή αλληλεπίδρασης με άτομα Co είναι στα 259.68  $cm^2/gm$  [36].

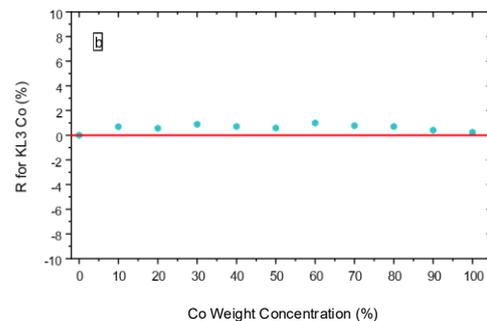
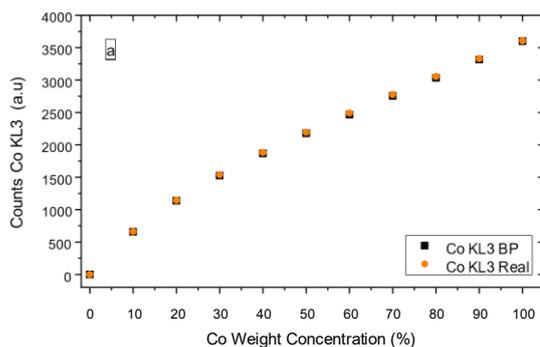
Στα **Σχήμα 46(c)** και **(b)** αποτυπώνεται η σχετική διαφορά των εντάσεων των KL3 και KM3 μεταβάσεων που εξαγονται για τα δύο διαφορετικά φάσματα ιονισμού (Real και BP-B) συναρτήσει της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu. Και για τις δύο περιπτώσεις η τιμή τείνει στο μηδέν.





Σχήμα 46. Ένταση της KL3 (a) και KM3 (b) του Cu σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu στο κράμα  $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}$ , όπως προκύπτουν από το XMI-MSIM για φάσματα ιονισμού "Real" και "BPB". Απεικονίζεται η σχετική απόκλιση R(%) μεταξύ των εντάσεων KL3 (c) και KM3 (d) μετάβασης του Cu, για τα δύο φάσματα ιονισμού.

Στο **Σχήμα 47(a)** καταγράφονται οι τιμές των εντάσεων των KL3 μεταβάσεων για το Co συναρτήσει της κατά βάρος συγκέντρωσης του Co. Λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα παραπάνω η παρέκκλιση της καμπύλης από τη γραμμικότητα δικαιολογείται λόγω του φαινομένου μήτρας μεταξύ των στοιχείων Cu και Co. Τέλος, η σχετική απόκλιση για τις εντάσεις των KL3 μεταβάσεων συναρτήσει της κατά βάρος συγκέντρωσης του Co είναι μηδενική **Σχήμα 47 (b)**.

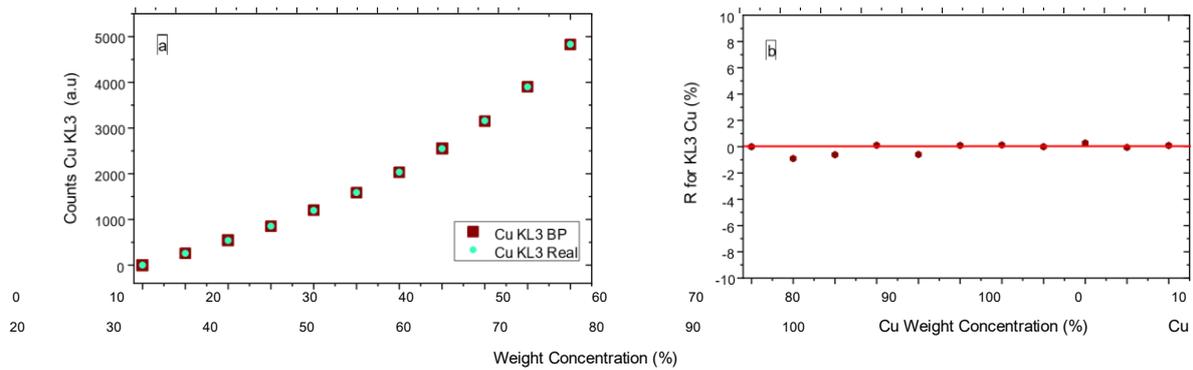


Σχήμα 47. Ένταση της KL3 (a) του Co σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Co στο κράμα  $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}$ , όπως προκύπτουν από το XMI-MSIM για φάσματα ιονισμού "Real" και "BP-B". Απεικονίζεται η σχετική απόκλιση R(%) μεταξύ των εντάσεων τις KL3 μετάβασης του Co (b), για τα δύο φάσματα ιονισμού.

### Γ) Στόχος $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}$

Στη συνέχεια επιλέχθηκε ένα σύστημα δύο ατομικών στοιχείων τα οποία απέχουν σημαντικά ως προς τον ατομικό τους αριθμό, Cu (Z=29) και Ag (Z=47).

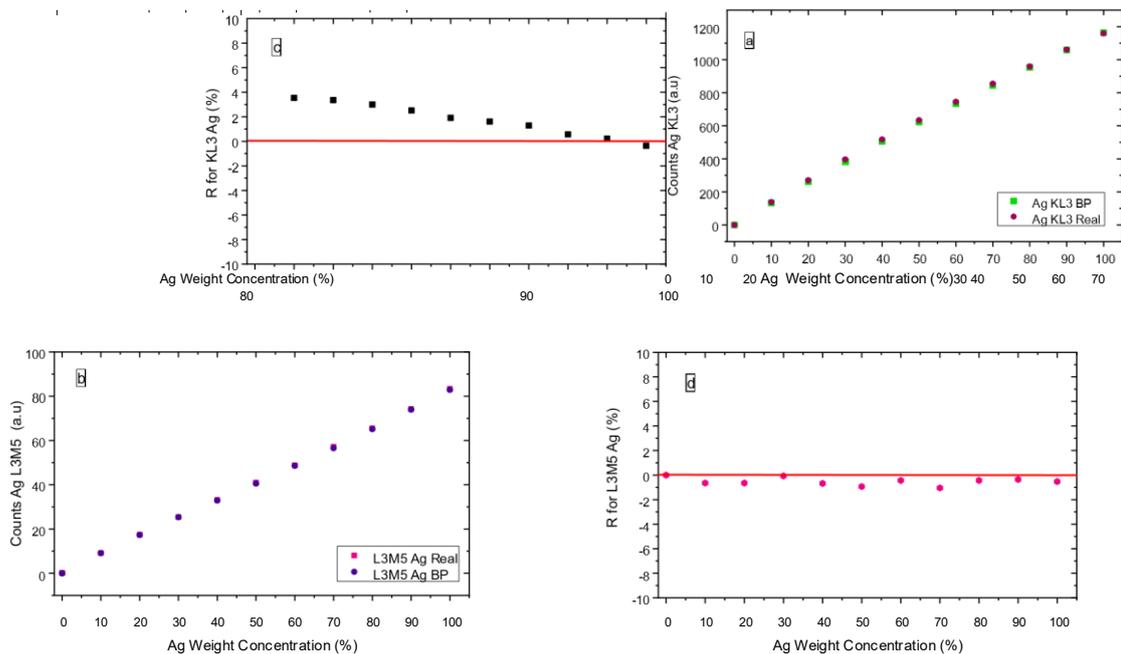
Στο **Σχήμα 48(a)** απεικονίζονται οι εντάσεις των KL3 μεταβάσεων του Cu συναρτήσει της κατά βάρος συγκέντρωσης του. Η τιμή των φωτονίων της KL3 μεταβάλλεται μη-γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης γεγονός που σηματοδοτεί την ύπαρξη φαινομένων μήτρας. Για την τιμή ενέργειας των φωτονίων της Kα μετάβασης του Cu (8.05 keV) ο συντελεστής απορρόφησης Ag αριθμητικά ισούται με  $217.61 \text{ cm}^2/\text{g}$  το οποίο σημαίνει πως υπάρχει σημαντική πιθανότητα απορρόφησης των φωτονίων που προέρχονται από την KL3 μετάβαση του Cu. Στο **Σχήμα 48 (b)** η επί τοις εκατό σχετική απόκλιση παραμένει μηδενική μεταξύ των εντάσεων που προέρχονται από τα δύο διαφορετικά φάσματα ιονισμού.



Σχήμα 48. Ένταση της KL3 (a) σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu στο κράμα  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}$ , όπως προκύπτουν από το XMI-MSIM για φάσματα ιονισμού “Real” και “BP-B”. Απεικονίζεται η σχετική απόκλιση R (%) μεταξύ των εντάσεων της KL3 (b) μετάβασης του Cu, για τα δύο φάσματα ιονισμού.

Στο **Σχήμα 49(a)** αποτυπώνεται η ένταση των KL3 μεταβάσεων του Ag συναρτήσει της κατά βάρος συγκέντρωσης του. Η καμπύλη εμφανίζει μια ελαφριά παρέκκλιση από τη γραμμικότητα. Επιπλέον αποτυπώνοντας το σχετικό σφάλμα συναρτήσει των συγκεντρώσεων παρατηρούνται αποκλίσεις έως 4 %, γεγονός που επιβεβαιώνει την εγκυρότητα του φάσματος του Back-Pro στο ρόλο φάσματος ιονισμού. Οι αποκλίσεις είναι μεγαλύτερες όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωσή Ag (**Σχήμα 49 (c)**). Αυτή η απόκλιση των εντάσεων της KL3 του Ag αποδίδεται στην ελλiptή περιγραφή του φάσματος ιονισμού για ενέργειες φωτονίων μεγαλύτερες των 30 keV

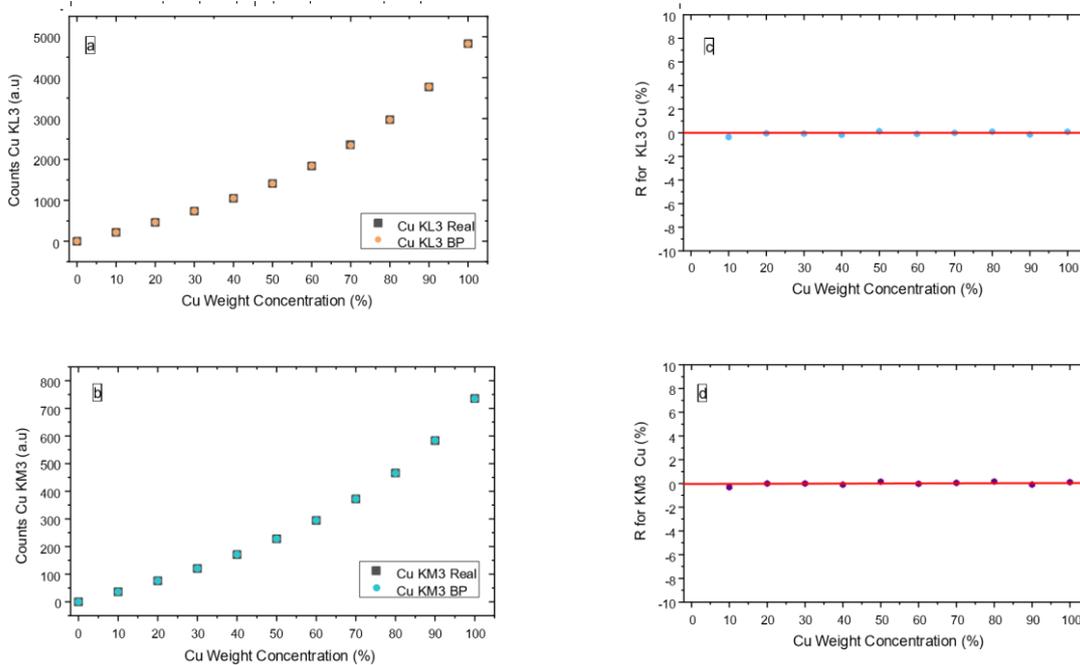
Στο **Σχήμα 49(b)** καταγράφονται οι εντάσεις των μεταβάσεων της L3M5 του Ag συναρτήσει της κατά βάρος συγκέντρωσης του Ag. Η σχέση μεταξύ εντάσεων και συγκεντρώσεων είναι γραμμική. Στο **Σχήμα 49 (d)** η επί τοις εκατό σχετική απόκλιση τείνει στο μηδέν. Σε αυτήν την περίπτωση η απόκλιση τείνει για τις κατά βάρος συγκεντρώσεις Ag στο μηδέν καθώς ο ιονισμός της L στοιβάδας επιτυγχάνεται για τιμές ενέργειας που ξεκινούν από την τιμή 3 keV. Σε αυτήν την περιοχή του φάσματος ιονισμού όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 43** η περιγραφή του μοντέλου είναι πολύ καλή.



Σχήμα 49. Ένταση της KL3 (a) και L3M5 (b) του Ag σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Ag στο κράμα  $Cu_xAg_{1-x}$ , όπως προκύπτουν από το XMI-MSIM για φάσματα ιονισμού “Real” και “BP-B”. Απεικονίζεται η σχετική απόκλιση R(%) μεταξύ των εντάσεων KL3 (c) και L3M5 (d) μετάβασης του Ag, για τα δύο φάσματα ιονισμού.

#### Δ) Στόχος $Cu_xSn_{1-x}$

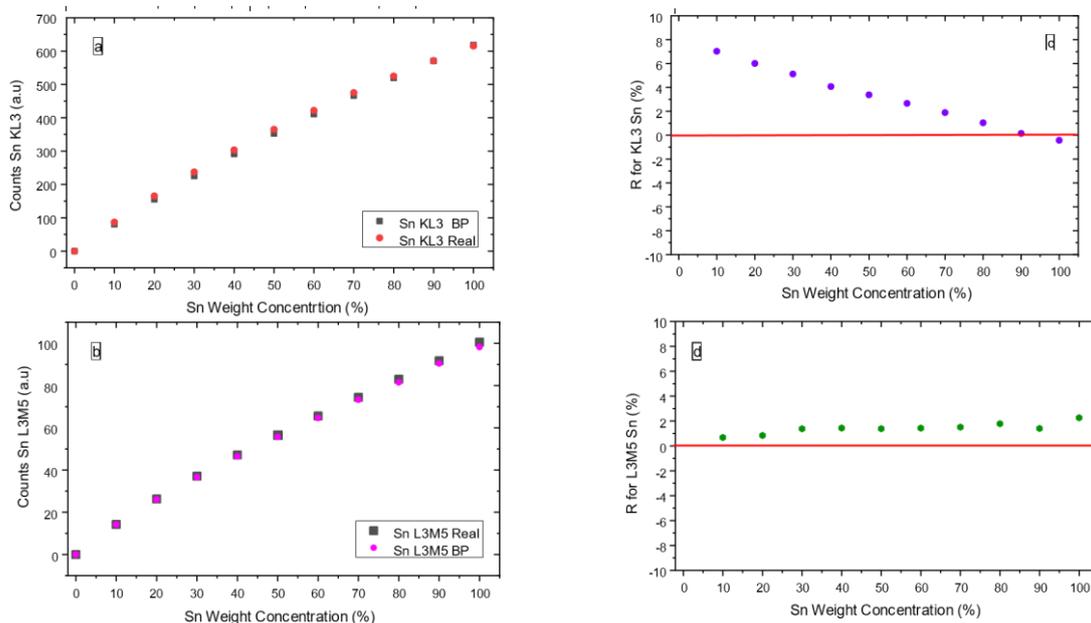
Τέλος θα μελετηθεί το σύστημα  $Cu_xSn_{1-x}$  διότι ο Sn είναι το τελευταίο στοιχείο που επιλέχθηκε για την κατασκευή του φάσματος ιονισμού BP-B. Στο **Σχήμα 50 (a)** αποτυπώνονται σε γράφημα οι εντάσεις για τις KL3 μεταβάσεις του Cu συναρτήσει της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu και για τα δύο διαφορετικά φάσματα ιονισμού, “Real” και “BP-B”. Οι εντάσεις παρεκκλίνουν από τη γραμμικότητα. Αυτό οφείλεται στο φαινόμενο μήτρας. Κατά την Κα μετάβαση του Cu η ενέργεια των φωτονίων, ίση με 8.05keV, είναι ικανή να δημιουργήσει οπές στην L στιβάδα του Sn, καθόσον η ενέργεια που απαιτείται για τα δημιουργηθεί οπή στην L1 στιβάδα είναι 4.5 keV, στην L2 στιβάδα είναι 4.2 keV και στην L3 στιβάδα είναι 3.9 keV (η ενεργός διατομή αλληλεπίδρασης φωτονίου ενέργεια 8.04 keV για τον Sn για είναι  $250 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) [36]. Αυτό οδηγεί σε μη γραμμική σχέση μεταξύ τις έντασης της KL3 του Cu σαν συνάρτηση τις συγκέντρωσης του Cu. Το ίδιο ισχύει και για την ενέργεια των φωτονίων που προκύπτουν από την Kβ μετάβαση στο Cu (**Σχήμα 50 (b)**) όπου για αυτή την τιμή ενέργειας φωτονίου είναι 8.7 keV και έχει η ενεργός διατομή αλληλεπίδρασης φωτονίου ενέργεια 8.04 keV για τον Sn για είναι  $190.50 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) [36]. Η σχετική απόκλιση των εντάσεων του Cu συνεχίζει να διατηρείται μηδενική **Σχήμα 50 (c)-(d)**.



Σχήμα 50. Ένταση της KL3 (a) και KM3 (b) του Cu σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu στο κράμα  $Cu_xSn_{1-x}$ , όπως προκύπτουν από το XMI-MSIM για φάσματα ιονισμού "Real" και "BP-B". Απεικονίζεται η σχετική απόκλιση R(%) μεταξύ των εντάσεων KL3 (c) και KM3 (d) μετάβασης του Cu, για τα δύο φάσματα ιονισμού.

Στο **Σχήμα 51(a)** αποτυπώνονται σε γράφημα οι εντάσεις για τις KL3 μεταβάσεις του Sn συναρτήσει της κατά βάρος συγκέντρωσης του Sn για τα δύο διαφορετικά φάσματα ιονισμού. Η εξάρτηση μεταξύ των εντάσεων και της κατά βάρος συγκέντρωσης είναι γραμμική. Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι για τη μετάβαση KL3 η σχετική απόκλιση παρόλο που παραμένει μικρή εμφανίζει τη μέγιστη δυνατή τιμή ενώ παράλληλα μειώνεται με γραμμικό τρόπο όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του Sn στο κράμα **Σχήμα 51(c)**. Αυτή η απόκλιση των εντάσεων τις KL3 του Sn αποδίδεται στην ελλιπή περιγραφή του φάσματος ιονισμού για ενέργειες φωτονίων μεγαλύτερες των 30 keV (**Σχήμα 43**).

Στο **Σχήμα 51 (b)** οι εντάσεις της L3M5 του Sn συναρτήσει της κατά βάρος συγκέντρωσης του παρεκκλίνουν από τη γραμμικότητα λόγω του φαινομένου μήτρας μεταξύ των στοιχείων Cu- Sn όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Η σχετική απόκλιση των εντάσεων του Sn συνεχίζει να είναι αμελητέα (**Σχήμα 51 (d)**). Άλλωστε, για αυτή την περιοχή του φάσματος ιονισμού έχουμε καλή περιγραφή και από το μοντέλο του BP-B (**Σχήμα 43**)



Σχήμα 51. Ένταση της KL3 (a) και L3M5 (b) του Sn σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκεντρωσης του Sn στο κράμα  $Cu_xSn_{1-x}$ , όπως προκύπτουν από το XMI-MSIM για φάσματα ιονισμού "Real" και "BP-B". Απεικονίζεται η σχετική απόκλιση R(%) μεταξύ των εντάσεων KL3 (c) και L3M5 (d) μετάβασης του Sn, για τα δύο φάσματα ιονισμού.

### Ποσοτική στοιχειακή ανάλυση κραμάτων

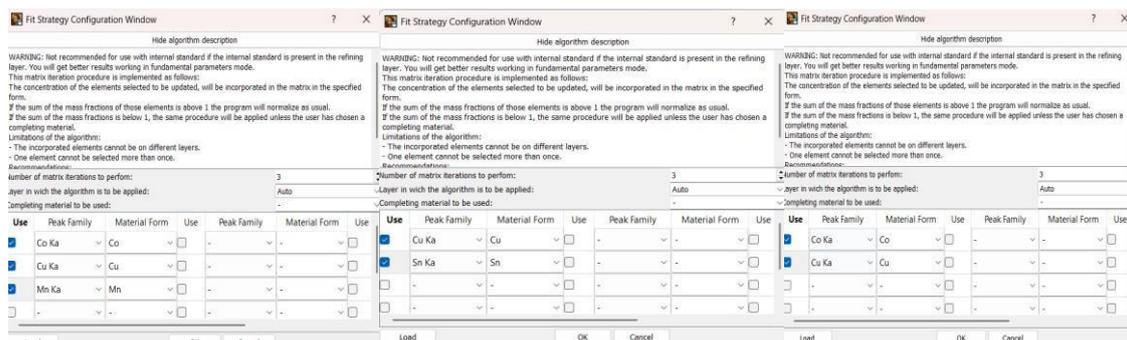
Χρησιμοποιώντας τα δύο φάσματα ιονισμού που κατασκευάστηκαν παραπάνω ("BP-A" και "BP-B") όπως και το ρεαλιστικό φάσμα ("Real") ως configuration files του PyMCA έγινε προσπάθεια μέσω της ρουτίνας fitting (προσαρμογής) του προγράμματος και με τη χρήση των fundamental parameters να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις γνωστών στόχων.

Στο XMI-MSIM κατασκευάστηκαν τα αρχεία εισόδου των στόχων  $Cu_{50}Co_{50}$ ,  $Cu_{50}Co_{30}Mn_{20}$  και  $Cu_{50}Sn_{50}$  τοποθετώντας ως φάσμα ιονισμού το ρεαλιστικό φάσμα της λυχνίας και κρατώντας τις παραμέτρους κοινές με τα προηγούμενα πειράματα προσομοίωσης των μονοστοιχειακών στόχων. Για τα κράματα  $Cu_{50}Co_{50}$  και  $Cu_{50}Sn_{50}$  ο αριθμός των βημάτων αλληλεπίδρασης παρέμεινε δύο όπως και στους μονοστοιχειακούς στόχους ενώ για το κράμα  $Cu_{50}Co_{30}Mn_{20}$  ο αριθμός των βημάτων αλληλεπίδρασης μεταβλήθηκε σε τέσσερα.

Για φάσματα φθορισμού αυτών των στόχων μέσω του PyMCA πραγματοποιήθηκε ποσοτική ανάλυση με χρήση τριών διαφορετικών .cfg αρχείων. Το κάθε .cfg αρχείο εμπεριείχε ως φάσμα ιονισμού ένα από τα φάσματα BP-A, BP-B και Real. Οι υπόλοιπες παράμετροι που απαιτούνται για τον ποσοτικό προσδιορισμό παρέμειναν κοινές και για τα τρία cfg αρχεία. Η γωνία των εισερχόμενων φωτονίων  $90^\circ$ , η γωνία των εξερχόμενων φωτονίων  $56^\circ$ , η ροή των φωτονίων (flux) ρυθμίστηκε

5.31×10<sup>7</sup> ph/s, η ενεργή περιοχή 0.03 cm<sup>2</sup>, ο χρόνος 1 s και η απόσταση στόχου ανιχνευτή 10.5 cm. Τέλος, στην επιλογή *perform a fit using the selected strategy* οι οικογένειες κορυφών (peak family)

που επιλέχθηκαν και για τα τρία κράματα είναι οι Κα μεταβάσεις των επιμέρους στοιχείων και ο αριθμός των επαναλήψεων (iterations) 3 (Σχήμα 52) [24,25,32].



From fundamental parameters

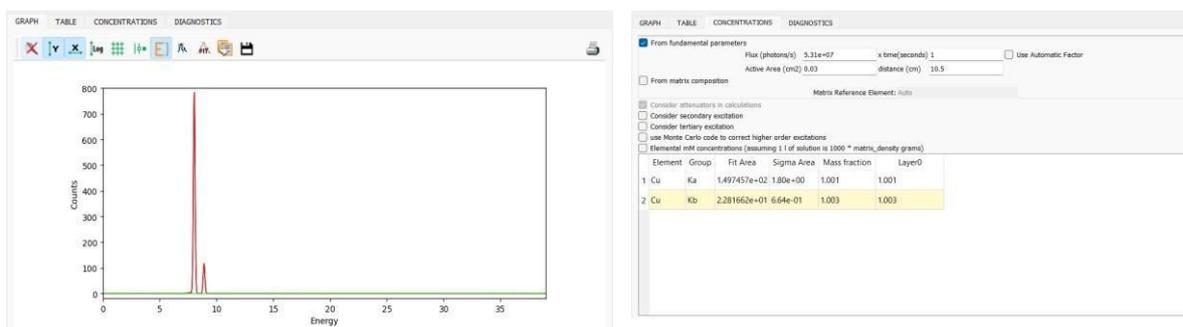
Flux (photons/s)  x time(seconds)   Use Automatic Factor

Active Area (cm<sup>2</sup>)  distance (cm)

From matrix composition

Σχήμα 52. Οι τρεις καρτέλες της επιλογής perform a fit using the selected strategy για τα τρία κράματα  $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{30}\text{Mn}_{20}$ ,  $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$  και  $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$  αντίστοιχα και οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται κατά την εκτέλεση της μεθόδου fundamental parameters για την ποσοτική ανάλυση των στόχων  $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ ,  $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{30}\text{Mn}_{20}$  και  $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$  μέσω του PyMCA.

Ο καθορισμός του flux στη συγκεκριμένη τιμή έγινε χρησιμοποιώντας το εξαγόμενο φάσμα φθορισμού του μονοστοιχειακού στόχου Cu που κατασκευάστηκε προηγουμένως στο περιβάλλον του XMI-MSIM έχοντας ως φάσμα ιονισμού το ρεαλιστικό φάσμα λυχνίας ("Real"). Λαμβάνοντας τη μορφή του σε csv αρχείο και εισάγοντάς το στο περιβάλλον του PyMCA χρησιμοποιώντας το configuration file με φάσμα λυχνίας το BPA πραγματοποιώντας τη διαδικασία του fitting (ενδεικτικά φαίνεται η διαδικασία στο (Σχήμα 53)) στόχος ήταν να βρεθεί ποια τιμή του flux θα κατέληγε σε κλάσμα μάζας να είναι ίσο με ένα. Οι ρυθμίσεις των τιμών της ενεργούς περιοχής και της απόστασης ανιχνευτή δείγματος έγιναν με τρόπο ώστε να συμβαδίζει η περιγραφή με την σημειακή πηγή που χρησιμοποιήθηκε στα αρχεία του XMI-MSIM των τριών κραμάτων. Κατά τη ποσοτική ανάλυση των συστημάτων  $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$  και  $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$  επιλέχθηκε στην καρτέλα CONCENTRATIONS η επιλογή consider secondary excitation ενώ στο κράμα  $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{30}\text{Mn}_{20}$  η επιλογή consider tertiary excitation.



Σχήμα 53. Η εικόνα του φάσματος του Cu στην καρτέλα GRAPH όπως αποτυπώνεται μετά το fitting (αριστερά) και τα αριθμητικά αποτελέσματα μετά την ποσοτική ανάλυση στην καρτέλα CONCENTRATIONS (δεξιά) στο περιβάλλον του PyMCA.

**Στόχος Α:  $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$**

Στον **Πίνακα 15** αποτυπώνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των ποσοτικών αναλύσεων μέσω του PyMCA για τις τρεις διαφορετικές περιπτώσεις φασμάτων λυχνίας που χρησιμοποιήθηκαν.

	Real		BP-A		BP-B	
	Main	R%	Main	R%	Main	R%
<b>Cu</b>	0.479	4.2	0.478	4.4	0.489	2.2
<b>Co</b>	0.488	2.4	0.488	2.4	0.506	-1.2

Πίνακας 15. Τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης μέσω του PyMCA για το κράμα  $Cu_{50}Co_{50}$  όπως εμφανίζονται αμέσως μετά το fitting εφαρμόζοντας ως φάσμα ιονισμού το “Real”, το “BP-A” και το “BP-B” φάσμα. Επιπλέον αναγράφεται η σχετική απόκλιση R% από τις ονομαστικές τιμές.

**Στόχος B:  $Cu_{50}Co_{30}Mn_{20}$**

Στον **Πίνακα 16** αποτυπώνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των ποσοτικών αναλύσεων μέσω του PyMCA για τις τρεις διαφορετικές περιπτώσεις φασμάτων λυχνίας που χρησιμοποιήθηκαν.

	Real		BP-A		BP-B	
	Main	R%	Main	R%	Main	R%
<b>Cu</b>	0.476	4.8	0.480	4.0	0.496	0.8
<b>Co</b>	0.291	3.0	0.297	1.0	0.309	-3.0
<b>Mn</b>	0.208	-4.0	0.208	-4.0	0.212	-6.0

Πίνακας 16. Τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης μέσω του PyMCA για το κράμα  $Cu_{50}Co_{30}Mn_{20}$  όπως αποτυπώνονται στο περιβάλλον του PyMCA μετά το fitting εφαρμόζοντας ως φάσμα ιονισμού το “Real”, το “BP-A” και το “BP-B” φάσμα. Δίνεται επίσης η σχετική απόκλιση R% από τις ονομαστικές τιμές.

**Στόχος C:  $Cu_{50}Sn_{50}$**

Στον **Πίνακα 17** αποτυπώνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των ποσοτικών αναλύσεων μέσω του PyMCA για τις τρεις διαφορετικές περιπτώσεις φασμάτων λυχνίας που χρησιμοποιήθηκαν.

	Real		BP-A		BP-B	
	Main	R%	Main	R%	Main	R%
<b>Cu</b>	0.507	-1.4	0.506	-1.2	0.494	1.2
<b>Sn</b>	0.527	-5.4	0.522	-4.4	0.501	-0.2

Πίνακας 17. Τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης μέσω του PyMCA για το κράμα  $Cu_{50}Sn_{50}$  εφαρμόζοντας ως φάσμα ιονισμού το “Real”, το “BP-A” και το “BP-B” φάσμα. Δίνεται επίσης η σχετική απόκλιση R% από τις ονομαστικές τιμές.

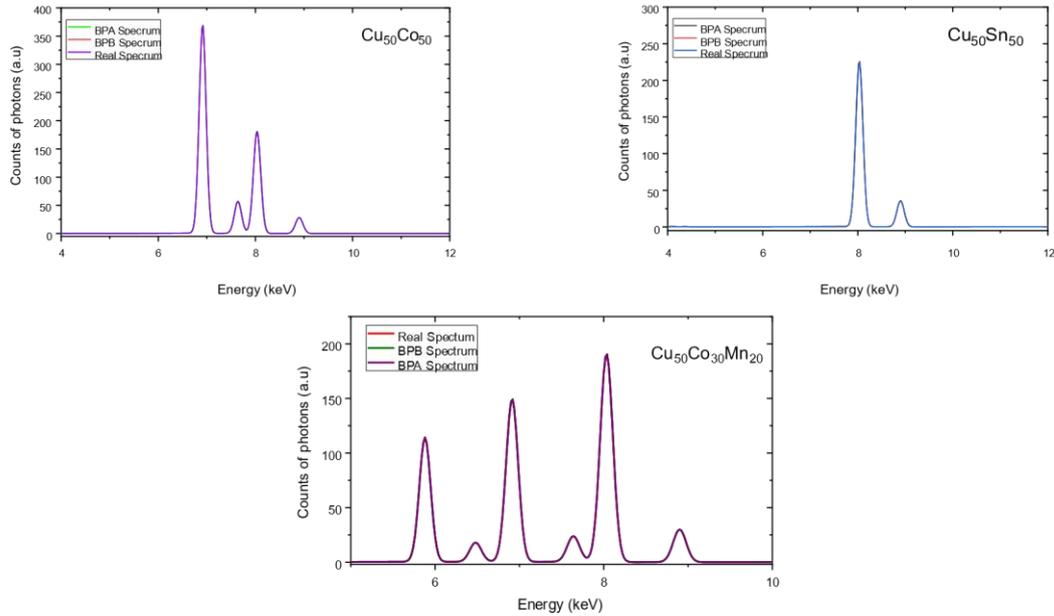
Τέλος, οι τιμές των κατά βάρος συγκεντρώσεων όπως υπολογίστηκαν με εφαρμογή κανονικοποίησης στα αποτελέσματά του PyMCA και για τα τρία κράματα συγκεντρώνονται στον Πίνακα 18.

Normalized Concentrations			
$Cu_{50}Co_{50}$	Real	BPA	BPB
Cu	0.495	0.495	0.491
Co	0.505	0.505	0.509
$Cu_{50}Co_{30}Mn_{20}$	Real	BPA	BPB
Cu	0.488	0.487	0.488
Co	0.298	0.302	0.304
Mn	0.213	0.211	0.208
$Cu_{50}Sn_{50}$	Real	BPA	BPB
Cu	0.490	0.492	0.496
Sn	0.510	0.508	0.504

Πίνακας 18. Τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα των κατά βάρος συγκεντρώσεων για τα κράματα  $Cu_{50}Co_{50}$ ,  $Cu_{50}Co_{30}Mn_{20}$  και  $Cu_{50}Sn_{50}$ .

Επιπλέον για τα συγκεκριμένα κράματα δημιουργήθηκαν στο XMI – MSIM αρχεία εισόδου έχοντας φάσμα λυχνίας το “BP-A” και το “BP-B”. Στο Σχήμα 54 δίνονται τα φάσματα φθορισμού για το κάθε κράμα. Το φάσμα φθορισμού του κάθε κράματος έχει υπολογισθεί χρησιμοποιώντας τα φάσματα ιονισμού “Real”, “BP-A” και “BP-B”. Δεν παρατηρούνται διαφορές σαν συνάρτηση του

## φάσματος ιονισμού.



**Σχήμα 54.** Τα φάσματα φθορισμού των κραμάτων  $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ ,  $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{30}\text{Mn}_{20}$  και  $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$  παραγόμενα στο περιβάλλον XMI-MSIM για τα φάσματα ιονισμού “Real”, “BP-A” και “BP-B”.

## Μετρήσεις και ανάλυση δεδομένων

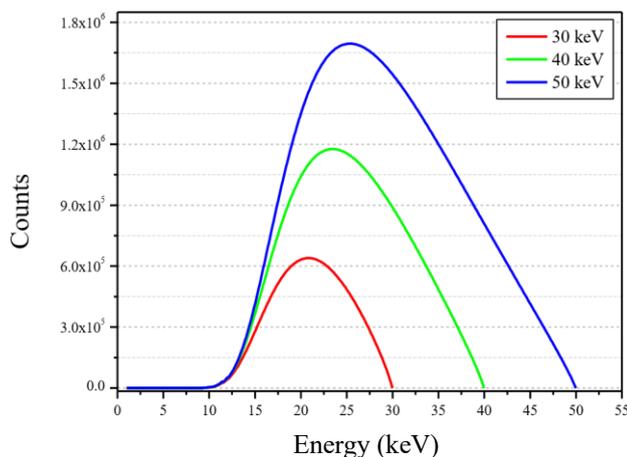
### *Το φασματοσκόπιο M1 Mistral (Bruker)*

Το M1 Mistral της Bruker [35] είναι ένα φασματοσκόπιο φθορισμού ακτίνων -X η διάταξη του οποίου απεικονίζεται στο **Σχήμα 55**. Το φασματοσκόπιο απαρτίζεται από την πηγή των ακτίνων X, ο ανιχνευτής στερεάς κατάστασης (τα δύο αυτά στοιχεία είναι προσαρτημένα στο επάνω μέρος της διάταξης) ενώ το ρόλο του δειγματοφορέα καλύπτει μια τράπεζα με δυνατότητα ελεγχόμενης κίνησης και στις τρεις διαστάσεις x-y-z μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Η δυνατότητα της συγκεκριμένης κίνησης επιτρέπει την αυτόματη τοποθέτηση και εστίαση του δείγματος. Τέλος η ύπαρξη παραθύρου ασφαλείας, το οποίο παραμένει κλειστό κατά την διάρκεια των μετρήσεων, εξασφαλίζει την προστασία των χρηστών από την έκθεσή τους στην ιονίζουσα ακτινοβολία.



Σχήμα 55. Η διάταξη του M1 Mistral της Bruker αποτελείται από το φασματοσκόπιο αριστερά ενώ απαραίτητη για τη ρύθμιση του οργάνου είναι και η χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή (δεξιά).

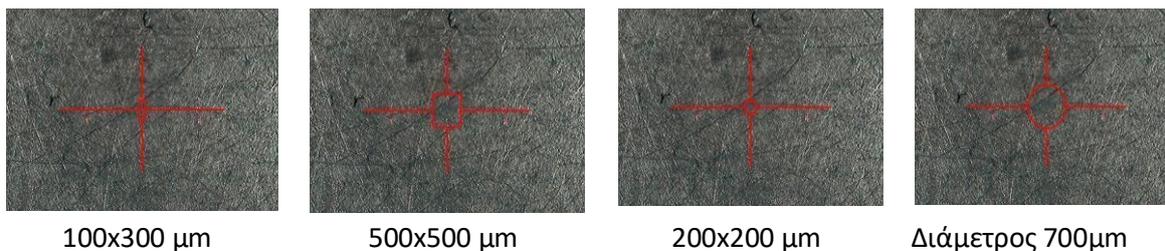
Η πηγή των ακτίνων -Χ αποτελείται από λυχνία με υλικό ανόδου το Βολφράμιο (W). Η μέγιστη τάση που μπορεί να εφαρμοστεί είναι τα 50 kV ενώ η μέγιστη ένταση ρεύματος τα 0.8 mA. Η γωνία εξόδου των φωτονίων από την πηγή είναι 90°. Όσον αφορά τον ανιχνευτή στερεάς κατάστασης πρόκειται για ένας ανιχνευτή ολίσθησης Si με ενεργή περιοχή πάχους 350 μm που βρίσκεται σε γωνία 54°. Το φάσμα της λυχνίας αποτελείται από τις χαρακτηριστικές L γραμμές του W και το συνεχές φάσμα πέδησης. Το συνεχές φάσμα της ακτινοβολίας πέδησης (Bremsstrahlung) χρησιμοποιείται ως πηγή διέγερσης για το δείγμα. Η συσχέτιση του φάσματος της ιονίζουσας ακτινοβολίας αναφορικά με την εφαρμοζόμενη τάση αποτυπώνεται στο **Σχήμα 56** με τα συνεχή φάσματα της λυχνίας να παρουσιάζονται παράλληλα για τάσεις 30, 40 και 50 kV. Εξαιτίας του γεγονότος ότι η μέγιστη ενέργεια των φωτονίων της ιονίζουσας ακτινοβολίας είναι ανάλογη της εφαρμοζόμενης τάσης στην περίπτωση εφαρμογής των 30 kV δεν θα μπορέσει να επιτευχθεί διέγερση των K μεταβάσεων των στοιχείων που έχουν ατομικό αριθμό  $Z \geq 51$  καθώς η δεσμική τους ενέργεια ξεπερνάει τα 30 keV. Επομένως η πιθανότητα να ανιχνευτούν τα στοιχεία αυτών των ατομικών αριθμών από το όργανο σε αυτή τη συνθήκη είναι μηδενική.



Σχήμα 56. Αναπαράσταση του συνεχούς φάσματος πέδησης της λυχνίας W για τις διαφορετικές τάσεις 30kV, 40 kV και 50 kV [35].

Παράλληλα, παρέχεται η δυνατότητα τροποποίησης του ίχνους της πρωτεύουσας δέσμης μέσα από την επιλογή τεσσάρων διαφορετικών ευθυγραμμιστών περιορισμού ίχνους. Οι δυνατές επιλογές είναι οι ακόλουθες με την εικόνας τους να δίνεται στο **Σχήμα 57**:

- I. κυκλική σχισμή με διάμετρο 700 μm,
- II. τετραγωνική σχισμή, 500×500 μm,
- III. παραλληλόγραμμη σχισμή, 300×100 μm και IV. τετραγωνική σχισμή, 200×200 μm



**Σχήμα 57.** Οι τέσσερις διαφορετικές μάσκες που χρησιμοποιεί το φασματοσκόπιο M1-Mistral.

Το φασματοσκόπιο λαμβάνει μετρήσεις σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα γεγονός το οποίο περιορίζει το εύρος ανίχνευσης των στοιχείων του δείγματος. Συγκεκριμένα, η ακτινοβολία φθορισμού η οποία προέρχεται από στοιχεία χαμηλού ατομικού αριθμού μπορεί να απορροφηθεί από τον αέρα έτσι ανιχνεύσιμα είναι τα στοιχεία με ατομικό αριθμό  $Z=17$  (Cl) και άνω και η ποσοτική ανάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί για στοιχεία με ατομικό αριθμό  $Z$  πάνω από 22 (Ti).

### **Μονοστοιχειακοί στόχοι απείρου πάχους**

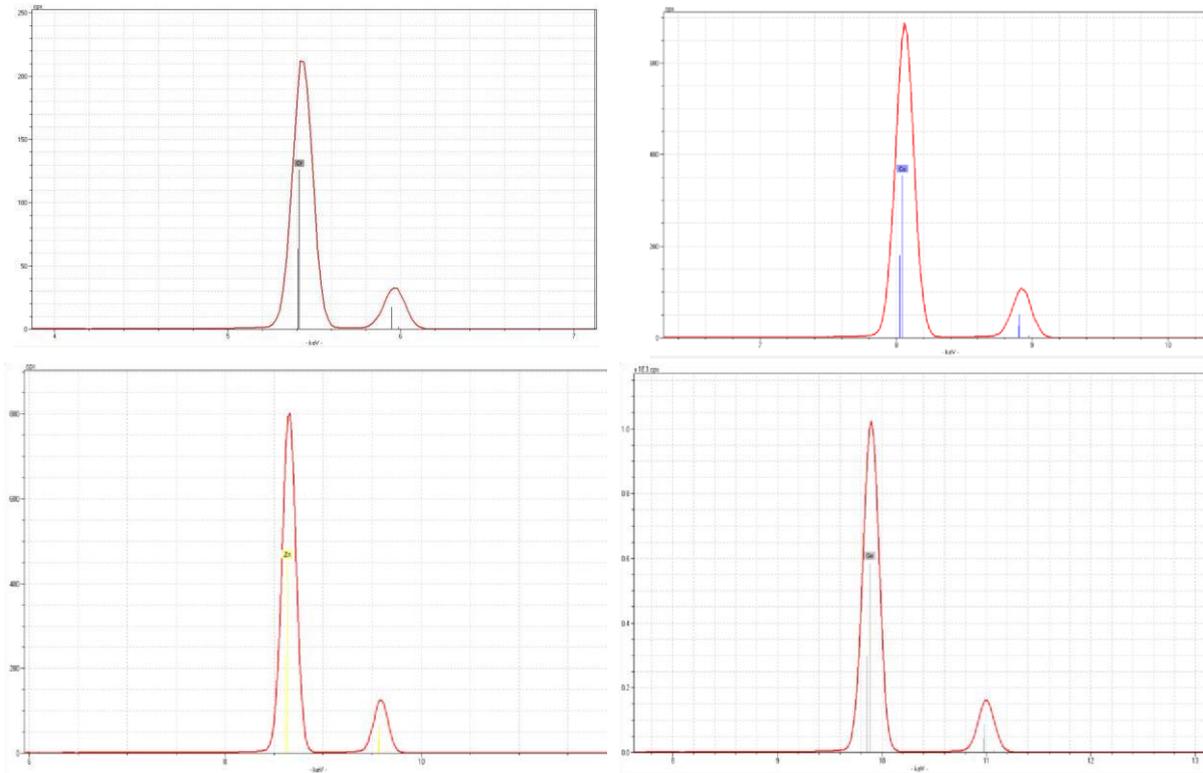
Χρησιμοποιώντας την διάταξη M1 Mistral της Bruker λήφθηκαν μετρήσεις από μονοστοιχειακούς στόχους Ti ( $Z=22$ ), Cr ( $Z=24$ ), Fe ( $Z=26$ ), Ni ( $Z=28$ ), Cu ( $Z=29$ ), Zn ( $Z=30$ ), Ge ( $Z=32$ ), Zr ( $Z=40$ ), Mo ( $Z=42$ ), Pd ( $Z=46$ ), Ag ( $Z=47$ ), Cd ( $Z=48$ ), Sn ( $Z=50$ ), Ta ( $Z=73$ ), Pt ( $Z=78$ ), Au ( $Z=79$ ), Pb ( $Z=82$ ) και Bi ( $Z=83$ ) της κασετίνας του **Σχήμα 58**. Οι μετρήσεις αυτές πάρθηκαν για διαφορετικούς συνδυασμούς παραμέτρων μέτρησης όσον αφορά την τάση της λυχνίας και το ίχνος της δέσμης. Αρχικά οι μετρήσεις πάρθηκαν με κυκλικό ίχνος δέσμης διαμέτρου 700  $\mu\text{m}$  για τρεις διαφορετικές τιμές της τάσης της λυχνίας σε 50kV, 40kV και 30 kV. Στη συνέχεια με τη λυχνία στα 30 kV αλλάχθηκε το ίχνος της δέσμης με τη βοήθεια τετραγωνικής μάσκας πλευράς 500 $\mu\text{m}$ . Η κεφαλή του οργάνου καθόλη τη διάρκεια των μετρήσεων βρίσκεται σε ύψος 72.04 mm και έχει ως αρχική θέση συντεταγμένων για το επίπεδο x-y το Ti με  $x=103.6$  mm και  $y=87.1$  mm και για τελική το Bi με  $x=247.5$  mm και  $y=75.5$ mm. Ο χρόνος μέτρησης ήταν τα 60sec.



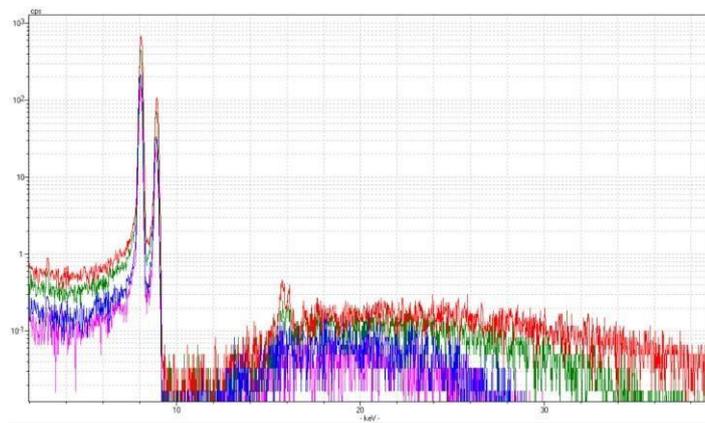
**Σχήμα 58.** Κασετίνα μονοστοιχειακών στόχων από την οποία λήφθηκαν σημειακές μετρήσεις σύμφωνα με τις οποίες κατασκευάστηκε το τρίτο προσομοιωμένο φάσμα BP3.

Πραγματοποιώντας το πείραμα λήφθηκαν σημειακές μετρήσεις φασμάτων φθορισμού και αποθηκεύτηκαν σε μορφή .srx αρχείων. Ενδεικτικά φάσματα ορισμένων στοιχείων (Cr, Cu, Zn, Ge) που λήφθηκαν με την τάση να είναι ρυθμισμένη στα 50 kV και το ίχνος δέσμης σε κυκλική διάμετρο 700

μη φαίνονται στο **Σχήμα 59**. Παράλληλα στο **Σχήμα 60** απεικονίζονται συγκεντρωτικά τα φάσματα του Cu για όλους τους διαφορετικούς συνδυασμούς τάσης και ίχνους δέσμης.



**Σχήμα 59.** Η απεικόνιση των φασμάτων φθορισμού σημειακών μετρήσεων για μονοστοιχειακούς στόχους Cr, Cu, Zn και Ge, έχοντας ρυθμισμένη την τάση της λυχνίας στα 50 kV .



**Σχήμα 60.** Φάσμα φθορισμού για το στόχο Cu συγκεντρωτικά σε όλες τα διαφορετικά σετ παραμέτρων δυναμικού και ίχνους δέσμης. Το Κόκκινο αφορά την περίπτωση όπου η τάση είναι 50 kV και το ίχνος έχει κυκλική διάμετρο 700 μm. Το πράσινο είναι για ίδια διάμετρο μόνο που η τάση είναι στα 40 kV. Το ροζ αφορά την περίπτωση όπου το ίχνος είναι τετραγωνικό με πλευρά 500 μm και η τάση είναι στα 30 kV ενώ το μπλε αφορά την περίπτωση που η τάση είναι ξανά 30 kV αλλά το ίχνος είναι ξανά κυκλικό και διαμέτρου 700μm.

Εκτελώντας τη διαδικασία του fitting για κάθε ένα από τα στοιχεία που μετρήθηκαν και για τις 4 διαφορετικές περιπτώσεις καταγράφηκε το πλήθων φωτονίων (counts) για την Kα μετάβαση. Τα αποτελέσματα καταγράφονται στον **Πίνακας 19**.

Number of Photons (Counts)	

Element	Atomic Number	V=50kV	V=40kV	V=30kV_700um	V=30kV_500um
Ti	22	43444	29579	15256	10354
Cr	24	90697	61266	31231	20586
Fe	26	166690	111150	54717	36921
Ni	28	273870	180920	86988	58413
Cu	29	343990	224480	107910	72356
Zn	30	415530	271510	128320	84906
Ge	32	567840	364230	167230	112020
Zr	40	676270	391270	143530	96372
Mo	42	607880	333170	105410	71365
Pd	46	357380	167280	30527	20663
Ag	47	301690	135170	18829	12618
Cd	48	251370	103840	10029	6712
Sn	50	167150	58595	667	520

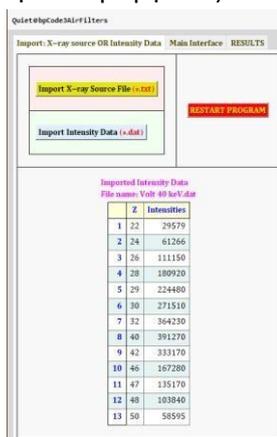
**Πίνακας 19.** Καταγραφή των μετρούμενων φωτονίων (counts) για τις Κα μεταβάσεις του κάθε στόχου

συγκεντρωτικά και για τους τέσσερις διαφορετικούς συνδιασμούς παραμέτρων διεξαγωγής του πειράματος.

### Προσδιορισμός φάσματος ιονισμού με BackPro

Στην ενότητα «Το λογισμικό “Back-Pro”» κατασκευάστηκαν φάσματα ιονισμού χρησιμοποιώντας την επιλογή “Import: X ray Source File” σύμφωνα με την οποία ο κώδικας λάμβανε ως αρχείο είσοδο ένα θεωρητικό φάσμα λυχνίας και με ρύθμιση κάποιων επιπλέον παραμέτρων εξήγαγε φάσματα ιονίζουσας ακτινοβολίας. Παράλληλα και με την επιλογή “Import: Intensity Data” το πρόγραμμα μπορεί να δημιουργήσει φάσμα ιονισμού χρησιμοποιώντας αυτή τη φορά το πλήθος φωτονίων ορισμένων μεταβάσεων για συγκεκριμένους ατομικούς αριθμούς.

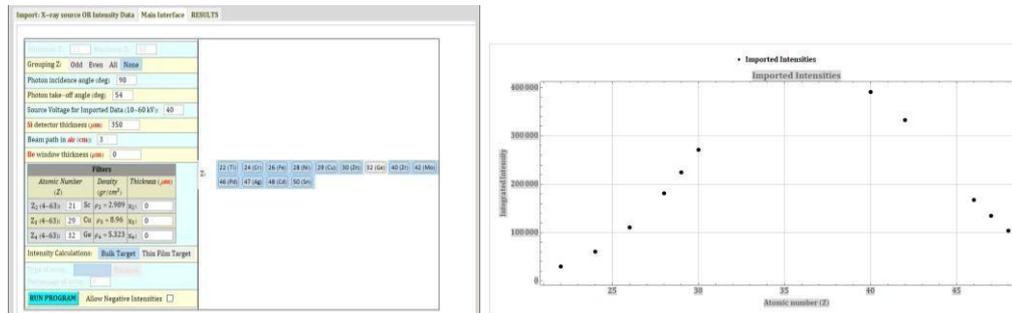
Συγκεκριμένα, με την επιλογή “Import: Intensity Data” εισάγουμε ένα αρχείο της μορφής .dat το οποίο εμπεριέχει δύο στήλες στη μια αναφέρεται το πλήθος των φωτονίων ορισμένης μετάβασης και στην άλλη αναγράφεται ο ατομικός αριθμός του εκάστοτε στοιχείου από το οποίο εκπέμφθηκε. Ενδεικτικά η όψη του περιβάλλοντος μετά την εισαγωγή ενός τέτοιου αρχείου στο **Σχήμα 61**



**Σχήμα 61.** Η μορφή του περιβάλλοντος Back-Pro μετά την εισαγωγή ενός συγκεκριμένου αρχείου .dat

Επιλέγοντας στη συνέχεια το *Main Interface* εμφανίζεται ξανά η καρτέλα ρύθμισης των παραμέτρων (**Σχήμα 62**). Οι παράμετροι παραμένουν όμοιες με πριν με τη διαφορά πλέον πως τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα από τα οποία μπορούμε να επιλέξουμε ποια θα συμμετέχουν στους υπολογισμούς για την εξαγωγή του φάσματος είναι όσα βρίσκονται στο αρχείο εισόδου (.dat).

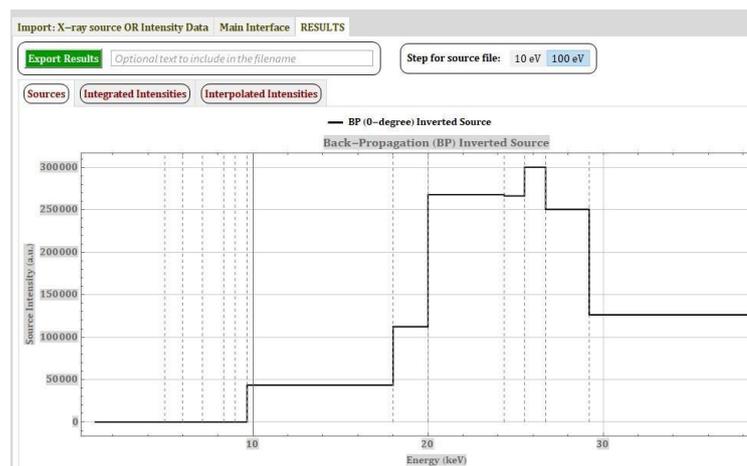
Επιπλέον, μπορούμε να ρυθμίσουμε και την μέγιστη ενέργεια φωτονίων που θα εμφανίζεται στο παραγόμενο φάσμα μέσω της τάσης της λυχνίας από την επιλογή *Source Voltage for Imported Data*.

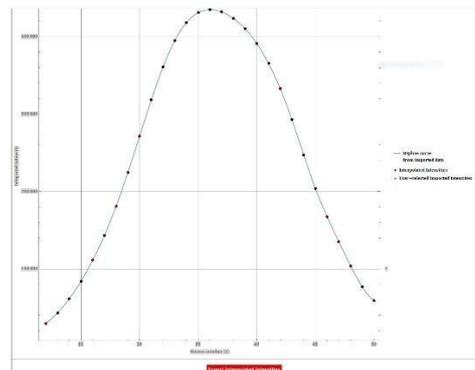
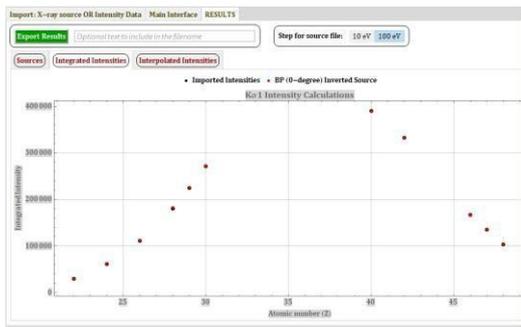


Σχήμα 62. Το διάγραμμα των εισερχόμενων εντάσεων συναρτήσει των ατομικών αριθμών όπως αναπαρίσταται στο Main Interface μετά την περάτωση του κώδικα.

Αφού συμπληρωθεί αυτή η καρτέλα πατώντας το κουμπί RUN PROGRAM αρχικά εμφανίζεται εκτός από το πλαίσιο με τις παραμέτρους ένα διάγραμμα που απεικονίζει της εντάσεις του αρχείου εισόδου συναρτήσει των ατομικών αριθμών (Σχήμα 62)

Στη καρτέλα 'RESULTS' υπάρχουν τρεις εσωτερικές καρτέλες, "Sources", "Integrated Intensities" και "Interpolated Intensities". Στην καρτέλα "Sources" αποτυπώνεται η εικόνα του παραγόμενου φάσματος τις ιονίζουσες ακτινοβολίας όπως υπολογίστηκε μέσω του Back-Pro. Στην καρτέλα "Integrated Intensities" φαίνεται σε κοινό διάγραμμα η κατανομή των Κα εντάσεων υπολογισμένων με τη βοήθεια του Back-Pro (κόκκινα σημεία) και όπως δίνονται στο αρχείο εισόδου (μαύρα σημεία) σαν συνάρτηση μόνο των ατομικών αριθμών που βρίσκονται στο αρχείο εισόδου. Στην καρτέλα "Interpolated Intensities" απεικονίζεται το διάγραμμα που εμπεριέχει τις δύο καμπύλες της προηγούμενης καρτέλας με την προσθήκη εντάσεων και για τους ατομικούς αριθμούς εντός του εύρους που απουσίαζαν προηγουμένως.

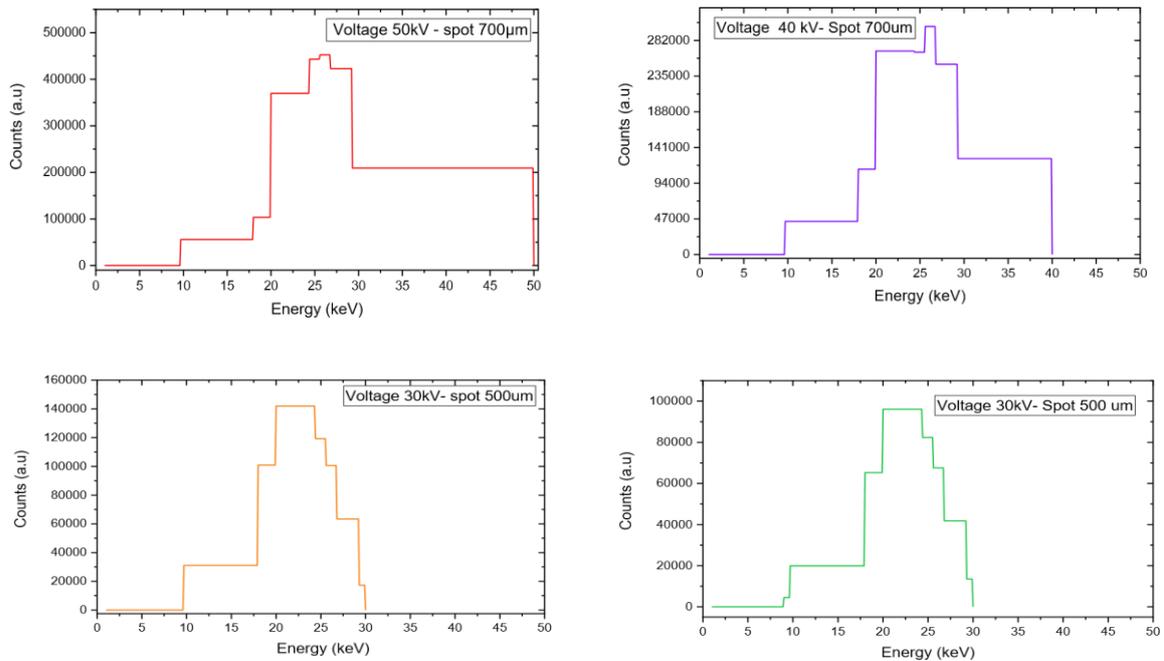




**Σχήμα 63.** Τα εικονίδια της επιλογής RESULTS για τις συνθήκες που αποτυπώνονται στο Σχήμα 62. Η πρώτη εικόνα αφορά την αναπαράσταση της καρτέλας “Sources” η δεύτερη αποτυπώνει την καρτέλα “Integrated Intensities” και η τρίτη αποτυπώνει την καρτέλα “Interpolated Intensities”.

Στην καρτέλα “Sources” επιλέγοντας το κουμπί, «Export Results» αποθηκεύεται ένα αρχείο .txt όπου εμπεριέχει τις ενέργειες των φωτονίων και τις τιμές των εντάσεων του φάσματος που εμφανίζεται στην καρτέλα. Προτού αποθηκευτεί το αρχείο δίνεται η δυνατότητα να επιλεγεί ποιο θα είναι το ενεργειακό βήμα με τη δυνατότητα επιλογής είτε 10 είτε 100 eV. Στην καρτέλα “Integrated Intensities” με την επιλογή “Export Results» αποθηκεύει ένα .txt αρχείο που καταγράφει τις τιμές των εντάσεων και των ατομικών αριθμών του αρχείου εισόδου με την προσθήκη και των εντάσεων όπως υπολογίζονται από το Back-Pro για αυτούς τους ατομικούς αριθμούς. Στην καρτέλα “Interpolated Intensities” υπάρχει και εδώ επιλογή “Export Interpolated Intensities” με την οποία αποθηκεύεται ένα αρχείο που εμπεριέχει τις εντάσεις όπως υπολογίζονται με τον κώδικα “Back-Pro” συμπληρώνοντας και τα κενά των ατομικών αριθμών που λείπουν για το εύρος ατομικών αριθμών στο αρχείο εισόδου που δόθηκε .

Μέσω της ανωτέρω διαδικασία καταγραφής του πλήθους των φωτονίων της Κα μετάβασης για κάθε ατομικό αριθμό και για τις τέσσερις διαφορετικές περιπτώσεις συνθηκών μέτρησης (Πίνακας 19) κατασκευάστηκαν τέσσερα διαφορετικά .dat αρχεία για κάθε σετ συνθηκών τάσης και ίχνους. Τα αρχεία αυτά εμπεριείχαν δύο στήλες όπου στην πρώτη στήλη αναγραφόταν οι ατομικοί αριθμοί των στοιχείων και στη δεύτερη τα φωτόνια της μετάβασης Κα που μετρήθηκαν . Αυτά τα 4 αρχεία χρησιμοποιήθηκαν ως αρχεία εισόδου στον κώδικα Back-Pro στην επιλογή “Import Intensity Data”. Με την είσοδο των αρχείων αυτών και τις ρυθμίσεις των παραμέτρων εισόδου να είναι η γωνία εισόδου των φωτονίων 90°, η γωνία ανίχνευσης 54°, η τάση ανάλογα το ποιο από τα 4 αρχεία εισάγονται ρυθμίστηκε 30, 40 ή 50 kV, το πάχος του ανιχνευτή 350 μm και το μήκος του αέρα 3 cm. Τα στοιχεία τα οποία λαμβάνει υπόψιν του ο κώδικας είναι όλα όσα αναγράφονται στην καρτέλα εκτός του Ge. Ο υπολογισμός γίνεται με βάση την παραδοχή ότι έχουμε *bulk targets* και να μην επιτρέπεται στο αποτέλεσμα αρνητικές τιμές ενέργειας (Σχήμα 62). Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία του αλγορίθμου και για τις 4 περιπτώσεις τα φάσματα της ιονίζουσας ακτινοβολίας αποθηκεύτηκαν σε μορφή .txt. Η εικόνας τους αποτυπώνεται στο Σχήμα 64.



Σχήμα 64. Απεικόνιση φασμάτων ιονίζουσας ακτινοβολίας με βάση τις σημειακές πειραματικές μετρήσεις που πάρθηκαν με το όργανο M1 Mistral της Bruker για τους μονοστοιχειακούς στόχους του Σχήματος 57.

### Υπολογισμός flux

Παράγοντας φάσματα ιονισμού μέσω πειραματικών μετρήσεων στόχος ήταν να δούμε αν όντως είναι έγκυρα και αν μπορούν να μας βοηθήσουν σε περαιτέρω υπολογισμούς ποσοτικών αναλύσεων. Έτσι διερευνήθηκαν οι τιμές της ροής των φωτονίων (flux) [34]. Μετά τη δημιουργία των τεσσάρων φασμάτων ιονισμού για τα τέσσερα διαφορετικά σετ παραμέτρων στόχος ήταν να υπολογιστεί η μέση ροή φωτονίων (flux) για κάθε μία περίπτωση και να διερευνηθεί ποια είναι η σχέση της τιμής αυτής με τον ατομικό αριθμό του κάθε στοιχείου καθώς και με τις παραμέτρους τάσης και ίχνους δέσμης.

Η τιμή της ροής των φωτονίων (flux) που αφορά το κάθε στοιχείο λαμβάνεται έπειτα από πραγματοποίηση ποσοτικής ανάλυσης στο περιβάλλον του PyMCA για τον κάθε μονοστοιχειακό στόχο. Η συγκεκριμένη διαδικασία προϋποθέτει πως στο PyMCA πρέπει να εισαχθούν τα κατάλληλα configuration files. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν τέσσερα διαφορετικά configuration files στα οποία εισήχθησαν τα χαρακτηριστικά της γεωμετρίας όμοια με αυτά που εισήχθησαν στο Back-Pro, ενώ τα φάσματα λυχνίας διαφοροποιήθηκαν ανάλογα το κάθε σετ παραμέτρων που αναλυόταν κάθε φορά. Στην καρτέλα CONCENTRATIONS η τιμή του χρόνου ρυθμίστηκε 1s, η ενεργή περιοχή 1 cm<sup>2</sup> και η απόσταση πηγής ανιχνευτή 10 cm (Σχήμα 65).

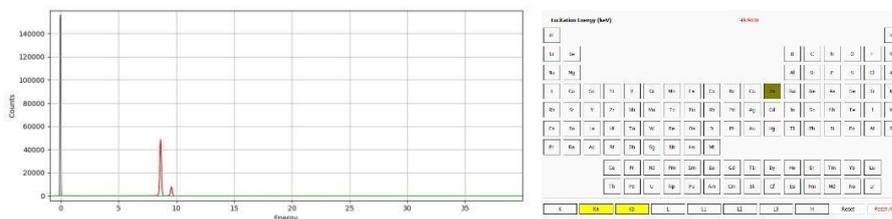
From fundamental parameters

Flux (photons/s)	7.25e+09	x time(seconds)	1	<input type="checkbox"/> Use Automatic Factor
Active Area (cm <sup>2</sup> )	1	distance (cm)	10	

Σχήμα 65. Επιλογή των παραμέτρων στην καρτέλα concentrations του PyMCA κατά τη διαδικασία του fitting των πειραματικών δεδομένων.

Για τον κάθε μονοστοιχειακό στόχο που υπάγεται στο κάθε σετ παραμέτρων πραγματοποιώντας fitting με το κατάλληλο configuration file στόχος ήταν να δοκιμαστούν διαφορετικές τιμές flux έχοντας ως στόχο να καταγραφεί η τιμή για την οποία το ποσοστό μάζας

(mass fraction) για το κάθε στοιχείο να καταλήξει όσο πιο κοντά στο 1 (**Σχήμα 66**). Με την παρατήρηση της συμπεριφοράς του flux θα επιβεβαιώσουμε αν όντως τα μοντελοποιημένα φάσματα φθορισμού που χρησιμοποιήθηκαν είναι ορθά.



**Σχήμα 66.** Αναπαράσταση του φάσματος του μονοστοιχειακού στόχου Zn για τάση 50kV (1<sup>η</sup> εικόνα) με επιλογή του fitting “Κα - Κβ group” (2<sup>η</sup> εικόνα).

Συγκεντρωτικά, οι τιμές των όλων των στοιχείων για το κάθε ένα από τα τέσσερα διαφορετικά σετ μετρήσεων αναγράφονται στον **Πίνακας 20**.

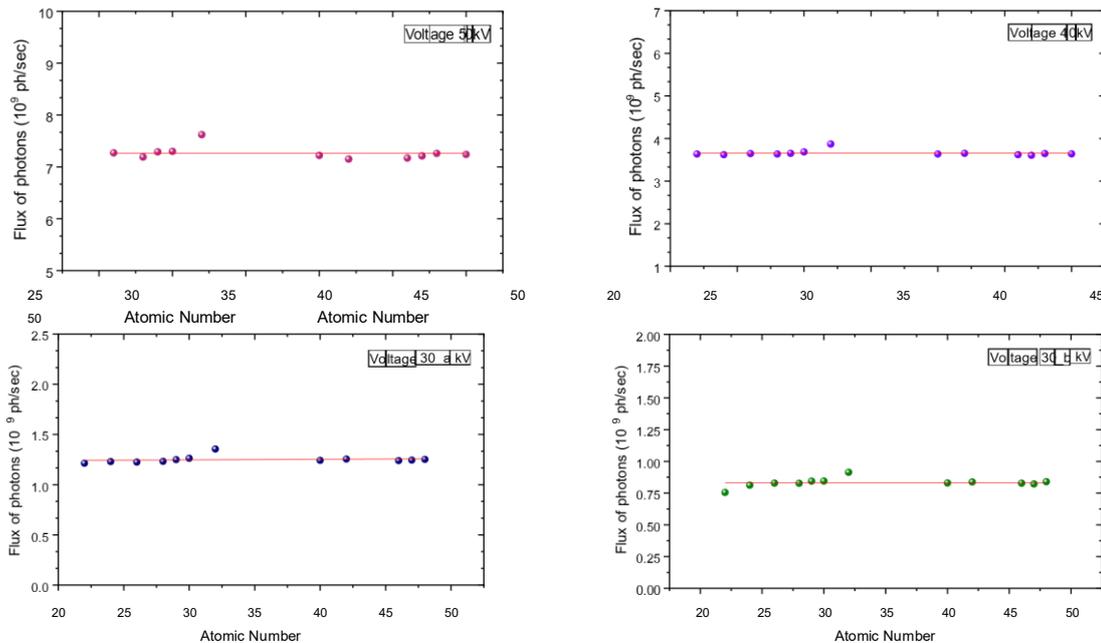
Element	Atomic Number	Flux (10 <sup>9</sup> photons/sec)			
		50 kV	40 kV	30 kV_a	30kV_b
Ti	22	7.23	3.64	1.21	0.76
Cr	24	7.13	3.62	1.23	0.81
Fe	26	7.27	3.65	1.23	0.83
Ni	28	7.19	3.64	1.23	0.83
Cu	29	7.29	3.65	1.25	0.84
Zn	30	7.30	3.69	1.26	0.85
Ge	32	7.62	3.87	1.36	0.91
Zr	40	7.22	3.64	1.24	0.83
Mo	42	7.15	3.65	1.26	0.84
Pd	46	7.17	3.62	1.24	0.83
Ag	47	7.21	3.61	1.25	0.82
Cd	48	7.26	3.65	1.25	0.84
Sn	50	7.24	3.64	1.53	0.92
Ta	73	7.45	3.72	1.27	0.86
Pt	78	7.77	3.98	1.41	0.94
Au	79	7.90	4.04	1.44	0.97
Pb	82	8.04	4.12	1.48	1.01
Bi	83	8.10	4.13	1.47	1.00

**Πίνακας 20.** Συγκεντρωτικός πίνακας καταγραφής των flux που αντιστοιχούν στον κάθε μονοστοιχειακό στόχο για κάθε ένα σετ πειραματικών μετρήσεων .

Στη συνέχεια για το κάθε σετ μετρήσεων επιλέχθηκε για το εύρος των ατομικών αριθμών των στοιχείων στα οποία συναντώνται Κα μεταβάσεις να αποτιμηθούν γράφηκα τα flux τους συναρτήσει των ατομικών τους αριθμών (**Σχήμα 67**). Συγκεκριμένα για την τάση 50 kV και 40kV όταν το ίχνο

δέσμης είναι 700μm το flux αποτυπώνεται έως και για τον στοιχείο του κασσιτέρου (Sn) .Η μέση τιμή του flux για αυτό το εύρος στα 50 kV είναι  $7.25 \cdot 10^9$  ph/s και στα 40 kV είναι  $3.66 \cdot 10^9$  ph/s.

Για την τιμή της τάσης στα 30 kV όταν το ίχνος είναι τα 700 μm (30kV\_a) το flux έχει μέση τιμή  $1.31 \cdot 10^9$  ph/s ενώ για το τετραγωνικό ίχνος των 500μm(30kV\_b) το flux είναι  $0.83 \cdot 10^9$  ph/s.Και στις δύο αυτές περιπτώσεις συνυπολογίστηκαν τα flux έως και για το κάδμιο(Cd). Σημαντική παρατήρηση είναι πως για τη κάθε περίπτωση όπως φαίνεται και στα διαγράμματα στη συνέχεια το flux παραμένει σταθερό ως προς την εξάρτησή του από τους ατομικούς αριθμούς. Γεγονός που επιβεβαιώνει τη σωστή λειτουργία του μοντέλου.



**Σχήμα 67** . Γραφική απεικόνιση της ροής φωτονίων (flux) συναρτήσεως του ατομικού αριθμού των μονοστοιχειακών στόχων για κάθε ένα σετ παραμέτρων μέτρησης τάσης και ίχνους δέσμης

### **Μελέτη κατά βάρος συγκεντρώσεων κραμάτων**

Πλέον έχοντας τα φάσματα ιονισμού παραγόμενα από τον κώδικα του Back-Pro και έχοντας μια τιμή σταθερή για το flux που αντιστοιχεί στο κάθε διαφορετικό σετ παραμέτρων μέτρησης στόχος είναι να αξιολογήσουμε κατά πόσο τα μοντελοποιημένα φάσματα ιονισμού που κατασκευάστηκαν είναι ορθά για τον υπολογισμό κατά βάρος συγκεντρώσεων. Έτσι λαμβάνοντας μετρήσεις για κράματα γνωστών συγκεντρώσεων εφαρμόσαμε τη διαδικασία της ποσοτικής ανάλυσης χρησιμοποιώντας τα παραπάνω flux που υπολογίστηκε προηγουμένως.

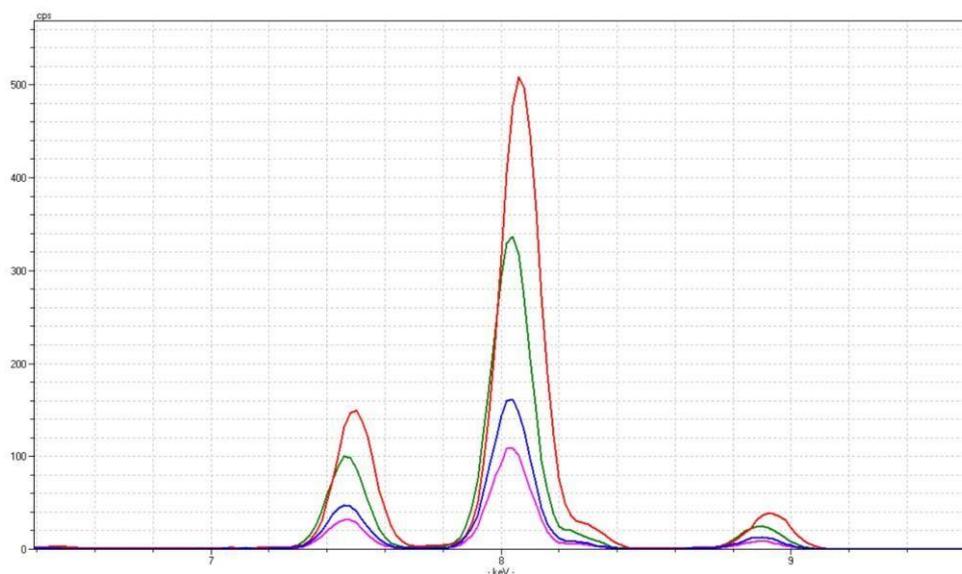
#### **Στόχος $Cu_{75}Ni_{25}$**

Το εν λόγω κράμα περιέχει Cu και Ni σε κατά βάρος συγκεντρώσεις 75% και 25% αντίστοιχα (**Σχήμα 68**) Χρησιμοποιώντας το όργανο M1 -Mistral της Bruker στις ίδιες συνθήκες μέτρησης με τους μονοστοιχειακούς στόχους της παραπάνω παραγράφου πάρθηκαν ξανά για τα διαφορετικά σετ παραμέτρων από μία σημειακή μέτρηση . Τα πειραματικώς μετρούμενα φάσματα εισήχθησαν στο PyMCA και χρησιμοποιώντας τα τέσσερα διαφορετικά configuration files στην καρτέλα CONCENTRATIONS συμπληρώθηκε για το κάθε σετ η μέση τιμή flux που υπολογίστηκε για τους μονοστοιχειακούς στόχους και οι τιμές των μεγεθών ήταν : της ενεργής περιοχής (active area)  $1 \text{ cm}^2$ ,

του χρόνου (time) 0.5 s , της απόστασης στόχου-ανιχνευτή 10 cm και ενεργοποιημένη η επιλογή *consider secondary excitation*. Οι οικογένειες κορυφών (peak family) στην επιλογή *perform a fit using the selected strategy* επιλέχθηκαν για όλα τα επιμέρους στοιχεία του κράματος οι Κα μεταβάσεις και ο αριθμός των επαναλήψεων (iterations) 10 .



**Σχήμα 68** .Η όψη του κράματος Cu<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>.



**Σχήμα 69** .Ταυτόχρονη αναπαράσταση φάσματος φθορισμού ακτίνων -X σε λογαριθμική κλίμακα για το κράμα Cu<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub> συγκριτικά για όλες τις διαφορετικές τάσεις και σχισμές που εφαρμόστηκαν. Το κόκκινο φάσμα αφορά την τάση των 50 kV για κυκλική διάμετρο ίχνους δέσμης 700 μm. Το πράσινο φάσμα αφορά την τάση των 40 kV με κυκλικό ίχνος δέσμης τα 700 μm. Το ροζ αφορά τα 30 kV με ίχνος δέσμης τα 500μm τετραγωνικού ίχνους και τέλος το μπλε είναι ξανά για τα 30 kV αλλά για ίχνος κυκλικής δέσμης 700μm.

Στο **Σχήμα 69** παρουσιάζεται η εικόνα των πειραματικά μετρούμενων φασμάτων για τις διαφορετικές συνθήκες τάσης και ίχνους δέσμης ενώ οι εξαχθείσες συγκεντρώσεις έπειτα την ποσοτική ανάλυση συνδυαστικά με τη σχετική τους απόκλιση φαίνονται στον **Πίνακας 21**.

Βλέπουμε πως το μοντέλο χρησιμοποιώντας το flux που υπολογίστηκε βάσει των μονοστοιχειακών στόχων έδωσε αποτελέσματα τα οποία έχουν μέγιστο σχετικό σφάλμα (Error%) το 0.07%. Γεγονός που επιβεβαιώνει πως το μοντέλο λειτουργεί ορθά και δίνει ακριβή αποτελέσματα.

	Voltage(kV)	Elements	Flux ( $10^9$ ph/s)	Mass Fraction	Error(%)
<b>Cu<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub></b>	50_700um	Cu	7.25	0.723	0.04
		Ni		0.252	-0.01
	40_700um	Cu	3.66	0.728	0.03
		Ni		0.254	-0.02
	30_700um	Cu	1.31	0.699	0.07
		Ni		0.241	0.04
	30_500um	Cu	0.83	0.745	0.007
		Ni		0.253	-0.01

**Πίνακας 21.** Εξαγόμενες κατά βάρος συγκεντρώσεις για το κράμα Cu<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub> για τις διαφορετικές συνθήκες μέτρησης.

### **Στόχος Cu<sub>89</sub>Zn<sub>5</sub>Sn<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>**

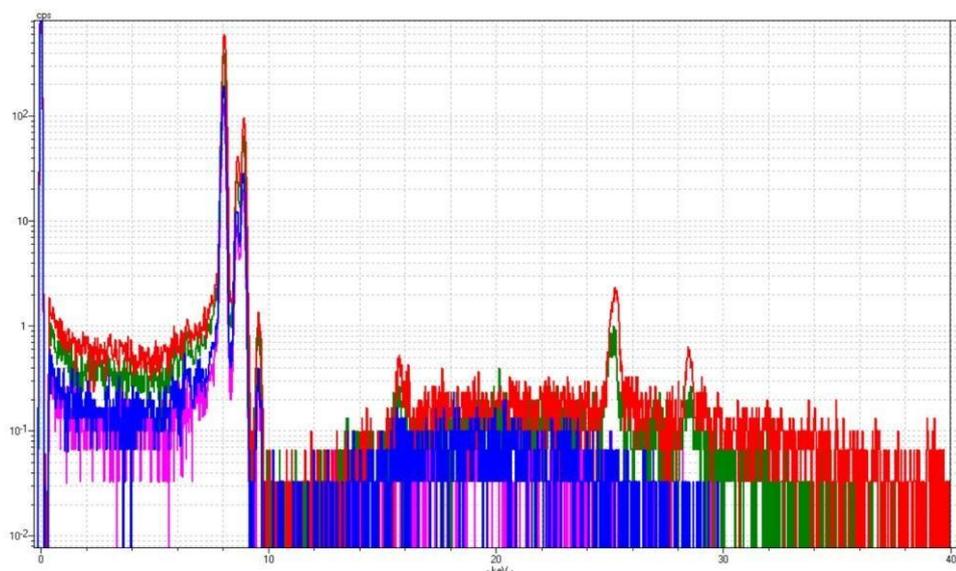
Στο συγκεκριμένο κράμα τα στοιχεία Cu, Zn, Al και Sn έχουν κατά βάρος συγκεντρώσεις 89%, 5% , 5% και 1% αντίστοιχα (**Σχήμα 70**). Χρησιμοποιώντας το όργανο M1 -Mistral της Bruker στις ίδιες συνθήκες μέτρησης με τους μονοστοιχειακούς στόχους της παραπάνω παραγράφου πάρθηκαν ξανά για τα διαφορετικά σετ παραμέτρων τάσης και ίχνους δέσμης από μία σημειακή μέτρηση.



**Σχήμα 70.** Η όψη του κράματος  $Cu_{89}Zn_5Sn_1Al_5$ .

Τα πειραματικώς μετρούμενα φάσματα εισήχθησαν στο PyMCA και χρησιμοποιώντας τα τέσσερα διαφορετικά configuration files στην καρτέλα CONCENTRATIONS συμπληρώθηκε για το κάθε σετ η μέση τιμή flux που υπολογίστηκε για τους μονοστοιχειακούς στόχους και οι τιμές των μεγεθών ήταν : της ενεργής περιοχής (active area)  $1 \text{ cm}^2$ , του χρόνου (time) 0.5 s, της απόστασης στόχου-ανιχνευτή 10 cm και παράλληλα ενεργοποιημένη η επιλογή *consider tertiary excitation*. Οι οικογένειες κορυφών (peak family) στην επιλογή *perform a fit using the selected strategy* επιλέχθηκαν για όλα τα επιμέρους στοιχεία του κράματος να είναι οι Κα μεταβάσεις και ο αριθμός των επαναλήψεων (iterations) 10.

Στο **Σχήμα 71** αποτυπώνεται η εικόνα του φάσματος για τα διαφορετικά σετ παραμέτρων τάσης και ίχνους δέσμης που εφαρμόζουμε κάθε φορά ενώ οι εξαχθείσες συγκεντρώσεις και η σχετική τους απόκλιση φαίνονται στον **Πίνακα 22**.



**Σχήμα 71.** Ταυτόχρονη αναπαράσταση φάσματος φθορισμού ακτίνων -X σε λογαριθμική κλίμακα για το κράμα  $Cu_{89}Zn_5Sn_1Al_5$  συγκριτικά για όλες τις διαφορετικές τάσεις και σχισμές που εφαρμόστηκαν. Το κόκκινο φάσμα αφορά την τάση των 50 kV για κυκλική διάμετρο ίχνους δέσμης 700  $\mu\text{m}$ . Το πράσινο φάσμα αφορά την τάση των 40 kV με κυκλικό ίχνος δέσμης τα 700  $\mu\text{m}$ . Το ροζ αφορά τα 30 kV με ίχνος δέσμης τα 500  $\mu\text{m}$  τετραγωνικού ίχνους και τέλος το μπλε είναι ξανά για τα 30 kV αλλά για ίχνος κυκλικής δέσμης 700  $\mu\text{m}$ .

Το σχετικό σφάλμα δεν ξεπερνά το 3%. Στην περίπτωση αυτή το σφάλμα συμπεριλαμβάνει και την αδυναμία της διάταξης να αποδώσει σήμα για το Al (Z=13).

Cu <sub>89</sub> Zn <sub>5</sub> Sn <sub>1</sub> Al	Voltage(kV)	Elements	Flux (10 <sup>9</sup> ph/s)	Mass Fraction	Error(%)		
	50_700um	Cu	7.25	0.901	-0.010		
		Zn				0.049	0.020
		Sn				0.011	-0.100
	40_700um	Cu	3.66	0.904	-0.020		
		Zn				0.048	-0.040
		Sn				0.010	0.000
	30_700um	Cu	1.31	0.919	0.030		
		Zn				0.048	0.040
		Sn				0.040	-3.000
	30_500um	Cu	0.83	0.932	-0.050		
		Zn				0.050	0.000
		Sn				0.014	-0.400

**Πίνακας 22.** Συγκεντρωτική καταγραφή κλασμάτων μάζας για το Cu<sub>89</sub>Zn<sub>5</sub>Sn<sub>1</sub>Al<sub>5</sub> για κάθε διαφορετικό περιβάλλον μέτρησης συνδικάστηκα με την εκάστοτε ροή φωτονίων που χρησιμοποιήθηκε για την μέθοδο ποσοτικού προσδιορισμού των στοιχείων.

Έπειτα τα κλάσματα μάζας που προέκυψαν μέσω του PγMCA κανονικοποιήθηκαν και αποτυπώνονται στον **Πίνακας 23** και στον **Πίνακας 24**.

Cu <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub>	Voltage(kV)	Elements	Normalized Mass Fraction
	50_700um	Cu	0.741
		Ni	0.259
	40_700um	Cu	0.741
		Ni	0.259
	30_700um	Cu	0.744
		Ni	0.256
	30_500um	Cu	0.746
Ni		0.254	

**Πίνακας 23.** Κανονικοποιημένα κλάσματα μάζας για τα στοιχεία του κράματος Cu<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>.

Cu <sub>89</sub> Zn <sub>5</sub> Sn <sub>1</sub> Al	Voltage(kV)	Elements	Normalized Mass Fraction
	50_700um	Cu	0.938
		Zn	0.051
		Sn	0.011
	40_700um	Cu	0.940
		Zn	0.050
Sn		0.010	

30_700um	Cu	0.913
	Zn	0.048
	Sn	0.040
30_500um	Cu	0.936
	Zn	0.050
	Sn	0.014

Πίνακας 24. Κανονικοποιημένα κλάσματα μάζας για τα στοιχεία του κράματος Cu<sub>89</sub>Zn<sub>5</sub>Sn<sub>1</sub>Al<sub>1</sub>.

## Συμπεράσματα

Η παρούσα εργασία είχε ως στόχο τον προσδιορισμό και την αξιολόγηση του φάσματος ιονισμού της λυχνίας ακτίνων-Χ αξιοποιώντας τις τιμές των εντάσεων των K χαρακτηριστικών μεταβάσεων, με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Οι K χαρακτηριστικές μεταβάσεις αποτελούν τις ισχυρότερες και ενεργειακά καθαρότερες γραμμές φθορισμού για ένα μεγάλο εύρος ατομικών αριθμών. Η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε, βασισμένη στη συνδυαστική χρήση προσομοιώσεων Monte Carlo, ανάλυσης φασμάτων και υπολογιστικών εργαλείων παραγωγής φασμάτων ιονισμού, επέτρεψε την ανακατασκευή της ενεργειακής κατανομής της πηγής με ακρίβεια συγκρίσιμη με πειραματικές διατάξεις αναφοράς. Η σύγκριση προσομοιωμένων και πειραματικών εντάσεων έδειξε ότι η προσέγγιση που ακολουθήθηκε μπορεί να αποδώσει αξιόπιστες εκτιμήσεις της φασματικής δομής της πολυχρωματικής δέσμης.

Αρχικά, μέσω προσομοιώσεων Monte Carlo στο XMI-MSIM εξετάστηκε η συνεισφορά αλληλεπιδράσεων πρώτης και δεύτερης τάξης σε μονοστοιχειακούς στόχους απείρου πάχους. Διαπιστώθηκε ότι οι εντάσεις των χαρακτηριστικών μεταβάσεων συνάδουν με τις προβλέψεις της εξίσωσης Sherman για την πρώτη τάξη και μέσα από την ποσοτικοποίηση της συνεισφοράς της δεύτερης τάξης αλληλεπίδρασης (1-2%) συμπεραίνουμε ότι η εξίσωση Sherman στην περίπτωση των μονοστοιχειακών στόχων απείρου πάχους συμπεριλαμβάνει με αρκετά καλή ακρίβεια και αλληλεπιδράσεις δεύτερης τάξης. Για πολυστοιχειακά κράματα, τα προσομοιωμένα φάσματα αναπαρήγαγαν ικανοποιητικά τη συμπεριφορά πραγματικών φασμάτων ακόμη και σε περιπτώσεις όπου εμφανίζονται έντονα φαινόμενα μήτρας, στοιχείο που επιβεβαιώνει την εγκυρότητα του μοντέλου προσομοίωσης.

Με τη χρήση του λογισμικού Back-Pro κατασκευάστηκαν φάσματα ιονισμού τόσο από συνεχές πραγματικό φάσμα λυχνίας όσο και από πειραματικά δεδομένα. Τα προκύπτοντα φάσματα αξιολογήθηκαν με προσομοιώσεις στο XMI-MSIM και με ποσοτικές αναλύσεις στο PyMCA. Και στις δύο περιπτώσεις, η απόδοση των μοντελοποιημένων φασμάτων ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητική: αναπαρήγαγαν τη δομή του πραγματικού φάσματος ιονισμού και οδήγησαν σε μικρές αποκλίσεις κατά την ποσοτική ανάλυση των προσομοιωμένων κραμάτων.

Κατά την ανάπτυξη και αξιολόγηση των μοντελοποιημένων φασμάτων, τα οποία βασίστηκαν στο θεωρητικά γνωστό φάσμα της λυχνίας, διαπιστώθηκε ότι η αντικατάσταση του πραγματικού φάσματος ιονισμού με τα μοντελοποιημένα φάσματα επηρέασε τις εντάσεις των χαρακτηριστικών κορυφών στα παραγόμενα φάσματα φθορισμού. Συγκεκριμένα, οι αποκλίσεις που παρατηρήθηκαν σε σύγκριση με τα φάσματα που χρησιμοποιούν το πραγματικό φάσμα της λυχνίας έφτασαν έως και το 8%. Το μεγαλύτερο μέρος αυτών των αποκλίσεων αποδίδεται στον τρόπο επιλογής των ατομικών αριθμών οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως αρχικές παράμετροι στον υπολογισμό των εντάσεων Sherman που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του φάσματος. Η επιλογή διαφορετικών ατομικών αριθμών επηρεάζει άμεσα την ακρίβεια των υπολογισμένων εντάσεων και, κατ' επέκταση, τη συνολική μορφή των μοντελοποιημένων φασμάτων.

Ωστόσο, παρά τις αποκλίσεις στις εντάσεις των κορυφών, οι ποσοτικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα μοντελοποιημένα φάσματα έδειξαν ότι τα τελικά αποτελέσματα προσεγγίζουν ικανοποιητικά τις πραγματικές τιμές. Η ακρίβεια των ποσοτικών αναλύσεων παρουσίασε μικρές αποκλίσεις, ενώ το μοντέλο που βασίστηκε σε μικρότερο και πιο περιορισμένο εύρος ατομικών αριθμών απέδωσε, για την πλειονότητα των στοιχείων, αξιόπιστα αποτελέσματα. Το γεγονός αυτό υπογραμμίζει ότι η κατάλληλη επιλογή του εύρους των ατομικών αριθμών αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για τη βέλτιστη μοντελοποίηση των φασμάτων και μπορεί να συμβάλει σημαντικά στη μείωση των σφαλμάτων τόσο στην ποιοτική όσο και στην ποσοτική ανάλυση.

Επιπλέον, η χρήση πειραματικών μετρήσεων από το φασματοσκόπιο M1 Mistral επέτρεψε τον υπολογισμό τεσσάρων φασμάτων ιονισμού για διαφορετικούς συνδυασμούς δυναμικού και ίχνους δέσμης. Η μελέτη της ροής φωτονίων (flux) έδειξε συμπεριφορά απολύτως συμβατή με τη θεωρία ως προς την εξάρτησή της από την τάση, το ίχνος δέσμης και τον ατομικό αριθμό, γεγονός που επιβεβαιώνει την ακρίβεια της διαδικασίας Back-Pro στην ανακατασκευή του φάσματος ιονισμού. Τέλος, οι ποσοτικές αναλύσεις πειραματικών φασμάτων κραμάτων έδειξαν ότι τα μοντελοποιημένα φάσματα μπορούν να αντικαταστήσουν αξιόπιστα το πραγματικό φάσμα λυχνίας στη διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού. Οι αποκλίσεις στις κατά βάρος συγκεντρώσεις παρέμειναν χαμηλές και με σταθερή συμπεριφορά για όλες τις συνθήκες μέτρησης. Στα πολυστοιχειακά δείγματα παρατηρήθηκαν οι αναμενόμενες μεταβολές των εντάσεων λόγω του φαινομένου μήτρας. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι το παραγόμενο φάσμα ιονισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί αξιόπιστα και σε περιπτώσεις όπου η απορρόφηση και η σκέδαση επηρεάζουν έντονα το μετρούμενο σήμα.

Συνολικά, τα ειδικότερα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι η προσέγγιση που βασίζεται στις K χαρακτηριστικές αποτελεί αξιόπιστη και πρακτική μέθοδο για την ανακατασκευή του φάσματος ιονισμού, προσφέροντας ακρίβεια, σταθερότητα και δυνατότητα εφαρμογής τόσο σε μονοστοιχειακά όσο και σε σύνθετα δείγματα.

## Βιβλιογραφία

[1] Δ. Αναγνωστόπουλος, Μ.Α. Καρακασίδης, Δ. Παπαγιάννης, ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ Ι «ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ», Άσκηση 8 : Αλληλεπίδραση Ακτίνων- Χ με την ύλη, Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο Ιωαννίνων, Ιωάννινα 2024.

- [2] Δ. Αναγνωστόπουλος, Μ.Α. Καρακασίδης, Δ. Παπαγιάννης, ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ Ι «ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ», Άσκηση 9 : Φασματοσκοπία εκπομπής Ακτίνων- X, Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο Ιωαννίνων, Ιωάννινα 2024.
- [3] Hascke M., Flock j., Haller M.,(2021) “Xray-Fluorescence Spectroscopy for Laboratory Applications, Wiley.
- [4] NIST Table 1-Electron Binding Energies ([https://xdb.lbl.gov/Section1/Table\\_1-1.pdf](https://xdb.lbl.gov/Section1/Table_1-1.pdf))
- [5] NIST. Tabl2 2-X-ray mass attenuation coefficients (<https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoeef/tab2.html>)
- [6] Hernandez G., Fernandez F., (2016): Xspecgen: “A program to calculate x-ray generated in tungsten anodes”, *Journal of Open Source Software*.
- [7] Birch R., Marshall M. (1979) “Computation of Bremsstrahlung X ray spectra and comparison with spectra measured with a Ge(Li) detector.”, *Physics in Medicine and Biology*, 24(3), 505-517.
- [8] X-Ray Detectors and XRF Detection Channels, A. Longoni and C. Fiorini in *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, B. Beckhoff B. Kanngießner N. Langhoff R. Wedell H. Wolff (Eds.) SpringerVerlag Berlin Heidelberg 2006
- [9] F. Scholze, M. Procop, *Modelling the response function of energy dispersive X-ray spectrometers with silicon detectors*, *X-Ray Spectrom.* 2009, 38, 312–321
- [10]. Δ. Αναγνωστόπουλος, Μελέτη Ακτίνων X με την ύλη, «Ένταση Φθορίζουσας Ακτινοβολίας» Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο Ιωαννίνων, Ιωάννινα 2024.
- [11] G. D. Alkharov et al., *NIM* 48 (1967)
- [12] U. Fano, *Phys. Rev.* 72 (1947)
- [13] T. Schoonjans, A. Brunetti, B. Golosio, M. S. Del Rio, V. A. Sole, C. Ferrero, and L. Vincze, “The xraylib library for x-ray-matter interactions: Recent developments”, *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, vol. 66, no. 11-12, pp. 776-784, 2011.
- [14] PyMCA – X-Ray Spectrum Analysis in Python V. A. Solé and E. Papillon. *European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)*, 38043 Grenoble Cedex.
- [15] T. Schoonjans, *Three Dimensional Quantitative X-ray Fluorescence At The Micro And Nanoscopic Level: Methodological Development And Applications*. PhD thesis, University Of Gent, January 2012.
- [16] L. Vincze, K. Janssens, F. Adams, M. Rivers, and K. Jones, “A general monte-carlo simulation of edxf spectrometers .2. polarized monochromatic radiation, homogeneous samples”, *Spectrochimica Acta Part B-atomic Spectroscopy*, vol. 50, pp. 127-147, Mar 1995.
- [17] L. Vincze, K. Janssens, F. Adams, and K. Jones, “A general monte carlo simulation of energydispersive x-ray fluorescence spectrometers .3. polarized polychromatic radiation,

- homogeneous samples”, *Spectrochimica Acta Part B-atomic Spectroscopy*, vol. 50, pp. 1481-1500, Oct 1995.
- [18] L. Vincze, K. Janssens, B. Vekemans, and F. Adams, “Monte carlo simulation of x-ray fluorescence spectra: Part 4. photon scattering at high x-ray energies”, *Spectrochimica Acta Part B-atomic Spectroscopy*, vol. 54, pp. 1711-1722, Nov 22 1999.
- [19] T. He, R. Gardner, K. Verghese, An improved Si(Li) detector response function, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 299 (1990) 354–366.
- [20] T. Schoonjans, L. Vincze, V. A. Sole, M. S. Del Rio, P. Brondeel, G. Silversmit, K. Appel, and C. Ferrero, “A general monte carlo simulation of energy dispersive xray fluorescence spectrometers - part 5 polarized radiation, stratified samples, cascade effects, m-lines,” *Spectrochimica Acta Part B-atomic Spectroscopy*, vol. 70, pp. 10-23, Apr 2012.
- [21] Tom Schoonjans, V. A. Sol, L. Vincze, M. S. D. Rio, K. Appel, and C. Ferrero, “A general monte carlo simulation of energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometers part 6. “quantification through iterative simulations”, *spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 82, no. 0, pp. 36 - 41, 2013
- [22] L. Vincze, K. Janssens, and F. Adams, “A general monte-carlo simulation of energydispersive xray fluorescence spectrometers .1. unpolarized radiation, homogeneous samples”, *Spectrochimica Acta Part Batomic Spectroscopy*, vol. 48, pp. 553-573, Mar 1993.
- [23] T.Schoonjans, *XMI-MSIM Manual*, 2017. <http://lvserver.ugent.be/xmi-msim/xmimsimmanual.pdf> (accessed January 22, 2019).
- [24] V.A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, P. Walter, J. Susini, A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 62 (2007) 63–68. doi:10.1016/J.SAB.2006.12.002.
- [25] XRF Analysis — PyMca5 5.5.3 documentation, (n.d.). <http://www.silx.org/doc/PyMca/dev/training/quantification/index.html> (accessed October 29, 2019).
- [26] PyMca Contents PyMca Getting Started 1. Opening Your Files 2. Determining The Detector Calibration, n.d. <http://pymca.sourceforge.net>. (accessed October 29, 2019).
- [27] Understanding and using the strip background — PyMca5 5.5.3 documentation, (n.d.). <http://www.silx.org/doc/PyMca/dev/xrf/strip-background/index.html> (accessed October 29, 2019).
- [28] Kawai J., “Fundamental Parameters Method in X-Ray Fluorescence Analysis.In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Wiley
- [29] Defining new materials in the material editor — PyMca5 5.5.3 documentation, (n.d.).

- <http://www.silx.org/doc/PyMca/dev/xrf/material-definition/index.html> (accessed October 29, 2019).
- [30] *Automatic Sample Matrix Refinement — PyMca5 5.5.3 documentation*, (n.d.).  
<http://www.silx.org/doc/PyMca/dev/training/matrix/index.html> (accessed October 29, 2019).
- [31] A. Heginbotham, V.A. Solé, *CHARMed PyMca, Part I: A Protocol for Improved Interlaboratory Reproducibility in the Quantitative ED-XRF Analysis of Copper Alloys*, *Archaeometry*. 59 (2017) 714–730. <https://doi.org/10.1111/arcm.12282>
- [32] V.A. Solé, *X-Ray Fluorescence and Cultural Heritage: A Fundamental Parameters view Spectral XRF Components*, (n.d.).
- [33] Ο κώδικας δημιουργήθηκε σε συνεργασία του κ. Σωτήριου Ντανάκα και του κ. Δ. Φ. Αναγνωστόπουλου.
- [34] Wählich, Wansleben, Unterumsberger, Kayser, Benchoff, *Reference-free X-ray fluorescence analysis using well-known polychromatic synchrotron radiation (2023)*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*.
- [35] M1 Mistral Bruker Manual (<https://www.manualslib.com/manual/1774952/Bruker-M1-Mistral.html>)
- [36] Βάση Δεδομένων Mucal Periodic Table (<http://www.csrri.iit.edu/periodic-table.html>)
- [37] T. Eggert. *Die spektrale Antwort von Silizium-Röntgendetektoren*. PhD thesis, Technische Universität München, 2004.
- [38] Birch R., Marshall M. (1979) “Computation of Bremsstrahlung X ray spectra and comparison with spectra measured with a Ge(Li) detector.”, *Physics in Medicine and Biology*, 24(3), 505-517.