

INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
IM. HENRYKA NIEWODNICZAŃSKIEGO
POLSKIEJ AKADEMII NAUK



Rozprawa doktorska
Krzysztof Tyrała

BADANIE PROCESU SEKWENCYJNEJ ABSORPCJI
DWUFOTONOWEJ W ZAKRESIE PROMIENIOWANIA
RENTGENOWSKIEGO

Promotor: *dr. hab. Jakub Szlachetko*

Promotor pomocniczy: *dr inż. Joanna Czapla-Masztafiak*

Kraków 2022

Streszczenie

Zjawiska nieliniowego oddziaływania promieniowania z materią są dobrze opisane w zakresie optycznym widma promieniowania elektromagnetycznego i znalazły swoje zastosowanie w wielu technikach badawczych. Rozwój laserów na swobodnych elektronach, emitujących wiązki o wysokiej gęstości fotonów o energiach w zakresie promieniowania rentgenowskiego umożliwił obserwację zjawisk nieliniowych. Szczególnie absorpcja dwufotonowa na rdzeniowych powłokach atomowych, ze względu na specjalne, kwadrupolowe reguły wyboru dla przejść elektronowych, stanowi bardzo interesujące zjawisko i może pozwolić na obserwację wzbronionych w zakresie liniowym przejść atomowych prowadzących do niezbadanych wcześniej stanów elektronowych materii.

Nieliniowe zjawisko absorpcji dwufotonowej może przebiegać w dwóch wariantach – jednoczesnym oraz sekwencyjnym, przy czym badania wskazują, że dominującym jest wariant sekwencyjny. Proces sekwencyjny zachodzi poprzez wirtualny stan pośredni o bardzo krótkim czasie życia ($<fs$). Innym procesem, mediowanym przez ten stan wirtualny, w liniowym zakresie oddziaływań, jest rozpraszanie nieelastyczne przy energiach poniżej progu jonizacji, które można zaobserwować przy wykorzystaniu źródeł synchrotronowych. Z tego względu można traktować zjawisko jednofotonowe jako pierwszy krok w sekwencyjnej absorpcji dwufotonowej. Badając wzajemne relacje przekrojów czynnych dla obu zjawisk możliwe jest określenie przekroju czynnego procesu absorpcji dwufotonowej na podstawie danych dla oddziaływania jednofotonowego. Celem pracy jest poznanie mechanizmów prowadzących do procesu absorpcji dwufotonowej w zakresie promieniowania rentgenowskiego oraz poznanie zależności pomiędzy rozpraszaniem jednofotonowym i absorpcją dwufotonową. W tym celu zrealizowano eksperymenty zarówno z wykorzystaniem źródeł synchrotronowych do badania rozpraszania jednofotonowego, jak również wykorzystano lasery rentgenowskie na swobodnych elektronach w badaniu procesu absorpcji dwufotonowej.

Wartości przekrojów czynnych dla procesu rozpraszania nieelastycznego poniżej progu jonizacji zostały wyznaczone za pomocą wysokorozdzielczej spektroskopii emisyjnej. Widma zostały zebrane dla energii wiązki w zakresie od 150 eV do ok. 15 eV poniżej progu jonizacji powłoki. W przypadku powłoki K zbadano pierwiastki o liczbie atomowej pomiędzy 24 a 30, a w przypadku powłoki L w zakresie liczb atomowych od 72

do 78. Proces wyznaczenia wartości przekrojów czynnych oraz częściowe wyniki zostały opisane w K. Tyrała et al., Phys. Rev. A 99, 052509 (2019).

Drugą część pracy stanowią eksperymenty z wykorzystaniem laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach. W celu wyznaczenia wartości przekrojów czynnych również skorzystano z metod rentgenowskiej spektroskopii emisyjnej. Badania wykonano dla dwóch energii, w dwóch osobnych eksperymentach. Pierwszy z nich przeprowadzono blisko progu jonizacji powłoki K żelaza (Y. Kayser (K. Tyrała) et al., Nat. Commun. 10, 1 (2019)), natomiast drugi dla energii bliskiej połowie tej wartości, stanowiącej niskoenergetyczną granicę dla procesu absorpcji dwufotonowej. W ramach pierwszego eksperymentu zaobserwowano także nieliniowe zjawisko absorpcji nasyconej, przy energiach powyżej progu jonizacji. Analiza danych obejmowała także wprowadzenie modeli teoretycznych oraz obliczenia numeryczne z wykorzystaniem równań kinetycznych pozwalających na zależny od czasu opis stanów atomowych. Zastosowany model pozwolił na określenie wpływu czasowej struktury impulsu rentgenowskiego na wydajność procesów nieliniowych.

Na podstawie wyników uzyskanych w ramach eksperymentów podjęto próbę wyznaczenia ogólnych zależności wartości przekrojów czynnych od energii oraz liczby atomowej pierwiastka. W tym celu porównano wyznaczone wartości z danymi dostępnymi w literaturze oraz zaproponowano odpowiednie modele teoretyczne, które pozwalają na obliczenie wartości przekroju czynnego dla dowolnego pierwiastka i energii wiązki.

Abstract

The nonlinear photon-matter interactions are so far well described in the optical range of electromagnetic spectrum, and are used widely in the experimental techniques. The advent of the x-ray free electron lasers, that can produce the beams with extremely high photon densities makes possible to observe the nonlinear phenomena. Especially the two-photon absorption, thanks to the special, quadrupole selection rules for electronic transitions. This provide an unique opportunity to research, forbidden in the linear regime, electronic transitions and states of matter.

The nonlinear, two-photon absorption phenomenon can be observed in two variants – simultaneous or sequential. However the recent research suggested that the sequential two-photon absorption is a dominant one. The sequential two-photon absorption is mediated by a virtual, intermediate state with very short lifetime ($<fs$). Another process, that is mediated by the same virtual state is nonelastic scattering below the absorption threshold, which might be observed by use of synchrotron radiation. That way, the one-photon interaction can be treated as a first step in sequential two-photon absorption process. By researching the correlation of cross-sections for one and two-photon processes it is possible to determine the cross-section values based on one-photon data. The aim of this thesis is to investigate the mechanisms that lead to the two-photon absorption process and the connections between the one- and two-photon processes. For this reason three experiments were conducted with use of both – synchrotron radiation and x-ray free electron lasers.

The cross-sections values for nonelastic scattering below the ionization threshold were determine by means of high energy resolution emission spectroscopy. Fluorescent spectra were obtained for beam energies in range from 150eV to 15 eV below the ionization threshold of given element. In case of measures around the K-shell, the elements of atomic numbers between 24 and 30 were used and in case of L-shell measurement between 72 and 78. The description of the experiment and partial results were published in K. Tyrała et al., *Phys. Rev. A* 99, 052509 (2019).

Second part of this thesis is based on two experiment with use of x-ray free electron lasers. To determine the two-photon absorption cross-section values the x-ray emission spectroscopy was used. The research was conducted for two energy ranges in two different experiments - close to the iron absorption edge (described in Y. Kayser et al., *Nat.*

Commun. 10, 1 (2019)) and close to the low-energy limit for two-photon absorption process, which is half of the electron binding energy. During the first experiment, another nonlinear phenomenon was observed – the saturable absorption for above-threshold photon energies. As a part of the data analysis a series of numeric calculations were conducted for two and three level models by use of rate equation approach. The calculations based on the proposed model provide an information of the impact of the spike-like time structure of x-ray pulses on the nonlinear phenomena yields.

Based on the results of the experiment the an attempt was made to describe the general dependence of the cross-sections on the both energy and atomic number. For this purpose the results were compared with the literature data. A simple models were proposed that allows for estimation of cross-section values for any element at any photons energies.

Spis treści

| | |
|--|----|
| Wstęp..... | 9 |
| 1. Liniowe i nieliniowe oddziaływanie promieniowania z materią..... | 16 |
| 1.1. Przykłady nieliniowego oddziaływania promieniowania z materią..... | 19 |
| 1.1.1. Wytwarzanie drugiej harmonicznej..... | 20 |
| 1.1.2. Wytwarzanie częstości sumarycznej i różnicowej..... | 21 |
| 1.1.3. Absorpcja wielofotonowa..... | 24 |
| 1.1.4. Absorpcja nasycona..... | 26 |
| 1.2. Zastosowania zjawisk nieliniowych..... | 27 |
| 1.2.1. Mikroskopia dwufotonowa..... | 28 |
| 1.2.2. Mikroskopia drugiej harmonicznej..... | 30 |
| 1.2.3. Absorpcja nasycona w technice laserowej..... | 31 |
| 2. Synchrotronowe źródła promieniowania rentgenowskiego III i IV generacji..... | 33 |
| 2.1. Metody wytwarzania promieniowania rentgenowskiego..... | 34 |
| 2.2. Charakterystyka promieniowania synchrotronowego..... | 38 |
| 2.3. Schematyczny opis synchrotronu..... | 43 |
| 2.4. Budowa i opis lasera rentgenowskiego na swobodnych elektronach..... | 47 |
| 2.4.1. Linie eksperymentalne oraz przykłady zastosowania źródeł laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach..... | 51 |
| 3. Oddziaływanie twardego promieniowania rentgenowskiego z materią przy energiach poniżej krawędzi absorpcji..... | 55 |
| 3.1. Oddziaływanie liniowe: rozpraszanie nieelastyczne i wzbudzenia poza-rezonansowe..... | 55 |
| 3.1.1. Przegląd dostępnych danych eksperymentalnych..... | 60 |
| 3.2. Oddziaływanie nieliniowe: absorpcja dwufotonowa..... | 64 |
| 3.2.1. Rys historyczny i charakterystyka zjawiska..... | 64 |
| 3.2.2. Przegląd dostępnych danych eksperymentalnych..... | 67 |
| 4. Wyznaczenie przekrojów czynnych w zakresie liniowego oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materią dla energii poniżej krawędzi absorpcji..... | 71 |
| 4.1. Opis linii eksperymentalnej SuperXAS na synchrotronie Swiss Light Source..... | 72 |
| 4.2. Procedura analizy danych..... | 78 |
| 4.2.1. Kalibracja energetyczna..... | 80 |
| 4.2.2. Opis teoretyczny widm eksperymentalnych..... | 83 |
| 4.2.3. Poprawki na efekty samo absorpcji..... | 86 |
| 4.2.4. Wyznaczenie wartości przekrojów czynnych..... | 88 |
| 4.3. Omówienie wyników i dyskusja..... | 91 |
| 4.3.1. Wyznaczenie przekrojów czynnych przy krawędzi absorpcji K..... | 91 |

| | |
|---|-----|
| 4.3.2. Wyznaczenie przekrojów czynnych przy krawędzi absorpcji L | 99 |
| 4.3.3. Porównanie wartości przekrojów czynnych przy krawędziach K oraz L | 103 |
| 5. Wyznaczenie przekrojów czynnych w zakresie nieliniowego oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materią dla procesu dwufotonowej absorpcji..... | 105 |
| 5.1. Proces rentgenowskiej absorpcji dwufotonowej przy granicy wysokoenergetycznej | 105 |
| 5.1.1. Opis linii i układu eksperymentalnego XPP rentgenowskiego lasera na swobodnych elektronach w Linac Coherent Light Source, USA..... | 106 |
| 5.1.2. Analiza danych..... | 108 |
| 5.1.3. Model równań kinetycznych..... | 110 |
| 5.1.4. Proces absorpcji dwufotonowej | 115 |
| 5.1.5. Proces absorpcji nasyconej | 118 |
| 5.1.6. Wpływ struktury czasowej impulsu promieniowania rentgenowskiego na wydajność procesów nieliniowych | 120 |
| 5.1.7. Podsumowanie wyników | 122 |
| 5.2. Proces rentgenowskiej absorpcji dwufotonowej przy granicy niskoenergetycznej | 124 |
| 5.2.1. Opis linii i układu eksperymentalnego stacji Alvra rentgenowskiego lasera na swobodnych elektronach SwissFEL, Szwajcaria | 124 |
| 5.2.2. Analiza danych..... | 127 |
| 5.2.3. Wyznaczenie wartości granicznego przekroju czynnego na proces absorpcji dwufotonowej | 132 |
| 5.2.4. Zależność przekroju czynnego na proces absorpcji dwufotonowej w funkcji liczby atomowej..... | 134 |
| 5.2.5. Modele opisujące zależność przekroju czynnego w funkcji liczby atomowej..... | 137 |
| 5.2.6. Powiązanie wartości przekrojów czynnych dla liniowych i nieliniowych oddziaływań dla energii poniżej progu jonizacji dla procesu absorpcji dwufotonowej..... | 139 |
| Podsumowanie i perspektywy przyszłych badań..... | 141 |
| Spis Literatury..... | 144 |
| Spis skrótów..... | 152 |
| Załączniki..... | 153 |
| Załącznik nr 1. | 153 |
| Załącznik nr 2. | 154 |
| Załącznik nr 3. | 160 |

Wstęp

Nieliniowe oddziaływanie promieniowania z materią jest przedmiotem badań od wielu lat począwszy od teoretycznych rozważań na początku XX wieku [1], poprzez obserwacje eksperymentalne w drugiej połowie XX wieku, które były możliwe dzięki rozwojowi laserów optycznych o wysokiej mocy [2–4]. Niektóre z tych oddziaływań, takie jak absorpcja dwufotonowa, znalazły także swoje zastosowanie praktyczne jak np. w mikroskopii dwufotonowej [5]. Badania zjawisk nieliniowych w zakresie promieniowania rentgenowskiego rozpoczęły się stosunkowo niedawno, dzięki rozwojowi technik wytwarzania wiązek promieniowania rentgenowskiego o wysokiej intensywności z wykorzystaniem laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach. Eksperymenty prowadzone na laserach rentgenowskich od roku 2010 pozwoliły na obserwację pierwszych zjawisk nieliniowych w zakresie twardego promieniowania rentgenowskiego [6–9].

Jednym z wielu możliwych procesów nieliniowego oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materią jest proces absorpcji dwufotonowej, który ze względu na zakres energetyczny promieniowania rentgenowskiego pozwala na wzbudzenie rdzeniowych powłok atomowych. W procesie absorpcji dwufotonowej, dzięki kwadrupolowym regułom wyboru, mogą zostać zbadane niedostępne dotychczas stany elektronowe materii oraz poznane nowe ścieżki wzbudzeń atomowych, które w konsekwencji mogą stać się także podstawą dla nowych technik eksperymentalnych np. spektroskopii dwufotonowej [9,10]. Jednym z podstawowych parametrów fizycznych opisujących oddziaływanie promieniowania z materią jest przekrój czynny, który odzwierciedla prawdopodobieństwo zajścia danego procesu. Dlatego też, w celu szerszego zastosowania i wykorzystania zjawiska absorpcji dwufotonowej w badaniach naukowych, bardzo istotne jest wyznaczenie wartości przekrojów czynnych oraz poznanie mechanizmów prowadzących do tego procesu w zakresie promieniowania rentgenowskiego. Zjawisko absorpcji dwufotonowej może być opisane jako jednoczesne lub sekwencyjne. W wariacie jednoczesnym oba fotony pochłaniane są przez elektron w tym samym czasie, powodując bezpośrednią jonizację atomu. W przypadku absorpcji sekwencyjnej, absorpcja pierwszego fotonu prowadzi do wzbudzenia elektronu do tzw. pośredniego stanu wirtualnego, gdzie w czasie rzędu poniżej femtosekundy dochodzi do absorpcji drugiego fotonu. Dotychczasowe badania sugerują, że proces sekwencyjnej absorpcji dwufotonowej, jest

dominujący nad wariantem jednoczesnym i jest powiązany z procesem absorpcji jednofotonowej przy energiach poniżej progu jonizacji [9,11]. W przypadku oddziaływania fotonu o energii mniejszej niż energia jonizacji, elektron rdzenia może zostać wzbudzony do pośredniego stanu wirtualnego, który zanika radiacyjnie w czasach rzędu $<1\text{fs}$. W przypadku dużej intensywności wiązki promieniowania, elektron znajdujący się w stanie pośrednim może zaabsorbować drugi foton w konsekwencji prowadząc do zjawiska absorpcji dwufotonowej. Mechanizm prowadzący do procesu absorpcji dwufotonowej pozwala więc na powiązanie przekrojów czynnych pomiędzy procesami jedno- i dwufotonowymi, które zachodzą poprzez pośredni stan wirtualny. Takie powiązanie ułatwi planowanie eksperymentów nieliniowych poprzez estymację wartości przekroju czynnego absorpcji dwufotonowej na podstawie danych procesu jednofotonowego. Dlatego też kluczowe jest zbadanie obu procesów oraz wzajemnej relacji pomiędzy ich przekrojami czynnymi.

Dotychczas zbadane przekroje czynne dla procesu jednofotonowego poniżej progu jonizacji ograniczają się do kilku pierwiastków [12–17]. Brakuje także systematycznych badań pozwalających na określenie zależności wartości przekroju czynnego w funkcji liczby atomowej rozpraszającego pierwiastka. W przypadku absorpcji dwufotonowej uzyskanie danych eksperymentalnych stało się możliwe dopiero po uruchomieniu laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach. Do dzisiaj wyznaczono wartości przekrojów czynnych dla kilku pierwiastków, przy czym należy wspomnieć, że pomiarów dokonano najczęściej dla pojedynczej energii, co nie pozwala na określenie zależności energetycznej [9,11,18–22]. Ponadto, wciąż nie określono zależności przekrojów czynnych na proces absorpcji dwufotonowej od liczby atomowej pierwiastka. W tym celu konieczne jest zbadanie procesu absorpcji dwufotonowej oraz wyznaczenie przekrojów czynnych większej ilości pierwiastków, jak również dla różnych wartości energii fotonów.

Celem pracy jest zbadanie procesów oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materią przy energiach fotonów poniżej krawędzi absorpcji powłok rdzeniowych w atomie. Prace badawcze zrealizowano z wykorzystaniem źródeł synchrotronowych oraz laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach co pozwoliło na zbadanie oddziaływania promieniowania rentgenowskiego w zakresie zarówno liniowym jak i nieliniowym. W pracy wyznaczono wartości przekroju czynnego dla procesu jednofotonowego w zakresie liczby atomowej pierwiastków od 24 do 30 dla powłoki K oraz od 72 do 78 dla powłoki L. Na podstawie zebranych danych wyznaczono

zależność przekrojów czynnych od energii wiązki promieniowania rentgenowskiego oraz od liczby atomowej pierwiastka. W zakresie nieliniowym oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materią, zbadano wartości przekrojów czynnych dla procesu absorpcji dwufotonowej w atomach żelaza dla różnych energii wiązki promieniowania rentgenowskiego. Badania przeprowadzono blisko progu jonizacji powłoki K żelaza, która stanowi wysokoenergetyczną granicę dla procesu absorpcji dwufotonowej oraz przy połowie energii jonizacji powłoki K, która określa granicę niskoenergetyczną procesu. Na podstawie danych eksperymentalnych oraz otrzymanych wartości przekrojów czynnych dla procesów jedno- i dwufotonowego podjęto próbę wyznaczenia powiązań pomiędzy przekrojami czynnymi procesów.

Badanie mechanizmów oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materią oraz wyznaczenie wartości przekrojów czynnych dla procesów absorpcji jedno- i dwufotonowej zostało zrealizowane przy wykorzystaniu technik spektroskopowych takich jak metody rentgenowskiej spektroskopii emisyjnej (XES) oraz rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej (XAS). W pracy wykorzystano źródła promieniowania synchrotronowego III-ciej (synchrotrony) oraz IV-tej (lasery rentgenowskie na swobodnych elektronach) generacji. Badania przeprowadzono w ośrodku Paul Scherrer Institute (PSI) w Szwajcarii na synchrotronie Swiss Light Source i linii eksperymentalnej SuperXAS oraz na laserze rentgenowskim SwissFEL i stacji eksperymentalnej Alvra, jak również opracowano dane zebrane w eksperymencie przeprowadzonym na laserze rentgenowskim Linac Coherent Light Source w USA na linii eksperymentalnej XPP.

Niniejsza praca została podzielona na 5 rozdziałów.

Rozdział 1 zawiera opis podstawowych zjawisk nieliniowych, obserwowanych w zakresie optycznym. Omówiono różnice pomiędzy oddziaływaniami liniowymi a nieliniowym oraz przedstawiono kilka procesów nieliniowych takich jak wytwarzanie drugiej harmonicznej, wytwarzanie częstości sumarycznej i różnicowej oraz opisano zjawisko absorpcji nasyconej. Rozdział zawiera opis zjawiska absorpcji wielofotonowej ze szczególnym uwzględnieniem procesu absorpcji dwufotonowej. Przedstawiono podstawowe cechy charakteryzujące oddziaływania nieliniowe, a także opisano przykładowe zastosowania efektów nieliniowych w stosowanych technikach badawczych w zakresie optycznym, takich jak mikroskopia dwufotonowa oraz mikroskopia oparta na zjawisku wytwarzania drugiej harmonicznej.

W rozdziale 2 omówione zostały metody związane z wytwarzaniem promieniowania rentgenowskiego, za pomocą synchrotronów oraz laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach. W rozdziale przedstawiono podstawy fizyczne wytwarzania promieniowania synchrotronowego oraz omówiono podstawowe parametry fizyczne charakteryzujące wiązkę rentgenowską generowaną na źródłach synchrotronowych. W dalszej części przedstawiony został opis synchrotronu, jego sekcji składowych oraz szczególną uwagę poświęcono opisowi linii eksperymentalnych. W kolejnej części rozdział zawiera opis laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach, wraz z przedstawieniem elementów składowych lasera oraz elementów składających się na linię eksperymentalną. Omówiono charakterystykę wiązek wytwarzanych za pomocą synchrotronów oraz laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach z uwzględnieniem mechanizmu samowzmacniającej emisji spontanicznej (SASE - Self Amplified Spontaneous Emission) oraz tzw. trybu *self-seeded*. Przedstawione zostały także różnice pomiędzy liniami eksperymentalnymi synchrotronów oraz laserów rentgenowskich jak również opisany został zakres badań prowadzonych z wykorzystaniem ultra-krótkich i intensywnych impulsów promieniowania rentgenowskiego.

Rozdział 3 jest poświęcony opisowi zjawiska jednofotonowego rozpraszania nieelastycznego przy energiach wiązki rentgenowskiej poniżej krawędzi jonizacji, nazywanego też rozpraszaniem poza-rezonansowym. Przedstawiono opis zjawiska, a także cechy charakterystyczne widm fluorescencyjnych rejestrowanych z wykorzystaniem wysokorozdzielczych technik rentgenowskiej spektroskopii emisyjnej. W rozdziale opisana jest historia odkrycia zjawiska oraz przedstawione są literaturowe dane historyczne pochodzące z wykonanych dotychczas eksperymentów, jak również modele teoretyczne opisujące zjawisko rozpraszania. W szczególności przedstawiono teoretyczny opis oparty na formalizmie Kramersa-Heisenberga, który jest wykorzystywany do ilościowej i jakościowej analizy procesu rozpraszania przy energiach wiązki niższych niż energia jonizacji stanów rdzeniowych atomu.

Rozdział 4 prezentuje eksperyment i analizę danych w celu wyznaczenia przekrojów czynnych w zakresie liniowego oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materią dla energii poniżej krawędzi absorpcji. Rozdział zawiera szczegółowy opis eksperymentu wykonanego z wykorzystaniem synchrotronu Swiss Light Source z zastosowaniem wysokorozdzielczej rentgenowskiej spektroskopii emisyjnej. Przedstawiona jest wykorzystana w eksperymencie linia pomiarowa oraz aparatura

badawcza, wykorzystane materiały oraz opisana jest metodologia pomiarowa. Następna część rozdziału przedstawia procedurę analizy danych oraz metodykę wyznaczenia przekrojów czynnych. W ostatniej części omawiane są wyniki eksperymentu. Na podstawie danych wyznaczono wartości przekrojów czynnych w funkcji energii wiązki padającej na próbkę poniżej krawędzi K oraz L dla grupy pierwiastków. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczono ogólną zależność przekrojów czynnych w funkcji liczby atomowej rozpraszającego pierwiastka. W badaniach wyznaczono funkcję z jednym parametrem pozwalającą na określenie przekroju czynnego na rozpraszanie nieelastyczne poniżej energii jonizacji dla dowolnej energii wiązki padającej oraz dla dowolnej liczby atomowej rozpraszającego pierwiastka. Dla powłoki K zależność w funkcji liczby atomowej jest przybliżona zależnością jak Z^{-1} natomiast w przypadku krawędzi L zależność jest lepiej opisana przez Z^{-2} . Otrzymane różnice dla krawędzi K i L zostały powiązane z różnicami dla przekrojów czynnych dla energii powyżej krawędzi jonizacji. Warto podkreślić, że część wyników opisujących procedury wyznaczenia przekrojów czynnych oraz opis zależności przekrojów czynnych od energii dla kobaltu zostały przedstawione w publikacji: K. Tyrała et al., Phys. Rev. A 99, 052509 (2019).

Ostatnią część pracy stanowi rozdział 5, koncentrujący się na dwóch eksperymentach wykonanych za pomocą laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach. Celem eksperymentów było wyznaczenie wartości przekroju czynnego na proces sekwencyjnej absorpcji dwufotonowej oraz powiązanie otrzymanych przekrojów czynnych z jednofotonowym procesem rozpraszania nieelastycznego. Proces absorpcji dwufotonowej został zbadany w dwóch zakresach energetycznych: przy granicy wysokoenergetycznej oraz przy granicy niskoenergetycznej dla procesu absorpcji dwufotonowej. Badania pozwoliły na określenie zależności wartości przekroju czynnego w funkcji energii fotonów. W badaniach przeprowadzonych przy granicy wysokoenergetycznej zaobserwowano i zbadano dodatkowo proces absorpcji nasyconej. Interpretacja danych eksperymentalnych została uzupełniona obliczeniami numerycznymi z wykorzystaniem modeli równań kinetycznych. W ramach obliczeń zbadany został także wpływ struktury czasowej impulsu rentgenowskiego na wydajność procesów nieliniowych. W szczególności uwzględniono porównanie gładkiej struktury impulsu rentgenowskiego ze strukturą szpilkową wynikającą ze stochastycznego procesu wytwarzania impulsów lasera rentgenowskiego. Obliczenia wykazały, że w przypadku absorpcji dwufotonowej lokalne zwiększenie gęstości fotonów impulsu w ramach pojedynczej szpilki o czasie

trwania rzędu femtosekund mogą zwiększyć wydajność procesu o około 50%. Efekt ten jest związany z niezwykle krótkim czasem życia wirtualnego stanu pośredniego ($<10^{-16}$ s). Część wyników otrzymanych w tej części rozdziału, w szczególności wyniki obliczeń oraz analiza danych otrzymanych z wykorzystaniem równań kinetycznych uwzględniających czasową strukturę impulsów lasera rentgenowskiego zostały zwarte w publikacji Y. Kayser (K. Tyrała) et al. Nature Communications 10, 1 (2019). Druga część rozdziału przedstawia wyniki pomiarów wykonanych przy niskoenergetycznej granicy procesu absorpcji dwufotonowej. W tym eksperymencie nie udało się dokonać bezpośredniej obserwacji zjawiska absorpcji dwufotonowej, jednak korzystając z zebranych danych, wyznaczono wartość graniczną dla przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową.

Końcowa część Rozdziału 5, przedstawia zestawienie wyników uzyskanych w omówionych eksperymentach z danymi dostępnymi w literaturze oraz wprowadza modele teoretyczne opisujące otrzymane zależności. Porównując uzyskane wartości przekroju czynnego, do dostępnych danych literaturowych, wyznaczono ogólną zależność przekrojów czynnych dla absorpcji dwufotonowej w funkcji liczby atomowej pierwiastka. Do zgromadzonych danych dopasowano dwie zależności: Z^{-4} wyznaczonej na podstawie równania Kramersa-Heisenberga, oraz Z^{-6} wynikającej z obliczeń dla atomów wodoropodobnych. Porównano wyznaczone zależności z danymi dostępnymi w literaturze oraz z wartościami wyznaczonymi na podstawie eksperymentów opisanych w rozdziałach 4 oraz 5 tej pracy. Dla energii blisko krawędzi absorpcji K pierwiastków, lepszym dopasowaniem zdaje się być zależność Z^{-4} natomiast w przypadku wartości wyznaczonych dla granicy niskoenergetycznej dane eksperymentalne opisane są zależnością Z^{-6} . W rozdziale pokazano, że zaobserwowane różnice wynikają z zależności wartości czasu życia dla pośredniego stanu wirtualnego w procesie dwufotonowym, która jest proporcjonalna do Z^{-2} . W ostatniej części Rozdziału 5, dokonano powiązania wartości przekrojów czynnych na proces rozpraszania nieelastycznego przy energiach wiązki poniżej progu jonizacji z wartościami przekrojów czynnych na proces sekwencyjnej absorpcji dwufotonowej. Oba procesy opierają się na tzw. pośrednim stanie wirtualnym, a wartość przekroju czynnego dla procesu sekwencyjnej absorpcji dwufotonowej można zapisać jako iloczyn przekroju czynnego na proces jednofotonowy i odpowiedniego czynnika skalującego. Zaproponowany formalizm pozwala na wyznaczenie wartości przekroju czynnego w procesie dwufotonowym w oparciu o wartości dla procesu jednofotonowego. Otrzymane przekroje czynne dla żelaza na proces absorpcji

dwufotonowej na podstawie wartości czynnika skalującego zgadzają się co do rzędu wielkości z wynikami eksperymentalnymi. Część wyników przedstawionych w ostatniej części Rozdziału zostały także zawarte we wspomnianej publikacji K. Tyrała et al., Phys. Rev. A 99, 052509 (2019).

Ostatnią część pracy stanowi podsumowanie, z krótkim konceptem przyszłych badań, spis literatury oraz skrótów użytych w pracy wraz z załącznikami skryptów wykorzystanych do analizy danych i obliczeń.

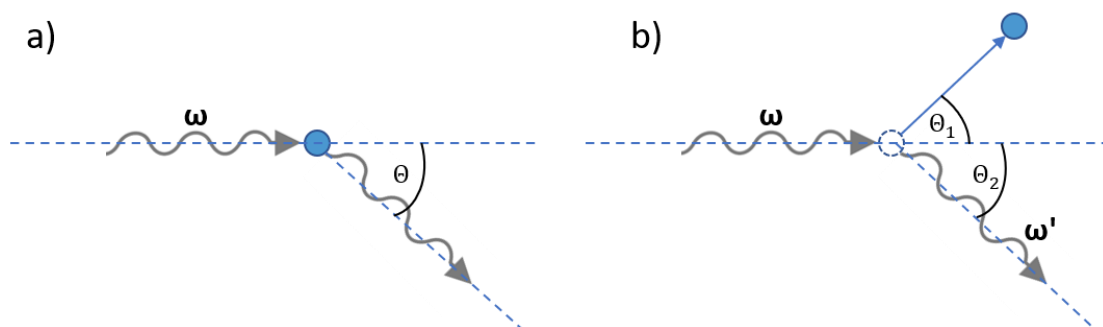
1. Liniowe i nieliniowe oddziaływanie promieniowania z materią

Oddziaływania promieniowania z materią stanowią od lat przedmiot wielu badań, będąc aktualnie podstawą wielu technik eksperymentalnych, w szczególności spektroskopowych. Pierwotnie badano jedynie oddziaływanie światła widzialnego przy pomocy prostych spektrometrów. Dzięki dedykowanym układom eksperymentalnym możliwe było badanie widm w zakresie optycznym, a później, wraz z rozwojem technologii i wiedzy, także w zakresie promieniowania rentgenowskiego oraz gamma. Jednakże to właśnie badania w zakresie optycznym dały podstawy nowym, bardziej zaawansowanym metodom, dzięki którym możliwe było zbadanie nowych zjawisk i sposobów oddziaływania z materią promieniowania o różnym zakresie energetycznym. Ze względów technicznych, przez wiele lat badano jedynie oddziaływania liniowe, polegające na interakcji pojedynczych fotonów z elektronami atomów. Zasadniczo, liniowe oddziaływania promieniowania z materią można uogólnić do procesów absorpcji oraz rozpraszania: elastycznego i nieelastycznego [23–25].

Absorpcja promieniowania polega na pochłonięciu fotonu przez elektron, a następnie wybiciu go poza atom, co jest podstawą tzw. zjawiska fotoelektrycznego. Warunkiem zajścia tego procesu jest posiadanie przez foton energii o wartości co najmniej równej energii wiązania elektronu w atomie, co można wyrazić poprzez wzór: $E_f - E_W - E_k = 0$, gdzie E_f stanowi energię fotonu fluorescencyjnego, a E_W oraz E_k oznaczają odpowiednio energię wiązania elektronu oraz energię kinetyczną elektronu po absorpcji kwantu promieniowania [26]. Po wybiciu elektronu powstaje dziura, którą może zapełnić inny elektron z wyższego stanu energetycznego, emitując przy tym promieniowanie fluorescencyjne, o energii równej różnicy pomiędzy poziomem początkowym i końcowym. Mechanizm absorpcji promieniowania jest bardzo użytecznym zjawiskiem z punktu widzenia metod eksperymentalnych, stanowiąc podstawę dwóch technik spektroskopowych: spektroskopii absorpcyjnej oraz emisyjnej, których rozmaite warianty stosowane są powszechnie od wielu lat [26–28].

Fotony jednak nie muszą zawsze być absorbowane przez elektron, szczególnie, choć nie wyłącznie, w przypadku oddziaływania z elektronami słabo związanymi ($E_W < E_f$), kiedy to dochodzi do rozpraszania fotonów na elektronach. Rozpraszanie można podzielić na elastyczne, podczas którego energia kwantu promieniowania nie ulega zmianie, oraz nieelastyczne, gdzie kwant rozproszony ma mniejszą energię niż kwant

początkowy [26,29,30]. Schematyczna reprezentacja rozpraszania elastycznego oraz nieelastycznego została przedstawiona na rysunku 1.1.



Rysunek 1.1. Schematyczny rysunek przedstawiający procesy rozpraszania elastycznego (część a) oraz nieelastycznego (część b). W przypadku rozpraszania elastycznego, energia fotonu jest zachowana więc rozproszony foton posiada tę samą długość fali. W rozpraszaniu nieelastycznym energia fotonu jest częściowo przekazana do elektronu, a foton rozproszony posiada energię kinetyczną odpowiednio mniejszą.

W rozpraszaniu elastycznym fotony rozproszone posiadają tę samą energię co fotony w wiązce pierwotnej. Przykładami takiego rozpraszania są rozpraszanie Thomsona i Rayleigha. W przypadku tego pierwszego kwant promieniowania oddziałuje ze swobodnym elektronem, natomiast rozpraszanie Rayleigha opisuje rozpraszanie na elektronie związanym. Przekroje czynne dla obu procesów można opisać wzorami [26,29,30]:

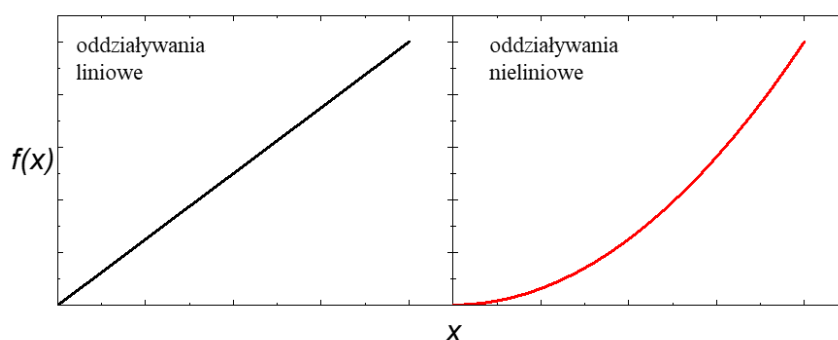
$$\sigma_T = \frac{8}{3} \pi \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2, \quad (1.1)$$

$$\sigma_R = \frac{8}{3} \pi \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{\omega^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2}, \quad (1.2)$$

gdzie ω to częstość fali padającej, a ω_0 to częstość własna dla elektronu. W przypadku elektronów niezwiązanych, $\omega_0 = 0$ a co za tym idzie przekrój czynny na rozpraszanie Thomsona, dla elektronów niezwiązanych w atomie, nie zależy od częstości fali padającej.

W rozpraszaniu nieelastycznym następuje zmiana energii fotonów, ze względu na przekazanie jej części np. elektronom. Dobrym przykładem rozpraszania nieelastycznego jest rozpraszanie Comptona, w którym foton przekazuje część swojej energii w postaci energii kinetycznej, do elektronu, z którym oddziałuje [26]. W skutek oddziaływania foton nie tylko zmienia kierunek, ale także swoją energię – schematycznie przedstawiono to na rysunku 1.1. w części b.

W opisanych powyżej procesach zawsze uczestniczy jeden foton pierwotny oraz jeden foton wtórny (wyemitowany lub rozproszony), a same procesy są liniowo zależne od intensywności wiązki promieniowania. Jednakże, gdy intensywność osiągnie odpowiednio wysoką wartość, może dojść do zainicjowania procesów nieliniowych. Nieliniowość w ujęciu matematycznym jest cechą układu, w którym wartość wyjściowa nie jest wprost proporcjonalna do wartości wejściowej, co obrazowo zostało przedstawione na rysunku 1.2. Istnieje stosunkowo duża liczba oddziaływań fizycznych, które nie spełniają tego warunku, co oznacza że są zjawiskami nieliniowymi. W szczególności dotyczy to oddziaływań promieniowania elektromagnetycznego z materią, gdzie nieliniowość dotyczy odpowiedzi ośrodka w stosunku do intensywności wiązki padającej promieniowania [23–25].



Rysunek 1.2. Schematyczne porównanie odpowiedzi liniowej i nieliniowej układu. Nieliniowości w układzie są opisywane funkcjami nie tylko kwadratowymi, lecz również wyższego stopnia, w zależności od zachodzącego zjawiska nieliniowego.

W przypadku oddziaływania liniowego, pojedynczy foton wiązki padającej oddziałuje z elektronem, poprzez absorpcję lub rozpraszanie. W oddziaływaniach nieliniowych, wysoka gęstość fotonów umożliwia oddziaływanie wielu fotonów z pojedynczym elektronem, co powoduje zmiany właściwości optycznych prowadzących do nieliniowej odpowiedzi ośrodka. Nieliniowe oddziaływania fotonów z materią w zakresie widma optycznego zostało przewidziane teoretycznie już na początku XX wieku. Eksperymentalne potwierdzenie hipotez możliwe było natomiast w latach 60-tych dzięki rozwojowi optycznych laserów dużej mocy, takich jak laser rubinowy [23]. Dla opisu zjawisk nieliniowych w zakresie optycznym dobrze jest rozpatrzyć zależność pomiędzy optyczną polaryzacją ośrodka a natężeniem padającej wiązki promieniowania. W oddziaływaniach liniowych, wygląda ona następująco [23–25]:

$$P_{(t)} = \varepsilon_0 \times \chi^{(1)} \times E_{(t)}, \quad (1.3)$$

gdzie przez $P_{(t)}$ oznaczono polaryzację ośrodka, ε_0 przenikalność elektryczną próżni, $E_{(t)}$ opisuje natężenie pola elektromagnetycznego a $\chi^{(1)}$ odpowiada liniowemu współczynnikowi proporcjonalności który określa podatność elektryczną danego ośrodka.

W przypadku zjawisk o odpowiedzi nieliniowej, zależność tę można przedstawić w formie szeregu potęgowego [23,24]:

$$P_{(t)} = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \times E_{(t)} + \chi^{(2)} \times E_{(t)}^2 + \chi^{(3)} \times E_{(t)}^3 + \dots), \quad (1.4)$$

Tutaj parametry $\chi^{(2)}$ oraz $\chi^{(3)}$ odpowiadają drugo- i trzeciorzędowym nieliniowym współczynnikom podatności elektrycznej. Zjawiska nieliniowe można podzielić zatem na drugorzędowe, trzeciorzędowe itd. w zależności od tego, który człon powyższego równania jest dominującym przy opisie danego zjawiska.

Zjawiska nieliniowego oddziaływania fotonów z materią można podzielić na tzw. parametryczne i nieparametryczne. Przyjęto, że określenie procesu parametrycznym oznacza, iż zarówno jego początkowy, jak i końcowy stan kwantowo-mechaniczny, są identyczne, co oznacza, że elektron może zostać usunięty ze stanu podstawowego wyłącznie na krótki czas przebywania w stanie wirtualnym. Odwołując się do zasady nieoznaczoności, elektrony mogą przebywać w stanie wirtualnym w czasie rzędu $\frac{\hbar}{\delta E}$, przy czym δE oznacza różnicę energetyczną pomiędzy stanem wirtualnym a najbliższym stanem rzeczywistym [23]. W procesach nieparametrycznych natomiast populacja elektronów może być wzbudzana do innego stanu rzeczywistego. Jedną z różnic pomiędzy tymi dwoma typami zjawisk jest fakt, że energia fotonów w procesach parametrycznych jest zawsze zachowana, w odróżnieniu od procesów nieparametrycznych [23–25].

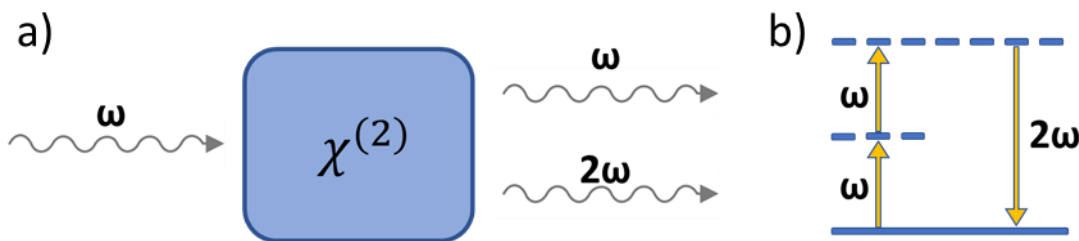
1.1. Przykłady nieliniowego oddziaływania promieniowania z materią

Zjawiska nieliniowe w zakresie optycznym były przedmiotem intensywnych badań, początkowo jedynie na gruncie teoretycznym ze względu na brak odpowiednich źródeł promieniowania. Wynalezienie lasera w roku 1961 umożliwiło weryfikację przewidywań i hipotez teoretycznych, związanych ze zjawiskami nieliniowymi, poprzez obserwację tych procesów w warunkach laboratoryjnych. Następnie wiele z nich znalazło swoje zastosowanie jako podstawa nowych metod badawczych (takich jak spektroskopia

generacji częstości sumarycznej czy też mikroskopia dwufotonowa), umożliwiając tym samym dalszy rozwój badań naukowych. W zakresie promieniowania rentgenowskiego, większość z tych zjawisk wciąż pozostała niezbadana na gruncie eksperymentalnym, ze względu na brak odpowiednio intensywnych źródeł promieniowania. Jednakże rozwój źródeł promieniowania synchrotronowego, w szczególności laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach, umożliwił osiągnięcie odpowiednio intensywnych wiązek promieniowania rentgenowskiego, a co za tym idzie zbadanie zjawisk nieliniowych które były poznane dotychczas jedynie w zakresie optycznym.

1.1.1. Wytwarzanie drugiej harmonicznej

Historycznie pierwszym nieliniowym efektem oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią, odkrytym eksperymentalnie, było wytwarzanie drugiej harmonicznej, zaobserwowane w 1961r. [31]; efekt ten schematycznie zaprezentowano na rysunku 1.3.



Rysunek 1.3. Schematyczny rysunek przedstawiający proces wytwarzania drugiej harmonicznej (a) oraz schemat energetyczny dla procesu (b). W procesie pod wpływem wiązki lasera o częstości ω , wyemitowane zostają fotony o częstości równej 2ω .

W przypadku zjawiska wytwarzania drugiej harmonicznej, funkcję natężenia pola elektrycznego w zależności od czasu $\tilde{E}_{(t)}$, możemy zapisać w postaci [23,24]:

$$\tilde{E}_{(t)} = E e^{-i\omega t} + C, \quad (1.5)$$

gdzie E oznacza natężenie pola elektrycznego wiązki, ω częstość fotonów, a C jest stałą.

Podczas oddziaływania z ośrodkiem krystalicznym o podatności elektrycznej $\chi^{(2)}$ indukowaną polaryzację \tilde{P} tego ośrodka można opisać poprzez wyrażenie [23,24]:

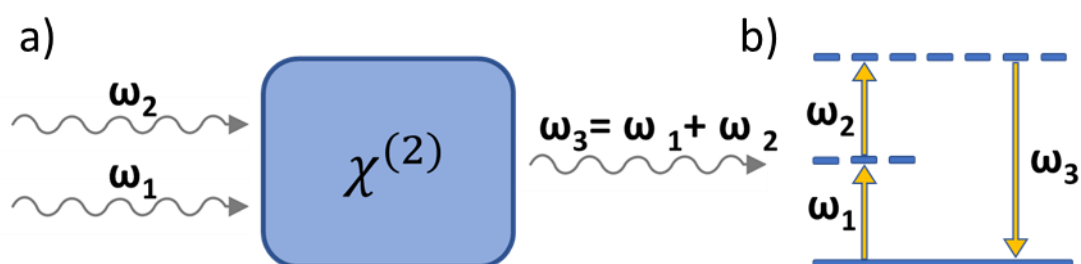
$$\tilde{P}^{(2)}_{(t)} = 2\varepsilon_0\chi^{(2)}E^{(2)} + (\varepsilon_0\chi^{(2)}E^2e^{-i2\omega t} + C), \quad (1.6)$$

gdzie $\chi^{(2)}$ oraz $\chi^{(3)}$ odpowiadają drugo- i trzeciorzędowy nieliniowym współczynnikom podatności elektrycznej, ϵ_0 jest przenikalnością elektryczną próżni.

W powyższym równaniu jego pierwsza część jest istotna dla częstości fotonów równej 0, natomiast druga daje istotny wkład przy częstości równej 2ω , co umożliwia zaobserwowanie drugiej harmonicznej. Proces ten może być bardzo wydajny i przy odpowiednich warunkach niemal cała moc pierwotnej wiązki padającej może zostać spożytkowana na emisję energii drugiej harmonicznej. Warto zaznaczyć, że pierwszy człon równania 1.8, ze względu na znikającą drugą pochodną, nie prowadzi do generacji promieniowania elektromagnetycznego. Jest on natomiast odpowiedzialny za proces tzw. rektyfikacji optycznej, polegającej na generowaniu statycznego pola elektromagnetycznego w nieliniowym ośrodku krystalicznym i znalazł swoje zastosowanie w generacji promieniowania terahercowego. Proces generacji drugiej harmonicznej, ze względu na swoją specyfikę, jest wykorzystywany między innymi do konwersji wiązki lasera do innego zakresu energetycznego [23,24,32].

1.1.2. Wytwarzanie częstości sumarycznej i różnicowej

Opisany uprzednio proces generacji drugiej harmonicznej jest procesem związanym z bardziej ogólnym zjawiskiem wytwarzania częstości sumarycznej (ang. *Sum Frequency Generation* – SFG), schematycznie przedstawionym na rysunku 1.4.



Rysunek 1.4. Schematyczny rysunek przedstawiający proces generacji częstości sumarycznej (a) oraz schemat energetyczny procesu (b). Zjawisko opiera się na powstaniu wtórnego fotonu o częstości będącej sumą częstości fotonów inicjujących.

W przypadku tego zjawiska, dwa fotony o różnych energiach zostają przekonwertowane na foton o energii będącej sumą fotonów pierwotnych: $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Opisując pole elektryczne wytwarzane przez fotony pierwotne poprzez formułę [23–25]:

$$\tilde{E}_{(t)} = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + C, \quad (1.7)$$

oraz rozważając wyłącznie drugorzędowy wkład w polaryzację [23–25]:

$$\tilde{P}^{(2)}_{(t)} = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} + \tilde{E}_{(t)}^2, \quad (1.8)$$

można otrzymać wyrażenie na polaryzację nieliniową w postaci [23–25]:

$$\begin{aligned} \tilde{P}^{(2)}_{(t)} = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} [E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + \\ 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + C] + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} [E_1 E_1^* + E_2 E_2^*], \end{aligned} \quad (1.9)$$

co można zapisać w skróconej formie [23–25]:

$$\tilde{P}^{(2)}_{(t)} = \sum_n P(\omega_n) e^{-i\omega_n t}, \quad (1.10)$$

gdzie sumowanie zachodzi zarówno po negatywnych jak i pozytywnych wartościach częstości. Wartości amplitudy dla różnych wartości częstości fotonów są zatem dane w sposób następujący [23–25]:

$$P_{(2\omega_1)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1^2, \quad (1.11)$$

$$P_{(2\omega_2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_2^2, \quad (1.12)$$

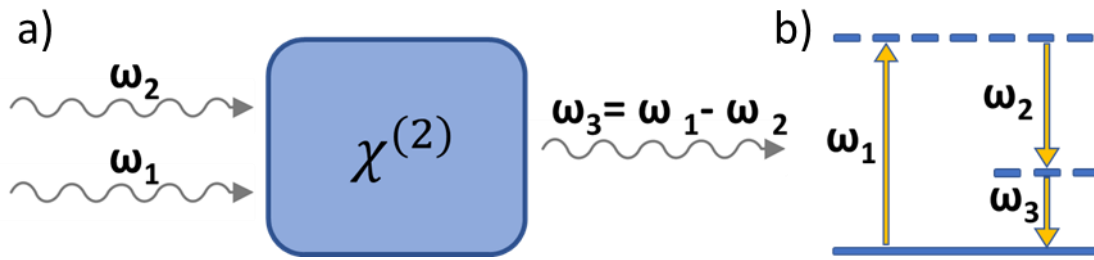
$$P_{(\omega_1 + \omega_2)} = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2, \quad (1.13)$$

$$P_{(\omega_1 - \omega_2)} = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2^*, \quad (1.14)$$

Każdemu z równań odpowiada inny proces fizyczny – pierwsze dwa są związane z generacją drugiej harmonicznej (opisanej w podrozdziale 1.1.1.), trzecie i czwarte natomiast odpowiada procesowi generacji częstości sumarycznej i różnicowej [23].

Zasadniczą różnicą pomiędzy tym procesem a generowaniem drugiej harmonicznej jest różna energia fotonów inicjujących proces. Jednym z zastosowań omawianego efektu jest wytwarzanie wiązki wtórnej, w zakresie ultrafioletu, z możliwością odpowiedniego dostrojenia częstości wyjściowej, poprzez odpowiednie ustawienie częstości jednej z wiązek padających.

Analogicznym, acz odwrotnym procesem, jest zjawisko wytwarzania częstości różnicowej, przedstawionej schematycznie na rysunku 1.5.



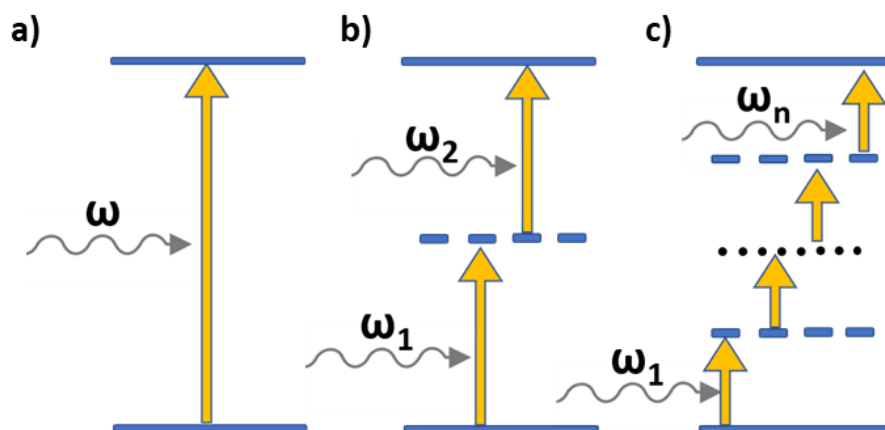
Rysunek 1.5. Schematyczny rysunek przedstawiający proces wytwarzania częstości różnicowej (a), oraz schemat energetyczny procesu (b), zjawisko opiera się na powstaniu wtórnego fotonu o częstości będącej różnicą fotonów inicjujących.

W przypadku tego procesu, częstość fotonu wtórnego jest różnicą częstości fotonów inicjujących zjawisko: $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$. Indukowana polaryzacja wyraża się przez analogiczne równanie 1.14.

Choć procesy powstawania fotonów o częstości sumarycznej i różnicowej zdają się być do siebie bliźniaczo podobno, warto zwrócić uwagę na istotną różnicę, wynikającą z zasady zachowania energii. W przypadku generowania częstości sumarycznej, fotony pierwotne o częstościach ω_1 oraz ω_2 są pochłaniane, po czym w procesie jednofotonowego zaniku emitowany jest foton o energii ω_3 co przedstawiono na rysunku 1.4. W procesie generowania częstości różnicowej, aby powstał foton o częstości ω_3 , musi zniknąć jeden foton o energii ω_1 , jednakże musi także powstać jeden foton o energii ω_2 . Zgodnie ze schematem energetycznym, zaprezentowanym na rysunku 1.5., atom najpierw absorbuje foton o częstości ω_1 , następnie stan wzbudzony zanika poprzez emisję dwufotonową, emitując fotony o częstościach ω_2 i ω_3 , przy czym proces zaniku jest indukowany pod wpływem interakcji z pierwotnym fotonem o częstości ω_2 [23,24]. W związku z tym wiązka padająca o częstości ω_2 zostaje efektywnie wzmocniona. Dlatego też, proces ten często jest nazywany również procesem optycznego parametrycznego wzmocnienia (ang. *optical parametric amplification*). Zanik jest możliwy również poprzez spontaniczną emisję, jednakże jest procesem bardzo słabym ze względu na fakt, że zanik zachodzi ze stanu wirtualnego [23–25].

1.1.3. Absorpcja wielofotonowa

Innym przykładem zjawiska nieliniowego jest absorpcja wielofotonowa (ang. *multi-photon absorption*), która polega na absorpcji wielu oddzielnych fotonów przez ten sam elektron, co przedstawiono na schematycznym rysunku 1.6.



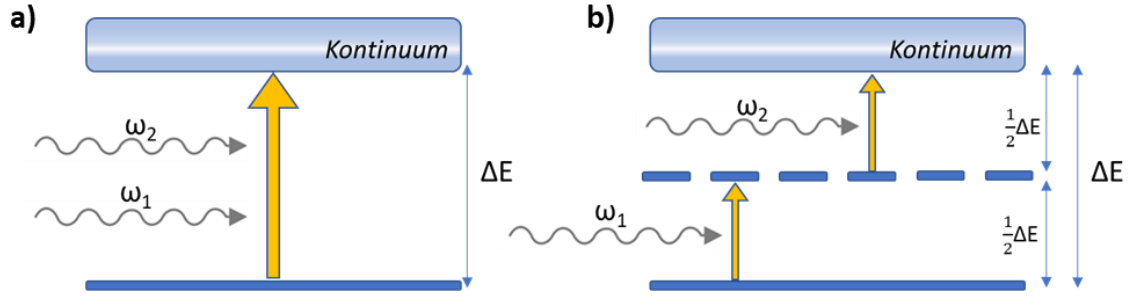
Rysunek 1.6. Schemat energetyczny dla procesów: absorpcji jednofotonowej/liniowej (część a), dwufotonowej (część b) będącej najprostszym przypadkiem absorpcji wielofotonowej (część c). Hipotetycznie możliwa jest absorpcja nieskończenie wielkiej liczby fotonów, jednakże wymagałoby to nieskończonej intensywności wiązki padającej. Najczęściej badanym i najczęściej wykorzystywanym jest wariant absorpcji dwufotonowej.

Proces ten może prowadzić do wzbudzenia atomu przez wiązkę o wielokrotnie niższej energii od energii wiązania elektronu na powłoce. Jednak do jego zajścia konieczne są niezwykle wysokie intensywności wiązek. Oprócz odpowiednio dużej gęstości fotonów, konieczne jest także aby posiadały one odpowiednią energię, która sumarycznie musi być równa co najmniej energii wiązania elektronu na powłoce co wynika z zasady zachowania energii [23,24,33]:

$$\sum_n \omega_n h \geq E_b, \quad (1.15)$$

gdzie ω_n jest energią pojedynczego fotonu, h jest stałą Plancka a E_b energią wiązania elektronu w atomie.

Najprostszym przypadkiem absorpcji wielofotonowej, jest absorpcja dwufotonowa, ADF (ang *Two-photon absorption* – TPA). Proces ten schematycznie zaprezentowano na rysunku 1.7.



Rysunek 1.7. Schematyczny rysunek przedstawiający proces absorpcji dwufotonowej w wariacie jednoczesnym (część a) oraz sekwencyjnym (część b). Efekt polega na absorpcji dwóch fotonów przez pojedynczy elektron. Warunkiem zajścia procesu jest aby sumaryczna energia fotonów była większa niż energia wiązania elektronu na powłoce (ΔE). W procesie sekwencyjnym, absorpcje fotonów zachodzą jedna po drugiej, poprzez pośredni stan wirtualny, zaznaczony linią przerywaną. Przedstawiony na rysunku przykład absorpcji jednoczesnej zakłada, że energie obu fotonów są sobie równe, stanowiąc dokładnie połowę wartości energii wiązania elektronu. Sam proces może jednak zajść dla fotonów o różnych energiach, jeżeli tylko sumarycznie jest ona co najmniej równa energii wiązania elektronu w atomie.

Polaryzację w tym procesie można opisać poniższym wzorem [23,24,34]:

$$P_{(\omega_1)} = \chi^{(1)}_{(\omega_1)} E_1 e^{-i\omega_1 t} + 6\chi^{(3)}_{(-\omega_1, -\omega_2, \omega_2)} E_2^2 E_1 e^{-i\omega_1 t}, \quad (1.16)$$

Jest to proces trzeciego rzędu, w którym można pominąć składowe wyższego rzędu niż $\chi^{(3)}$.

Proces dwufotonowy został przewidziany na gruncie teoretycznym przez Marię Goeppert Mayer w 1931 roku [1], oraz potwierdzony eksperymentalnie w 1961 [35]. Jak wspomniano uprzednio, do zajścia procesu konieczna jest wysoka gęstość fotonów, drugim zaś warunkiem jest aby sumaryczna energia fotonów, która musi być co najmniej równa energii wiązania elektronu na powłoce, zgodnie z równaniem 1.15: $(\omega_1 + \omega_2)h \geq E_B$. Absorpcja dwufotonowa może zachodzić na sposób jednoczesny lub sekwencyjny, w którym fotony absorbowane są jeden po drugim w pewnym odstępie czasowym. Wariant ten jest opisywany poprzez tzw. stan wirtualny, do którego wzbudzany jest elektron po zaabsorbowaniu pierwszego fotonu. Przekrój czynny procesu dwufotonowego wyraża się poprzez relację [23,24,36] :

$$\sigma = \sigma^{(2)} I \quad (1.17)$$

gdzie $\sigma^{(2)}$ oznacza współczynnik określający siłę procesu absorpcji dwufotonowej, a I intensywność wiązki lasera. Szybkość przejść atomowych dla procesu, skaluje się z kwadratem intensywności wiązki [23]:

$$R = \frac{\sigma^{(2)} I^2}{\hbar \omega} \quad (1.18)$$

gdzie \hbar oznacza stałą Plancka, a ω częstość fotonów.

Absorpcja wielofotonowa, a w szczególności dwufotonowa, to procesy bardzo interesujące, szczególnie ze względu na możliwe zastosowanie procesu w nowych technikach eksperymentalnych. Spektroskopia wielofotonowa umożliwia badanie stanów wysoko wzbudzonych oraz niedostępnych za pomocą liniowej spektroskopii ze względu na reguły wyboru. Ma to szczególne znaczenie w przypadku stosowania tego procesu w zakresie promieniowania rentgenowskiego, który umożliwia wzbudzenia stanów rdzeniowych atomów. Zastosowanie zjawiska absorpcji dwufotonowej umożliwia także zmniejszenie poziomu tła w pomiarach, ze względu na fakt iż niższe energie są słabiej rozpraszane w wielu materiałach. Ponadto sygnał pojawia się wyłącznie w miejscu skupienia wiązki (lub wiązek) lasera [23,34].

1.1.4. Absorpcja nasycona

Opisane uprzednio procesy były przykładami procesów parametrycznych. Jednym z prostych przykładów procesu nieparametrycznego jest natomiast zjawisko absorpcji nasyconej. Polega ono na zmianie wartości współczynnika osłabienia μ danego materiału pod wpływem intensywnego promieniowania zewnętrznego [23]. W zakresie liniowym (niskich intensywności wiązek), absorpcję w materiale określa prawo Lamberta-Beera:

$$I_{(x)} = I_0 e^{-\mu x}, \quad (1.19)$$

gdzie $I_{(x)}$ oznacza intensywność wyjściową wiązki, I_0 intensywność początkową, x grubość materiału absorbującego (drogę promieniowania w materiale) a μ liniowy współczynnik pochłaniania.

Wartość parametru liniowego współczynnika osłabiania μ jest w zakresie liniowym stała dla danego materiału i energii. Jednakże w oddziaływaniach nieliniowych (wielofotonowych), przy wysokich wartościach gęstości fotonów, wartość tego parametru

staje się odwrotnie proporcjonalna do intensywności wiązki, co określono poprzez formułę [23–25]:

$$\mu(I) = \frac{\mu_0}{1 + \frac{I}{I_s}}, \quad (1.20)$$

gdzie μ_0 oznacza współczynnik w zakresie liniowym, I reprezentuje intensywność wiązki, natomiast I_s określane jako intensywność saturacji – wartość intensywności, przy której następuje całkowite nasycenie procesu.

Zjawisko absorpcji nasyconej może być wykorzystywane do obniżenia współczynnika absorpcji materiału, np. w zjawisku niestabilności optycznej. Efekt ten można zaobserwować umieszczając materiał w rezonatorze optycznym – podczas zwiększania intensywności wejściowej, intensywność w rezonatorze rośnie, spada także współczynnik absorpcji promieniowania, co prowadzi do dalszego zwiększenia intensywności promieniowania wyjściowego. W przypadku zmniejszenia intensywności wejściowej, wartość intensywności w rezonatorze wciąż pozostanie wysoka, ponieważ współczynnik absorpcji został uprzednio osłabiony poprzez nieliniowe oddziaływanie [23]. Zjawisko to może być wykorzystane w konstrukcjach optoelektronicznych jako układy logiczne.

1.2. Zastosowania zjawisk nieliniowych

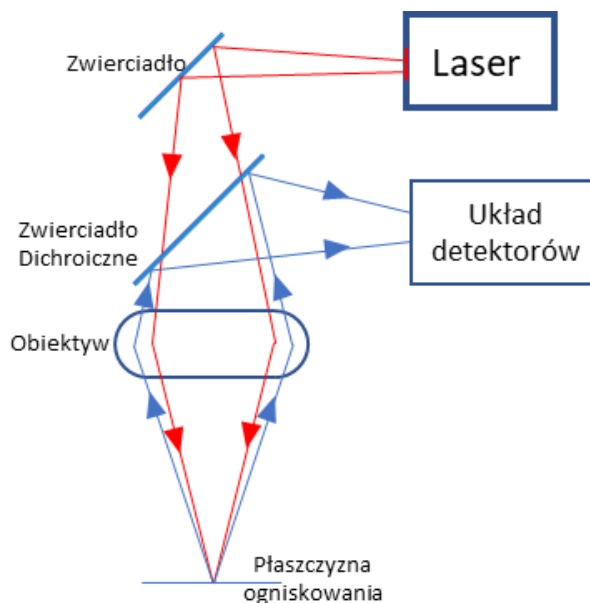
Zjawiska nieliniowe w zakresie optycznym znalazły szereg zastosowań, między innymi przy opracowaniu nowych technik badawczych. Oddziaływania wielofotonowe niosą ze sobą szereg potencjalnych korzyści z punktu widzenia nowych metod badawczych, takich jak np. inne niż dipolowe reguły wyboru dla przejść elektronowych, umożliwiające badanie nowych stanów wzbudzonych [9,10]. Dodatkową zaletą jest też niewątpliwie mniejszy poziom tła związany ze specyfiką pomiaru, gdyż stosowane energie są znacząco mniejsze od tych w zakresie liniowym, a co za tym idzie słabiej rozpraszane w próbkach. Zjawiska nieliniowe umożliwiają także uzyskanie znacznie wyższej zdolności rozdzielczej ze względu na to, że mogą zostać wywołane tylko przez bardzo wysokie intensywności, a zatem zostaną indukowane wyłącznie w miejscu skupienia wiązki [5,23,24]. Ponadto sam rejestrowany sygnał w takich warunkach będzie mógł pochodzić wyłącznie od procesu nieliniowego.

Z tego punktu widzenia, wynalezienie lasera, stanowiącego ówczesnie nowe, intensywne źródło promieniowania w zakresie optycznym, było kamieniem milowym na drodze rozwoju metod spektroskopowych dla niskich energii fotonów [37–39]. Podobnie, rozwój intensywnych źródeł promieniowania w zakresie rentgenowskim, jak lasery rentgenowskie na swobodnych elektronach, stanowi pierwszy krok na drodze do nowych, nieliniowych metod spektroskopowych w tym zakresie energetycznym [9,10,40]. Poniżej opisano przykłady zastosowania zjawisk nieliniowych w zakresie optycznym a które mogą być w niedalekiej przyszłości stosowane w zakresie promieniowania rentgenowskiego.

1.2.1. Mikroskopia dwufotonowa

Dobrym przykładem zastosowania zjawisk nieliniowych jest mikroskopia dwufotonowa. Metoda ta jest jedną z odmian mikroskopii fluorescencyjnej, jednakże opartej na zjawisku absorpcji dwufotonowej. Klasyczna mikroskopia fluorescencyjna opiera się na wzbudzeniu fluoroforu za pomocą absorpcji fotonów o odpowiedniej energii, dzięki czemu, przy powrocie elektronów substancji do stanu podstawowego emitowany jest sygnał fluorescencyjny. W mikroskopach konfokalnych, aby uzyskać wysoką zdolność rozdzielczą oraz kontrast, stosuje się specjalny otwór przed detektorem, mający na celu usunięcie światła wpadającego do obiektywu spoza płaszczyzny ogniskowania wiązki. Wiąże się to jednak ze zmniejszeniem intensywności rejestrowanego sygnału, gdyż fotony rozproszone w próbce nie są rejestrowane w takiej konfiguracji [5,23].

W przypadku zastosowania mikroskopu dwufotonowego, obecność przesłony przed obiektywem nie jest konieczna, ze względu na fakt, iż sygnał pochodzi wyłącznie z miejsca ogniskowania wiązki. Technologia mikroskopii dwufotonowej została opatentowana przez Winfrieda Denka, Jamesa Stricklera i Watta Webba z Cornell University. Schematycznie układ takiego mikroskopu przedstawiono na rysunku 1.8 [5].



Rysunek 1.8. Schematyczny rysunek przedstawiający układ mikroskopu dwufotonowego. Wiązka lasera zostaje odbita od zwierciadła (nazywanego skanującym), które wraz z układem optycznym i obiektywem umożliwia wybranie punktu skupienia wiązki. Promieniowanie fluorescencyjne z punktu skupiania, przechodząc przez układ optyczny zostaje odbite od zwierciadła dichroicznego (przepuszczalnego dla wiązki lasera) w kierunku układu detektorów.

Mikroskop wykorzystuje wiązkę lasera, najczęściej emitującego energię w zakresie podczerwieni, która przechodzi przez zwierciadło dichroiczne które służy do odbijania sygnału fluorescencyjnego i jest przepuszczalne dla wiązki lasera. Następnie wiązka jest skupiana w wybranym punkcie przy pomocy układu optycznego. W punkcie skupienia wiązka osiąga odpowiednio wysoką gęstość fotonów do zainicjowania absorpcji dwufotonowej. Sygnał fluorescencyjny wyemitowany z punktu skupienia przechodzi przez układ optyczny, następnie jest odbity od zwierciadła dichroicznego w kierunku układu detektorów. Układ takiego mikroskopu najczęściej wykorzystuje detektory światła czerwonego oraz zielonego [5].

W mikroskopie dwufotonowym, energie fotonów są mniejsze, nawet do połowy wartości koniecznej do wzbudzenia elektronów co wiąże się to z podstawową korzyścią, jaką jest głębsza penetracja próbki przez wiązkę, ze względu na fakt, iż większe długości fal rzadziej ulegają rozproszeniu. Dodatkową korzyścią jest wysoka zdolność rozdzielcza, wynikająca ze skupienia wiązki fotonów w badanym punkcie – tylko w tym miejscu gęstość fotonów będzie odpowiednio wysoka do zainicjowania absorpcji dwufotonowej [5,23].

1.2.2. Mikroskopia drugiej harmonicznej

Zjawisko generowania drugiej harmonicznej również znalazło swoje zastosowanie w technikach badawczych. Dobrym tego przykładem jest mikroskopia oparta na tym procesie. Możliwość zastosowania tego procesu do technik obrazowania systemów biologicznych została przedstawiona w 1971r. poprzez uzyskanie sygnału drugiej harmonicznej w próbce tkanki [3]. Następnie w 1974r. technika ta została zastosowana do uzyskania obrazu próbki ZnSe, poprzez połączenie jej z techniką mikroskopową [41]. Od tamtej pory technika ta była rozwijana i udoskonalana, dzięki czemu w 1986r możliwe było wykonanie dwuwymiarowego obrazu mikroskopowego po raz pierwszy dla próbki biologicznej [42].

Mikroskopia oparta na procesie generowania drugiej harmonicznej wymaga odpowiednio silnego źródła promieniowania laserowego oraz odpowiedniego rodzaju próbki. Do zastosowania metody mikroskopii, opartej na generowaniu drugiej harmonicznej konieczne są próbki, których układ molekularny nie jest symetryczny względem swojego punktu centralnego. Technika ta jest wykorzystywana dla próbek zawierających np. kolagen, miozynę czy też skrobię, które dają stosunkowo silny sygnał pochodzący od procesu generowania drugiej harmonicznej.

Proces generowania drugiej harmonicznej jest koherentny zarówno czasowo, jak i przestrzennie, a co za tym idzie sygnał wtórny nie jest emitowany izotropowo. Sygnał emitowany jest do przodu – zgodnie z kierunkiem wiązki, lecz w pewnych warunkach może być emitowany także wstecznie. Biorąc pod uwagę fakt, że proces generowania drugiej harmonicznej posiada dobrze określoną polaryzację, możliwe jest wykorzystanie anizotropii polaryzacji sygnału do określenia stopnia uporządkowania oraz orientacji badanych białek [3].

Technika oparta na procesie generowania drugiej harmonicznej jest również, podobnie jak opisany uprzednio mikroskop dwufotonowy, oparta na procesie dwufotonowym, z czego wynikają korzyści w porównaniu do mikroskopu klasycznego. Najważniejszą z nich jest fakt, iż sygnał pochodzi wyłącznie z miejsca skupienia wiązki lasera, i w konsekwencji mikroskop posiada wyższą zdolność rozdzielczą. Ponadto, dla mikroskopu opartego na generacji drugiej harmonicznej, kontrast zależy od różnej zdolności próbki do indukowania tego procesu pod wpływem intensywnej wiązki lasera,

podczas gdy w przypadku mikroskopu klasycznego wynika on z różnic gęstości optycznej próbki czy też wartości współczynnika załamania. W odróżnieniu jednak od mikroskopu dwufotonowego, molekuly badanej próbki nie są wzbudzone do wyższych stanów energetycznych przez wiązkę lasera, przez co nie występuje problem fototoksyczności [42].

1.2.3. Absorpcja nasycona w technice laserowej

Badanie zjawisk nieliniowych jest związane z koniecznością dostarczania wiązek światła o wysokiej intensywności. W tym celu stosowane są lasery, których specjalne właściwości umożliwiają indukowanie nieliniowych oddziaływań. Opisana uprzednio absorpcja nasycona, znalazła swoje zastosowanie w rozwoju technik laserowych, umożliwiając stworzenie laserów o jeszcze wyższych intensywnościach wiązek oraz krótszym czasie trwania impulsu [38,43,44]. W tym celu modyfikuje się konstrukcję klasycznego rezonatora optycznego zastosowano specjalne materiały, które cechują się dużą podatnością na zjawisko absorpcji nasyconej, która zmienia właściwości materiału pozwalając na emitowanie krótkich i bardzo intensywnych impulsów promieniowania [38,44].

W klasycznym rezonatorze optycznym lasera, światło wielokrotnie odbijając się od zwierciadeł, oprócz wzmocnienia, wynikającego z inwersji obsadzeń i emisji wymuszonej, interferuje ze sobą. W skutek tego, powstają fale stojące o długościach zdeterminowanych przez warunek interferencji konstruktywnej – pozostałe zostają wygaszone. Fale te nazywane są modami podłużnymi (ang. *longitudal modes*), które mogą być pojedyncze (laser jednomodalny) lub może ich powstać wiele (laser wielomodalny), w zależności od warunków i konstrukcji rezonatora [2,38]. Każda z fal drga jednak niezależnie od pozostałych, gdyż nie są one związane żadną relacją. Jednakże ustawienie wszystkich fal stojących tak, aby były zgodne w fazie doprowadzi do znacznego wzmocnienia i emisji bardzo intensywnego impulsu świetlnego, znacząco większego od lasera pracującego w trybie ciągłym [43]. W tym celu stosuje się metody aktywne (stosując układy modulatorów optoelektrycznych) lub pasywne – najczęściej poprzez umieszczenie wewnątrz rezonatora optycznego materiału wykazującego silne nasycenie absorpcji światła, zwane niekiedy wybielaniem optycznym (ze względu na utratę zdolności do absorpcji światła). W idealnym układzie, absorber odbija światło o niskiej

intensywności, a przepuszcza to o odpowiednio wysokiej. Zasadniczo, w rezonatorze optycznym lasera występują losowe fluktuacje intensywności, co prowadzi do preferencyjnej transmisji impulsów przez nasycony absorber [38,43]. Przy wielu cyklach oscylacji w rezonatorze występuje zatem selektywne wzmocnienie intensywnych impulsów i ich emisja z urządzenia. Jednym ze stosowanych układów wykorzystujących absorpcję nasyconą jest rezonator wyposażony w półprzewodnikowe zwierciadła z absorberem nasyconym (ang. *semiconductor saturable absorber mirrors* – SESAM) [44]. Materiał wykazujący nasycenie absorpcji promieniowania jest tu połączony bezpośrednio ze zwierciadłem rezonatora. Rozwiązanie takie umożliwia wytwarzanie krótkich (rzędu ps) i bardzo intensywnych impulsów laserowych [38,44].

2. Synchrononowe źródła promieniowania rentgenowskiego III i IV generacji

Zakres energetyczny promieniowania rentgenowskiego znajduje się powyżej energii ultrafioletu tj. $>200\text{eV}$ natomiast wysokoenergetyczny zakres znajduje się poniżej promieniowania gamma, w okolicy 20000eV (co odpowiada długości fal w zakresie od $\sim 0.62\text{\AA}$ do $\sim 62\text{\AA}$). Istotną cechą promieniowania rentgenowskiego, z punktu widzenia badań spektroskopowych, jest możliwość wzbudzania elektronów znajdujących się na rdzeniowych powłokach atomowych. Pozwala to na obserwację wtórnych przejść elektronowych, których energie również znajdują się w zakresie promieniowania rentgenowskiego, co dało podstawy licznym odmianom technik rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej i emisyjnej [28,39,45]. Promienie Roentgena można zaobserwować także w procesach naturalnych, tj. niewywołanych czynnikami zewnętrznymi, ponieważ towarzyszą procesom rozpadów atomowych oraz są składową promieniowania kosmicznego.

Historycznie pierwszym wykorzystywanym źródłem promieniowania rentgenowskiego była lampa rentgenowska, zbudowana z katody oraz anody wykonanej z materiału o dużej liczbie atomowej. Elektrony termiczne, pochodzące z katody są przyspieszane polem elektrycznym, a następnie zderzane, a w konsekwencji wyhamowywane, na anodzie. W wyniku procesu wytworzone zostaje tzw. promieniowanie hamowania (o ciągłym rozkładzie energetycznym), oraz promieniowanie charakterystyczne, będące wynikiem wzbudzania stanów rdzeniowych atomów anody. Chociaż zasada działania lampy rentgenowskiej nie zmieniła się na przestrzeni lat, nowsze technologie umożliwiły uczynienie konstrukcji bardziej kompaktową oraz bardziej wydajną [46,47].

Następny krok na drodze do uzyskania wysokiej intensywności promieniowania stanowiły synchronony, będące akceleratorami kołowymi z naprzemiennie ułożonymi sekcjami do przyspieszania i zakrzywiania ruchu cząstek. Pierwsze synchronony konstruowano w oparciu o istniejące już struktury akceleratorów zbudowanych na potrzeby badań fizyki jądrowej i cząstek elementarnych [27,48]. Zapewniały one dobrą kontrolę nad wiązkami przyspieszonych cząstek, jednakże nie były odpowiednio wyposażone do przeprowadzania badań z wykorzystaniem promieniowania synchrononowego. Układy takie stanowiły pierwszą generację synchrononów [27,45,48]. Wzrost zapotrzebowania na źródła synchrononowe, oraz rozwój dostępnych technologii

spowodowały powstanie drugiej generacji synchrotronów. Wykorzystywano w nich dedykowane urządzenia wstawkowe takie jak wigglery i undulatory, zapewniające wyższą jakość wiązek promieniowania [27,45,49]. Kolejna, trzecia generacja synchrotronów wykorzystuje wysokie prądy elektronów w pierścieniu akumulacyjnym, a do wytwarzania promieniowania stosowane są nie tylko magnesy zakrzywiające, ale także urządzenia wstawkowe takie jak wigglery i undulatory [27,45,48].

Promieniowanie synchrotronowe charakteryzuje się znacznie wyższą intensywnością w porównaniu do lamp rentgenowskich, jednakże wciąż niewystarczającą do obserwacji zjawisk nieliniowych w tym zakresie energetycznym. Obserwacja nieliniowych oddziaływań promieniowania z materią wymaga zastosowania wiązek o wysokiej gęstości fotonów [23,24,50,51]. Tego typu wiązki w zakresie optycznym uzyskuje się przy pomocy laserów optycznych. Urządzenia te, wykorzystują zjawisko emisji wymuszonej w odpowiednim ośrodku, stanowiącym medium laserowe, takiego jak np. rubin, zapewniający trójpoziomowy układ stanów energetycznych, oraz odpowiednio skonstruowanego rezonatora optycznego [2,37,38]. W przypadku promieniowania o energiach w zakresie promieniowania rentgenowskiego konieczne jest zastosowanie innego rozwiązania technicznego [27,49]. Dopiero kolejna, IV generacja źródeł promieniowania synchrotronowego, którą stanowią lasery rentgenowskie na swobodnych elektronach (ang. X-ray Free Electron Laser – XFEL) umożliwia uzyskanie odpowiednio wysokich intensywności wiązek [49,52]. Poniżej opisano zasady działania i budowę źródeł promieniowania synchrotronowego III oraz IV generacji (lasery rentgenowskie na swobodnych elektronach).

2.1. Metody wytwarzania promieniowania rentgenowskiego

Od czasu odkrycia promieniowania rentgenowskiego przez Roentgena w 1895r. nieustannie badano jego właściwości oraz szukano sposobów na wytworzenie coraz to bardziej intensywnych wiązek promieniowania. Pierwszym powszechnie stosowanym źródłem promieni rentgenowskich była (i nadal jest) lampa rentgenowska. Działanie lampy rentgenowskiej opiera się na zasadach elektrodynamiki klasycznej i wykorzystuje proces, w którym cząstki naładowane zmieniające kierunek ruchu wypromieniowują energię w postaci fal elektromagnetycznych [53–55]. Wykorzystując ten fakt, urządzenie to opiera swoje działanie na wyhamowywaniu wiązek elektronów. W pierwszej kolejności

za pomocą katody podgrzanej do wysokiej temperatury wytwarzane są elektrony termiczne, które następnie są przyspieszane za pomocą pola elektrycznego, oraz kierowane na anodę wykonaną z materiału o wysokiej liczbie atomowej. Podczas zderzenia, ujemnie naładowane elektrony oddziałują z polem elektrycznym dodatnich jąder materiału anody, co powoduje zakrzywienie ich toru lotu oraz jednoczesną emisję promieniowania rentgenowskiego [26,53,54].

Emisja promieniowania rentgenowskiego przez przyspieszone cząstki naładowane została zaobserwowana także w cyklotronach – akceleratorach kołowych cząstek naładowanych – w postaci tzw. promieniowania cyklotronowego. Zasadą działania cyklotronów jest poddanie cząstek działaniu pola magnetycznego o stałej indukcji, prostopadłej do płaszczyzny ich ruchu – mającym na celu wywołanie ruchu po okręgu, oraz pola elektrycznego, którego zadaniem jest przyspieszenie cząstek [54–57]. Zmienne pole elektryczne oddziałuje z cząstkami dwukrotnie podczas jednego obiegu, kiedy to cząstki przechodzą między tzw. duantami (elektrodami przyspieszającymi). Wraz ze wzrostem prędkości cząstek, zwiększa się także promień toru lotu w stałym polu magnetycznym. W przypadku prędkości nierelatywistycznych ($v \ll c$), działającą na cząstki naładowane siłą Lorentza, opisaną wzorem [54–56]:

$$F = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad (2.1)$$

gdzie \mathbf{E} oraz \mathbf{B} oznaczają odpowiednio natężenie pola elektrycznego oraz indukcję magnetyczną, e reprezentuje ładunek elektronu. Siłę Lorentza można związać z siłą dośrodkową działającą na cząstkę w ruchu po okręgu, co w uproszczeniu można zapisać w sposób następujący [54–56]:

$$\frac{mv^2}{R} = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad (2.2)$$

gdzie q oznacza ładunek cząstki, a R promień okręgu stanowiącego tor lotu cząstki. Zakładając, że pole magnetyczne jest prostopadłe do toru lotu cząstki, iloczyn wektorowy $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$, upraszcza się do postaci $|\mathbf{v}| \cdot |\mathbf{B}|$. W przypadku nierelatywistycznym możliwe jest wyznaczenie częstości charakterystycznej: $\omega_c = \frac{qB}{m}$, będącej tzw. częstością cyklotronową – niezależną od energii cząstek. Z tą właśnie częstością zmieniana jest polaryzacja elektryczna duantów, co umożliwia stałe przyspieszanie cząstek. Jednak w przypadku, kiedy prędkość cząstek zbliża się do prędkości światła ($v \rightarrow c$), masa cząstki zaczyna zmieniać się o czynnik Lorentza γ , a co za tym idzie częstość zaczyna zależeć od energii

cząstek: $\omega_c = \frac{qB}{m\gamma}$ [27,54,55]. Zmiana masy cząstek wskutek efektów relatywistycznych, stanowiła poważny problem techniczny dla cyklotronów, ponieważ uniemożliwia przyspieszanie cząstek za pomocą duantów o periodycznej polaryzacji elektrycznej. Konieczne okazało się zastosowanie technologii uwzględniającej efekty relatywistyczne, dostosowującej warunki panujące w akceleratorze do aktualnych parametrów przyspieszonych cząstek [27,48].

Rozwiązaniem problemu częstości zależnej od energii, okazały się synchrotrony, stanowiące rozwinięcie technologii akceleratorów kołowych. W przeciwieństwie do cyklotronów, w synchrotronach cząstki są poddawane działaniu pola magnetycznego oraz elektrycznego wyłącznie w odpowiednich sekcjach [27,48]. Cząstki poruszają się także po okręgu o stałym promieniu, co wymaga doskonałej synchronizacji oddziaływania pól elektrycznych, których zadaniem jest przyspieszanie cząstek, oraz magnetycznych, które utrzymują cząstki w ruchu po okręgu. Konstrukcja tego typu umożliwia uzyskanie relatywistycznych prędkości cząstek dzięki możliwości dostosowania warunków do relatywistycznej zmiany masy cząstek, umożliwiając wytworzenie promieniowania synchrotronowego o wysokiej intensywności i charakterystycznych właściwościach takich jak wysoka intensywność, niska rozbieżność wiązki czy też wysoki stopień polaryzacji [27,48]. Promieniowanie synchrotronowe posiada także dyskretną strukturę czasową, wynikającą z faktu, iż cząstki poruszają się po okręgu nie w sposób ciągły, lecz w tzw. paczkach elektronowych [45,48].

Źródła synchrotronowe są oparte na relatywistycznej fizyce cząstek naładowanych, ze szczególnym uwzględnieniem elektronów. Poruszając się z prędkością bliską prędkości światła w próżni, po torze krzywoliniowym emitują promieniowanie. Warto podkreślić, że promieniowanie to występuje również naturalnie i może być obserwowane jako promieniowanie kosmiczne [45].

Cząstki naładowane, poruszające się w pierścieniu akumulacyjnym synchrotronu, poddawane są działaniu sił magnetycznych, o kierunku prostopadłym do ich trajektorii (w sekcjach magnesów zakrzywiających, lub urządzeniach wstawkowych). Przyspieszenie wynikające z takiego oddziaływania można zapisać za pomocą równania Lorentza [48,54,55,58]:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = e \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{B}}{c} \right), \quad (2.3)$$

gdzie c oznacza prędkość światła w próżni a \mathbf{p} oznacza pęd cząstki.

Moc promieniowania, wyemitowanego przez poruszający się po torze kołowym o promieniu R elektron, obdarzony prędkością relatywistyczną można opisać natomiast poprzez tzw. równanie Schwinger'a [45,58]:

$$P_e = \iint P(\lambda, \psi) d\lambda d\psi = \frac{2}{3} \frac{e^2 c}{R^2} \left[\frac{E}{mc^2} \right]^4 \frac{d\mathbf{p}}{dt} = e \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{B}}{c} \right), \quad (2.4)$$

gdzie λ oznacza długość fali wyemitowanego promieniowania, ψ jest kątem półotwartym (wertykalnym bądź azymutalnym), prostopadłym do płaszczyzny lotu cząstki. E reprezentuje energię elektronu, m jego masę, a c prędkość światła w próżni. $P(\lambda, \psi)$ jest mocą wypromieniowaną przez elektron w jednostkowym przedziale długości fali oraz jednostce kąta, wyśrodkowanych odpowiednio na wartościach λ i ψ . Warto zwrócić uwagę na występującą w powyższym równaniu zależność m^{-4} , ze względu na nią promieniowanie pochodzące od protonów, obdarzonych wielokrotnie większą masą niż elektrony, jest niezwykle małe i dlatego też to elektrony wykorzystywane są do wytwarzania promieniowania synchrotronowego [27,45,48].

Zakładając, że czas obiegu wynosi: $t = \frac{2\pi R}{c}$, energię wyemitowaną przez cząstkę podczas jednego obiegu można zatem opisać poprzez poniższą formułę [27,45,58]:

$$\Delta E_e = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{R} \left[\frac{E}{mc^2} \right]^4, \quad (2.5)$$

Z równania wynika, że wyemitowana przez elektron podczas pojedynczego obiegu energia jest odwrotnie proporcjonalna do promienia toru lotu cząstki – zatem dla synchrotronów o większym promieniu, dla tej samej energii cząstek wyemitowana energia będzie niższa. Jednak widoczna jest także zależność od czwartej potęgi energii niesionej przez elektron, co oznacza, że przy takim samym promieniu, dla elektronów o wyższej energii kinetycznej, wyemitowana energia w postaci promieniowania będzie o wiele wyższa.

Zarówno synchrotrony, jak i lampy rentgenowskie są cały czas stosowane do badań, a wybór źródła zależy od potrzeb i założeń eksperymentu. Lampy rentgenowskie, ze względu na swoje niewielkie rozmiary, dobrze sprawdzają się w mniejszych laboratoriach. Synchrotrony natomiast, ze względu na unikalne własności wytwarzanego promieniowania oraz znacznie wyższe intensywności wiązek, wykorzystywane są do badań, w których zastosowanie lampy rentgenowskiej byłoby niewystarczające [27,45].

2.2. Charakterystyka promieniowania synchrotronowego

Promieniowanie synchrotronowe, ze względu na swoje unikalne właściwości, jest szeroko wykorzystywanym narzędziem badawczym, stanowiąc podstawę wielu technik spektroskopowych [28,39]. Do ważniejszych cech charakterystycznych promieniowania synchrotronowego należy zaliczyć: niską rozbieżność wiązki, wysoki stopień polaryzacji wiązki, dyskretną strukturę czasową oraz wysoką intensywność. Bardzo istotną różnicą pomiędzy promieniowaniem wyemitowanym przez cząstki relatywistyczne oraz nierelatywistyczne jest wielkość kąta emisji, który jest znacznie mniejszy w przypadku relatywistycznym. W przypadku naładowanych cząstek poruszających się z prędkościami nierelatywistycznymi, promieniowanie emitowane jest w sposób izotropowy. Kiedy prędkość cząstek zbliża się do prędkości światła, cząstki emitują promieniowanie w pierwotnym kierunku ruchu, dzięki czemu wiązki uzyskane w ten sposób są znacznie intensywniejsze oraz mniej rozbieżne. Podstawowymi parametrami opisującymi wiązkę synchrotronową są strumień fotonów (ang. *flux*) oraz jasność (ang. *Brilliance*). Strumień opisuje ilość fotonów wyemitowaną w jednej sekundzie dla 0.1% pasma wyemitowanych fal elektromagnetycznych (ang. *bandwidth* - *BW*), które można zdefiniować jako stosunek zakresu długości fal wokół przyjętej wartości do tej wartości :

$$BW = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} [27,45,48].$$

Jasność opisuje przestrzenny oraz kątowy rozkład strumienia fotonów wiązki. Strumień wiązki oraz jej jasność można opisać poniższymi wzorami [27]:

$$\text{strumień} = \frac{\text{fotony/s}}{0.1\% BW} \quad (2.6)$$

$$\text{jasność} = \frac{\text{fotony/s}}{(\text{mrad})^2 (\text{mm}^2) (0.1\% BW)} \quad (2.7)$$

Kolejnym istotnym parametrem wiązki synchrotronowej jest emitancja (ang. *emittance*) – parametr będący iloczynem rozmiaru źródła oraz rozbieżności wiązki, w tej samej płaszczyźnie [27]. Zasadniczo w idealnej sytuacji, pożądana byłaby maksymalnie niska emitancja, co przekładałoby się na minimalny rozmiar źródła oraz niemalże równoległą wiązkę. Oznaczałoby to też niezwykle wysoką jasność. Emitancja jednak jest naturalnie ograniczona przez zasadę nieoznaczoności, związaną z odrzutem elektronu po wyemitowaniu kwantu promieniowania. Minimalną emitancję można opisać następującą formułą [27,45,48]:

$$\epsilon_{min} = \frac{\lambda}{4\pi} \quad (2.8)$$

gdzie λ oznacza długość fali wypromieniowanego przez elektron kwantu.

Opisując emitancję wiązki synchrotronowej można założyć, że profil wiązki zarówno w kierunku prostopadłym do powierzchni pierścienia (y), jak i równoległym (x), opisywany jest w przybliżeniu przez rozkład Gaussa o odchyleniach odpowiednio σ_y i σ_x . Pozwala to na określenie tzw. szerokości połówkowej (FWHM - ang. *Full Width at Half Maximum*) profilu wiązki w postaci [27,45]:

$$FWHM_{x,y} = \sqrt{8 \log 2} \sigma_{x,y} \quad (2.9)$$

Emitancja dla danego pierścienia akumulacyjnego synchrotronu w danym kierunku poprzecznym jest wielkością stałą i zależy w dużej mierze od zastosowanych układów magnetycznych w pierścieniu.

Promieniowanie synchrotronowe nie jest doskonale monochromatyczne, co oznacza, że pasmo wyemitowanych przez poruszające się elektrony fal elektromagnetycznych zawiera więcej niż jedną częstotliwość. Częstotliwości te po pewnym czasie przesuną się w fazie względem siebie. Koherencję wiązki można sparametryzować za pomocą tzw. czasu koherencji, po którym wiązka może być uznana za koherentną. W przypadku dwóch sinusoidalnych fal, o różnicy częstotliwości $\Delta\nu$, czas ten wynosi: $\Delta\tau_c^{(l)} = \frac{1}{\Delta\nu}$, w tym czasie wiązka pokonuje drogę równą [27,45,48,59]:

$$l_c^{(l)} = c \cdot \Delta\tau_c^{(l)} = \frac{c}{\Delta\nu} \quad (2.10)$$

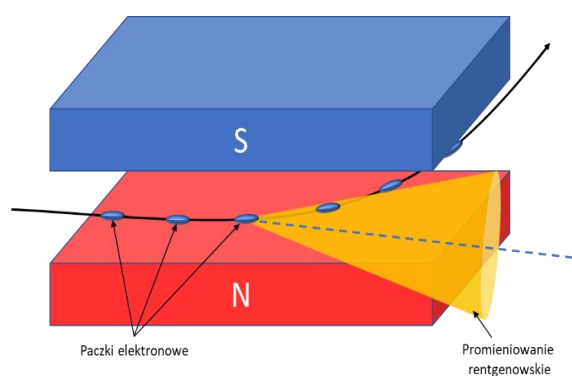
którą to nazywa się koherencją podłużną lub czasową wiązki promieniowania. Jest to wartość najczęściej określona przez jakość komponentów optycznych wykorzystanych do formowania wiązki rentgenowskiej na linii eksperymentalnej. Poza koherencją podłużną, określa się również koherencję poprzeczną lub przestrzenną. Jest ona związana z interferencją fal o tej samej częstotliwości, jednakże nieco odmiennym kierunku, wynikającym z rozbieżności wiązki. Opisuje się ją poniższym wzorem [27,45,48,60]:

$$l_c^{(t)} = \frac{\lambda}{2\Delta\theta} = \frac{2R}{2D}, \quad (2.11)$$

gdzie $\Delta\theta$ oznacza rozbieżność wiązki, D jest poprzeczną rozciągłością źródła, a R oznacza dystans od źródła do punktu obserwatora [27]. Z równania wynika, że rozbieżność wiązki

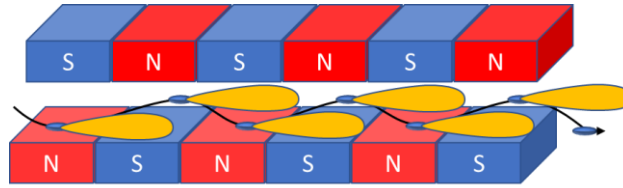
jest stała przy zachowaniu stałego stosunku dystansu pomiędzy źródłem a obserwatorem do poprzecznej rozciągłości źródła.

W synchrotronach, promieniowanie dostarczane do linii eksperymentalnych powstaje przy wykorzystaniu trzech rodzajów urządzeń. Są nimi: magnesy zakrzywiające oraz urządzenia wstawkowe: undulatory oraz tzw. wigglery. Każde z urządzeń działa nieco odmiennie, co powoduje zmianę parametrów promieniowania emitowanego z tych urządzeń. Podstawowym i jednocześnie najprostszym urządzeniem jest magnes zakrzywiający [27,45]. Na rysunku 2.1. przedstawiono schemat wytwarzania promieniowania synchrotronowego za pomocą magnesu zakrzywiającego. Elektrony poruszając się po torze krzywoliniowym emitują promieniowanie wzdłuż stycznej do toru ich lotu.



Rysunek 2.1. Schematyczny rysunek przedstawiający emisję promieniowania rentgenowskiego za pomocą magnesu zakrzywiającego. Elektrony zmieniając kierunek ruchu emitują promieniowanie synchrotronowe wzdłuż stycznej swojego pierwotnego toru lotu.

Urządzenia wstawkowe, takie jak undulatory i wigglery, działają w odmienny sposób od magnesów zakrzywiających, chociaż również opierają się na działaniu pola magnetycznego na paczki elektronowe. Urządzenia te umieszczone są pomiędzy magnesami zakrzywiającymi, w prostych sekcjach synchrotronu. Warto zaznaczyć, że kierunek poruszania się elektronów po opuszczeniu urządzenia wstawkowego jest taki sam jak przed urządzeniem. Urządzenia wstawkowe zbudowane są z naprzemiennie ułożonych, przeciwnie spolaryzowanych magnesów, które zmuszają paczki elektronowe do poruszania się w sposób oscylacyjny/sinusoidalny, prostopadle do kierunku ich ruchu w pierścieniu akumulacyjnym [27,45,49,61]. Schemat działania takiego urządzenia przedstawiono na rysunku 2.2:



Rysunek 2.2. Schemat wytwarzania promieniowania rentgenowskiego za pomocą urządzenia wstawkowego – undulatora/wigglera. Oba urządzenia zbudowane są z naprzemiennie ułożonych magnesów, wymuszających poruszanie się paczki elektronowej po torze oscylacyjnym wzdłuż pierwotnego kierunku ruchu. Podczas każdego odchylenia, emitowane jest promieniowanie synchrotronowe.

Urządzenia wstawkowe można scharakteryzować parametrem bezwymiarowym, oznaczanym poprzez literę „K”, związanym z maksymalnym wychyleniem elektronów od toru prostoliniowego (ϕ_{max}), poprzez relację: $K = \phi_{max}\gamma$. Parametr ten można przedstawić także w inny sposób, poprzez maksymalne pole magnetyczne urządzenia wstawkowego B_0 [27,45,48,49,61]:

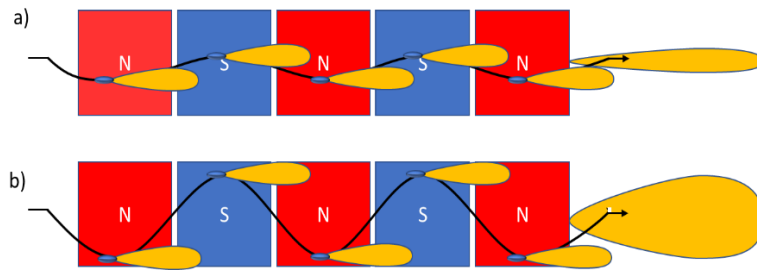
$$K = \frac{eB_0\lambda}{mc2\pi}, \quad (2.12)$$

Natomiast amplitudę oscylacji elektronów w urządzeniu można zapisać w sposób następujący [27,49,61]:

$$A = \frac{K\lambda}{2\pi\gamma}, \quad (2.13)$$

gdzie λ określa okres oscylacji w danym urządzeniu – undulatorze lub wigglerze. Parametr K opisuje zatem ruch paczek elektronowych w urządzeniu. W przypadku undulatorów jest bliski jedności, co przekłada się na niewielką amplitudę oscylacji paczek elektronowych, a w konsekwencji nakładanie się na siebie wytworzonych w każdym okresie wiązek. Dla wigglerów, parametr K znajduje się zazwyczaj w przedziale pomiędzy 10 a 20, co przekłada się na dużą amplitudę oscylacji elektronów w urządzeniu, prowadzącą do powstania szerokiej energetycznie wiązki promieniowania [27,45,48,49].

Oba wspomniane urządzenia działają w podobny sposób, jednakże zasadniczą różnicą jest stopień w jakim elektrony są odchylane od pierwotnego toru lotu. Ma to znaczący wpływ na charakterystykę promieniowania wyemitowanego w obu urządzeniach. Na rysunku 2.3 zaprezentowano różnicę pomiędzy wytwarzaniem promieniowania w undulatorach (część a) oraz wigglerach (część b). W przypadku undulatora, odchylenie elektronów jest mniejsze niż naturalny kąt emisji promieniowania.



Rysunek 2.3. Schematyczny rysunek przedstawiający różnice pomiędzy undulatorem (część **a**), oraz wigglerem (część **b**). Oba urządzenia działają w oparciu o tę samą zasadę, jednakże tor lotu elektronów w wigglerze jest mocniej zakrzywiony niż w undulatorze. Prowadzi to do powstania szerokiej wiązki. W przypadku undulatora, wiązka jest bardziej skupiona oraz intensywniejsza, ze względu na możliwą konstruktywną interferencję promieniowania wyemitowanego podczas każdej zmiany kierunku ruchu elektronów.

Dzięki niskiej amplitudzie drgań paczek elektronowych w undulatorze, promieniowanie wyemitowane w każdym okresie drgań paczki elektronowej może interferować ze sobą w sposób konstruktywny, produkując wiązkę bardziej intensywną niż w przypadku wigglera czy magnesu zakrzywiającego; wiązka ta posiada również znacznie mniejszy kąt bryłowy od tej powstającej w wigglerach [27,45].

Warunek konstruktywnej interferencji promieniowania w undulatorze można przedstawić następująco [27]:

$$n\lambda_n = \frac{\lambda}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2}\right), \quad (2.14)$$

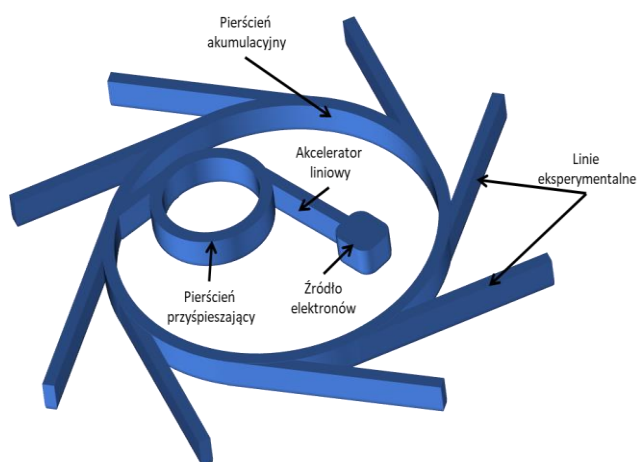
Widmo promieniowania pochodzącego z undulatora posiada zatem wąskie linie równomiernie rozłożone energetycznie, których rozkład można opisać równaniem [27,45,48]:

$$\Delta E = \frac{2hcy^2}{\lambda \left(1 + \frac{K^2}{2}\right)}, \quad (2.15)$$

gdzie h jest stałą Plancka. Z powyższego równanie wynika, że widmo emitowanego promieniowania można modyfikować poprzez parametr K , co technicznie uzyskuje się za pomocą zmian w polu magnetycznym undulatora poprzez zmianę przerw pomiędzy dolnym i górnym zestawem magnesów urządzenia [27,45,48]. Szerokość widmowa wygenerowanych harmonicznych w undulatorze jest zależna od liczby okresów oscylacji pakietów elektronowych. Ponadto dla układów o dużej liczbie oscylacji, reguły konstruktywnej interferencji są spełnione wyłącznie dla wąskiego zakresu częstotliwości.

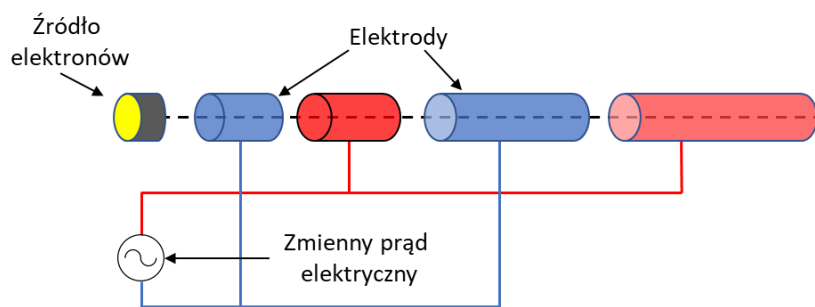
2.3. Schematyczny opis synchrotronu

Synchrotron III generacji składa się w uproszczeniu z kilku sekcji, które umożliwiają wytwarzanie intensywnych wiązek promieniowania. Na rysunku 2.4 przedstawiono schematycznie główne sekcje synchrotronu. Są to: akcelerator liniowy, pierścień przyspieszający oraz pierścień akumulacyjny, powiązany bezpośrednio z liniami eksperymentalnymi. Warto przy tym zaznaczyć, że nie wszystkie synchrotrony posiadają pierścień przyspieszający.



Rysunek 2.4. Schematyczny rysunek przedstawiający osrodek synchrotronowy z zaznaczonymi najważniejszymi elementami konstrukcji: źródłem elektronów, akceleratorem liniowym, pierścieniem przyspieszającym, pierścieniem akumulacyjnym oraz liniami badawczymi.

Pierwszym istotnym elementem konstrukcji jest akcelerator liniowy tzw. linac (z ang. *linear accelerator*), przyspieszający wstępnie elektrony termiczne wyemitowane z podgrzanego do wysokich temperatur żarnika w dziale elektronowym, emitując paczki elektronowe. Elektrony są przyspieszane poprzez pole elektryczne do energii ok. 100MeV. Schemat przyspieszacza liniowego umieszczono na rysunku 2.5. Paczka elektronowa wyemitowana z żarnika zostaje poddana działaniu pola elektrycznego. Aby zapewnić ciągłe przyspieszenie, możliwe wyłącznie przy działaniu pola elektrycznego o odpowiednim zwrocie, elektrony przechodzą przez kolejne sekcje podłączone naprzemiennie do źródła przemiennego prądu elektrycznego. Dzięki takiemu rozwiązaniu paczka elektronowa wciąż znajduje się pod działaniem przyspieszającego pola pomiędzy sekcjami. Każda kolejna sekcja musi być dłuższa od poprzedniej, kompensując tym samym rosnącą prędkość elektronów. Warto zaznaczyć, że do działania synchrotronu stale konieczne jest dostarczanie nowych elektronów, ze względu na ich ciągłą utratę wskutek np. zderzeń z pojedynczymi cząstkami gazów reszkowych [27].



Rysunek 2.5. Schemat akceleratora liniowego. Do przewodzących cylindrów doprowadzane jest napięcie prądu przemiennego. Cząstka naładowana, np. elektron, poddany działaniu różnicy potencjałów, zostaje przyspieszony zgodnie z kierunkiem pola elektrycznego, pomiędzy cylindrami. Poprzez zmianę polaryzacji elektrycznej kolejnych sekcji akceleratora, cząstka zostaje poddana działaniu różnicy potencjałów a co za tym idzie jest dalej przyspieszana. Ze względu na coraz większą prędkość cząstki, kolejne sekcje muszą być odpowiednio dłuższe, tak aby dopasować zmianę polaryzacji elektrycznej (odbywającą się ze stałym okresem) do położenia cząstki w każdej kolejnej sekcji.

Wstępnie przyspieszone elektrony trafiają następnie do pierścienia przyspieszającego (ang. *booster ring*). W tym miejscu następuje właściwe przyspieszenie elektronów, do poziomu zbliżonego do energii elektronów w pierścieniu akumulacyjnym. Po uzyskaniu właściwej energii, paczki elektronów są w odpowiednim czasie przenoszone (wstrzykiwane - ang. *electron injection*) do pierścienia akumulacyjnego. Zazwyczaj operację taką wykonuje się, gdy prąd w pierścieniu akumulacyjnym spadnie poniżej 70% wartości początkowej [27,45,48]. W tym czasie eksperymenty prowadzone na liniach badawczych muszą zostać zawieszono – jednym z powodów jest konieczność zminimalizowania pola magnetycznego pochodzącego od urządzeń wstawkowych, poprzez zmianę wielkości przerwy pomiędzy magnesami. W przeciwnym wypadku wstrzykiwane do pierścienia akumulacyjnego elektrony mogą zostać wytracone z toru, po którym się poruszają, co może doprowadzić do utraty elektronów wskutek zderzenia ze ścianami urządzenia. Elektrony w pierścieniu przyspieszającym mogą posiadać inną energię niż te znajdujące się w pierścieniu akumulacyjnym [27,45,48]. Technologia budowy synchrotronów uległa rozwojowi i z czasem możliwe stało się wstrzykiwanie elektronów z pierścienia przyspieszającego do akumulacyjnego bez konieczności chwilowego wyłączenia linii eksperymentalnych z użycia. W celu zmniejszenia emisji promieniowania (niepożądanego w tej sekcji synchrotronu), a także ‘łagodniejsze’ przyspieszanie paczek elektronowych, zwiększono średnicę pierścienia przyspieszającego.

Energia elektronów jest także maksymalnie zbliżona do pożądanej w pierścieniu akumulacyjnym, oraz stabilniejsza. Ponadto wstrzyknięcia elektronów do pierścienia akumulacyjnego, następują w mniejszych paczkach oraz znacznie częściej, w przeciwieństwie do klasycznego rozwiązania, prąd w pierścieniu akumulacyjnym nie może spaść o więcej niż 1mA. Rozwiązanie to znacząco poprawia ciągłość pracy na liniach eksperymentalnych [27,45,48].

Wiązki promieniowania rentgenowskiego, wykorzystywane na liniach eksperymentalnych, powstają dzięki elektronom krążącym wewnątrz pierścienia akumulacyjnego. W tym miejscu paczki elektronowe posiadają energię mierzoną już w GeV oraz prędkości bliskie prędkości światła, co umożliwia emitowanie intensywnych wiązek promieniowania rentgenowskiego. Elektrony utrzymywane są na zamkniętej orbicie dzięki zastosowaniu sieci magnesów o odpowiednio ukształtowanym polu magnetycznym. Wśród nich można wyróżnić relatywnie proste magnesy dipolowe, które zakrzywiają tor lotu paczek elektronowych, utrzymując je w ciągłym obiegu dookoła pierścienia. Stosowane są także magnesy kwadrupolowe, których zadaniem jest skompresowanie paczki elektronowej poprzez kompensację sił odpychania kulombowskiego pomiędzy elektronami. Wyróżnia się także magnesy sekstupolowe, które kompensują aberracje chromatyczne, powstałe podczas kompresji paczek elektronowych przy użyciu magnesów kwadrupolowych, wynikające z różnego stopnia kompresji elektronów o nieco większych i mniejszych energiach [27,45,48].

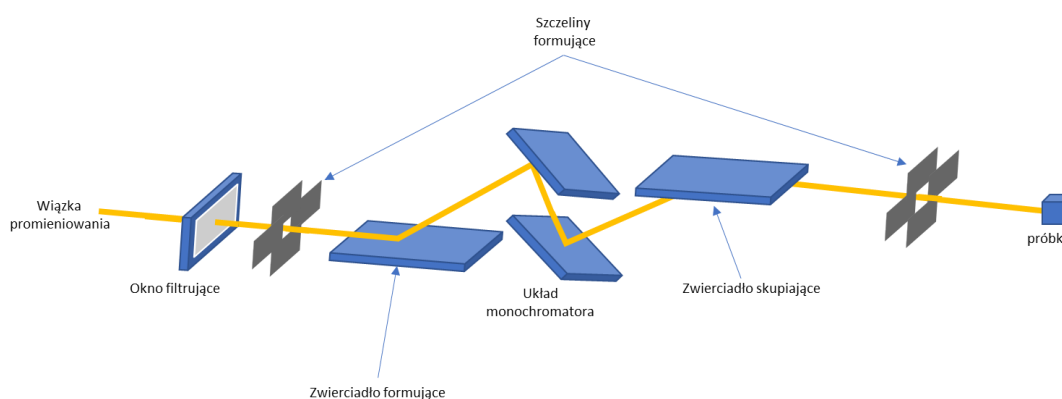
Emitując promieniowanie, paczki elektronowe tracą swoją energię. Może to doprowadzić do zmiany orbity elektronów i w konsekwencji zderzenia ze ścianami urządzenia oraz utratą paczki elektronowej. Celem utrzymania stabilnego prądu elektronowego w pierścieniu akumulacyjnym, straty te kompensuje się przy wykorzystaniu fal radiowych (ang. RF - *radio frequency*) w odpowiedniej sekcji pierścienia. Urządzenie to dostarcza brakującej energii do elektronów, co pozwala na utrzymanie stabilnego toru wewnątrz pierścienia [27,48].

Ostatnimi z najważniejszych sekcji synchrotronu są linie pomiarowe. Rozłożone są wokoło pierścienia akumulacyjnego, w zależności od potrzeb – wzdłuż osi urządzeń wstawkowych (undulatory oraz wigglery) lub stycznie to magnesów zakrzywiających [27].

Linie eksperymentalne złożone są z kilku sekcji. Pierwszą z nich jest tzw. sekcja *front-end*. Pełni ona kilka podstawowych funkcji: po pierwsze oddziela próżnię panującą

w pierścieniu akumulacyjnym od tej znajdującej się na linii eksperymentalnej za pomocą okienek zbudowanych z materiałów o niskiej liczbie atomowej, będących transparentnymi dla promieniowania rentgenowskiego np. z berylu. Sekcja *front-end* pozwala również na monitorowanie pozycji wiązki fotonów oraz filtrowanie niskoenergetycznego ogona promieniowania synchrotronowego, które ze względu na wysoki współczynnik absorpcji może uszkodzić delikatne komponenty układu optycznego. Dodatkowo w tej sekcji zainstalowana jest przesłona, która w razie potrzeby umożliwia całkowitą blokadę wiązki promieniowania rentgenowskiego. Ogniskowanie wiązki może odbywać się w różnych konfiguracjach, takich jak zwierciadła KB, zwierciadła toroidalne czy też optyka polikapilarna.

Schemat przykładowej synchrotronowej linii eksperymentalnej znajduje się na rysunku 2.6., gdzie przedstawiono podstawowe elementy linii eksperymentalnej: okno filtrujące, szczeliny formujące oraz układ monochromatora. Wiązka rentgenowska po opuszczeniu front-endu trafia do sekcji optycznej, gdzie jest skupiana do odpowiednich rozmiarów oraz poddana jest monochromatyzacji. Ostatnią część linii pomiarowej stanowi pomieszczenie eksperymentalne, gdzie, na odpowiednich manipulatorach, montowane są próbki oraz układy pomiarowe [27]. Kolejnymi elementami są odpowiednie układy przesłon, odpowiednio formujące wiązkę, oraz układ monochromatora, który za pomocą prawa Bragga umożliwia wybranie pożądanej energii wiązki [27,45]. Ostatnią część linii pomiarowej stanowi pomieszczenie eksperymentalne, gdzie na odpowiednich manipulatorach montowane są próbki oraz układy pomiarowe [27].



Rysunek 2.6. Schemat przykładowej linii eksperymentalnej na synchrotronie. Zanim wiązka promieniowania dotrze do próbki umieszczonej w pomieszczeniu eksperymentalnym, przechodzi przez szereg układów formujących wiązkę promieniowania rentgenowskiego.

2.4. Budowa i opis lasera rentgenowskiego na swobodnych elektronach

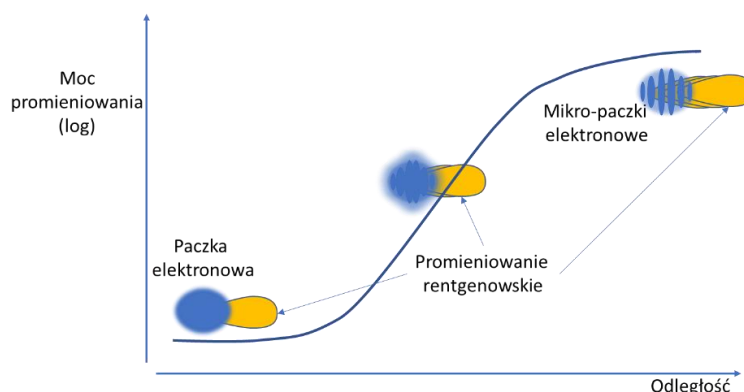
Lasery rentgenowskie na swobodnych elektronach (z. ang X-ray Free Electron Laser - XFEL) zaliczane są do źródeł promieniowania synchrotronowego IV generacji. Pomimo zastosowania nazwy 'laser', urządzenia te opierają swoje działanie na odmiennych zasadach niż lasery optyczne, jednocześnie stanowiąc źródło promieniowania o charakterystyce zbliżonej do źródeł laserowych, tj.: impulsowa struktura, wysoki poziom kolimacji, wysoki stopień polaryzacji, niezwykle wysoka intensywność oraz niewielka długość impulsu [27,45,49,52,61]. Klasyczne lasery, działające w zakresie optycznym opierają swoje działanie w dużej mierze na zjawiskach kwantowych, tzw. inwersji obsadzeń oraz emisji wymuszonej. Inwersja obsadzeń jest stanem układu, w którym ilość elektronów wzbudzonych przeważa nad tymi w stanie podstawowym. Emisja wymuszona natomiast polega na absorpcji kwantu promieniowania przez elektron w stanie wzbudzonym, który wskutek oddziaływania przechodzi do stanu podstawowego z jednoczesną emisją dwóch fotonów o tej samej częstotliwości [62,63]. Oba te zjawiska, stanowiące podstawę technologii laserów w zakresie optycznym, są zjawiskami o naturze kwantowej. W przeciwieństwie do laserów optycznych, lasery na swobodnych elektronach wykorzystują procesy fizyki relatywistycznej. Przyspieszone do prędkości bliskich prędkości światła, paczki elektronowe zmuszone są do poruszania się po torze krzywoliniowym. Stanowią więc niejako rozwinięcie źródeł synchrotronowych, choć ich konstrukcja znacząco różni się od źródeł III generacji. W przeciwieństwie do rozwiązań stosowanych na synchrotronach, lasery rentgenowskie nie wykorzystują akceleratora kołowego, opierają się natomiast na rozwinięciu akceleratorów liniowych [27,49,52]. Uproszczony schemat lasera na swobodnych elektronach został przedstawiony na rysunku 2.7. Na rysunku przedstawiono kolejne sekcje urządzenia, na które składa się źródło elektronów, układ kompresji paczek elektronowych, akcelerator liniowy, sekcje undulatorów oraz pomieszczenie eksperymentalne. Lasery na swobodnych elektronach charakteryzują się dużą długością mierzącą od kilkuset metrów dla konstrukcji kompaktowych do kilku kilometrów [52,64,65].



Rysunek 2.7. Schemat budowy lasera na swobodnych elektronach. Do najważniejszych elementów należą: źródło elektronów, układ kompresji paczek elektronowych, akcelerator liniowy, undulatory oraz hale eksperymentalne. Ze względu na liniową konstrukcję, liczba pomieszczeń eksperymentalnych jest mocno ograniczona w stosunku do konstrukcji kołowej synchrotronu.

Paczki elektronowe wytwarza się za pomocą naświetlania materiału katody krótkimi impulsami lasera optycznego o wysokiej intensywności. Paczki te są następnie przyspieszane za pomocą akceleratora liniowego. Następnie, po osiągnięciu odpowiednio dużej energii trafiają do sekcji undulatorów. W odróżnieniu jednak od urządzeń wstawkowych, wykorzystywanych na liniach synchrotronowych, sekcja undulatorów jest znacząco dłuższa. Odpowiednia długość sekcji undulatorów umożliwia wystąpienie zjawiska zwanego mikro-paczkowaniem wiązki elektronowej (ang. *micro-bunching*), w wyniku procesu SASE (ang. *Self-amplified spontaneous emission* - samowzmacniająca emisja spontaniczna), którego schemat przedstawiono na rysunku 2.8 [49,61]. Do zajścia tego procesu, konieczne jest wykorzystanie undulatora o znacznej długości, rzędu kilkudziesięciu lub nawet kilkuset metrów oraz wiązki elektronów poruszających się z prędkością bliską prędkości światła. Proces SASE został schematycznie przedstawiony na rysunku 2.8. Elektrony podróżując wzdłuż undulatora emitują spontanicznie promieniowanie synchrotronowe. Jednakże ze względu na prędkość zbliżoną do prędkości światła oraz odchylenie toru mniejsze od naturalnego kąta emisji, podróżują one wraz z wyemitowanym promieniowaniem. Prowadzi to do sytuacji, w której elektrony nie oddziałują wyłącznie z polem magnetycznym undulatora, lecz oddziałują także z wyemitowanym przez nie promieniowaniem rentgenowskim [49,61]. Składowa poprzeczna ruchu elektronów oraz składowa magnetyczna wyemitowanych fal elektromagnetycznych, oddziałują poprzez siłę Lorentza na elektrony, w kierunku podłużnym. Cząstka jest przyspieszana lub opóźniana, w zależności od tego czy znajduje się w fazie względem promieniowania. Wskutek tego oddziaływania, elektrony zaczynają formować tzw. mikro-pakiety, czyli struktury wytworzone wewnątrz pierwotnych paczek elektronowych, oddzielone od siebie o długość fali, którą emitują podczas oscylacji podróżując wzdłuż undulatora [49,61].

Promieniowanie wyemitowane przez mikro-paczki elektronowe będzie interferować ze sobą, prowadząc do interferencji konstruktywnej, a co za tym idzie dalszego samo-wzmocnienia wiązki. Proces ten nie może jednak wzmacniać wiązki bez ograniczeń – po pewnym czasie wystąpi nasycenie procesu, a wiązka osiągnie maksimum intensywności. Wzmocnienie w procesie samowzmacniającej emisji spontanicznej występuje wyłącznie dla wąskiego zakresu długości fal, wokół długości rezonansowej undulatora [49,61,66].

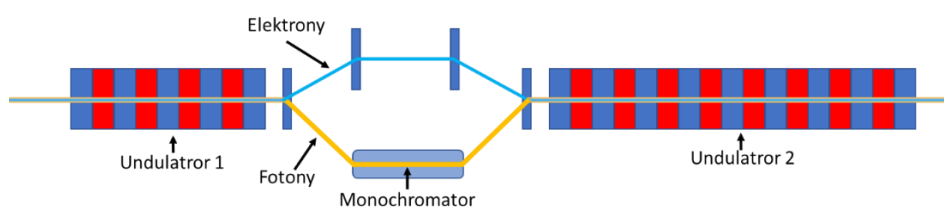


Rysunek 2.8. Schematyczna ilustracja procesu samowzmacniającej emisji spontanicznej (SASE). W miarę dystansu, oddziaływanie paczki elektronowej z emitowanym promieniowaniem powoduje powstanie tzw. mikro – pakietów elektronowych.

Promieniowanie wyemitowane w procesie samowzmacniającej emisji spontanicznej charakteryzuje się (poza wysoką intensywnością) stochastyczną strukturą czasową. Warunki początkowe wytworzenia paczki elektronowej oraz formowanie się elektronów w mikro-pakiety, ma bardzo duży wpływ na końcowe własności wygenerowanego impulsu rentgenowskiego. Impulsy rentgenowskie w przestrzeni czasowej oraz energetycznej wykazują tzw. szpilkową strukturę (ang. *spike-structure*). Charakteryzuje się ona występowaniem pików o różnej intensywności w funkcji czasu oraz energii [49,59–61]. Ponadto impulsy wytworzone w trybie samowzmacniającej emisji spontanicznej, ze względu na swoją stochastyczną naturę, charakteryzują się dużym rozrzutem w czasie wytworzenia impulsu promieniowania rentgenowskiego, zmienną strukturą energetyczną oraz pozycją przybycia do próbki, co wiąże się z koniecznością stosowania dedykowanych układów diagnostyki wiązki, celem kontroli i korekty wyników przeprowadzonych eksperymentów względem właściwych parametrów impulsów XFEL. Ten element odróżnia pracę źródeł XFEL od źródeł synchrotronowych poprzednich

generacji. Źródła III generacji charakteryzują się dużą stabilnością, w związku z czym nie wymagają dodatkowych układów diagnostyki wiązki [27,45,60].

Celem uzyskania wiązki o wąskim profilu energetycznym, pozbawionym struktury szpilkowej, stosuje się rozwiązanie stymulacji przy pomocy wiązki lasera nazwanej *ziarnem* (ang. *seeding* - *zasianie*). Proces ten ma na celu ograniczenie wpływu stochastycznego promieniowania emitowanego przez nieuporządkowane jeszcze elektrony, za pomocą monochromatyzacji wytworzonych w procesie samowzmacniającej emisji spontanicznej fotonów [49,60,67]. W laserach na swobodnych elektronach, pracujących w zakresie optycznym, wykorzystuje się w tym celu odpowiednią wiązkę klasycznego lasera, dostrojoną do częstości rezonansowej undulatora. W przypadku promieniowania rentgenowskiego, takie rozwiązanie nie jest jednak możliwe technologicznie, ponieważ nie istnieją lasery rentgenowskie oparte na innej technologii niż FEL. Rozwiązaniem jednak jest zastosowanie własnej wiązki lasera na swobodnych elektronach (ang. *self-seeding* – *samo-zasianie*) [49,67]. W tym procesie wstępnie wygenerowane promieniowanie rentgenowskie za pomocą samowzmacniającej emisji spontanicznej w tym laserze jest monochromatyzowane, a następnie wykorzystywane do dalszego formowania mikro-pakietów elektronowych. Schematycznie, proces ten został przedstawiony na rysunku 2.9. W celu monochromatyzacji wiązki, oddziela się elektrony od wiązki fotonów za pomocą magnesów odchylających. Fotony ulegają następnie monochromatyzacji, po czym wiązka elektronów kierowana jest znów do kolejnej sekcji undulatorów wraz z monochromatycznymi fotonami [49,60,67].



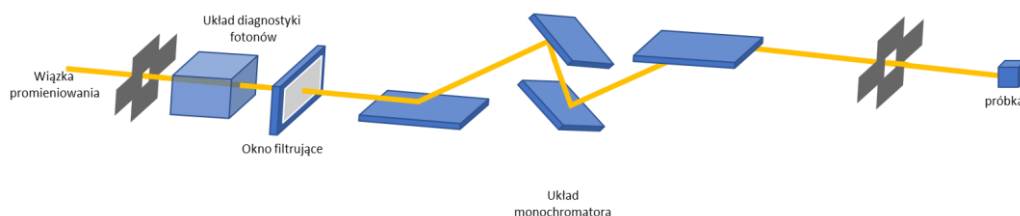
Rysunek 2.9. Schemat przykładowego zastosowania tzw. trybu self-seed w laserze rentgenowskim na swobodnych elektronach. Po przejściu przez pierwszy undulator, elektrony są odchylone za pomocą magnesów i oddzielone od wiązki fotonów. Następnie wiązka fotonów zostaje poddana monochromatyzacji, po czym obie wiązki znów zostają połączone w kolejnej sekcji undulatorów.

Monochromatyczna wiązka powoduje wzmocnienie tylko jednej składowej energii, wywołując konstruktywną interferencję wyłącznie dla takiej samej długości fali, skutkiem czego, tylko energia stymulowana jest wzmocniona w procesie interferencji. Wyrażną

różnicą pomiędzy impulsami uzyskanymi w trybie SASE oraz self-seeding jest szerokość uzyskanych energetycznych rozkładów intensywności – impulsy powstałe w trybie self-seeded charakteryzują się wyraźnie spójniejszą strukturą energetyczną. Szerokość energetyczna w trybie self-seeding wynosi poniżej eV dla fotonów w zakresie kilku tysięcy eV, podczas gdy dla impulsu w trybie SASE szerokość energetyczna przy tej samej energii fotonów ma wartość kilkudziesięciu eV [49,60,61,67].

2.4.1. Linie eksperymentalne oraz przykłady zastosowania źródeł laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach

Linie eksperymentalne laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach oraz klasyczne linie synchrotronowe, są stosunkowo podobne i składają się z sekcji front-end, sekcji optycznej oraz pomieszczenia eksperymentalnego. Podstawową różnicą w liniach eksperymentalnych na synchrotronach i XFELach jest obecność w tych drugich dedykowanych układów służących do diagnostyki impulsów promieniowania rentgenowskiego wiązki, znajdujących się w różnych sekcjach linii eksperymentalnej [27,60,67]. Stosowanie takich układów jest konieczne, ze względu na nieprzewidywalną, stochastyczną naturę impulsów promieniowania. Każdy z impulsów ma inny rozkład energetyczny oraz pozycję, każdy z nich jest także wytworzony w nieco innym czasie, przez co każdy z tych parametrów musi być kontrolowany przez układy diagnostyki wiązki, służące do pomiaru pozycji wiązki, rozkładu czasowego, czasu przylotu oraz rozkładu energetycznego. Uproszczony schemat linii XFEL znajduje się na rysunku 2.10., uwzględniając podstawowe elementy budujące linię eksperymentalną lasera na swobodnych elektronach [27,45,65,68,69].



Rysunek 2.10. Uproszczony schemat linii eksperymentalnej lasera rentgenowskiego na swobodnych elektronach. W odróżnieniu od linii synchrotronowych, w laserach na swobodnych elektronach konieczne jest stosowanie dodatkowych układów monitorowania parametrów wiązki fotonów.

Parametry wiązek pochodzących ze źródeł synchrotronowych różnią się od wiązek wytwarzanych przez lasery na swobodnych elektronach. Podstawową różnicą jest osiągnięta na liniach eksperymentalnych jasność wytwarzanej wiązki promieniowania, która w przypadku laserów na swobodnych elektronach jest $\sim 10^9$ wyższa, niż w przypadku źródeł synchrotronowych. Oznacza to wielki wzrost możliwości do wykorzystania w badaniach naukowych gęstości fotonów [27,45,49,61]. Ta właśnie wielkość sprawia, że możliwa staje się obserwacja oddziaływań nieliniowych w zakresie energetycznym promieniowania rentgenowskiego. Warto przy tym zaznaczyć, że średnia wartość ilości fotonów na sekundę w obu źródłach promieniowania jest porównywalna, a jasność wynika z różnicy długości impulsu. W przypadku źródeł synchrotronowych, czas trwania impulsu jest zależny od rozkładu czasowego paczki elektronowej, który to mierzony jest w zakresie dziesiątek pikosekund [27,45].

Właściwości promieniowania rentgenowskiego tj. wysoka intensywność oraz krótki czas trwania, charakterystyczne dla laserów na swobodnych elektronach, umożliwiają przeprowadzenie eksperymentów, niemożliwych do przeprowadzenia za pomocą źródeł synchrotronowych III generacji. Eksperymenty te można zasadniczo podzielić na trzy grupy: oddziaływania nieliniowe promieniowania rentgenowskiego z materią, eksperymenty typu *single-shot* wykorzystujące pojedyncze impulsy oraz badania czasowo rozdzielcze.

Jako pierwszy przykład można przedstawić badania podstawowe, w szczególności oddziaływania nieliniowe promieniowania zakresu rentgenowskiego z materią. Jak opisano w rozdziale 1, do zaobserwowania tego typu efektów, konieczne jest naświetlenie próbki wiązką o bardzo wysokiej intensywności. W zakresie optycznym umożliwiły to pierwsze lasery optyczne, natomiast w zakresie wyższych energii jedynymi dostępnymi źródłami są właśnie lasery na swobodnych elektronach [23,70,71].

Badania wykorzystujące pojedyncze impulsy rentgenowskie (*single-shot*), wykorzystywane jako narzędzie do obrazowania struktury molekuł, nanocząstek czy też wirusów [65,72–76]. Impulsy promieniowania, ze względu na swoją intensywność, prowadzą do zniszczenia badanych materiałów. Jednak ze względu na ich krótki czas trwania możliwe jest zarejestrowanie sygnału dyfrakcyjnego z próbki zanim ta zostanie zniszczona (ang. *probe before destroy*). Zarejestrowane wzory dyfrakcyjne pochodzące z próbki umożliwiają później odtworzenie struktury przestrzennej [74–77].

Trzeci typ eksperymentów z wykorzystaniem laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach to badania czasowo-rozdzielcze, które umożliwiają obserwacje zmian układu zachodzących w miarę upływu czasu. Jednakże do obserwacji wielu zjawisk, zachodzących w czasie pikosekund lub mniejszym, źródła synchrotronowe generują zbyt długie impulsy promieniowania – rzędu dziesiątek pikosekund. Ponieważ wiele zjawisk i procesów np. chemicznych, zachodzi w czasie znacząco krótszym – rzędu femtosekund, niemożliwa jest dokładna obserwacja ich ewolucji czasowej z wykorzystaniem synchrotronowych źródeł promieniowania [78–80]. Procesy np. tworzenia i niszczenia wiązań chemicznych są możliwe do zarejestrowania przy użyciu laserów na swobodnych elektronach, ze względu na czas trwania impulsów mierzony w femtosekundach [81,82]. Możliwe jest np. obserwowanie zmian struktury elektronowej materii z wykorzystaniem technik spektroskopowych, takich jak spektroskopia absorpcyjna i emisyjna [6,10,39]. Techniki te pozwalają na obserwację dynamiki reakcji chemicznych, określając w jaki sposób zachodzi poprzez np. obserwację jej stanów pośrednich [78]. Możliwe jest także stosowanie technik dyfrakcyjnych, które pozwolą zaobserwować zmiany w strukturze przestrzennej cząstek podczas trwania różnego rodzaju reakcji i procesów [78,81,82].

Podsumowując, lasery rentgenowskie, stanowiące relatywnie nowe źródło promieniowania synchrotronowego, umożliwiają przeprowadzanie eksperymentów dotychczas będących poza zasięgiem źródeł synchrotronowych III generacji. Wytwarzając o wiele intensywniejsze wiązki tzn. jasność wiązki jest większa o 10^9 w porównaniu do synchrotronów [27,83]. Dzięki znacznie krótszym impulsom, rzędu femtosekund w porównaniu do piko sekundowych impulsów synchrotronowych, lasery rentgenowskie otwierają tym samym możliwość obserwacji zjawisk nieliniowych w zakresie promieniowania rentgenowskiego [11,27,50]. Ponadto krótkie impulsy umożliwiają także badanie zjawisk zachodzących w czasie mniejszym od pikosekund. Jednocześnie, dzięki połączeniu obydwu cech – wysokiej intensywności oraz krótkim impulsom, stanowią doskonałe narzędzie do obrazowania niezwykle małych obiektów za pomocą technik dyfrakcyjnych – dostarczając odpowiednio intensywny impuls, aby uzyskać wysokiej jakości sygnał, jednocześnie na tyle krótki, aby mógł zostać zarejestrowany zanim próbka zostanie zniszczona wskutek interakcji z impulsami promieniowania o dużej intensywności [74,77,84,85]. Konsekwencją wykorzystania procesu samowzmacniającej emisji wymuszonej jest nieprzewidywalna, stochastyczna natura generowanych impulsów.

Konieczne jest stosowanie układów diagnostyki wiązki, celem ustalenia czasu przybycia impulsu, jego struktury czasowej, rozkładu energetycznego oraz czasu trwania. Zastosowanie układów diagnostycznych pozwala na odpowiednią analizę i interpretację danych eksperymentalnych uzyskanych za pomocą laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach, uwzględniając parametry takie jak średni czas wytworzenia impulsu, średnia pozycja centralna oraz energia [60,68,86].

3. Oddziaływanie twardego promieniowania rentgenowskiego z materią przy energiach poniżej krawędzi absorpcji

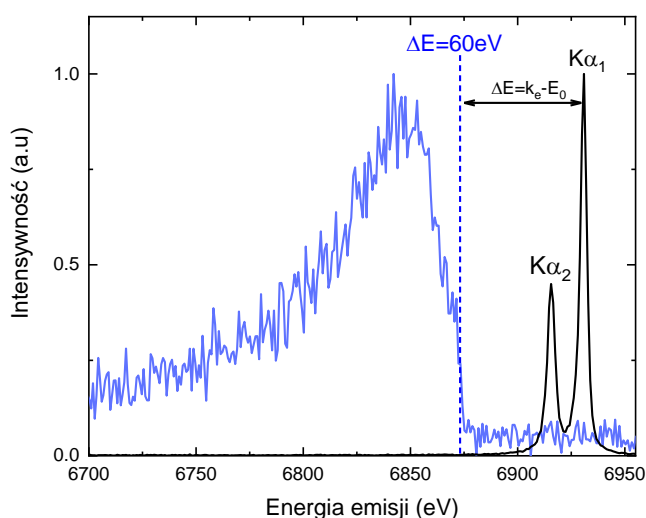
W rozdziale 1 wspomniane zostały podstawowe oddziaływania promieniowania z materią – absorpcja oraz rozpraszanie (elastyczne i nieelastyczne). Wymienione tam zjawiska odnosiły się do szerokiego zakresu energetycznego promieniowania, ze szczególnym uwzględnieniem zakresu optycznego/światła widzialnego. Jednak istotnym z punktu widzenia niniejszej pracy jest zakres energii tzw. twardego promieniowania rentgenowskiego. W odróżnieniu od regionu optycznego, a nawet miękkiego promieniowania X, promieniowanie to może posiadać energię wystarczającą do wzbudzenia rdzeniowych (K, L) powłok atomowych [26,87,88]. Warto jednak zaznaczyć, że nawet posiadając energię mniejszą od energii wiązania elektronów na poszczególnych powłokach, promieniowanie rentgenowskie może oddziaływać z elektronami stanów rdzeniowych. W przypadku energii promieniowania rentgenowskiego poniżej progu jonizacji oraz w zakresie liniowego oddziaływania zachodzi zjawisko rozpraszania nieelastycznego [12–15,89,90]. W przypadku dużo większych intensywności promieniowania rentgenowskiego możliwe jest osiągnięcie zakresu oddziaływań nieliniowych w których proces rozpraszania nieelastycznego jest zastępowany procesem sekwencyjnej absorpcji dwufotonowej [6,9,11,91–93]. W tym rozdziale zostaną zaprezentowane i omówione oba wymienione zjawiska, wraz z przedstawieniem dostępnych w literaturze danych eksperymentalnych.

3.1. Oddziaływanie liniowe: rozpraszanie nieelastyczne i wzbudzenia poza-rezonansowe

Wzbudzenie poza-rezonansowe, zwane także rezonansowym rozpraszaniem Ramana (ang. *Resonant Raman Scattering, RRS*) są zjawiskiem polegającym na wzbudzaniu elektronów danej powłoki elektronowej za pomocą fotonów o energii mniejszej niż energia wiązania elektronów na danej powłoce [12,14,94,95]. Innymi słowy jest to proces rozpraszania nieelastycznego przy energii wiązki pierwotnej poniżej krawędzi jonizacji danej powłoki. Wytworzony w wyniku oddziaływania stan pośredni zanika do stanu podstawowego poprzez przejście radiacyjne elektronu z wyższych stanów rdzeniowych. Widmo fluorescencyjne będące efektem tego procesu ma asymetryczny kształt z dwoma charakterystycznymi cechami – jedną z nich jest krawędź wysokoenergetyczna, którą określa zasada zachowania energii w postaci [14,90,94,95]:

$$E_0 - E_B = k_e + E_f, \quad (3.1)$$

gdzie E_0 jest energią absorbowanego fotonu, E_B oznacza energię wiązania elektronu na powłoce, k_e reprezentuje energię kinetyczną elektronu, a E_f energię fotonu wyemitowanego w procesie rozpraszania. Drugą charakterystyczną cechą widm procesu rozpraszania nieelastycznego poniżej progu jonizacji jest długi, niskoenergetyczny ogon [12–14,94]. Obie wymienione cechy są widoczne na rysunku 3.1., gdzie zaprezentowano widmo rozpraszania poza-rezonansowego zmierzone dla wiązki padającej ustawionej 60eV poniżej krawędzi absorpcji K kobaltu z jednoczesną detekcją promieniowania fluorescencyjnego z zakresie linii emisyjnych $K\alpha_{1,2}$. Dla porównania na rysunku 3.1. przedstawione jest również typowe wysokorozdzielcze widmo promieniowania fluorescencyjnego $K\alpha_{1,2}$ przy energii wiązki padającej ustalonej 100eV powyżej krawędzi jonizacji K. Aby umożliwić porównanie obu widm, zostały one znormalizowane do 1 w maksimum, ze względu na bardzo słaby – w porównaniu do $K\alpha_{1,2}$ – sygnał dla rozpraszania poza-rezonansowego.



Rysunek 3.1. Przykładowe widmo eksperymentalne dla procesu rozpraszania nieelastycznego dla atomu kobaltu (niebieska linia) dla energii wiązki ustawionej 60eV poniżej progu jonizacji K kobaltu która wynosi 7709eV. Czarna linia oznacza widmo fluorescencyjne $K\alpha_1$ oraz $K\alpha_2$ zmierzone przy energii fotonów 100eV powyżej progu jonizacji. Oba widma zostały znormalizowane do 1 w maksimum.

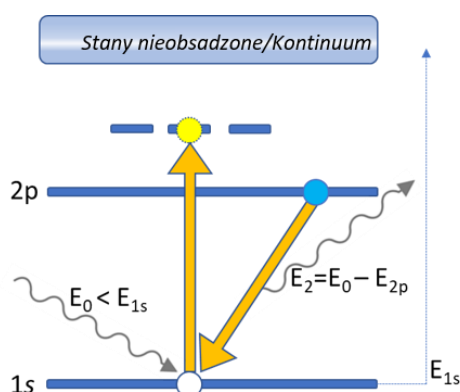
Proces rozpraszania poniżej progu jonizacji zachodzi poprzez tzw. stan wirtualny – do którego elektron jest wzbudzany po zaabsorbowaniu fotonu [96–98]. Czas życia takiego

stanu jest niezwykle krótki i zależy od energii fotonu wzbudzającego elektron, energii wiązania elektronu na powłoce oraz naturalnej szerokości stanu na danej powłoce, co dla przykładu powłoki K obrazuje formuła [98]:

$$t_v = \frac{\hbar}{\sqrt{(E_{1s} - E_0)^2 + \Gamma_{1s}^2}}, \quad (3.2)$$

gdzie E_{1s} oraz E_0 oznaczają odpowiednio energię wiązania elektronu na powłoce, oraz energię absorbowanego fotonu, Γ_{1s} szerokość stanu, a \hbar zredukowaną stałą Plancka. Zatem przykładowo, dla elektronu znajdującego się na powłoce K atomu kobaltu ($E_{1s} = 7709 \text{ eV}$, $\Gamma_{1s} = 1.33 \text{ eV}$) [99,100], który oddziałuje z fotonem o energii $E_0 = 7689 \text{ eV}$, czas życia stanu wirtualnego to $\sim 2.47 \cdot 10^{-17} \text{ s}$.

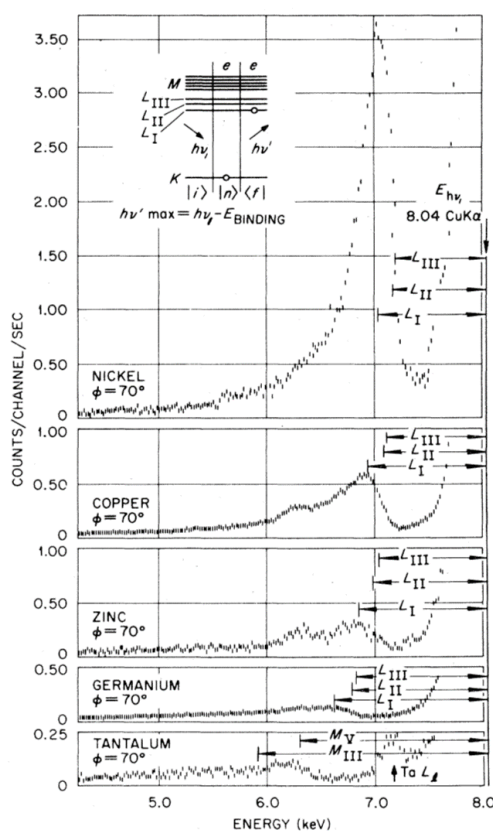
Opisany proces jest schematycznie na rysunku nr 3.2 [16]. Ze względu na fakt, iż foton nie dysponuje wystarczającą energią, elektron nie może zostać całkowicie wybity z powłoki. Jednakże w tym samym czasie na utworzony wakat następuje przejście elektronowe z wyższej powłoki. Brakująca energia, potrzebna do wybicia pierwotnie wzbudzonego elektronu z powłoki rdzenia, jest pobierana z fotonu fluorescencyjnego emitowanego podczas przejścia elektronu z wyższej powłoki [14,94,95]. Zjawisko takiego efektu jest możliwe tylko w bardzo krótkim czasie a proces rozpraszania można traktować jako proces koherentny, podczas którego jednocześnie zachodzi absorpcja fotonu przez elektron oraz jednocześnie następuje rekombinacja elektronu z wyższych powłok do wytworzonego stanu dziury rdzenia [90,94,95].



Rysunek 3.2. Schemat procesu rozpraszania nieelastycznego poniżej progu jonizacji powłoki K. Elektron pochłania foton o energii mniejszej od energii wiązania. Zostaje tym samym wzbudzony do tzw. stanu wirtualnego o czasie życia mniejszym niż femtosekunda. Jednocześnie elektron z wyższej powłoki, np. z powłoki L zajmuje jego miejsce a w wyniku przejścia wyemitowany

zostaje foton. Energia emitowanego fotonu jest pomniejszona o wartość energii wykorzystanej do wzbudzenia pierwotnego elektronu do nieobsadzonych stanów atomowych lub do kontinuum.

Efekt ten został po raz pierwszy zaobserwowany w roku 1974 przez C.J. Sparks'a w jego eksperymencie wykorzystującym monochromatyczne promieniowanie lampy rentgenowskiej, którego wyniki przedstawione są na rysunku 3.3 [12]. Sparks zauważył, że intensywność nieelastycznego rozpraszania poniżej progu jonizacji pierwiastka rośnie wraz z energią wiązki [12]. Na rysunku 3.3 umieszczono także schemat energetyczny zaproponowanego przez autora modelu zjawiska, w którym dziura elektronowa powstaje na powłoce K, a zanik fluorescencyjny może nastąpić dla pod-powłok L₂ i L₃ [12]. W przypadku pomiaru dla Ta, dziura rdzenia powstaje na powłoce L a przejście elektronowe zachodzi z pod-powłok M.



Rysunek 3.3. Prezentacja wyników uzyskanych przez C. J. Sparks'a w ramach przeprowadzonego eksperymentu rozpraszania monochromatycznej wiązki K α miedzi przy energiach niższych niż energia jonizacji danego pierwiastka. Rysunek pochodzi z referencji [12].

Zjawisko próbowano opisać na podstawie rachunku zaburzeń drugiego stopnia, rozważając hamiltonian interakcji [12]:

$$H' = \frac{e^2 A^2}{2mc^2} - \frac{e\vec{P}\cdot\vec{A}}{mc}, \quad (3.3)$$

gdzie e oraz m oznaczają ładunek oraz masę elektronu, \vec{P} reprezentuje jego pęd, c stanowi prędkość światła w próżni a \vec{A} jest potencjałem wektorowym pola elektromagnetycznego.

W celu wyjaśnienia zjawiska zaobserwowanego w ramach eksperymentu, zdecydowano się wziąć pod uwagę człon $\vec{P}\cdot\vec{A}$ hamiltonianu, do tej pory pomijany w przypadku obliczeń nieelastycznego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego. Taką decyzję uzasadniono tym, że człon ten jest niezależny od kąta obserwowanej intensywności oraz faktem, że dla energii zbliżającej się do progu jonizacji, człony w mianownikach stają się bardzo małe [12]. Sparks powołuje się na stosowanie wyrażenia $\vec{P}\cdot\vec{A}$ do opisu rozpraszania. Jednocześnie zakłada podobieństwa omawianego przypadku ze zjawiskiem rozpraszania koherentnego, którego zarówno stan końcowy jak i początkowy są sobie równe, a który może być opisany poprzez rozwinięcie członu A^2 . Na tej podstawie wartość przekroju czynnego na proces rozpraszania można wyrazić wzorem [12,101]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 2r_0^2 \left[\int_{\Omega_K}^{\infty} \left(\frac{dg}{d\omega} \right)_K \frac{\omega^2}{\omega_1^2 - \omega^2} d\omega \right]^2, \quad (3.4)$$

gdzie r_0 to klasyczny promień elektronu, Ω_K częstość jonizacji powłoki K, $\left(\frac{dg}{d\omega} \right)_K$ reprezentuje funkcję gęstości przejść z powłoki K do kontinuum, $h\omega_1$ to energia absorbowanego fotonu, a $h\omega$ stanowi energię kinetyczną elektronu.

Zaprezentowane podejście spotkało się jednak z krytyką w tym samym roku, kiedy Y. Bannet oraz I. Freund, zaznaczyli, że choć Sparks poprawnie ustalił, że opis zjawiska powinien zostać oparty o człon $\vec{P}\cdot\vec{A}$ hamiltonianu, to jednak jego podejście zakłada zbyt wiele przybliżeń powodując że opis zjawiska w tej formie jest niepoprawny a proponowana zależność na przekrój czynny procesu nie jest wystarczająco dokładna [101]. Bannet oraz Freund założyli pojedynczy, izolowany atom. oraz rozważyli przypadek, w którym stan końcowy atomu zawiera dziurę w powłoce L (po przejściu radiacyjnym na wakat w powłoce K). Autorzy wykonali obliczenia wyznaczając formułę na wartość przekroju czynnego w postaci [101]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 g_{1s,2p} \frac{\Omega_{K\alpha}}{\omega_1} (\Omega_{K\alpha} + \omega_1)^{-2} \int_0^{\omega_1 - \Omega_L} \left(\frac{dg}{d\omega} \right)_K \frac{(2\Omega_K - \Omega_L + \omega)^2 (\Omega_K + \omega) (\omega_1 - \Omega_L - \omega)}{(\Omega_K - \omega_1 + \omega)^2} d\omega, \quad (3.5)$$

gdzie $h\Omega_K$ oraz $h\Omega_L$ są odpowiednio energiami jonizacji powłok K i L, $\Omega_{K\alpha}$ oznacza średnią częstość przejść $K\alpha_1$ oraz $K\alpha_2$, a $g_{1s,2p}$ to siła oscylatora przejścia $2p \rightarrow 1s$.

Opis ten pozwolił nie tylko na wyznaczenie teoretycznych wartości przekrojów czynnych, ale także na obliczenie teoretycznych kształtów widm i porównanie ich z danymi eksperymentalnymi [101].

Dokładniejszy teoretyczny opis zjawiska został zaprezentowany w roku 1982 przez J. Tulkki i T. Aberga w artykule opisującym zjawisko rozpraszania nieelastycznego poniżej progu jonizacji oraz jego przejście w klasyczną fluorescencję w miarę zbliżania się energii fotonów do krawędzi absorpcji pierwiastka [94]. Za punkt wyjścia przyjęto uogólnioną postać formuły Kramersa-Heisenberga. W obliczeniach brano pod uwagę wyłącznie stan przejściowy z dziurą na powłoce K oraz końcowy z dziurą w powłoce L ($2p_{1/2}$ lub $2p_{3/2}$) oraz zaniedbano wszystkie możliwe efekty multipletowe [94]. Otrzymano w ten sposób wyrażenie na różniczkowy przekrój czynny w postaci:

$$\frac{d\sigma(\omega_1)}{d\omega_2} = 2\pi r_0^2 \int_0^\infty \frac{\omega_2}{\omega_1} \cdot \frac{(\omega_{1s} - \omega_{2pj}) \cdot g_{2pj} \cdot (\omega_{1s} + \omega) \frac{dg_i}{d\omega}}{(\omega_{1s} + \omega - \omega_1)^2 + \Gamma_{1s}^2/4\hbar^2} \cdot \delta(\omega_1 - \omega_{2pj} - \omega - \omega_2) d\omega, \quad (3.6)$$

gdzie ω_1 i ω_2 to odpowiednio częstość fotonu zaabsorbowanego i wyemitowanego, $h\omega_{1s}$ to energia jonizacji elektronu na powłoce K. Podejście takie pozwoliło na zbadanie zachowania i ewolucji zjawiska w zależności od energii wiązki padającej, dobrze określając teoretyczny kształt widm fluorescencyjnych rozpraszania nieelastycznego poniżej progu jonizacji. Równanie bardzo dobrze opisało dane eksperymentalne pozyskane podczas eksperymentów na źródłach synchrotronowych [102,103]. W późniejszym czasie stanowiąc podstawę i punkt odniesienia dla analizy danych pochodzących z innych eksperymentów [13,15,16,90,95], w tym do analizy danych omawianych w rozdziale 4 tej pracy.

3.1.1. Przegląd dostępnych danych eksperymentalnych

Proces absorpcji poniżej progu jonizacji pierwiastka był badany przy użyciu wielu metod, podobnie jak wyznaczane były przekroje czynne na zjawisko dla wielu pierwiastków. Do badań wykorzystywano zarówno lampy rentgenowskie [12,14,104] jak i źródła synchrotronowe [15,94,95]. W tym rozdziale zostaną omówione przykłady takich eksperymentów oraz przedstawione wyznaczone za ich pomocą wartości przekrojów czynnych.

Pierwsze pomiary przekroju czynnego na zjawisko rozpraszania nieelastycznego poniżej progu jonizacji, przedstawione zostały w omówionej wcześniej

pracy C. J. Sparksa z roku 1974 [12]. W pomiarach naświetlane promieniowaniem rentgenowskim zostały próbki niklu, miedzi, cynku, germanu oraz talu. Biorąc pod uwagę energie potrzebne do wzbudzenia powłoki K (oraz L w przypadku talu), energia promieniowania padającego na próbkę miała energię odpowiednio: 293eV, 939eV, 1619eV, 3063eV oraz 1841eV poniżej krawędzi jonizacji. W wyniku tego eksperymentu uzyskano eksperymentalne wartości przekrojów czynnych na zajście procesu rozpraszania nieelastycznego.

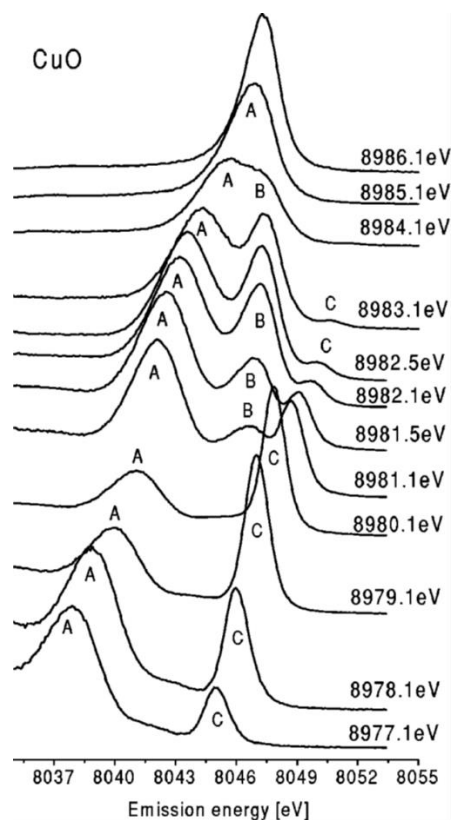
Innym przykładem badań nad zjawiskiem nieelastycznego rozpraszania poniżej progu jonizacji za pomocą lampy rentgenowskiej jest eksperyment z 1978r. [17] badający zjawisko dla próbek molibdenu. W odróżnieniu od opisanych wcześniej w tym rozdziale eksperymentów z wykorzystaniem lamp rentgenowskich, wyznaczono wartości przekrojów czynnych nie tylko dla pojedynczej energii wiązki, ale dla zakresu energetycznego od ok. 544eV do 38eV poniżej energii jonizacji powłoki K. Dzięki temu ustalono, że przekrój czynny na rozpraszanie nieelastyczne poniżej progu jonizacji jest odwrotnie proporcjonalny do różnicy pomiędzy energią wiązki a energią wiązania elektronu w atomie [17].

Kolejny eksperyment oparty na układzie z wykorzystaniem lampy rentgenowskiej został opisany w roku 1979 [104]. W ramach eksperymentu, podobnie jak w opisanym uprzednio, naświetlano próbki promieniowaniem pochodzącym od charakterystycznych linii $K\alpha$ oraz $K\beta$ dla różnych lamp rentgenowskich (wyposażonych w różne anody) oraz z wykorzystaniem zakrzywionego, grafitowego monochromatora. Zmierzone zostały widma pochodzące z próbek tytanu, wanadu, chromu, manganu, żelaza, niklu oraz miedzi. Na podstawie pomiarów wyznaczono przekroje czynne dla poszczególnych energii wiązki promieniowania [104].

Proces absorpcji poniżej progu jonizacji pierwiastka był badany także z wykorzystaniem źródeł synchrotronowych [13,15,94,95] Jeden z pierwszych eksperymentów z wykorzystaniem synchrotronu został opisany w roku 1989 [24]. Zbadane zostały próbki w postaci polikrystalicznych folii pierwiastków: miedzi, cynku dla wzbudzeń powłoki K oraz holmu, przy wzbudzaniu powłoki L [14]. Do naświetlania próbek wykorzystano promieniowanie w zakresie energetycznym od 1000eV poniżej progu jonizacji do ok. 300eV powyżej odpowiedniego progu jonizacji. W tym przypadku dane przedstawiono w postaci wykresu opisującego cały zakres badanych energii.

Podobnie jak w opisanym uprzednio eksperymencie opartym o próbki molibdenowe [17], pozwala to na obserwację w jaki sposób wartość przekroju czynnego zależy od energii wiązki padającej.

Zjawisko rozpraszania nieelastycznego oraz związane z nim zmiany w kształcie widma emisyjnego, zostały również zaobserwowane oraz opublikowane w roku 2003, w ramach eksperymentu przeprowadzonego na linii BL47XU synchrotronu SPring-8 [90], którego wyniki zaprezentowano na rysunku 3.4. Podczas eksperymentu naświetlano próbki tlenku miedzi (II) promieniowaniem o różnych energiach wokół krawędzi absorpcji. Widma emisyjne uzyskane w pomiarach ujawniły zmianę kształtu oraz intensywności widm w zależności od energii fotonów. Dla energii wysoko powyżej krawędzi absorpcji CuO ($\sim 8986\text{eV}$), zaobserwowano pojedynczy sygnał, odpowiadający linii $K_{\alpha 1}$ miedzi ($\sim 8047.8\text{eV}$), przy czym sygnał $K_{\alpha 2}$ znajdował się poza mierzonym zakresem energii [90]. Wraz z energią schodzącą poniżej wartości energii wiązania elektronu na powłoce K, maksimum zaczęło przesuwać się w stronę niższych energii, a kształt widma ulegał zmianie. Pojawiły się nowe struktury – oznaczone na rysunku jako A, B oraz C, przy czym położenie A oraz C cechowało się stałą różnicą energii pomiędzy fotonem padającym a rozproszonym [90].



Rysunek 3.4. Widma emisyjne dla różnych energii wiązki padającej, poniżej krawędzi absorpcji K miedzi, uzyskane przez naświetlanie próbek tlenku miedzi (II). Na rysunku widoczne jest przesunięcie maksimum widma, w zależności od energii wiązki. Rysunek pochodzi z referencji [90].

Zależność energetyczna dla przekrojów czynnych została również przedstawiona w publikacji z roku 2006 [15]. Eksperyment skupiał się na pierwiastkach: mangan, żelazo, miedź oraz cynk. W ramach eksperymentu wyznaczono wartości przekrojów czynnych dla zakresu energii od ok. 800eV poniżej do ok. 400eV powyżej progu jonizacji powłoki K. Na podstawie danych obliczono i zaprezentowano wyznaczone wartości przekrojów czynnych. Autorzy badając zależność przekrojów czynnych od energii wiązki padającej, dopasowali funkcję empiryczną w postaci [15,17]:

$$y = \frac{A}{(B-x)}, \quad (3.7)$$

gdzie A oraz B stanowią dowolne parametry dopasowania, przy czym parametr B można traktować w przybliżeniu jako wartość energii jonizacji dla danego pierwiastka i danej powłoki elektronowej, co w konsekwencji oznacza, że mianownik można traktować jako różnicę pomiędzy energią wiązki promieniowania (x) a energią wiązania atomu na powłoce (B).

Podsumowując, zjawisko rozpraszania nieelastycznego poniżej progu jonizacji jest procesem badanym od wielu lat, przy wykorzystaniu różnych metod oraz źródeł promieniowania. Dotychczas jednak tylko dla kilku pierwiastków wartość przekroju czynnego została wyznaczona w szerszym zakresie energetycznym, umożliwiającym zbadanie jego zależności od energii wiązki padającej [15,17,95]. Jednocześnie brak jest systematycznych badań pozwalających określić siłę procesu w zależności od liczby atomowej rozpraszającego pierwiastka. Należy podkreślić, że wiele dotychczasowych badań wykorzystywało metody spektroskopowe z niską energetyczną zdolnością rozdzielczą która nie pozwala na szczegółowe badania struktury i kształtu widm fluorescencyjnych [12–15,101].

3.2. Oddziaływanie nieliniowe: absorpcja dwufotonowa

Absorpcja dwufotonowa jako zjawisko nieliniowe znalazła już swoje zastosowanie w zakresie optycznym, np. w formie dwufotonowej mikroskopii fluorescencyjnej, która z powodzeniem wykorzystuje specyficzne cechy zjawiska, stanowiąc doskonałą, nieinwazyjną technikę obrazowania obarczoną niskim poziomem tła [5]. Jednakże w zakresie twardego promieniowania rentgenowskiego, zjawisko to zachodzi bezpośrednio na elektronach powłok rdzeniowych atomów, co za tym idzie opis zjawiska absorpcji dwufotonowej wymaga weryfikacji i dodatkowych badań dla porównania do procesu w zakresie optycznym.

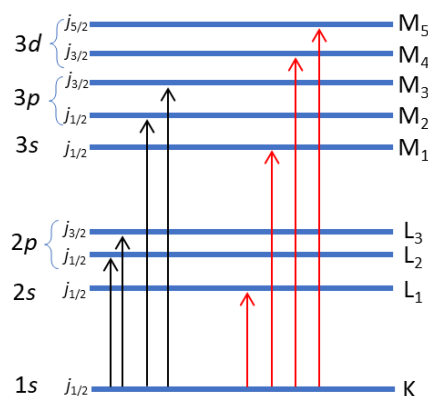
3.2.1. Rys historyczny i charakterystyka zjawiska

Proces absorpcji dwufotonowej w zakresie optycznym został przewidziany teoretycznie przez Marię Goepert-Mayer na początku XX wieku [1], następnie potwierdzony eksperymentalnie w 1961r. przy pomocy lasera rubinowego [35]. Rozwój technologii laserów o wysokiej intensywności umożliwił później obserwację licznych zjawisk nieliniowych w zakresie dostępnego wówczas spektrum promieniowania [23,25].

Dobrym przykładem zastosowania zjawiska absorpcji dwufotonowej jest wspomniana wcześniej mikroskopia dwufotonowa, umożliwiająca przestrzenne mapowanie próbki przy wykorzystaniu promieni lasera o niższej energii niż energia wzbudzenia danego fluoroforu (w zakresie podczerwieni) [5]. Odpowiednio niższa energia

zmniejsza prawdopodobieństwo wystąpienia oddziaływań z innymi cząsteczkami, a także umożliwia bardzo precyzyjne mapowanie próbki – rejestrując sygnał wyłącznie z miejsca skupienia dwóch wiązek lasera [5,23]. Niska energia zmniejsza także znacząco ryzyko uszkodzenia próbki wiązką promieniowania, a także podnosi rozdzielczość obrazowania, co wynika z faktu iż promieniowanie podczerwone jest słabiej rozpraszane niż krótsze fale [23,24,33].

W zakresie promieniowania rentgenowskiego, absorpcja dwufotonowa umożliwia wzbudzenie elektronów znajdujących się na powłokach rdzeniowych atomów. Ze względu na oddziaływanie z dwoma fotonami, zjawisko to podlega kwadrupolowym regułom wyboru, w odróżnieniu od absorpcji jednofotonowej, podlegającej regułom dipolowym [23,26]. Dzięki tej właściwości, możliwa jest obserwacja, wzbronionych w zakresie liniowym, przejść kwadrupolowych np. $1s \rightarrow 3d$. Schemat poziomów energetycznych powłok elektronowych w atomie wraz z zaznaczonymi liniowymi/dipolowymi oraz nieliniowymi/kwadrupolowymi przejściami elektronowymi został przedstawiony na rysunku 3.5.

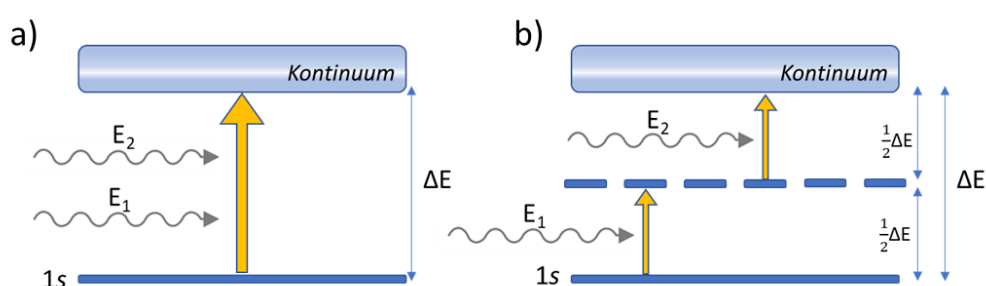


Rysunek 3.5. Schemat poziomów energetycznych powłok elektronowych w atomie wraz z zaznaczonymi liniowymi/dipolowymi (czarne strzałki) oraz nieliniowymi/kwadrupolowymi (czerwone strzałki) przejściami elektronowymi.

Absorpcja dwufotonowa, może przebiegać na dwa sposoby z jednoczesną absorpcją dwóch fotonów oraz absorpcją sekwencyjną [11,23]. W przypadku wariantu jednoczesnego, fotony absorbowane są symultanicznie, a elektron zostaje wybity do kontinuum lub do stanów nieobsadzonych w atomie. Dotychczasowe badania sugerują jednak, że proces jednoczesnej absorpcji dwufotonowej w zakresie promieniowania rentgenowskiego charakteryzuje się niższym o trzy rzędy wielkości przekrojem czynnym w stosunku

do wariantu sekwencyjnego [11]. W sekwencyjnym mechanizmie ADF, elektron po interakcji z pierwszym fotonem zostaje wzbudzony do stanu wirtualnego o bardzo krótkim czasie życia (poniżej $\sim 10^{-15}$ s). Warto podkreślić, że jest to ten sam stan wirtualny, jak w przypadku opisanego w rozdziale 3.1, rozpraszania nieelastycznego poniżej progu jonizacji [16,50,96].

W czasie życia t_v stanu wirtualnego musi zajść kolejna absorpcja, podczas której elektron zostanie wybity do kontinuum lub przeniesiony do nieobsadzonych stanów atomowych. Schematyczne porównanie obu wariantów absorpcji dwufotonowej zostało umieszczone na rysunku 3.6.



Rysunek 3.6. Schemat procesu absorpcji dwufotonowej na elektronie z powłoki 1s atomu. W części **a** przedstawiono wariant jednoczesny, w którym oba fotony wiązki padającej pochłaniane są przez układ w tym samym czasie. Panel **b** reprezentuje absorpcję sekwencyjną, podczas której następuje wzbudzenie układu do pośredniczącego stanu wirtualnego przez pierwszy foton. Kolejna absorpcja fotonu powoduje jonizację atomu.

Ze względu na znacząco większy przekrój czynny wariantu sekwencyjnego absorpcji dwufotonowej od absorpcji jednoczesnej [11], to właśnie ten proces będzie obiektem badań w tej pracy.

Wartość przekroju czynnego dla sekwencyjnej absorpcji dwufotonowej można zapisać w postaci [16,50]:

$$\sigma_{ADF} = \sigma_1 \cdot t_{vi} \cdot \sigma_2, \quad (3.8)$$

gdzie σ_1 oraz σ_2 to odpowiednio wartości przekrojów czynnych na pierwszą i drugą absorpcję fotonu, natomiast t_v oznacza czas życia stanu wirtualnego. Przekrój czynny dla procesu ADF określa się w jednostkach $[cm^4s]$. Biorąc pod uwagę, że stan wirtualny w procesie dwufotonowym, jest tym samym stanem wirtualnym co w liniowym procesie jednofotonowym, możliwe jest określenie powiązania pomiędzy wymienionymi

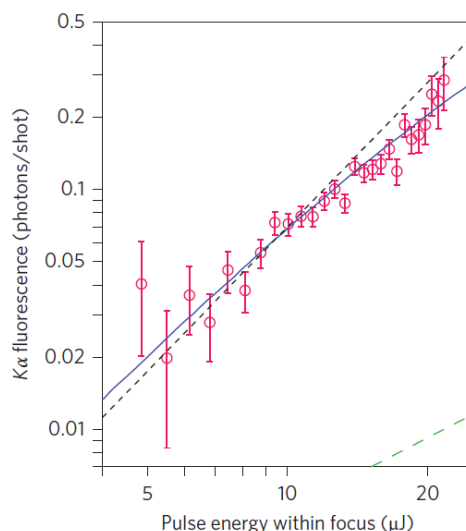
zjawiskami, traktując proces jednofotonowy jako pierwszy krok do sekwencyjnej absorpcji dwufotonowej [16,50,105]. Dzięki temu możliwa jest estymacja wartości całkowitego przekroju czynnego dla procesu absorpcji dwufotonowej na podstawie danych dla zjawiska jednofotonowego. Dzięki rozpisaniu przekroju czynnego jako iloczynu dwóch przekrojów czynnych na absorpcje jednofotonowe oraz czasu życia stanu wirtualnego, można w prosty sposób stworzyć model atomu do obliczeń z wykorzystaniem równań kinetycznych [6,11,50,105]. Dzięki swojej prostocie są one doskonałym narzędziem ułatwiającym analizę danych oraz interpretację wyników.

3.2.2. Przegląd dostępnych danych eksperymentalnych

Badania procesu absorpcji dwufotonowej w zakresie promieniowania rentgenowskiego prowadzone są z wykorzystaniem źródeł XFEL od kilkunastu lat. Dotychczasowe dane dotyczące przekrojów czynnych na dwufotonowe wzbudzenie powłoki K ograniczają się jednak tylko do kilku pierwiastków i w większości przypadków dla pojedynczych energii wzbudzania [4,6,11,19,21,70,91,93]. Wartość przekroju czynnego w przypadku wodoru, będącego pierwiastkiem o niskiej energii jonizacji, badano na gruncie teoretycznym już w roku 1969, na długo przed opracowaniem technologii FEL [18]. Późniejsze badania dla pierwiastków o większej liczbie atomowej były przeprowadzane już przy użyciu laserów na swobodnych elektronach, operujących w zakresie ultrafioletu i rentgenowskim [11,19–21,50].

Pierwszy eksperyment z wykorzystaniem źródła XFEL, który pozwolił na określenia wartości przekroju czynnego absorpcji dwufotonowej, został opisany w roku 2011 [21]. Przy wykorzystaniu lasera LCLS (Linac Coherent Light Source), naświetlano próbki neonu w stanie ładunkowym Ne^{8+} . Energię wiązki ustawiono 86eV poniżej progu jonizacji, obserwując powstawanie jonów Ne^{9+} , co było możliwe wyłącznie poprzez absorpcję dwufotonową [21]. Absorpcję dwufotonową próbek germanowych opisano w roku 2014. W ramach eksperymentu wykorzystano wiązkę lasera rentgenowskiego SACLA znajdującego się w Japonii. Energia wiązki została ustawiona na ok. 5600eV, co oznacza, że znajdowała się ok. 5503eV poniżej progu jonizacji powłoki K germanu (11103eV) [11]. Na rysunku 3.7 przedstawiono szybkości zaników fluorescencji $K\alpha_1$ oraz obliczenia na podstawie modelu równań kinetycznych. Na podstawie wyników wyznaczono wartość przekroju czynnego. W ramach tego samego eksperymentu

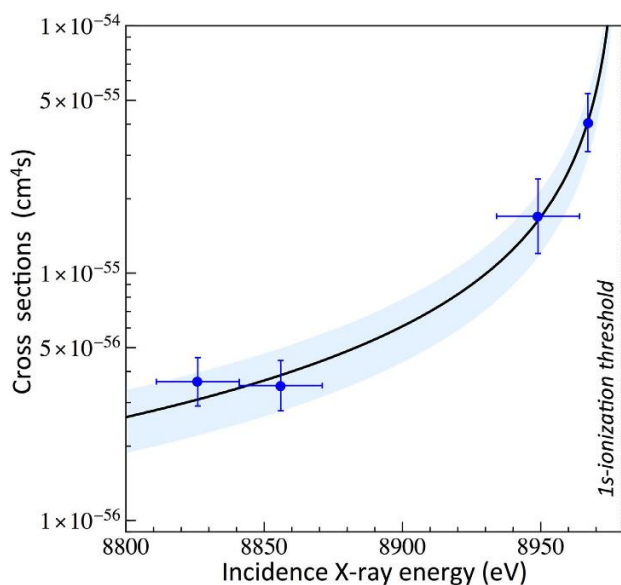
wykazano, że absorpcja dwufotonowa poniżej progu jonizacji jest procesem głównie sekwencyjnym [11].



Rysunek 3.7. Wykres przedstawiający szybkość zaników fluorescencji $K_{\alpha 1}$ w funkcji energii impulsu lasera rentgenowskiego na swobodnych elektronach. Czerwone punkty przedstawiają dane eksperymentalne, linia ciągła reprezentuje wyniki obliczeń. Linia przerywana oznacza kwadratową zależność, a zielona linia reprezentuje fluorescencje jednofotonową wynikającą z drugiej harmonicznej promieniowania XFEL. Wykres zaczerpnięto z referencji [11].

Kolejny eksperyment z wykorzystaniem źródła SACLA, został przeprowadzony w roku 2016. Badano próbki cyrkonowe, dla energii wiązki ustawionej na ok. 9000eV tj. blisko połowy wartości energii wiązania elektronu na powłoce K (17998eV). W oparciu o dane eksperymentalne podano zakres wartości przekroju czynnego dla absorpcji dwufotonowej na powłoce K: $3.9-57 \times 10^{-60} \text{cm}^4 \text{s}$ [20]

Wartości przekrojów czynnych dla atomów miedzi opublikowano również w roku 2016, tym razem uzyskane one zostały za pomocą lasera LCLS. Podczas eksperymentu wyznaczono wartości przekrojów czynnych dla energii w zakresie 8826–8970eV, tj. od 159eV do 12eV poniżej progu jonizacji powłoki K (8979eV). Rysunek 3.8 przedstawia otrzymane wyniki eksperymentu dla przekrojów czynnych w funkcji energii [50]. Wyznaczano cztery wartości przekroju czynnego, dla czterech energii wiązki padającej poniżej progu jonizacji powłoki K. Postulując, że przekrój czynny dla procesu dwufotonowego, jest proporcjonalny do przekroju czynnego w procesie jednofotonowego, nieelastycznego rozpraszania poniżej progu jonizacji, dopasowano krzywą opisującą energetyczną zależność na proces jednofotonowy [50].



Rysunek 3.8. Wartości przekroju czynnego absorpcji dwufotonowej w funkcji energii wiązki padającej dla atomów miedzi (niebieskie punkty) przy progu jonizacji powłoki 1s. Czarna linia oznacza funkcję zależności wartości przekrojów czynnych od energii. Pionowa linia przerywana oznacza energię jonizacji powłoki 1s. Rysunek pochodzi z referencji [50].

Proces ADF był badany także na gruncie teoretycznym w zakresie energii powyżej krawędzi jonizacji, za model przyjmując atom wodoru [71]. Badano w ten sposób wkład oddziaływań opisanych przez człony $\vec{P} \cdot \vec{A}$ oraz A^2 w proces absorpcji dwufotonowej. Do obliczeń wykorzystano m.in. model równań kinetycznych badając prawdopodobieństwa dla procesów jonizacji i absorpcji jednofotonowej oraz dwufotonowej [11,71]. Wykazano, że dla atomu wodoru, w przekrój czynny dominujący wkład ma A^2 co oznacza, że proces nie jest dipolowy. Dla atomu wodoru i energii powyżej progu jonizacji proces absorpcji dwufotonowej staje się także niesekwencyjny – nie występują żadne stany pośrednie, odwrotnie jak w przypadku energii poniżej progu jonizacji [71].

W miarę wyznaczania wartości przekrojów czynnych dla kolejnych pierwiastków, pojawiło się pytanie o to w jaki sposób przekrój czynny na proces absorpcji dwufotonowej zależy od liczby atomowej rozpraszającego pierwiastka. Na podstawie aktualnie dostępnych danych eksperymentalnych oraz obliczeń teoretycznych, postuluje się dwie prawdopodobne zależności: Z^{-4} oraz Z^{-6} , przy czym Z oznacza liczbę atomową [9,11,91]. Zależność Z^{-6} określa się na podstawie obliczeń teoretycznych dla modelu opartego o atomy wodoropodobne [4,11,20]. Natomiast zależność Z^{-4} jest rozważana na podstawie obliczeń opartych na formule Kramersa-Heisenberga [50].

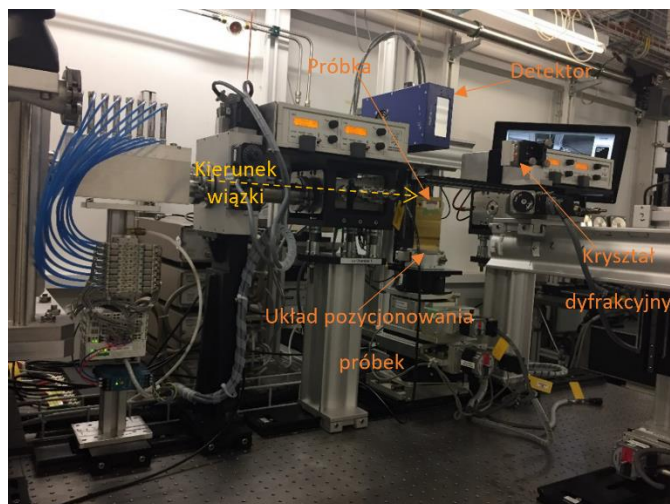
Poza zależnością przekrojów czynnych od liczby atomowej, istotna jest również zależność energetyczna. Większość dostępnych wartości została wyznaczona dla pojedynczych wartości energii wiązki padającej. Najczęściej w pobliżu krawędzi absorpcji powłoki K lub blisko połowy tej wartości, która jednocześnie stanowi dolną granicę energetyczną dla procesu. Dane dla większego zakresu energii dostępne są tylko w przypadku miedzi [50].

4. Wyznaczenie przekrojów czynnych w zakresie liniowego oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materią dla energii poniżej krawędzi absorpcji

W rozdziale opisano eksperyment wykonany w celu wyznaczenia wartości przekrojów czynnych na proces absorpcji jednofotonowej dla energii fotonów wiązki pierwotnej ustalonej poniżej krawędzi absorpcji danego pierwiastka. Rozdział przedstawia szczegóły wykonania eksperymentu, procedury kalibracji zmierzonych widm rentgenowskich, procedury analizy danych eksperymentalnych oraz analizę i dyskusję uzyskanych wyników. W ramach eksperymentu zostały wykonane pomiary widm emisyjnych folii metalicznych metali 3d oraz metali 5d, co w zakresie twardego promieniowania rentgenowskiego pozwala na pomiary rentgenowskich sygnałów fluorescencyjnych $K\alpha$ (dla metali 3d) oraz $L\alpha$ (dla metali 5d). W przedstawionym eksperymencie, rentgenowskie sygnały fluorescencyjne zostały zmierzone z wykorzystaniem metody wysokorozdzielczej spektroskopii rentgenowskiej. Widma emisyjne zostały zmierzone w zakresie tzw. wzbudzeń poza-rezonansowych czyli dla energii wiązki pierwotnej ustalonej w zakresie od 150eV do 15eV poniżej progu absorpcji. Na podstawie zmierzonych widm emisyjnych możliwe jest określenie całkowitej intensywności promieniowania fluorescencyjnego, która posłuży do wyznaczenia przekrojów czynnych dla procesu absorpcji jednofotonowej dla określonych energii wiązki wzbudzającej. Na podstawie pomiarów dla wielu energii dla pojedynczego pierwiastka, możliwe jest określenie zależności przekroju czynnego w funkcji energii wiązki padającej, natomiast porównanie wyników dla wielu pierwiastków pozwoli na określenie korelacji pomiędzy wartościami przekrojów czynnych a liczbą atomową rozpraszającego pierwiastka. Zastosowana metodologia w konsekwencji pozwoliła na wyznaczenie empirycznej zależności przekrojów czynnych od energii oraz liczby atomowej. Pozwoli to w konsekwencji wyznaczyć przybliżoną wartość przekrojów czynnych dla energii fotonów poniżej krawędzi absorpcji dla dowolnego pierwiastka i przy dowolnej energii fotonów wzbudzających atom.

4.1. Opis linii eksperymentalnej SuperXAS na synchrotronie Swiss Light Source

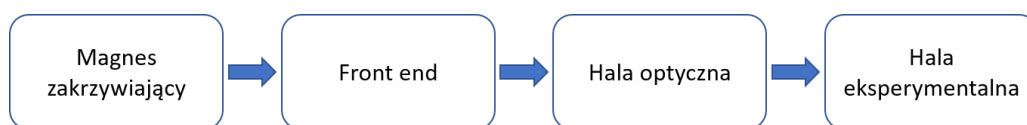
Eksperyment przeprowadzono na źródle promieniowania synchrotronowego Swiss Light Source, znajdującego się w Szwajcarii w ośrodku Paul Scherrer Institut w Villigen. Synchrotron ten operuje na wiązce elektronów o energii 2.4 GeV i prądzie 400 mA. Wykorzystaną w pomiarach linią eksperymentalną była linia SuperXAS (X10DA) [106]. Rysunek 4.1. przedstawia zdjęcie wykonane w hali eksperymentalnej linii SuperXAS i pokazuje konfigurację układu pomiarowego. Do wytwarzania promieniowania rentgenowskiego na linii SuperXAS wykorzystywany jest magnes zakrzywiający o indukcji magnetycznej ~ 2.9 T. Celem uzyskania mono-energetycznej wiązki promieniowania, wykorzystywany jest monochromator oparty na dwóch kryształach krzemu Si(111). Uzyskiwany strumień fotonów wiązki jest rzędu 10^{12} fotonów/s. Możliwy do uzyskania zakres energetyczny wiązki obejmuje energie od ok. 4500eV do 35000eV z relatywną energetyczną zdolnością rozdzielczą $\Delta E/E$ równą 1.4×10^{-4} . Stacja eksperymentalna wykorzystuje zwierciadła rentgenowskie pokryte warstwą platyny i rodu, które pozwalają na skupienie pierwotnej wiązki rentgenowskiej do rozmiarów rzędu $100 \times 100 \mu m^2$.



Rysunek 4.1. Zdjęcie stacji końcowej na linii eksperymentalnej SuperXAS synchrotronu Swiss Light Source. Na zdjęciu widoczny jest detektor typu PILATUS oraz zamontowany, cylindrycznie wygięty kryształ dyfrakcyjny wysokorozdzielczego spektrometru rentgenowskiego.

Schematyczny rysunek przedstawiający główne elementy i pomieszczenia stacji eksperymentalnej SuperXAS przedstawiono na rysunku 4.2. Źródło promieniowania dla linii SuperXAS stanowi magnes zakrzywiający. Wytworzone za jego pomocą

promieniowanie przechodzi przez tzw. *front end*, którego celem jest oddzielenie próżni panującej w pierścieniu akumulacyjnym od hali eksperymentalnej. Następnie, aby spełnić warunki konieczne do przeprowadzenia eksperymentu wiązka jest odpowiednio formowana w hali optycznej. Ostatnią sekcją jest już hala eksperymentalna z zamontowanym układem pomiarowym.



Rysunek 4.2. Schemat głównych elementów składowych w linii badawczej SuperXAS w Swiss Light Source.

3.1. Opis układu pomiarowego

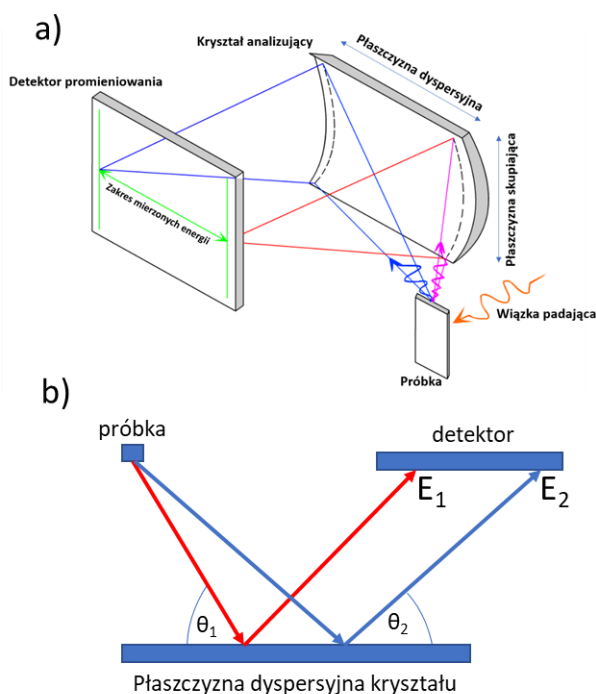
Do pomiarów wykorzystano spektrometr rentgenowski o wysokiej energetycznej zdolności rozdzielczej. Spektrometry dyfrakcyjne opierają swoje działanie na prawie Bragga, które określa warunek dla konstruktywnej oraz destruktywnej interferencji promieniowania, rozproszonego na każdym atomie sieci krystalicznej. Kąt, przy którym zachodzi interferencja zależy od długości fali, odległości pomiędzy płaszczyznami krystalicznymi oraz od rzędu obserwowanego odbicia. W konsekwencji, konstruktywna interferencja promieniowania rentgenowskiego występuje w warunkach określonych przez prawo Bragga, które opisane jest następującą zależnością [1]:

$$n\lambda = 2d\sin(\varphi), \quad (4.1)$$

gdzie n reprezentuje rząd odbicia, λ jest długością fali, d stanowi odległość między płaszczyznami krystalicznymi, a θ oznacza kąt odbicia/padania. Ponieważ konstruktywna interferencja promieniowania rentgenowskiego o różnych długościach fali zachodzi dla różnych kątów padania i odbicia, kryształ dyfrakcyjny może zostać wykorzystany do przestrzennej dyspersji promieniowania rentgenowskiego. W konsekwencji, wykorzystanie w układzie eksperymentalnym kryształu dyfrakcyjnego oraz detektora promieniowania rentgenowskiego z przestrzenną zdolnością rozdzielczą pozwala na zarejestrowanie rozkładu intensywności widma rentgenowskiego w funkcji energii promieniowania.

Zastosowany do pomiarów przedstawionych w tym rozdziale układ, to wysokorozdzielczy spektrometr w geometrii von Hamosa [107]. Układ tego typu został

zapropnowany w 1934r. W odróżnieniu od uprzednio stosowanych rozwiązań wykorzystujących płaskie kryształy dyfrakcyjne, zastosowanie cylindrycznie zakrzywionego kryształu pozwala na zwiększenie efektywnego kąta bryłowego układu detekcji [107]. Schemat układu spektrometru krystalicznego w geometrii von Hamosa został przedstawiony schematycznie na rysunku 4.3. W przedstawionym układzie rentgenowskie promieniowanie fluorescencyjne emitowane z próbki jest odbijane przez kryształ dyfrakcyjny o promieniu krzywizny równym 25cm. W płaszczyźnie dyspersji promieniowanie rentgenowskie jest odbijane w stronę detektora zgodnie z prawem Bragga, natomiast dyfrakcja promieniowania w płaszczyźnie ogniskującej pozwala na ogniskowanie rejestrowanego promieniowania rentgenowskiego w płaszczyźnie detektora.



Rysunek 4.3. Panel a) przedstawia schemat układu pomiarowego w geometrii von Hamosa z cylindrycznie wygiętym kryształem analizującym. Po wzbudzeniu przez wiązkę padającą próbka emituje promieniowanie fluorescencyjne, które odbija się od kryształu analizującego, pod różnymi kątami wzdłuż płaszczyzny dyspersyjnej kryształu, zgodnie z prawem Bragga, co obrazuje panel b).

Dzięki odpowiednio zakrzywionej płaszczyźnie skupiającej, więcej promieniowania rentgenowskiego jest odbite przez kryształ dyfrakcyjny w kierunku detektora, zwiększając efektywnie ilość zarejestrowanego promieniowania fluorescencyjnego. W porównaniu jednak do płaskich kryształów analizujących, spektrometry oparte na kryształach zagiętych charakteryzują się gorszą zdolnością rozdzielczą pomiarów. Pogorszenie energetycznej zdolności rozdzielczej wynika z wprowadzenia do sieci krystalicznej niejednorodnych zniekształceń spowodowanych wygięciem kryształu. Rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie kryształów segmentowych [107], opartych na płaskich segmentach kryształów umieszczonych na cylindrycznej podstawie wzdłuż płaszczyzny skupiającej.

Układ taki pozwala na zwiększenie zdolności rozdzielczej spektrometru z zachowaniem korzyści wynikających z zastosowania kryształów zagiętych. W opisanym eksperymencie, do mierzenia widm w różnych zakresach energetycznych wykorzystano segmentowe kryształy dyfrakcyjne, krzemowe oraz germanowe: Si(100), Si(111), Si(310), Si(331), Ge(100), oraz Ge(110), stosując odpowiednio wyższe rzędy odbicia dla wymienionych kryształów aby rejestrować promieniowanie rentgenowskie w zakresie kilku- kilkunastu tysięcy elektronowoltów.

Do detekcji promieniowania rentgenowskiego wykorzystany został pikselowy detektor PILATUS, o rozmiarze piksela $0.172 \cdot 0.172 \text{ mm}^2$ [108]. Detektor tego typu działa w oparciu o efekt fotoelektryczny – fotony trafiając do detektora zostają pochłonięte przez elektrony w materiale, indukując powstanie chmury elektronowej w warstwie półprzewodnikowej. Powstały ładunek elektryczny jest następnie wzmacniany przez odpowiedni układ elektryczny. Konstrukcja detektora sprawia, że każdy pojedynczy piksel zawiera wszystkie niezbędne elementy do rejestracji promieniowania rentgenowskiego: fotodiode, wzmacniacz oraz dyskryminator, co powoduje, że każdy piksel może niezależnie rejestrować padające promieniowanie [108,109].

W eksperymencie wykorzystano próbki w postaci metalicznych folii dostarczanych przez firmę *Goodfellow*. Tabela 1 prezentuje pierwiastki wykorzystane w pomiarach, energię jonizacji dla badanej powłoki oraz wykorzystane grubości próbek. Zastosowanie różnych grubości próbek pozwala na sprawdzenie poprawności korekty na efekty samoabsorpcyjne. Istotnym z punktu widzenia eksperymentu była czystość próbek, która wynosiła ok. 99.97%. Badano oddziaływanie zarówno dla krawędzi K – w zakresie liczb atomowych od 24 do 30, oraz L – w zakresie liczb atomowych od 72 do 78. Wybrano takie pierwiastki ze względu na fakt, iż ich odpowiednie krawędzie absorpcji znajdują się w zakresie energetycznym dostępnym na wykorzystanej linii badawczej oraz dla zastosowanego spektrometru krystalicznego.

Tabela 1. Próbki wykorzystane do przeprowadzenia pomiarów wartości przekroju czynnego na rozpraszanie nieelastyczne poniżej krawędzi jonizacji pierwiastków. W eksperymencie wykorzystano sześć pierwiastków dla pomiarów poniżej krawędzi K oraz pięć dla pomiarów poniżej krawędzi L.

| Z | Pierwiastek | Krawędź- K [eV] | Krawędź- L [eV] | Grubośći [μm] | |
|----|-------------|-----------------|-----------------|----------------------------|-----|
| 24 | Cr | 5989 | - | 6 | 25 |
| 26 | Fe | 7112 | - | - | 25 |
| 27 | Co | 7709 | - | 6 | 26 |
| 28 | Ni | 8333 | - | - | 25 |
| 29 | Cu | 8979 | - | 7 | 25 |
| 30 | Zn | 9659 | - | 5 | 25 |
| 72 | Hf | - | 9561 | 6 | 25 |
| 73 | Ta | - | 9881 | 5 | 25 |
| 75 | Re | - | 10535 | - | 175 |
| 77 | Ir | - | 11215 | - | 25 |
| 78 | Pt | - | 11564 | 5 | 25 |

Należy podkreślić, że eksperymentalną energetyczną zdolność rozdzielczą z wykorzystaniem monochromatycznych wiązek promieniowania rentgenowskiego określa się na podstawie pomiarów rozpraszania elastycznego wiązki rentgenowskiej. Pomiary promieniowania elastycznego wykorzystywane są także do kalibracji energetycznej spektrometru rentgenowskiego, a realizuje się je poprzez ustawienie energii wiązki promieniowania pierwotnego do energii odpowiadającej mierzonej przez spektrometr energii promieniowania fluorescencyjnego. Szerokość zmierzonej struktury rozpraszania elastycznego związana jest z dwoma głównymi składnikami. Pierwszym z nich jest energetyczna zdolność rozdzielcza wiązki padającej, związana z własnościami linii pomiarowej, takimi jak kolimacja wiązki pierwotnej oraz rodzaj kryształów dyfrakcyjnych monochromatora. Drugim elementem jest zdolność rozdzielcza samego spektrometru, wynikająca z zastosowanej geometrii, konstrukcji oraz właściwości dyfrakcyjnych kryształów użytych w pomiarach sygnału rentgenowskiego emitowanego z próbki. Do określenia wielkości zdolności rozdzielczej spektrometru można posłużyć się wykonanymi pomiarami rozpraszania elastycznego, przyjmując szerokość połówkową widma jako zdolność rozdzielczą układu. Całkowita zdolność rozdzielcza, wyrażona jest w sposób następujący: $\Gamma_C = \sqrt{\Gamma_m^2 + \Gamma_s^2}$, gdzie Γ_C określa całkowitą zdolność rozdzielczą,

a Γ_m i Γ_s , oznaczają zdolności rozdzielcze odpowiednio dla monochromatora i spektrometru. W tabeli 2 przedstawione zostały mierzone w ramach eksperymentu próbki, wraz z zakresem energetycznym mierzonych widm fluorescencyjnych oraz odpowiadającej mu zdolności rozdzielczej, z uwzględnieniem składowych pochodzących od spektrometru i monochromatora wykorzystywanego w pomiarach. Wartość Γ_m można określić za pomocą formuły wyrażającej względną rozdzielczość energetyczną, w tym przypadku $\frac{\Delta E}{E} = 1.4 \cdot 10^{-4}$, natomiast Γ_s można wyznaczyć poprzez analizę szerokości połówkowej (FWHM) widm rozpraszania elastycznego dla danego pomiaru. Otrzymana energetyczna zdolność rozdzielcza spektrometru znajduje się w zakresie od 1.3eV do 2.7eV. Układ eksperymentalny zapewnia wysoką rozdzielczość energetyczną pomiarów, rzędu naturalnej szerokości widm $K\alpha_1$ oraz $K\alpha_2$ dla badanych pierwiastków, która wynosi od ~1.35eV, w przypadku linii $K\alpha_1$ chromu, do ~2.32eV dla linii $K\alpha_1$ cynku [110]. Dodatkowo, dzięki dyspersyjnej geometrii von Hamosa, spektrometr tego typu pozwala na jednoczesny pomiar relatywnie szerokiego zakresu energetycznego, wynoszącego ~200eV, emitowanego z próbki promieniowania fluorescencyjnego dla pojedynczej energii wzbudzenia [27,107].

Tabela 2. Zestawienie próbek mierzonych w eksperymencie wraz z zakresem energii wiązki, wykorzystanej w eksperymencie, a także wkład zdolności rozdzielczej monochromatora oraz spektrometru w całkowitą zdolność rozdzielczą zarejestrowanych widm.

| Z | Pierwiastek | Zakres energii (eV) | | Γ_m (eV) | | Γ_s (eV) | Γ_c (eV) | |
|----|-------------|---------------------|-------|-----------------|------|-----------------|-----------------|-------------|
| | | | | | | | | |
| 24 | Cr | 5839 | 6139 | 0.82 | 0.86 | 1.3 | 1.54 | 1.56 |
| 26 | Fe | 6962 | 7262 | 0.97 | 1.02 | 1.29 | 1.62 | 1.64 |
| 27 | Co | 7559 | 7859 | 1.06 | 1.10 | 1.54 | 1.87 | 1.89 |
| 28 | Ni | 8183 | 8483 | 1.15 | 1.19 | 1.75 | 2.09 | 2.11 |
| 29 | Cu | 8829 | 9129 | 1.24 | 1.28 | 1.81 | 2.19 | 2.22 |
| 30 | Zn | 9509 | 9809 | 1.33 | 1.37 | 1.76 | 2.21 | 2.23 |
| 72 | Hf | 9411 | 9711 | 1.32 | 1.36 | 2.44 | 2.77 | 2.79 |
| 73 | Ta | 9731 | 10031 | 1.36 | 1.40 | 2.35 | 2.72 | 2.74 |
| 75 | Re | 10385 | 10685 | 1.45 | 1.50 | 1.96 | 2.44 | 2.47 |
| 77 | Ir | 11065 | 11365 | 1.55 | 1.59 | 2.67 | 3.09 | 3.11 |
| 78 | Pt | 11414 | 11714 | 1.60 | 1.64 | 2.18 | 2.70 | 2.73 |

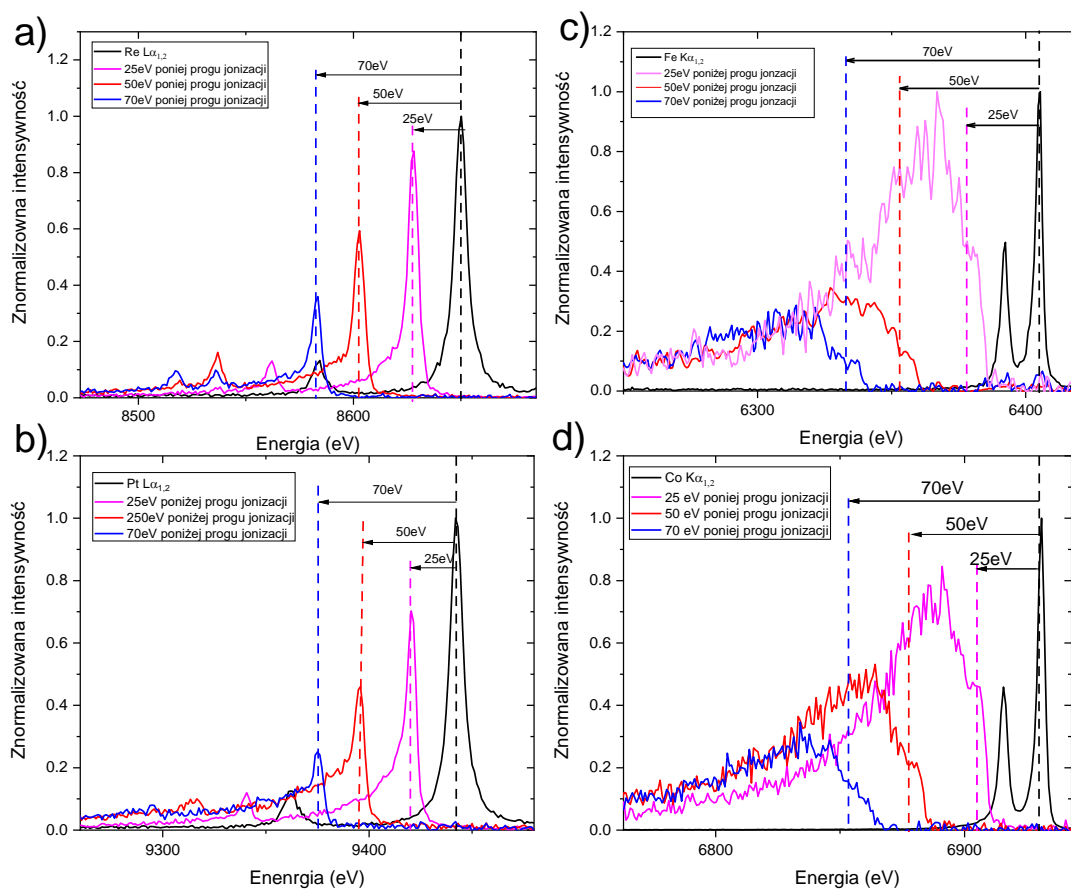
4.2. Procedura analizy danych

W celu wyznaczenia wartości przekrojów czynnych na proces rozpraszania nieelastycznego poniżej krawędzi absorpcji, zarejestrowane widma emisyjne należy poddać odpowiedniej procedurze analizy danych, która uwzględnia kalibrację energetyczną oraz poprawki na efekty samoabsorpcji. Dodatkowo, należy podkreślić, że przeprowadzony eksperyment opiera się na spektroskopii wysokorozdzielczej, operującej w zakresie pomiarowym rzędu $\sim 200\text{eV}$. W przypadku pomiarów linii emisyjnych $K\alpha_{1,2}$ nie stanowi to problemu, jednakże dla widm poza rezonansowych część widma w zakresie niskoenergetycznym znajduje się poza zakresem pomiarowym. Ponadto, ze względu na ograniczenia wynikające z metodologii wyznaczenia przekrojów czynnych, niemożliwa jest rekonfiguracja układu tak, aby zmierzyć widma w pełnym zakresie energetycznym. Dlatego też konieczne jest zastosowanie poprawki uwzględniającej niskoenergetyczną część widma, znajdującą się poza zakresem stosowanego układu. Poprawkę wyznaczono za pomocą modelu teoretycznego, co opisano szerzej w rozdziale 4.3.2.

W celu wyznaczenia i weryfikacji poprawek na efekty samoabsorpcyjne, dla części próbek przeprowadzono pomiary wykorzystując dwie grubości folii. Efekty samoabsorpcyjne wynikają z absorpcji promieniowania pierwotnego na drodze jego penetracji oraz re-absorpcji wytworzonego promieniowania fluorescencyjnego na drodze wyjścia z próbki. Mechanizm wtórnej absorpcji powoduje modyfikację intensywności sygnału rentgenowskiego, która prowadzi do rejestrowania mniejszej niż rzeczywista intensywność wytworzonego promieniowania fluorescencyjnego. Dlatego też, konieczne jest zastosowanie odpowiednich poprawek wykorzystujących prawo Lamberta-Beera w celu odtworzenia rzeczywistych intensywności promieniowania fluorescencyjnego. Procedurę wyznaczenia i stosowania tych poprawek w niniejszym eksperymencie opisano szerzej w rozdziale 4.3.2. Przeprowadzenie pomiarów dla dwóch różnych grubości próbek pozwoli na określenie dokładności poprawki na efekty samoabsorpcyjne i jednocześnie potwierdzi możliwość zastosowania procedury dla próbek, dla których dostępna była jedna grubość.

Na rysunku nr 4.4. przedstawiono przykładowe widma fluorescencyjne dla żelaza, kobaltu, renu oraz platyny dla różnych energii wiązki padającej. Widma zmierzono dla energii fotonów wiązki pierwotnej od 100eV powyżej energii jonizacji, dla widm $K\alpha_{1,2}$ oraz $L\alpha_{1,2}$ oraz dla energii 25eV , 50eV i 70eV poniżej krawędzi jonizacji dla widm poza rezonansowych. Widma $K\alpha_{1,2}$ i $L\alpha_{1,2}$ zostały znormalizowane do 1 w maksimum

intensywności, pozostałe zaś poprzez podzielenie przez stałą w taki sposób, aby zaprezentować cechy które są charakterystyczne dla widm poza rezonansowych. W przypadku wzbudzeń poniżej krawędzi absorpcji, widma fluorescencyjne przybierają asymetryczny kształt charakteryzujący się krawędzią wysokoenergetyczną oraz długim ogonem niskoenergetycznym. Warto zauważyć, że wraz ze zmianą energii wiązki padającej do niższych wartości, widmo fluorescencyjne przesuwają się do niższych energii z jednoczesnym spadkiem intensywności.

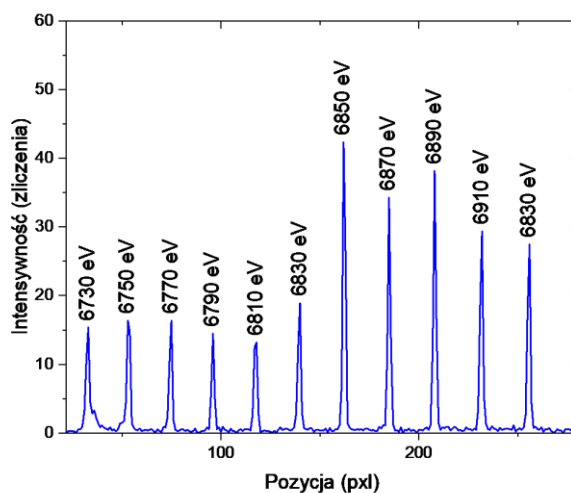


Rysunek 4.4. Wykres przedstawiający widma fluorescencyjne zmierzone dla energii wiązki padającej ustawionej 25eV, 50eV oraz 70eV poniżej progu jonizacji dla różnych pierwiastków. Na panelach **a** oraz **b** zaprezentowane zostały widma zmierzone przy energiach poniżej krawędzi L dla odpowiednio renu oraz platyny, natomiast na panelach **c** i **d** przedstawiono widma zmierzone przy energiach poniżej krawędzi K, dla odpowiednio żelaza i kobaltu. Kolorem czarnym oznaczono widma fluorescencyjne $K\alpha_{1,2}$ oraz $L\alpha_{1,2}$ zmierzone dla energii wiązki powyżej energii jonizacji. W celu porównania sygnału $K\alpha_{1,2}$ oraz $L\alpha_{1,2}$, zostały znormalizowane do 1 w maksimum intensywności.

Ze względu na fakt, iż mierzone widma dla niższych energii charakteryzują się coraz słabszą intensywnością, pomiary wykonano z różnymi czasami akwizycji w zakresie od 2 do 120 sekund dla pojedynczego punktu pomiarowego, w celu zebrania dostatecznej ilości sygnału do dalszej analizy która jest istotna szczególnie w przypadku energii fotonów znajdującej się daleko poniżej krawędzi jonizacji, gdzie sygnał fluorescencyjny jest wyjątkowo słaby.

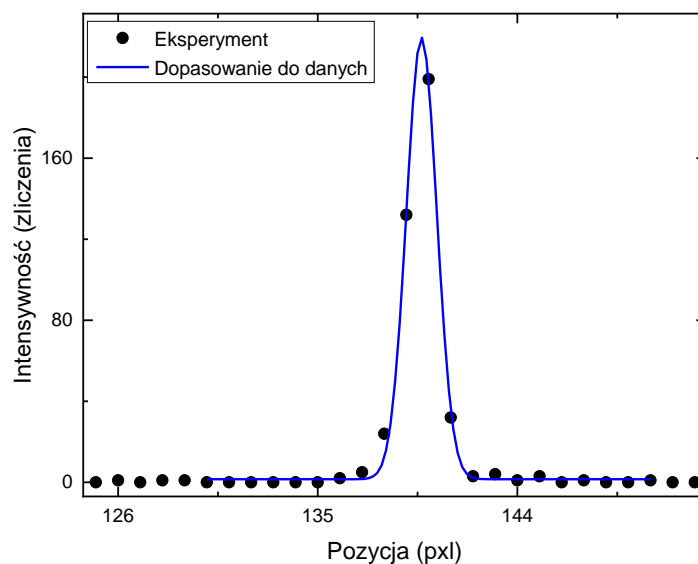
4.2.1. Kalibracja energetyczna

Ponieważ detektor rejestruje widma w funkcji numeru piksela, konieczne jest wykonanie kalibracji energetycznej układu detekcji. Procedura kalibracji energetycznej wykorzystuje zarejestrowane widma rozpraszania elastycznego dla kilkunastu energii w zakresie obejmującym zakres energetyczny spektrometru. Na rysunku nr 4.5. przedstawiono widma rozpraszania elastycznego w funkcji pozycji piksela na detektorze. Dla różnych energii fotony rozpraszane były pod innymi kątami, zostały więc zarejestrowane w różnych pozycjach detektora. Znając wartość energii wiązki padającej, możliwe jest wyznaczenie krzywej kalibracyjnej, umożliwiającej powiązanie numeru piksela detektora z energią promieniowania rentgenowskiego.



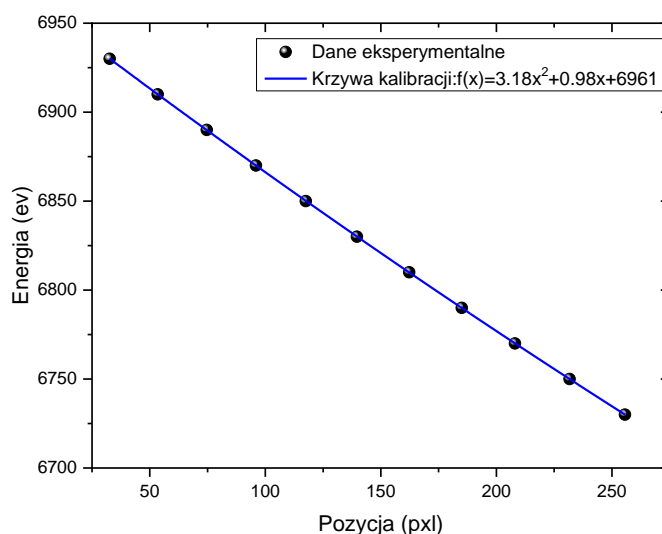
Rysunek 4.5. Wykres przedstawiający pomiar rozpraszania elastycznego na próbce kobaltu. Każdy z sygnałów został zmierzony dla innej energii wiązki padającej i zgodnie z prawem Bragga, odbił się od kryształu analizującego pod innym kątem oraz został zarejestrowany w innym obszarze detektora.

Dla każdego widma rozpraszania elastycznego wyznaczono położenie maksimum w funkcji pikseli detektora, korzystając z dopasowanej do danych funkcji rozkładu Gaussa. Przykładowe widmo dla folii kobaltowej przy energii wiązki padającej na próbkę równej 6830eV wraz z dopasowaniem funkcji Gaussa oraz otrzymanymi parametrami dopasowania przestawiono na rysunku 4.6.



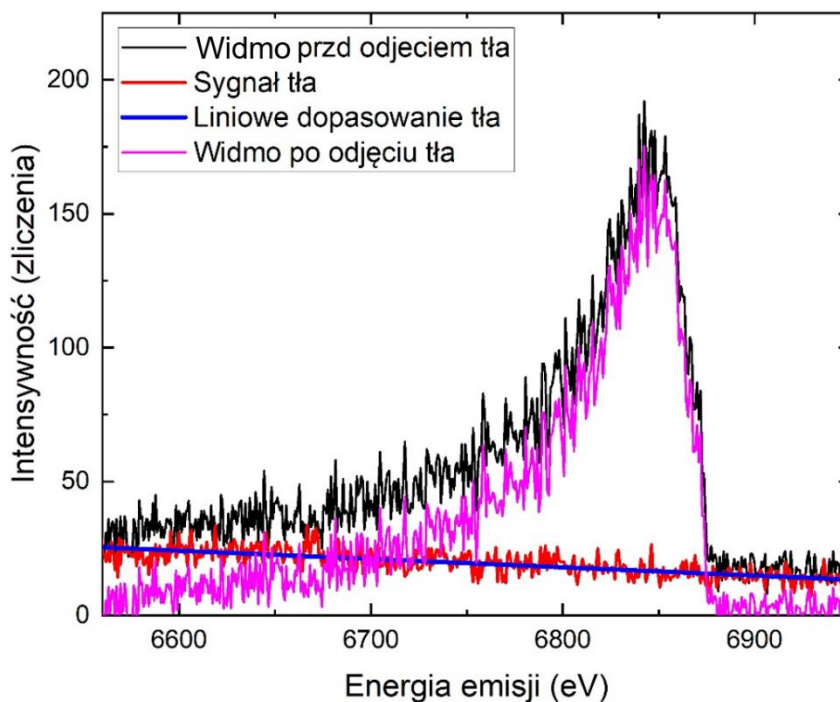
Rysunek 4.6. Przykładowy wykres z danymi dla rozpraszania elastycznego na kobalcie, dla energii wiązki padającej równej 6830eV, wraz z dopasowaną krzywą Gaussa oraz wyznaczoną pozycją piku.

Położenie maksimum widma rozpraszania elastycznego dla różnych energii przedstawiono na rysunku 4.7 który przedstawia kalibrację spektrometru rentgenowskiego dla kobaltu w zakresie energetycznym od 6730eV do 6930eV. Otrzymane dane mogą być opisane wielomianem drugiego stopnia. Wyznaczona krzywa stanowi krzywą kalibracyjną dla emisyjnych widm poza-rezonansowych zmierzonych dla danego pierwiastka.



Rysunek 4.7. Krzywa kalibracyjna dla próbki kobaltu. Punkty reprezentują wartości położenia maksimum dla rozpraszania elastycznego dla danej energii wiązki promieniowania pierwotnego. Niebieską linią oznaczono dopasowaną funkcję kwadratową, która stanowi krzywą kalibracyjną dla danej próbki. Krzywa ta pozwala na konwersję wartości położenia widma w pikselach na wartość energetyczną wyrażoną w elektronowoltach.

Kolejnym istotnym elementem w analizie danych eksperymentalnych jest uwzględnienie poziomu sygnału tła, które pochodzi od wielokrotnych rozprożeń wiązki pierwotnej oraz rozprożeń emitowanych fotonów w bezpośrednim sąsiedztwie próbki. Rozproszone fotony nie ulegają zjawisku odbicia na kryształ dyfrakcyjnym spektrometru i są bezpośrednio rejestrowane przez detektor. W przeprowadzonym eksperymencie mierzone sygnały fluorescencyjne są stosunkowo niskiej intensywności, dlatego też precyzyjne uwzględnienie poziomu promieniowania tła jest istotne dla dokładnego określenia intensywności mierzonych sygnałów fluorescencyjnych. W tym celu wykorzystywane są zmierzone w czasie trwania eksperymentu sygnały tła zarejestrowane w obszarze detektora położonym poza obszarem obejmującym sygnał promieniowania rentgenowskiego które zostało odbite przez kryształ dyfrakcyjny. Na rysunku nr 4.8. zaprezentowano proces odjęcia sygnału tła od danych. Do zmierzonego sygnału tła, oznaczonego na rysunku kolorem czerwonym, dopasowano funkcję liniową (zaznaczoną na niebiesko). Kolorem czarnym oraz różowym, oznaczono widmo fluorescencyjne odpowiednio – przed i po uwzględnieniu poziomu tła.



Rysunek 4.8. Przykładowe, widmo rozpraszanie nieelastycznego dla Co (czarna linia) zmierzone dla energii wiązki padającej równej 7649eV (tj. 60eV poniżej progu jonizacji), wraz z wyznaczonym eksperymentalnie poziomem tła (linia czerwona) oraz dopasowaną do niego funkcją liniową (linia niebieska).

4.2.2. Opis teoretyczny widm eksperymentalnych

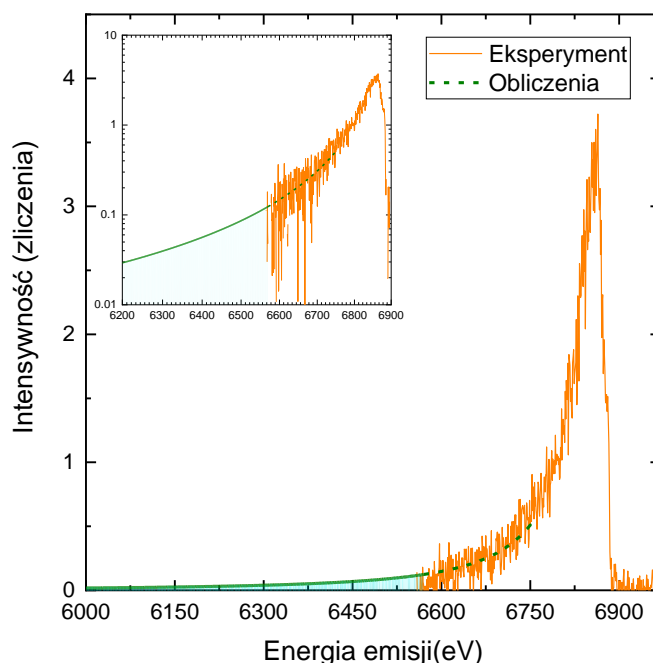
Pomiary o wysokiej energetycznej zdolności rozdzielczej charakteryzują się dobrym odzwierciedleniem kształtu i struktury mierzonego widma. Z drugiej strony widma rentgenowskie mierzone są w relatywnie wąskim zakresie energetycznym, który można zwiększyć tylko poprzez zmianę położenia elementów spektrometru. W pomiarach dedykowanych do wyznaczenia przekrojów czynnych zmiana położenia elementów spektrometru wprowadza szereg dodatkowych parametrów, które należałoby uwzględnić przy analizie danych. Niektóre z tych parametrów, jak na przykład wydajność spektrometru, są praktycznie niemożliwe do wyznaczenia bez wykorzystania pomiarów sygnałów referencyjnych. Z tego powodu, przeprowadzony eksperyment został zrealizowany bez zmian w ustawieniu układu pomiarowego tj. zachowując względne ustawienie próbki, kryształu oraz detektora, a zmieniając jedynie energię wiązki padającej. W takiej konfiguracji, możliwy jest pomiar linii fluorescencyjnej $K\alpha_{1,2}$ dla energii wiązki

pierwotnej ustawionej powyżej krawędzi absorpcji K i precyzyjne określenie wydajności spektrometru rentgenowskiego. W przypadku pomiarów sygnału emisyjnego $K\alpha$ przy energiach wiązki padającej ustawionej powyżej krawędzi jonizacji K, szerokość energetyczna mierzonego sygnału jest dużo mniejsza niż energetyczny zakres spektrometru. W przypadku linii emisyjnych $K_{\alpha 1,2}$, dla pierwiastków z zakresu liczby atomowej od 24 do 30, pomiar w zakresie od kilku do kilkunastu elektronowoltów jest wystarczający, aby zarejestrować strukturę widmową przejść $K\alpha$ oraz odpowiadające im linie $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$ wynikające z oddziaływania spin-orbita. W przypadku wzbudzeń poza-rezonansowych, które mierzone są przy energiach wiązki padającej ustawionej poniżej krawędzi jonizacji K, rejestrowane widma fluorescencyjne charakteryzują się stosunkowo dużą szerokością widmową rzędu kilkuset eV. Dlatego też, w przypadku pomiarów z wysokorozdzielczymi układami dyspersyjnymi, które pozwalają na pomiar widma zazwyczaj w zakresie 50eV - 200eV, część sygnału nie jest zarejestrowana. Aby uwzględnić niezarejestrowany sygnał w pomiarach należy wykorzystać model teoretyczny, który pozwoli na doszacowanie sygnału rentgenowskiego w zakresie niskoenergetycznym, oparty o formalizm Kramersa-Heisenberga. Na jego podstawie można odtworzyć charakterystyczny kształt widma fluorescencyjnego procesu rozpraszania nieelastycznego poniżej krawędzi jonizacji, wykorzystując poniższe równanie [94]:

$$\frac{d\sigma(E_1)}{dE_1} = A \int_0^\infty \frac{E_2}{E_1} \cdot \frac{(E_{1s}-E_{2pj}) \cdot g_{2pj} \cdot (E_{1s}+E) \frac{dg_i}{dE}}{(E_{1s}+E-E_1)^2 + \Gamma_{1s}^2/4} \cdot \frac{\Gamma_{2pj}^2/2}{(E_1-E_{2pj}-E-E_2)^2 + \Gamma_{2pj}^2/4} dE, \quad (4.2)$$

gdzie E_1 i E_2 oznaczają energie promieniowania padającego oraz emitowanego, E oznacza energię wzbudzonego powyżej poziomu Fermiego elektronu, j odpowiada całkowitemu momentowi pędu elektronu na powłoce (1/2 lub 3/2 w przypadku widm $K_{\alpha 1,2}$), Γ oznacza szerokość odpowiedniego stanu, g określa moc oscylatora dla przejścia elektronowego, $\frac{dg}{dE}$ określa gęstość stanów nieobsadzonych, natomiast A jest współczynnikiem normalizacyjnym. Równanie 4.2 pozwala na obliczenie kształtu widma rentgenowskiego przy dowolnej energii wiązki pierwotnej. Przeprowadzone obliczenia mają na celu opisanie części niskoenergetycznej mierzonych widm poza-rezonansowych, dlatego też funkcja $\frac{dg}{dE}$ może być przedstawiona jako funkcja schodkowa. Wybór prostej funkcji pozwala na szybsze obliczenia i jest uzasadniony brakiem struktury lub oscylacji w niskoenergetycznej części widma poza rezonansowego. Szerokości stanów oraz energie wiązania elektronów na powłokach są danymi dobrze opisanymi i stabilizowanymi [99,110].

Na rysunku 4.9. przedstawiono widmo dla kobaltu przy energii wiązki 7659eV wraz z obliczonym za pomocą równania nr 4.2. widmem teoretycznym. Krzywa teoretyczna została dopasowana do danych eksperymentalnych w zakresie niskich energii. Dzięki dopasowaniu modelu teoretycznego do danych eksperymentalnych odtworzono pełny kształt widma w zakresie niskich energii, znajdującym się poza zakresem energetycznym układu. Obliczone teoretyczne widma dla wszystkich energii wiązki padającej, należy następnie scałkować w pełnym zakresie i dodać do wyników całkowania zarejestrowanych widm doświadczalnych. W ten sposób można odtworzyć całkowitą intensywność widma promieniowania fluorescencyjnego, która jest konieczna do precyzyjnego określenia przekroju czynnego na proces rozpraszania poza-rezonansowego.



Rysunek 4.9. Przykład dopasowanego do danych eksperymentalnych (oznaczonych pomarańczową linią) ogona niskoenergetycznego (zaznaczonego jako zielona linia). Dla lepszego zobrazowania modelowania niskoenergetycznego ogona, umieszczono także (jako wstawkę) wykres w skali logarytmicznej.

Obliczona i dopasowana do danych krzywa teoretyczna dobrze opisuje kształt widma eksperymentalnego, pozwalając na określenie jego kształtu w pełnym zakresie energetycznym. W przypadku pomiarów przeprowadzonych z wykorzystaniem spektrometru w geometrii von Hamosa, bez zmiany ustawienia elementów układu, zarejestrowany sygnał, w zależności od energii wiązki padającej, może stanowić od 100 do

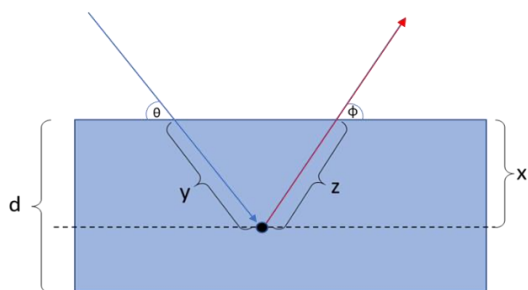
60% całkowitej intensywności widm. Dlatego też, wykorzystując model teoretyczny możliwe jest uzupełnienie i uzyskanie pełnej informacji o intensywnościach fluorescencyjnych dla wszystkich energii wiązki wzbudzającej próbkę.

4.2.3. Poprawki na efekty samo absorpcji

Wykonane pomiary są obarczone efektami samoabsorpcyjnymi – zarówno promieniowanie pierwotne, jak i emitowane promieniowanie fluorescencyjne, są rozpraszane oraz pochłaniane na drodze wyjścia z badanego materiału. Prowadzi to do uzyskania intensywności niezgodnych z faktyczną intensywnością wyemitowanego promieniowania. Zmiana taka jest tym bardziej widoczna im grubsza jest badana próbka. Konieczne jest zatem uwzględnienie efektów samoabsorpcyjnych, co jest możliwe dzięki wykorzystaniu prawa Lamberta-Beera:

$$I = I_0 e^{-\mu_{(E)} \rho d}, \quad (4.3)$$

gdzie I_0 oznacza wartość intensywności promieniowania pierwotnego, I jest intensywnością po pokonaniu drogi d wewnątrz materiału, ρ oznacza gęstość materiału a $\mu_{(E)}$ jest masowym współczynnikiem pochłaniania promieniowania w materiale dla energii E . Rysunek 4.10. przedstawia schematycznie geometrię pomiaru oraz drogę pokonaną przez promieniowanie, oznaczone przez y oraz promieniowanie fluorescencyjne, oznaczone przez z , konieczne do określenia efektów samoabsorpcyjnych. Promieniowanie pada na próbkę pod kątem θ , docierając do punktu absorpcji pokonując drogę y . Następnie wytworzone promieniowanie fluorescencyjne opuszcza próbkę pod kątem ϕ pokonując drogę z [111].



Rysunek 4.10. Reprezentacja drogi promieniowania w próbce. Promieniowanie pierwotne padając na próbkę pod kątem θ pokonuje drogę y , gdzie zostaje zaabsorbowane. Następnie wyemitowany foton opuszcza próbkę

Uwzględniając geometrię układu, równanie 4.3 dla promieniowania fluorescencyjnego, opuszczającego próbkę z głębokości x , można zapisać w postaci [111]:

$$I = \int_0^d I_0 \omega \mu_0 e^{-\left(\frac{\mu_T}{\sin(\theta)} + \frac{\mu_f}{\sin(\phi)}\right)x} dx, \quad (4.4)$$

gdzie I oznacza intensywność promieniowania fluorescencyjnego po opuszczeniu próbki, I_0 to intensywność wiązki padającej, ω to wydajność fluorescencji, μ_0 to przekrój czynny na fotojonizację, μ_T to całkowity współczynnik absorpcji na drodze y dla energii odpowiadającej energii wiązki padającej. μ_f natomiast to całkowity współczynnik absorpcji na drodze z dla energii odpowiadającej promieniowaniu fluorescencyjnemu. Poprzez x oznaczono głębokość punktu absorpcji, θ to kąt padania na próbkę a ϕ to kąt pod jakim promieniowanie opuszcza próbkę na drodze do detektora. Warto podkreślić, że iloczyn $I_0 \omega \mu_0$ określa intensywność promieniowania fluorescencyjnego wytworzonego w próbce.

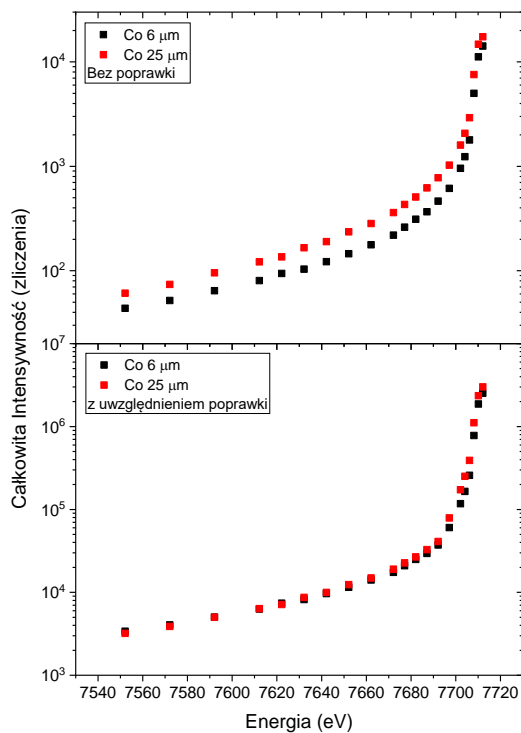
W przeprowadzonym eksperymencie zastosowano geometrię, w której promieniowanie padało oraz opuszczało próbkę pod kątem 45° , po scałkowaniu prawej strony równania 4.4 po całej grubości próbki, otrzymujemy wyrażenie na zmierzoną wartość intensywności promieniowania fluorescencyjnego [111]:

$$I = I_0 \omega \mu_0 \frac{1 - e^{-\sqrt{2} \cdot x \cdot \rho \cdot (\mu_0 + \csc(\phi) \cdot \mu_f)}}{\rho \cdot (\mu_0 + \csc(\phi) \cdot \mu_f)}, \quad (4.5)$$

W oparciu o równanie 4.5. skorygowano zmierzone widma fluorescencyjne, uwzględniając współczynniki pochłaniania dla odpowiednich energii fotonów wiązki padającej, fluorescencyjnej, a także kąt padania promieniowania fluorescencyjnego na kryształ spektrometru. W celu naniesienia poprawek wykorzystano kod napisany w programie *Mathematica*, stanowiący załącznik nr 1 do niniejszej pracy.

Na rysunku 4.11. przedstawiono intensywność sygnałów, uzyskanych dla dwóch grubości próbek tego samego pierwiastka dla różnych energii promieniowania pierwotnego ustalonej poniżej krawędzi jonizacji, przed oraz po zastosowaniu obliczonej poprawki na efekty samoabsorpcyjne. Wykres w panelu górnym przedstawia wartość intensywności zmierzonych widm, przed zastosowaniem poprawki na efekty samoabsorpcyjne, natomiast w panelu dolnym przedstawiono całkowitą intensywność tych widm po zastosowaniu odpowiedniej poprawki. Scałkowane widma dostarczają całkowitą intensywność pomiarów rozpraszania nieelastycznego poniżej progu jonizacji dla folii kobaltowych o grubościach 6 oraz $25 \mu\text{m}$ dla energii w zakresie od ok 150eV poniżej progu jonizacji do ok 15eV poniżej progu jonizacji.

Zastosowanie poprawki na efekty samoabsorpcyjne spowodowało zniwelowanie różnicy intensywności dla obu pomiarów, co oznacza, że poprawka została obliczona w sposób prawidłowy, a uzyskana wartość całkowitej intensywności widm odzwierciedla rzeczywistą ilość wyemitowanego przez próbkę wtórnego promieniowania fluorescencyjnego. Zgodność otrzymanych intensywności dla dwóch grubości próbek potwierdza, że zaproponowana metodologia uwzględnia efekty geometryczne oraz wynikające z geometrii pomiaru efekty samoabsorpcji. Dlatego też w analizie danych opisana procedura została wykorzystana także w przypadku pomiarów, dla których dostępna była wyłącznie jedna grubość próbek. Dzięki zastosowaniu poprawek, możliwe jest uzyskanie wartości intensywności promieniowania fluorescencyjnego, nieobciążonego błędem wynikającym z efektu samoabsorpcji.



Rysunek 4.11. Wartości całkowitej intensywności widm rozpraszania nieelastycznego przed (górny panel) oraz po (dolny panel) uwzględnieniu poprawek na efekty samo absorpcyjne.

4.2.4. Wyznaczenie wartości przekrojów czynnych

Wartość intensywności mierzonej w procesie fotojonizacji jest definiowana poprzez intensywność wiązki padającej, przekrój czynny, wydajność fluorescencji oraz wydajność układu detekcji. Pomiarów dla widm fluorescencyjnych, zarejestrowanych dla energii wiązki zarówno powyżej jak i poniżej krawędzi absorpcji, zostały wykonane w tych samych warunkach. Wartość przekroju czynnego na proces wzbudzenia powyżej progu jonizacji jest dobrze znana i dostępna w tablicach i opracowaniach z zakresu fizyki atomowej.

Gdy pomiary zarówno dla procesu powyżej, jak i poniżej progu absorpcji wykonane są w tych samych warunkach eksperymentalnych, można rozisać układ równań opisujący intensywność dla obu zjawisk. Wartość wydajności fluorescencji również przyjęto za jednakową [112,113] zakładając że stosunek zaników radiacyjnych do nieradiacyjnych jest stały i niezależny od energii wiązki padającej. Założenie to jest zgodne z wcześniejszymi badaniami [112–114].

Dla energii fotonów powyżej krawędzi jonizacji, wyrażenie na intensywność fluorescencji można zapisać w postaci:

$$I_{K\alpha} = I_0 \cdot \sigma_K \cdot \Omega \cdot \omega_k, \quad (4.6)$$

gdzie I_0 określa intensywność wiązki padającej, $I_{K\alpha}$ oznacza intensywności zarejestrowanych widm fluorescencyjnych $K\alpha_{1,2}$, $\sigma_{K\alpha}$ reprezentuje przekrój czynny na jonizację powłoki K, Ω to wydajność układu eksperymentalnego, a ω_k to wydajność fluorescencji. W przypadku energii fotonów poniżej progu jonizacji, równanie przyjmuje analogiczną postać:

$$I_{pr} = I_0 \cdot \sigma_{pr} \cdot \Omega \cdot \omega_k, \quad (4.7)$$

gdzie I_{pr} to intensywność zarejestrowanych widm poza-rezonansowych a σ_{pr} to przekrój czynny na wzbudzenie powłoki K, dla energii poniżej progu jonizacji.

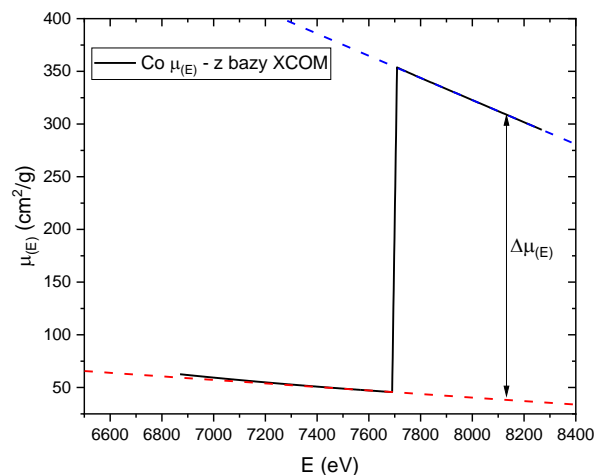
Na podstawie powyższych równań przekrój czynny na rozpraszanie poniżej progu absorpcji danego pierwiastka, zakładając te same warunki pomiarowe oraz tę samą wydajność fluorescencji dla obu procesów, można zapisać następująco:

$$\sigma_{pr} = \frac{I_{pr} \cdot \sigma_K}{I_{K\alpha}} \quad (4.8)$$

Do wyznaczenia przekroju czynnego procesu dla energii fotonów poniżej progu jonizacji konieczna jest zatem znajomość intensywności zarówno widm przejść $K\alpha$, jak i intensywności widm rozpraszania poza-rezonansowego, zmierzonych w tych samych warunkach eksperymentalnych.

Intensywność widm fluorescencyjnych wyznaczono za pomocą scałkowania skalibrowanych oraz skorygowanych na efekty samoabsorpcyjne widm, uwzględniając także obliczenia teoretyczne kształtu widma omówione w rozdziale 4.3.2. Ponadto do wyznaczenia wartości przekroju czynnego konieczne jest także wykorzystanie

stabilizowanych wartości przekroju czynnego na fotojonizację danej powłoki - σ_K , dla odpowiedniej energii wiązki. Wartości te zostały pobrane z bazy *XCOM: Photon Cross Sections Database* [115]. Baza danych XCOM dostarcza danych dla całkowitych przekrojów czynnych na proces fotojonizacji dla dowolnego pierwiastka i w szerokim zakresie energii od 1keV do 100GeV. W celu określenia przekroju czynnego na fotojonizację danej powłoki należy od całkowitego przekroju czynnego podanego w tablicy XCOM odjąć wartość odpowiadającą przekrojom czynnym dla wyższych powłok [27]. Na rysunku 4.12., przedstawione są wartości przekrojów czynnych na fotojonizację, pobrane z bazy XCOM. Do danych w zakresie energetycznym przed i za krawędzią absorpcji dopasowano funkcje, zaznaczone na wykresie przerywanymi liniami prostymi, co umożliwi wyznaczenie wartości tzw. skoku absorpcji, który odpowiada wartości przekroju czynnego na fotojonizację powłoki K (zaznaczony schematycznie na wykresie za pomocą strzałki). W celu wyznaczenia wartości przekroju czynnego na fotojonizację, dokonano ekstrapolacji danych w zakresach poniżej progu jonizacji. Następnie wartość tę odjęto od wartości tablicowej, dla energii równej 100eV powyżej progu jonizacji, przy której zmierzone zostały widma $K\alpha$ badanych pierwiastków. Korzystając z tej wartości oraz z równania 4.8 można wyznaczyć wartość przekroju czynnego w jednostkach cm^2/g lub po przeliczeniu w cm^2 .



Rysunek 4.12. Wykres przedstawiający wartość przekroju czynnego na fotojonizację kobaltu, zacierpnięte z bazy danych XCOM [115]. Widoczny jest wyraźny skok absorpcji, który należy uwzględnić podczas wyznaczania wartości przekroju czynnego na fotojonizację powłoki dla energii powyżej progu. W tym celu dopasowano proste, zaznaczone na wykresie kolorami czerwonym i niebieskim, oraz dokonano ekstrapolacji dla danych znajdujących się przed progiem jonizacji.

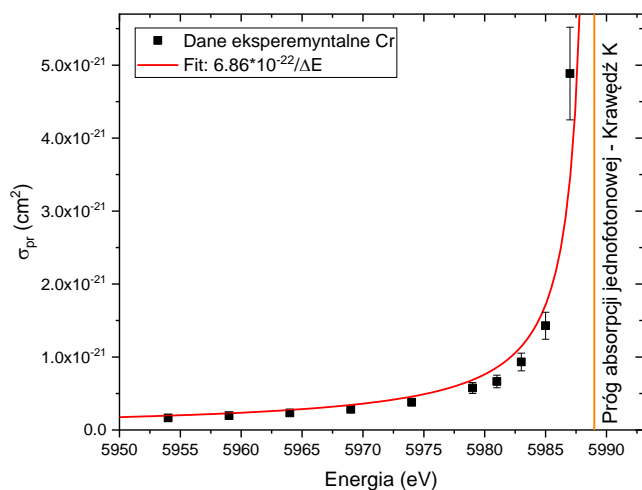
4.3. Omówienie wyników i dyskusja

W tym rozdziale omówione zostaną wyniki uzyskane z wykorzystaniem procedury analizy danych przedstawionej w rozdziale 4.3. Wyznaczone zostały wartości przekrojów czynnych dla procesu rozpraszania poza-rezonansowego przy energiach poniżej progu jonizacji, dla pierwiastków o liczbach atomowych od 24 do 30 – w przypadku pomiarów poniżej krawędzi K, oraz od 72 do 78 – dla pomiarów poniżej krawędzi L.

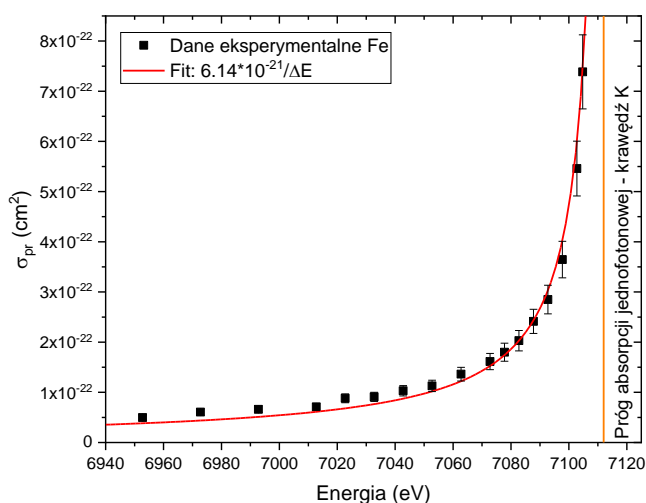
Większość obliczeń wykonano za pomocą środowiska obliczeniowego *Mathematica v.11.3* przy wykorzystaniu dedykowanych skryptów, stanowiących załączniki nr 2 oraz 3. Dzięki zastosowaniu napisanych kodów obliczeniowych, możliwe było nie tylko przeprowadzenie szeregu koniecznych obliczeń, ale także zachowanie pełnej kontroli nad zastosowanymi metodami obliczeniowymi oraz parametrami wykorzystywanymi w obliczeniach funkcji, między innymi funkcji danej równaniem nr 4.2.

4.3.1. Wyznaczenie przekrojów czynnych przy krawędzi absorpcji K

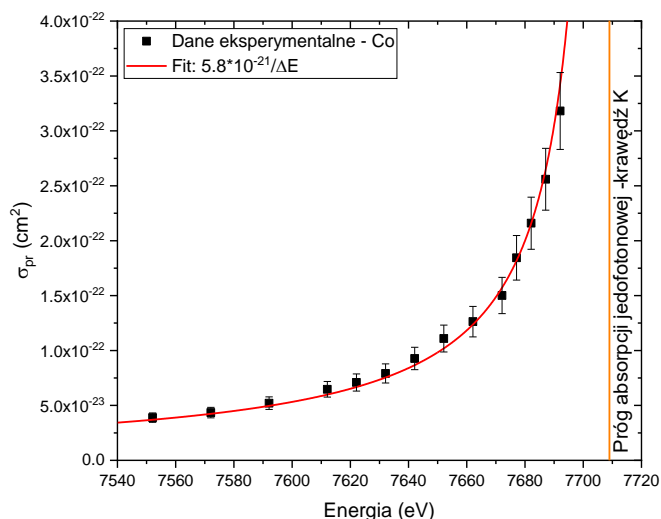
Wartości wyznaczonych przekrojów czynnych, dla pierwiastków o liczbie atomowej od 24 do 30, przedstawiono na rysunkach od 4.13 do 4.18. Otrzymane wyniki pokazują, że wartości przekrojów czynnych znajdują się w granicach od $\sim 4.8 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$ do $1.3 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$. Zależność energetyczna przekrojów czynnych wykazuje silny wzrost wartości wraz ze zbliżaniem się energii wiązki pierwotnej do progu jonizacji pierwiastka. Dla porównania przekrój czynny na jonizację powyżej krawędzi absorpcji, jest rzędu 10^{-20} cm^2 zatem jest większy od jednego do trzech rzędów wielkości od otrzymanych przekrojów czynnych dla energii poniżej progu jonizacji. Można również zauważyć, że wartość przekroju czynnego zmienia się również w zależności od liczby atomowej pierwiastka. Na wartość niepewności wyznaczonych przekrojów czynnych składa się niepewność pomiaru wynikająca z intensywności mierzonych widm. Kolejnym czynnikiem jest niepewność wykorzystanych do obliczenia wartości przekroju czynnego na jonizację powłoki, pobranych z bazy *XCOM: Photon Cross Sections Database*, które podane są z dokładnością na poziomie 10% [115]. Wyznaczone na podstawie danych eksperymentalnych oraz wartości tablicowych przekroje czynne obarczone są całkowitą niepewnością rzędu 15%.



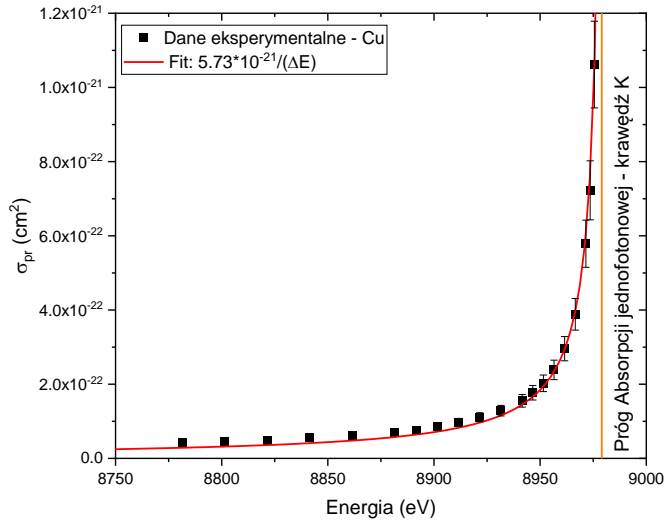
Rysunek 4.13. Wartości wyznaczonych przekrojów czynnych (czarne punkty) dla chromu, wraz z dopasowaną funkcją zależności energetycznej daną równaniem 4.9. (czerwona linia). Pomarańczowa, pionowa linia oznacza wartość progu absorpcji K pierwiastka.



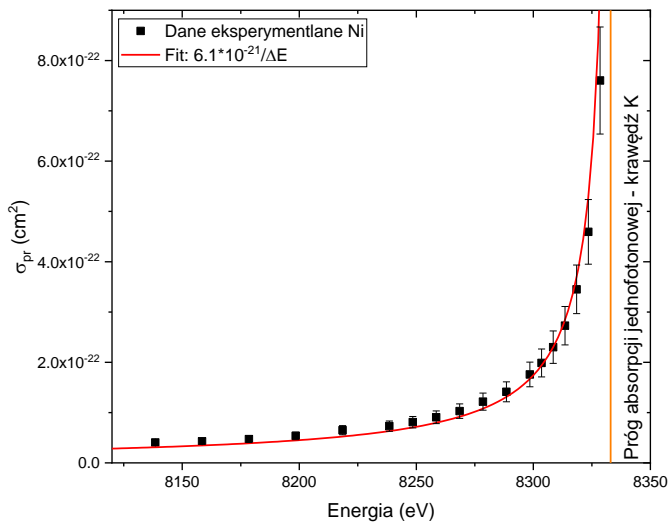
Rysunek 4.14. Wartości wyznaczonych przekrojów czynnych (czarne punkty) dla żelaza, wraz z dopasowaną funkcją zależności energetycznej daną równaniem 4.9. (czerwona linia). Pomarańczowa, pionowa linia oznacza wartość progu absorpcji K pierwiastka.



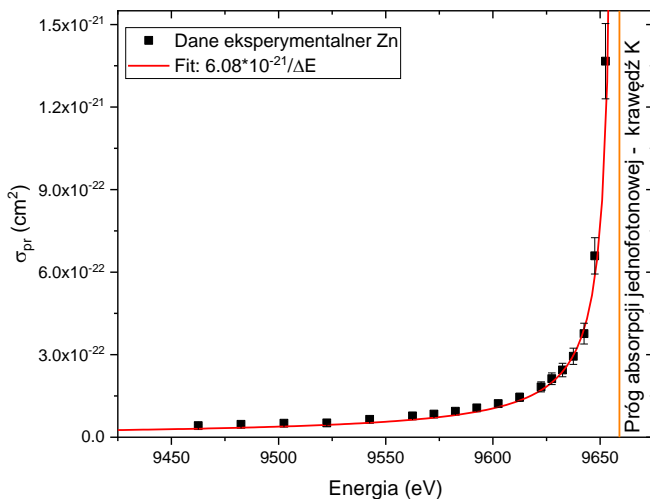
Rysunek 4.15. Wartości wyznaczonych przekrojów czynnych (czarne punkty) dla kobaltu, wraz z dopasowaną funkcją zależności energetycznej daną równaniem 4.9. (czerwona linia). Pomarańczowa, pionowa linia oznacza wartość progu absorpcji K pierwiastka.



Rysunek 4.16. Wartości wyznaczonych przekrojów czynnych (czarne punkty) dla niklu, wraz z dopasowaną funkcją zależności energetycznej daną równaniem 4.9. (czerwona linia). Pomarańczowa, pionowa linia oznacza wartość progu absorpcji K pierwiastka.



Rysunek 4.17. Wartości wyznaczonych przekrojów czynnych (czarne punkty) dla miedzi, wraz z dopasowaną funkcją zależności energetycznej daną równaniem 4.8 (czerwona linia). Pomarańczowa, pionowa linia oznacza wartość progu absorpcji K pierwiastka.



Rysunek 4.18. Wartości wyznaczonych przekrojów czynnych (czarne punkty) dla cynku, wraz z dopasowaną funkcją zależności energetycznej daną równaniem 4.9. (czerwona linia). Pomarańczowa, pionowa linia oznacza wartość progu absorpcji K pierwiastka.

Zaznaczona na rysunkach 4.16. do 4.18. funkcja (czerwona linia), została dopasowana do danych w zakresie energii od ok. 150eV do 15eV poniżej krawędzi absorpcji. Funkcja związana jest z równaniem 4.2, wynikającym z formalizmu Kramersa – Heisenberga, stanowiąc uproszczone przybliżenia rozwiązania całki tego równania po energiach wiązki padającej [50,94]. Funkcja wyraża się wzorem w postaci:

$$\sigma_{(E_0)} = \frac{\sigma'}{(E_i - E_0)}, \quad (4.9)$$

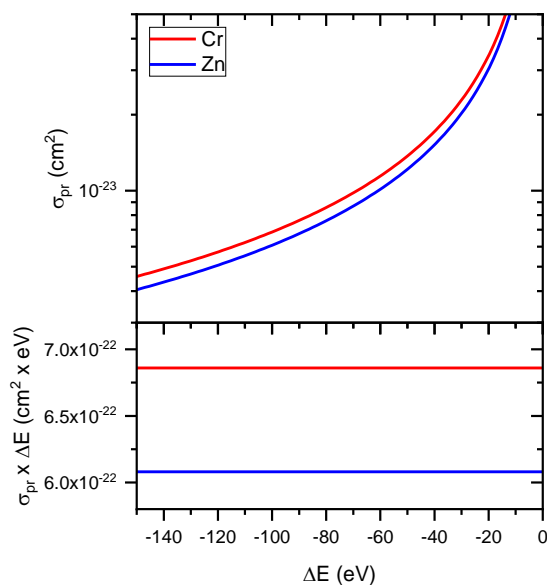
gdzie E_0 oznacza energię fotonów wiązki, natomiast pozostałe parametry otrzymywane są podczas dopasowywania funkcji do danych, przy czym E_i oznacza energię jonizacji odpowiedniej krawędzi pierwiastka. Parametr σ' natomiast można rozumieć jako wartość przekroju czynnego dla pierwiastka przy energii wiązki dążącej do energii jonizacji. Jednostką parametru σ' jest cm^2eV . Mianownik powyższej funkcji może być zatem rozumiany jako wartość obniżenia energii wiązki padającej w stosunku do progu absorpcji. Współczynnik normalizacyjny w liczniku można interpretować jako wartość przekroju czynnego w bliskiej odległości od progu absorpcji.

Równanie nr 4.9 wynika z opisanej uprzednio w rozdziale 4.2.1 formuły Kramersa-Heisenberga, będąc uproszczoną aproksymacją scałkowanego równania nr 4.2. Pomimo swojej prostej formuły wyznaczona linia dobrze opisuje uzyskane wyniki eksperymentalne, opisując z dużą dokładnością zależność wartości przekrojów czynnych od energii wiązki padającej. Wartości wyznaczonych parametrów σ' oraz E_i wynikających z równania 4.9 dla badanych pierwiastków umieszczono w tabeli 3. Należy zwrócić uwagę, że mianownik równania 4.9 powinien być interpretowany jako relatywna różnica pomiędzy energią wiązki padającej a progiem jonizacji powłoki, dlatego też wyznaczony parametr E_i odpowiada wartości energii jonizacji powłoki danego pierwiastka.

Tabela 3. Wyznaczone wartości parametrów σ' oraz E_i dla krawędzi K dla mierzonych pierwiastków.

| Z | Pierwiastek | Krawędź K [eV] | E_i [eV] | σ' [$\text{cm}^2 \times \text{eV}$] $\times 10^{-22}$ |
|----|-------------|----------------|------------|--|
| 24 | Cr | 5989 | 5989 | 6.86 |
| 26 | Fe | 7112 | 7113 | 6.14 |
| 27 | Co | 7709 | 7709 | 5.8 |
| 28 | Ni | 8333 | 8335 | 6.1 |
| 29 | Cu | 8979 | 8981 | 5.73 |
| 30 | Zn | 9659 | 9658 | 6.08 |

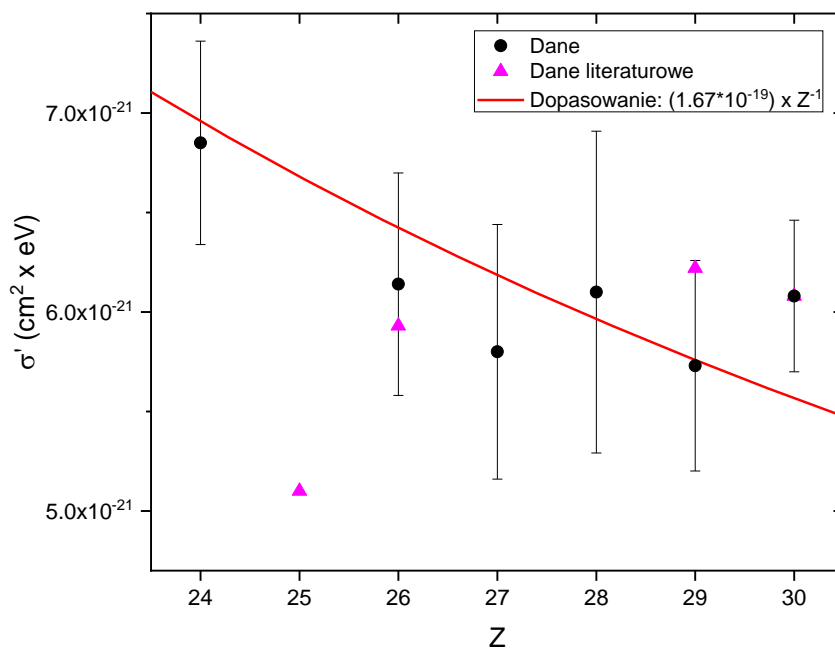
Parametr σ' określa przekrój czynny przemnożony przez wartość różnicy energii wiązki padającej oraz wiązania elektronu na powłoce, określając jednocześnie zależność przekroju czynnego od energii. Parametr ten umożliwia określenie zależności przekrojów czynnych nie w funkcji energii, a różnicy energii wiązki padającej na próbkę i energii jonizacji pierwiastka – ΔE . Obrazuje to rysunek 4.19. porównujący wyniki dopasowania funkcji dla dwóch pierwiastków: chromu oraz cynku w funkcji różnicy energii ΔE . Przedstawione na górnym panelu krzywe, opisują przekroje czynne wskazując na energetyczną zależność przekroju czynnego od energii wiązki padającej promieniowania oraz wykazują różnice w zależności od rozpraszającego atomu. Po przemnożeniu wartości przekrojów czynnych przez wartość ΔE uzyskany wynik jest stałą, będącą w istocie parametrem σ' , który jest niezależny od energii wiązki. W tym przypadku różnica pomiędzy liniami dla dwóch pierwiastków również jest widoczna. Może to wskazywać na zależność wielkości przekroju czynnego także od liczby atomowej pierwiastka.



Rysunek 4.19. Wartości przekrojów czynnych dla chromu oraz cynku, przedstawione na wspólnej osi X (górny panel) w funkcji wartości ΔE , będącą relatywną różnicą pomiędzy energią wiązki padającej i krawędzią jonizacji powłoki. Dolny panel przedstawia wartości przekrojów po przemnożeniu przez wartość ΔE

Korzystając z właściwości parametru opisanego równaniem: $\sigma' = \sigma_{(E_0)} * (E_i - E_0)$, możliwe jest wyznaczenie przybliżonej wartości przekroju czynnego dla dowolnej energii wiązki i wybranego materiału.

W celu określenia możliwej zależności przekrojów czynnych dla rozpraszania poza rezonansowego zbadano zależność parametru σ' w funkcji liczby atomowej badanego pierwiastka. Na rysunku 4.20. przedstawiono wartości parametru σ' uzyskane dla badanych pierwiastków w zakresie liczby atomowej od 24 do 30. Aby porównać otrzymane wyniki z istniejącymi danymi literaturowymi, dostępne przekroje czynne dla różnych energii zostały przeliczone za pomocą równania nr 4.9, uzyskując w ten sposób wartości dla parametru σ' . Określając zależność parametru σ' od liczby atomowej możliwe jest określenie zależności wartości przekroju czynnego od liczby atomowej dla danej powłoki. Do danych dopasowano także funkcję w postaci $\zeta \cdot Z^n$, gdzie wartość ζ (o jednostce $cm^2 eV$), jest wyznaczona w procesie dopasowywania funkcji, Z określa liczbę atomową, a n określa wielomian funkcji. W wyniku takiego dopasowania uzyskano wartości: odpowiednio $\zeta = 1.46 \cdot 10^{-19} cm^2 eV$ oraz $n = -0.96$, przy czym dla dopasowania $R^2 = 0.997$, $p < 0.0001$.



Rysunek 4.20. Wartość przekrojów czynnych niezależnych od energii wiązki w funkcji liczby atomowej pierwiastków. Czarnymi punktami oznaczono dane uzyskane w eksperymencie; różowe trójkąty oznaczają przekonwertowane dane dostępne w literaturze [13–15]. Czerwona linia stanowi funkcję dopasowaną do danych w postaci: $\zeta \cdot Z^n$.

Otrzymana funkcja stosunkowo dobrze opisuje zależność dla przekrojów czynnych w funkcji liczby atomowej rozpraszającego pierwiastka. Biorąc pod uwagę niepewności oraz bliskość obliczonej potęgi w równaniu do jedności, można założyć, że zależność przekrojów czynnych na oddziaływanie, dla zebranych danych przy krawędzi K ma postać $\frac{\zeta}{Z}$. Łącząc ten wynik z uzyskaną wcześniej zależnością energetyczną, można uzyskać bardziej ogólne wyrażenie na wartość przekroju czynnego w procesie absorpcji jednofotonowej poniżej progu jonizacji powłoki, w postaci:

$$\sigma_{pr(Z,\Delta E)} = \frac{1.67 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ eV}}{Z * \Delta E}, \quad (4.10)$$

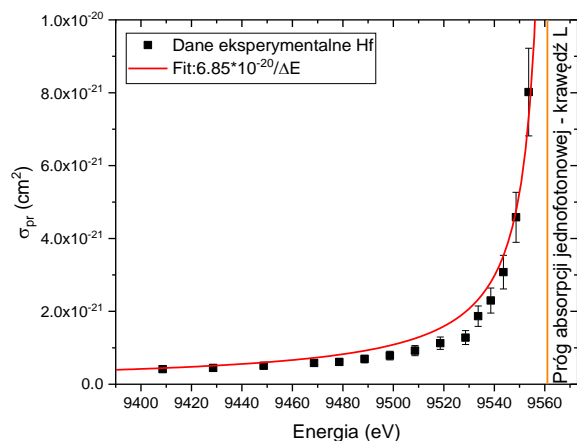
Wyznaczona na podstawie dopasowania funkcji wartość $\zeta = 1.67 \cdot 10^{-19}$ opisuje zależności od liczby atomowej oraz energii wiązki padającej. Dzięki temu możliwa jest estymacja przybliżonej wartości przekroju czynnego na proces absorpcji jednofotonowej poniżej progu jonizacji dla dowolnego pierwiastka przy dowolnej energii wiązki. Ponieważ wartość parametru ζ nie zależy od liczby atomowej ani od energii, można zatem założyć, iż jest wartością stałą dla danego procesu i powłoki. Opisanie w tym rozdziale wyniki

dotyczą relatywnie wąskiego zakresu pierwiastków, znajdujących się w dostępnym na linii eksperymentalnej zakresie energii wiązki. Aby określić czy proponowana zależność od liczby atomowej oraz energii jest poprawna w szerszym zakresie pierwiastków, konieczne jest przeprowadzenie dodatkowych badań dla pierwiastków znajdujących się poza przedstawionym w tej pracy zakresem liczb atomowych.

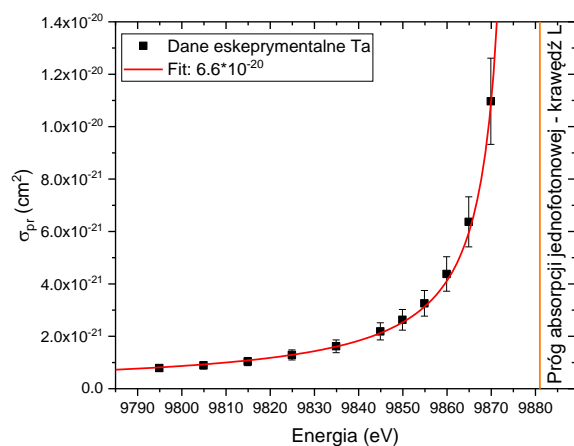
4.3.2. Wyznaczenie przekrojów czynnych przy krawędzi absorpcji L

W przypadku pierwiastków o liczbach atomowych >75 badano wzbudzenia poniżej progu absorpcji dla krawędzi L, ze względu na zakres energii wiązania elektronów na powłoce, w zakresie od 9561eV dla hafnu do 11564eV dla platyny. Dane dla krawędzi L, dla pierwiastków wymienionych uprzednio w tabeli 1 zostały uzyskane w dokładnie ten sam sposób, a procedury kalibracji energetycznej zarejestrowanych widm oraz analizy są analogiczne jak w przypadku danych dla krawędzi K i opisane szczegółowo w podrozdziale 4.2. Podobnie jak w przypadku danych dla krawędzi K, przekroje czynne wyznaczono w oparciu o równania 4.6-4.8, wykorzystując intensywność linii $L\alpha_{1,2}$ do wyznaczenia wartości przekroju czynnego na proces rozpraszania poniżej krawędzi jonizacji L.

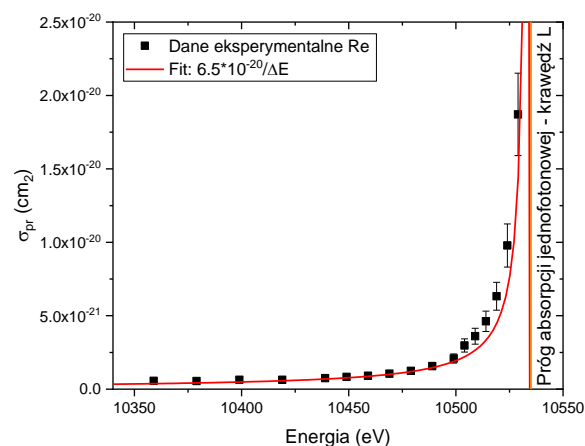
Na rysunkach 4.21.-4.25., zaprezentowano wyniki uzyskanych przekrojów czynnych oraz ich zależność od energii wiązki padającej, wraz z dopasowanymi funkcjami opisanymi równaniem nr 4.9. Wyznaczone wartości znajdują się w granicach od $\sim 2.9 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$ do $\sim 8 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$. Podobnie jak w przypadku danych dla krawędzi K, wyznaczone przekroje czynne wykazują silną zależność w funkcji energii wiązki padającej. Zależność ta została przedstawiona w postaci linii ciągłej na wykresach. Podobnie jak w przypadku krawędzi K, wartość niepewności pomiarowych wynosiła około $\sim 15\%$ wartości wyznaczonych przekrojów czynnych.



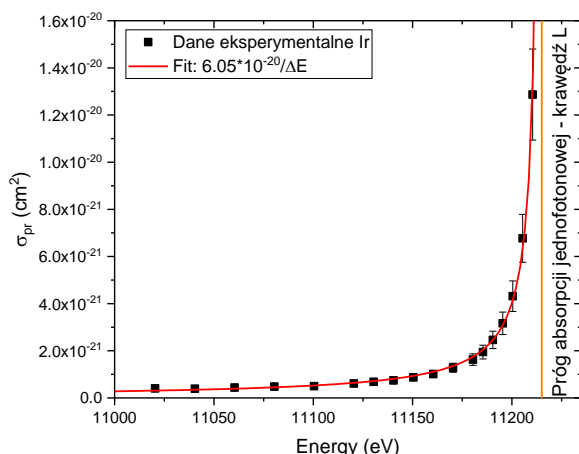
Rysunek 4.21. Wartości wyznaczonych przekrojów czynnych (czarne punkty) dla hafnu, wraz z dopasowaną funkcją zależności energetycznej daną równaniem 4.9. (czerwona linia). Pomarańczowa, pionowa linia oznacza wartość progu absorpcji L pierwiastka.



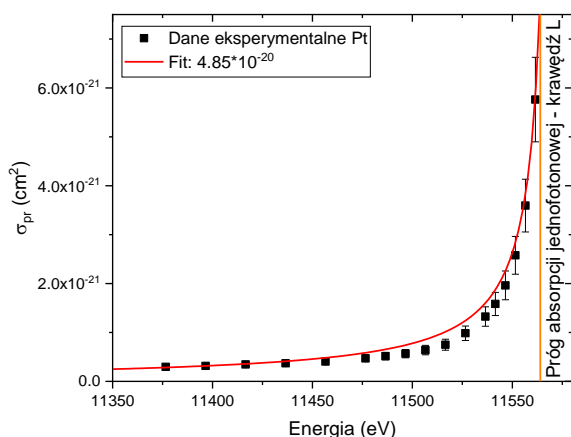
Rysunek 4.22. Wartości wyznaczonych przekrojów czynnych (czarne punkty) dla talu, wraz z dopasowaną funkcją zależności energetycznej daną równaniem 4.9. (czerwona linia). Pomarańczowa, pionowa linia oznacza wartość progu absorpcji L pierwiastka.



Rysunek 4.23. Wartości wyznaczonych przekrojów czynnych (czarne punkty) dla renu, wraz z dopasowaną funkcją zależności energetycznej daną równaniem 4.9. (czerwona linia). Pomarańczowa, pionowa linia oznacza wartość progu absorpcji L pierwiastka.



Rysunek 4.24. Wartości wyznaczonych przekrojów czynnych (czarne punkty) dla irydu, wraz z dopasowaną funkcją zależności energetycznej daną równaniem 4.9. (czerwona linia). Pomarańczowa, pionowa linia oznacza wartość progu absorpcji L pierwiastka.



Rysunek 4.25. Wartości wyznaczonych przekrojów czynnych (czarne punkty) dla platyny, wraz z dopasowaną funkcją zależności energetycznej daną równaniem 4.9. (czerwona linia). Pomarańczowa, pionowa linia oznacza wartość progu absorpcji L pierwiastka.

W tabeli nr 4 przedstawiono wartości otrzymanych parametrów σ' , uzyskanych dla powłoki L badanych pierwiastków oraz otrzymanych z dopasowania wartości E_i .

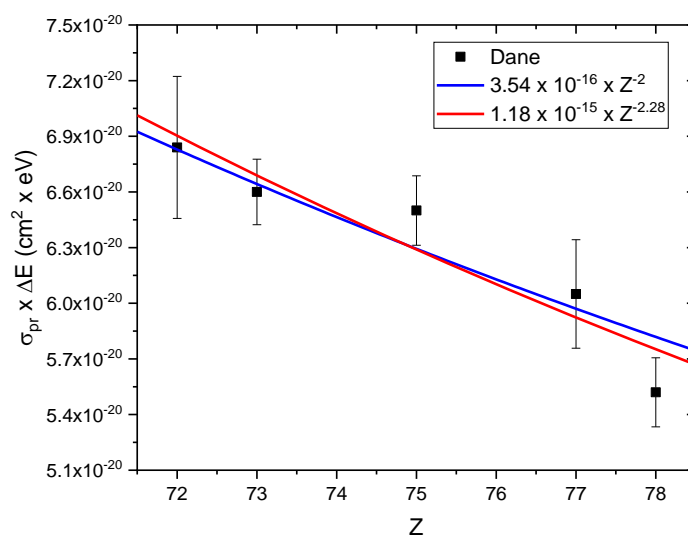
Na rysunku 4.26 przedstawiono wartości parametrów σ' dla pierwiastków, opisanych w tabeli nr 4. Do danych dopasowano także funkcje, w celu określenia wartości parametru ζ , opisującego zależność od liczby atomowej pierwiastków, ponownie dokonano dopasowania krzywej w postaci $\zeta \cdot Z^n$. W wyniku dopasowania uzyskano wartości: $\zeta = 1.18 \cdot 10^{-15}$ oraz $n = -2.28$. Ponieważ w tym przypadku wartość n jest zbliżona do 2, do wyznaczonych wartości przekrojów czynnych dopasowano także funkcje w postaci $\frac{\zeta}{Z^2}$ celem porównania, uzyskując wartość $\zeta = 3.54 \cdot 10^{-16}$. W obu przypadkach wartość parametru R^2 była rzędu 0.999, oraz $p < 0.0001$. Na podstawie przeprowadzonej analizy ogólne wyrażenie na wartość przekroju czynnego w procesie absorpcji jednofotonowej poniżej progu jonizacji powłoki L można zapisać w postaci:

$$\sigma_{pr(Z,\Delta E)} = \frac{3.54 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2 \text{eV}}{Z^2 * \Delta E}, \quad (4.11)$$

Należy podkreślić, że dokładny opis zależności przekrojów czynnych w funkcji atomowej pierwiastka jest głównie ograniczony wąskim zakresem dostępnych danych, który wynika z zakresu energetycznego wiązki na linii pomiarowej SuperXAS oraz materiałów, których krawędź absorpcji mieści się w tym zakresie. Ponadto część z pierwiastków spełniających kryteria energetyczne jest toksyczna, co utrudnia pracę z nimi. W odróżnieniu jednak od poprzednio uzyskanych wyników, przejścia związane z krawędzią L wykazują zależność od liczby atomowej w postaci $\sim \frac{Z}{Z^2}$. W celu dokładniejszego określenia zależności konieczny jest więc szerszy zakres danych dla przekrojów czynnych uwzględniających inne liczby atomowe rozpraszających atomów. Należy podkreślić, że na obecną chwilę nie ma dostępnych żadnych danych eksperymentalnych w zakresie przekrojów czynnych na rozpraszanie poza-rezonansowe w okolicy krawędzi L

Tabela 4. Lista pierwiastków wraz z wyznaczonymi eksperymentalnie wartościami parametrów σ' oraz ΔE dla krawędzi L

| Z | Pierwiastek | Krawędź L [eV] | ΔE [eV] | σ' [$\text{cm}^2 \times \text{eV}$] $\times 10^{-20}$ |
|----|-------------|----------------|-----------------|--|
| 72 | Hf | 9561 | 9563 | 6.85 |
| 73 | Ta | 9881 | 9876 | 6.6 |
| 75 | Re | 10535 | 10533 | 6.52 |
| 77 | Ir | 11215 | 11215 | 6.05 |
| 78 | Pt | 11564 | 11571 | 5.52 |



Rysunek 4.26. Wartość przekrojów czynnych niezależnych od energii wiązki w funkcji liczby atomowej pierwiastków. Czarnymi punktami oznaczono dane uzyskane w eksperymencie. Czerwoną linią oznaczono dopasowaną funkcję w postaci: $\zeta \cdot Z^n$, natomiast niebieską funkcję w postaci: $\frac{\zeta}{Z^2}$.

4.3.3. Porównanie wartości przekrojów czynnych przy krawędziach K oraz L

Podsumowując, opisany powyżej eksperyment wykonany przy użyciu źródła promieniowania synchrotronowego, pozwolił na wyznaczenie wartości przekrojów czynnych na proces absorpcji jednofotonowej poniżej progu jonizacji, dla grupy pierwiastków. Badania przeprowadzono zarówno w okolicach krawędzi jonizacji powłoki K jak i L. Do uzyskanych danych dla różnych energii wiązki padającej, dla każdego pierwiastka wyznaczono funkcję określającą zależność przekrojów czynnych od energii wiązki padającej. Na podstawie przeprowadzonych badań określono zależność przekrojów czynnych w funkcji energii oraz, po raz pierwszy, podjęto próbę wyznaczenia zależności opisującej wartości przekrojów czynnych w funkcji liczby atomowej rozpraszającego pierwiastka. Otrzymane wyniki dla liczby atomowej Z w zakresie od 24 do 30 wskazują na zależność Z^{-1} w przypadku absorpcji przy krawędzi K. Dla pomiarów wykonanych poniżej krawędzi L i liczb atomowych Z w zakresie 72 do 78 zależność przekrojów czynnych została określona jako Z^{-2} . Z powodu ograniczenia wynikającego ze stosunkowo wąskiego zakresu liczby atomowej mierzonych pierwiastków oraz z powodu bardzo małej ilości innych danych literaturowych, jest trudno określić na ile wyznaczone funkcje mogą być

wykorzystane jako ogólna zależność dla szerokiego zakresu liczb atomowych. Różnica w wielomianie funkcji, określającej zależności przekrojów dla powłok K i L, może zostać omówiona z wykorzystaniem równania Kramersa-Heisenberga. Równanie uwzględnia trzy parametry atomowe: energie wiązania oraz szerokości stanów początkowych i końcowych jak również przekroje czynne na jonizację powłoki K i L dla energii powyżej krawędzi absorpcji. Na podstawie danych tablicowych można określić, że zależności szerokości stanów K i L mogą być opisane taką samą zależnością wyrażoną jako Z^2 [99,100,116]. Energie wiązania również opisane są taką samą zależnością dla powłok K i L równą Z^2 [116,117]. W przypadku przekrojów czynnych na jonizację, wartości dla powłoki K w funkcji liczby atomowej wyrażone są funkcją $Z^{-3.5}$ natomiast w przypadku powłoki L przekroje czynne wyrażone są funkcją Z^{-4} [118]. Dlatego, można przypuszczać, że wyznaczone różnice w zależności przekrojów czynnych dla energii poniżej krawędzi absorpcji wynikają i są powiązane z różnicą dla zależności przekrojów przy energiach powyżej krawędzi jonizacji. Aby potwierdzić otrzymane zależności dla przekrojów czynnych w funkcji liczby atomowej, koniecznej jest przeprowadzenie badań uzupełniających w zakresie energii tzw. miękkiego promieniowania rentgenowskiego (poniżej 1000eV). Badania umożliwią określenie przekrojów czynnych dla energii poniżej krawędzi absorpcji L dla pierwiastków 3d oraz poniżej krawędzi K dla pierwiastków o małej liczbie atomowej Z. Pomiar w tym zakresie energetycznym są jednak bardzo trudne do zrealizowania ze względu na bardzo niską wydajność dla przejść fluorescencyjnych. Drugi zakres energetyczny który jest istotny do zbadania w przyszłości to zakres przy energiach powyżej 20keV który pozwoli na wyznaczenie przekrojów czynnych przy energiach poniżej krawędzi dla pierwiastków o liczbie atomowej powyżej 42. Warto jednak podkreślić że trudności w badaniach z wykorzystaniem wysokoenergetycznego promieniowania rentgenowskiego w zakresie kilkudziesięciu tysięcy elektronowoltów wynikają z małej wydajności spektrometrów krystalicznych w tym zakresie energetycznym. Z drugiej strony, wykorzystanie wydajniejszych detektorów ale charakteryzujących się niską zdolnością rozdzielczą nie pozwoli na dokładne określenie kształtu widma fluorescencyjnego. Trudności eksperymentalne oraz wyzwania związane z realizacją badań w wymienionych zakresach energetycznych są powodem małej ilości danych literaturowych dla rozpraszania poniżej krawędzi absorpcji ograniczając określenie zależności przekrojów czynnych w szerokim zakresie liczby atomowej rozpraszającego pierwiastka.

5. Wyznaczenie przekrojów czynnych w zakresie nieliniowego oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materią dla procesu dwufotonowej absorpcji

W rozdziale opisane zostały wyniki badań z dwóch eksperymentów przeprowadzonych z wykorzystaniem laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach, których celem jest poznanie procesu sekwencyjnej absorpcji dwufotonowej (ADF) oraz wyznaczenie wartości przekrojów czynnego dla tego procesu w zakresie twardego promieniowania rentgenowskiego. Zastosowanie impulsów promieniowania rentgenowskiego charakteryzujących się wysoką intensywnością oraz femtosekundową długością impulsu jest kluczowe do badań w zakresie nieliniowego oddziaływania promieniowania z materią. Przeprowadzone prace naukowe skupiały się na badaniu oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z atomami żelaza dla dwóch różnych zakresów energetycznych poniżej progu jonizacji jednofotonowej krawędzi K. Zastosowane zakresy energetyczne odpowiadały warunkom granicznym dla procesu absorpcji dwufotonowej. W pierwszym przypadku badania zostały wykonane dla energii fotonów wiązki wzbudzającej próbkę zaraz poniżej krawędzi absorpcji K żelaza ($\sim 7112\text{eV}$), czyli przy górnej granicy energetycznej dla procesu absorpcji dwufotonowej. Drugi zakres energetyczny odpowiadał dolnej granicy energetycznej dla procesu dwufotonowego która wynosi połowę wartości energii ($\sim 3556\text{eV}$) krawędzi absorpcji K.

5.1. Proces rentgenowskiej absorpcji dwufotonowej przy granicy wysokoenergetycznej

Na wstępie zaznaczę, że osobiście nie brałem udziału w pomiarach przeprowadzonych w ramach tego eksperymentu, a moja rola w projekcie koncentrowała się na analizie danych eksperymentalnych, na przygotowaniu odpowiednich modeli teoretycznych z zastosowaniem równań kinetycznych oraz na interpretacji otrzymanych wyników. Niezależnie, w rozdziale przedstawiony jest opis lasera rentgenowskiego na swobodnych elektronach który został wykorzystany w badaniach oraz podstawowe parametry eksperymentu, które są istotne do analizy danych oraz opracowania wyników.

Do zbadania absorpcji dwufotonowej w zakresie energii blisko energii wiązania elektronów na powłoce K żelaza posłużono się próbkami tlenku (III) żelaza w postaci nanocząstek zawieszonych w wodzie. Wybór materiału pozwala na wykorzystanie próbki podczas eksperymentu w formie strumienia co umożliwia bieżące odświeżanie badanego

materiału i uniknięcie zniszczeń radiacyjnych wywołanych intensywnymi impulsami promieniowania rentgenowskiego. Eksperyment przeprowadzono z wykorzystaniem źródła Linac Coherent Light Source, znajdującego się w Menlo Park w USA [6,119,120]. Ze względu na zastosowanie energii wiązki padającej w okolicy krawędzi K żelaza możliwa była obserwacja dwóch procesów nieliniowych – proces absorpcji dwufotonowej dla energii fotonów ustawionej poniżej krawędzi absorpcji K oraz proces absorpcji nasyconej dla energii fotonów powyżej krawędzi absorpcji K. W celu ilościowej analizy danych, wprowadzono model teoretyczny wykorzystujący dwu- i trzy-poziomowy model atomowy opisujący stany początkowe, pośrednie i końcowe badanych procesów. W badaniach możliwe było określenie wpływu czasu życia stanu końcowego oraz czasowej struktury szpilkowej impulsu promieniowania rentgenowskiego na wydajności procesów nieliniowych [6,91].

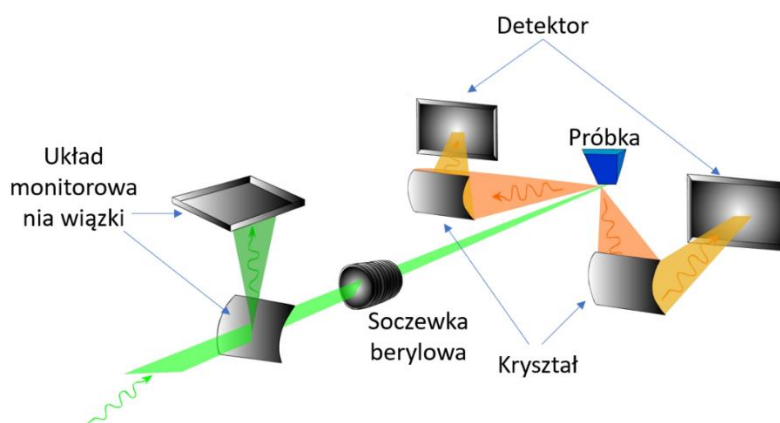
5.1.1. Opis linii i układu eksperymentalnego XPP rentgenowskiego lasera na swobodnych elektronach w Linac Coherent Light Source, USA

Linac Coherent Light Source, jest pierwszym na świecie rentgenowskim laserem na swobodnych elektronach, uruchomionym w roku 2009. Położony w Menlo Park, USA, laser rentgenowski mierzy ok 3.2 km długości, na którą składają się sekcje przyspieszacza liniowego, undulatorów, układów diagnostyki wiązki oraz pomieszczenia eksperymentalne. Laser jest w stanie wygenerować impulsy rentgenowskie o długości od kilkudziesięciu do kilkuset femtosekund. Urządzenie operuje w zakresie energetycznym od ok. 200eV do ponad 9000eV i może dostarczać impulsy z częstością w zakresie pojedynczych impulsów do ~120 Hz. Laser umożliwia uzyskanie wiązek zarówno w trybie SASE, charakteryzujących się stochastyczną strukturą szpilkową jak i tzw. self-seeding, który ogranicza efekty stochastyczne i charakteryzuje się wyższym stopniem monochromatyczności [67,69,83,121,122].

Eksperyment przeprowadzony został na linii eksperymentalnej XPP (ang. *X-ray Pump Probe*), dostarczającej impulsy w zakresie energetycznym twardego promieniowania rentgenowskiego od ~4 keV do ~11 keV, z częstością 120 Hz, 6 Hz, 30 Hz, 10 Hz, 5 Hz lub 1 Hz [6,120,122]. Wiązka może zostać skupiona za pomocą refrakcyjnych soczewek berylowych, zapewniających kontrolę nad jej rozmiarem. Nieskupiona wiązka ma rozmiary ok. 0.5 x 0.5mm², natomiast po zastosowaniu układu ogniskującego, jej rozmiar można regulować w zakresie od 2x2μm² do 500x500μm². Intensywność fotonów

pojedynczego impulsu jest rzędu 10^{12} fotonów/impuls a możliwa do wykorzystania długość impulsów znajduje się w zakresie od 2fs do 200fs. W przeprowadzonym eksperymencie zastosowana długość impulsu to 35fs [6,120] dla której możliwe było otrzymanie najbardziej intensywnych impulsów promieniowania rentgenowskiego.

Układ eksperymentalny wykorzystany do pomiarów przedstawiono na rysunku 5.1. Do detekcji promieniowania fluorescencyjnego wykorzystano podwójny układ spektrometrów w geometrii von Hamosa, umieszczonych w płaszczyźnie horyzontalnej względem próbki. Układ służył do jednoczesnego pomiaru linii $K\alpha$ oraz $K\beta$ atomów żelaza [6,120], a pomiar całkowitej intensywności zmierzonych widm emisyjnych w funkcji energii wiązki padającej został wykorzystany do wyznaczenia widma absorcyjnego XAS w trybie całkowitej fluorescencji.



Rysunek 5.1. Schemat układu pomiarowego zastosowanego do przeprowadzenia eksperymentu. Wiązka lasera rentgenowskiego została skupiona na próbce za pomocą soczewki berylowej. Promieniowanie fluorescencyjne emitowane przez próbkę było zarejestrowane za pomocą spektrometru wykorzystującego dwa kryształy dyfrakcyjne. Energetyczna struktura impulsów promieniowania rentgenowskiego była mierzona za pomocą układu spektrometrów transmisyjnych umieszczonych przed i za próbką. Rysunek opracowany na podstawie referencji [6].

Jako próbkę wykorzystano 4% roztwór nanocząstek tlenku (III) żelaza – Fe_2O_3 , o średnicy ~ 30 nm. Aby zapobiec formowaniu się piany, do roztworu dodano 5ml glikolu polipropylenowego. Próbkę dostarczano w formie strumienia formowanego za pomocą szafirowej głowicy o grubości $200\mu m$ z wykorzystaniem pompy perystaltycznej. Zastosowanie takiego układu umożliwiło ciągłą wymianę próbki pomiędzy kolejnymi

impulsami promieniowania i unikanie obserwowania zniszczeń radiacyjnych. Całość została ustawiona w taki sposób, aby wiązka promieniowania trafiała w obszar jednorodnego przepływu roztworu [6].

5.1.2. Analiza danych

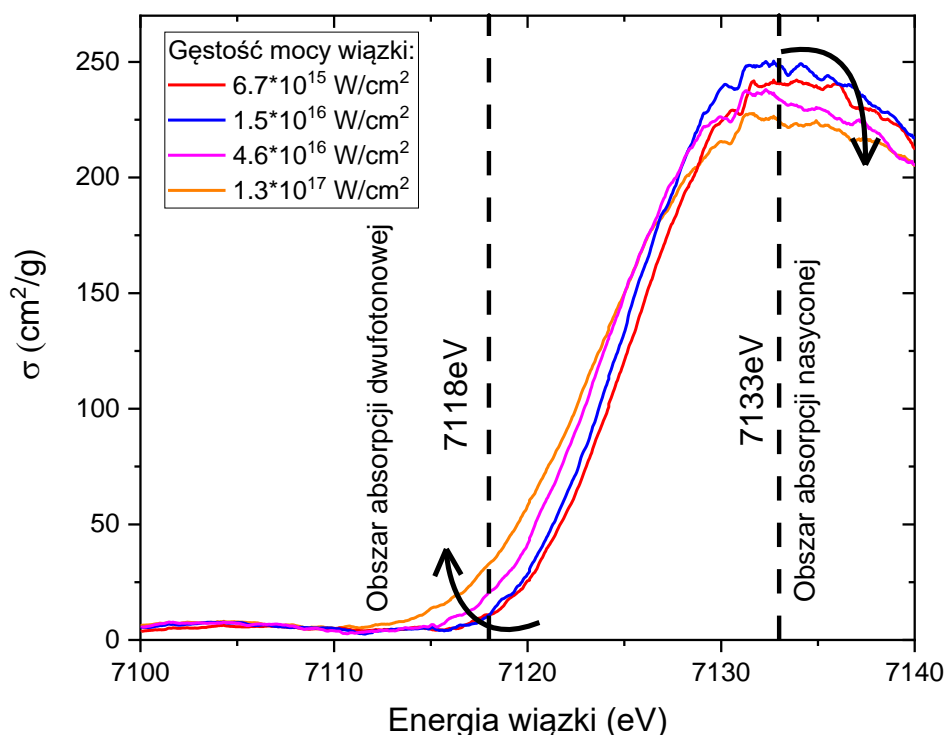
W eksperymencie zmierzono widma absorpcyjne XAS w trybie fluorescencji w okolicy krawędzi absorpcji K żelaza w związku Fe_2O_3 . Pomiary zostały wykonane w zakresie energetycznym od 7100eV do 7140eV oraz dla różnych gęstości mocy promieniowania padającego w zakresie od $2.2 \times 10^{15} \text{W/cm}^2$ do $1.3 \times 10^{17} \text{W/cm}^2$. Zmianę gęstości fotonów na próbce uzyskiwano poprzez zmianę rozmiaru wiązki na próbce z wykorzystaniem ogniskujących soczewek berylowych. Na rysunku 5.2 przedstawione są zarejestrowane widma absorpcyjne wyrażone w jednostkach współczynnika absorpcji (cm^2/g). Na podstawie otrzymanych danych można zaobserwować zmianę w kształcie widma absorpcyjnego oraz w położeniu krawędzi absorpcji dla zwiększających się gęstości promieniowania wzbudzającego próbkę [6,9]. Warto podkreślić, że w badaniach wykorzystana próbka była w formie ciekłego strumienia o prędkości przepływu, która wystarczała na odświeżenie badanego materiału dla każdego nowego impulsu rentgenowskiego [6]. Dlatego też, obserwowane zmiany nie są spowodowane zniszczeniami radiacyjnymi, ale wynikają z oddziaływania pojedynczego impulsu rentgenowskiego z badanym materiałem w czasie trwania długości impulsu równym 35fs.

Na rysunku 5.2 można zauważyć dwie charakterystyczne zmiany w widmie absorpcyjnym w funkcji zwiększającej się gęstości fotonów. Przy energiach 7130eV do 7140eV obserwowany jest kilkuprocentowy spadek współczynnika absorpcji. Tak zmiana sugeruje efekt absorpcji nasyconej, czyli zwiększenie transparentności materiału która jest wywołana silną jonizacją powłoki K [123–125]. Wskutek jonizacji powłoki K oraz następującej po niej bardzo szybkiej rekonfiguracji elektronowej, wstępnie wytworzona dziura rdzenia jest transferowana do wyższych powłok poprzez przejścia elektronowe i radiacyjne [43,126]. Procesy te zachodzą w czasach do kilku femtosekund i powodują usunięcie kolejnych elektronów z atomu. Wskutek takiego procesu, atom pozostaje w stanie wysoko zjonizowanym dla którego energia fotonów wiązki padającej o wartości kilku elektronowoltów powyżej krawędzi absorpcji jest niewystarczająca do dalszej jonizacji powłoki K. Z powodu wymienionych procesów jonizacji i przejść

elektronowych materiał zaczyna być transparentny dla promieniowania rentgenowskiego [124,125,127].

W przypadku energii poniżej krawędzi absorpcji w zakresie 7115eV do 7120eV można zauważyć efekt odwrotny tj. wzrost współczynnika absorpcji dla badanego materiału. Efekt ten jest wywołany zjawiskiem absorpcji dwufotonowej [6,9–11]. Elektrony powłoki K pochłaniają fotony o energii niższej niż energia ich wiązania, przechodząc do pośredniego stanu wirtualnego, o czasie życia poniżej femtosekundy. W przypadku badanych próbek tlenku (III) żelaza, przy energii 7118eV życia pośredniego stanu wirtualnego wynoszą w przybliżeniu $\sim 9 \times 10^{-17}$ s [9,96]. Wysoka gęstość fotonów wiązki umożliwia jednak absorpcję kolejnego fotonu w czasie krótszym od czasu życia stanu pośredniego [9,16,96]. W tym procesie drugi foton dostarcza brakującej energii prowadząc do procesu fotojonizacji atomu. Im większa jest intensywność wiązki tym łatwiej zachodzi proces absorpcji dwufotonowej, co objawia się zwiększoną absorpcją promieniowania w próbce dla kolejnych, wyższych intensywności stosowanych wiązek przy energiach poniżej krawędzi jonizacji [6,9,11].

Ilościowa analiza danych w zmianach widma absorpcyjnego objęła dwie wartości energii wiązki padającej dla obszaru poniżej i powyżej krawędzi absorpcji. Proces absorpcji dwufotonowej został zbadany przy energii 7118eV, natomiast proces absorpcji nasyconej przy energii 7133eV. Energie zostały wybrane na zasadzie kompromisu uwzględniającego intensywność i siłę zmian w sygnale absorpcyjnym z jednoczesnym zachowaniem odpowiedniej odległości od krawędzi jonizacji. Jest to konieczne, aby zminimalizować wpływ przesunięcia krawędzi na zmianę w wartości współczynnika absorpcji powyżej i poniżej krawędzi jonizacji.



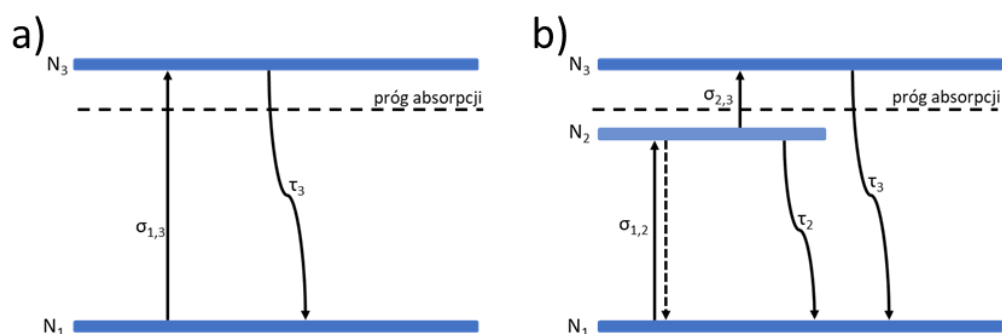
Rysunek 5.1. Widma absorpcyjne tlenku (III) żelaza, zmierzone dla różnych gęstości mocy wiązki padającej.

5.1.3. Model równań kinetycznych

Do opisu mechanizmu oddziaływania nieliniowego promieniowania rentgenowskiego z materią oraz zjawisk absorpcji dwufotonowej i absorpcji nasyconej zastosowano tzw. model równań kinetycznych. Charakteryzuje się on dużą prostotą umożliwiając jednocześnie otrzymanie wyników obliczeń w relatywnie krótkim czasie z zachowaniem satysfakcjonującej dokładności obliczeń. Z tych powodów modele równań kinetycznych są często wykorzystywanym narzędziem do analizy procesów atomowych, w tym zjawisk nieliniowych [6,9,105].

Na rysunku 5.3. przedstawiono graficzną reprezentację zastosowanych w obliczeniach modeli, dla procesów jedno oraz dwufotonowego, uwzględniając odpowiednio dwa oraz trzy poziomy energetyczne. Założone poziomy energetyczne odpowiadają możliwym konfiguracjom atomowym które opisują stan podstawowy, stan pośredni oraz stan końcowy rozpraszającego atomu. W przypadku procesu jedno fotonowego jest to wzbudzenie ze stanu podstawowego (N_1) do stanu pośredniego (N_2) z prawdopodobieństwem przejścia określonym przekrojem czynnym oraz przejście

ze stanu pośredniego N_2 do stanu końcowego poprzez spontaniczny zanik. W modelu założono, że poziom energetyczny stanu początkowego jest równy poziomowi energetycznemu stanu końcowego. W przypadku absorpcji dwufotonowej oraz uwzględniając jej sekwencyjny wariant, uwzględniono wzbudzenie do stanu pośredniego (N_2) opisanego czasem życia τ_2 . Otrzymany stan pośredni N_2 może wrócić do stanu końcowego lub zostać ponownie wzbudzony w wyniku absorpcji drugiego fotonu w czasie τ_2 . Uzyskany w ten sposób stan pośredni N_3 zanika do stanu końcowego w czasie τ_3 . Podobnie jak w przypadku procesu absorpcji nasyconej założono, że poziom energetyczny stanu początkowego jest równy poziomowi energetycznemu stanu końcowego. Warto również zaznaczyć, że zarówno w przypadku procesu nasyconej absorpcji jak również w procesie absorpcji dwufotonowej, stan pośredni N_3 jest taki sam w obu przypadkach i opisuje konfigurację elektronową atomu w której elektron powłoki K jest wzbudzony do stanów powyżej progu absorpcji. Należy jednak podkreślić, że chociaż w obu przypadkach stan N_3 reprezentuje atom w stanie wzbudzonym, to w zależności od procesu różna będzie energia fotoelektronu.



Rysunek 5.3. Schematyczny model dwu (a) oraz trzy-poziomowy (b) dla procesów jedno oraz dwufotonowej absorpcji przy energiach wiązki padającej odpowiednio powyżej i poniżej krawędzi jonizacji pierwiastka. N_1 reprezentuje stan podstawowy atomu. Stan N_2 oznacza wirtualny stan pośredni w procesie absorpcji dwufotonowej a N_3 reprezentuje stan atomu zjonizowanego. $\sigma_{1,2}$, $\sigma_{2,3}$ oraz $\sigma_{1,3}$ oznaczają przekroje czynne dla poszczególnych przejść pomiędzy stanami, a τ_2 i τ_3 oznaczają czasy życia dla odpowiednich stanów pośrednich.

Na podstawie modelu zaprezentowanego na rysunku 5.3., wyprowadzono układy równań kinetycznych opisujących zmiany w populacji stanów atomowych wywołanych oddziaływaniem impulsów promieniowania rentgenowskiego. Dla procesu oddziaływania jednofotonowego i przy energiach fotonów powyżej krawędzi absorpcji, układ równań opisujący populację stanów N_1 i N_3 w funkcji czasu można zapisać w sposób następujący:

$$\frac{dN_1}{dt} = -I(t) * \sigma_k * N_1(t) + \frac{N_3(t)}{\tau_3} \quad (5.1)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = I(t) * \sigma_k * N_1(t) - \frac{N_3(t)}{\tau_3} \quad (5.2)$$

$$N_1 + N_3 = \text{Const} \quad (5.3)$$

gdzie $I(t)$ reprezentują wartość impulsu promieniowania w funkcji czasu, σ_k to wartość przekroju czynnego na fotojonizację powłoki K, N_1 i N_3 odpowiadają populacji stanów w czasie t , a τ_3 to czas życia stanu N_3 . Zastosowany układ równań pozwala na określenie populacji stanów w czasie t dla impulsu promieniowania o intensywności danej rozkładem czasowym $I(t)$. W równaniach 5.1-5.3 uwzględniono zmiany w populacji stanów w procesie jednofotonowym. W tym przypadku jedynym możliwym oddziaływaniem jest wzbudzenie atomów ze stanu N_1 do stanu N_3 , co odpowiada wzbudzeniu elektronu z powłoki K do kontinuum, oraz zaniku spontanicznego ze stanu N_3 do N_1 – opisującego powrót atomu do stanu podstawowego. Równanie 5.3 stanowi warunek normalizacyjny i umożliwia obserwację procesów saturacyjnych za pomocą równań kinetycznych oraz zapewnia warunek skończonej liczby stanów początkowych.

W przypadku oddziaływania przy energiach fotonów poniżej krawędzi absorpcji, należy uwzględnić dwa stany pośrednie (N_2 oraz N_3), dlatego też w tym przypadku układ równań wygląda następująco:

$$\frac{dN_1}{dt} = -I(t) \times (N_1(t) \times \sigma_{1,2} - N_2(t) * \sigma_{1,2}) + \frac{N_2(t)}{\tau_2} + \frac{N_3(t)}{\tau_3} \quad (5.4)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = I(t) \times (N_1(t) \times \sigma_{1,2} - N_2(t) \times \sigma_{2,3} - N_2(t) \times \sigma_{1,2}) - \frac{N_2(t)}{\tau_2} \quad (5.5)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = I(t) \times (N_2(t) \times \sigma_{2,3} + N_1(t) \times \sigma_{1,2}) - \frac{N_3(t)}{\tau_3} \quad (5.6)$$

$$N_1 + N_2 + N_3 = \text{Const} \quad (5.7)$$

Wykorzystując równania 5.1-5.7 możliwe jest określenie populacji stanów początkowych, pośrednich i końcowych w dowolnym czasie t oddziaływania impulsu rentgenowskiego z atomem w funkcji czasu oraz w zależności od intensywności promieniowania przy założeniu dowolnego czasowego rozkładu intensywności $I(t)$. Wartości populacji stanów N_1 odzwierciedla stan podstawowy układu, który może zostać wzbudzony do stanu wyższego z prawdopodobieństwem określonym przez przekrój czynny. Na skutek oddziaływania z wiązką promieniowania elektrony z powłoki K wzbudzone są do wyższych stanów pośrednich. Wraz z depopulacją stanów na powłoce K , spada także prawdopodobieństwo wzbudzenia kolejnych elektronów, i w konsekwencji maleje także współczynnik absorpcji dla badanego układu [105]. Z wykorzystaniem zaproponowanego modelu możliwe jest również wyznaczanie efektów saturacyjnych w procesach nieliniowych które wynikają z bardzo silnej depopulacji stanów N_1 [6,9,105].

Zastosowany układ równań, ze względu na zależność populacji stanów od czasu, pozwala na badanie wpływu rozkładu czasowego kształtu impulsu rentgenowskiego na wydajność procesów nieliniowych, pozwala uwzględniać różne efekty takie jak struktura czasowa impulsów XFEL oraz również pozwala na testowanie modeli z uwzględnieniem różnych czasów życia stanów atomowych.

W przeprowadzonych obliczeniach wykorzystano dwa podejścia opisujące profilowanie intensywności wiązki pierwotnej w funkcji czasu. W najprostszym przybliżeniu, rozkład wiązki można przybliżyć rozkładem Gaussa [6,105]:

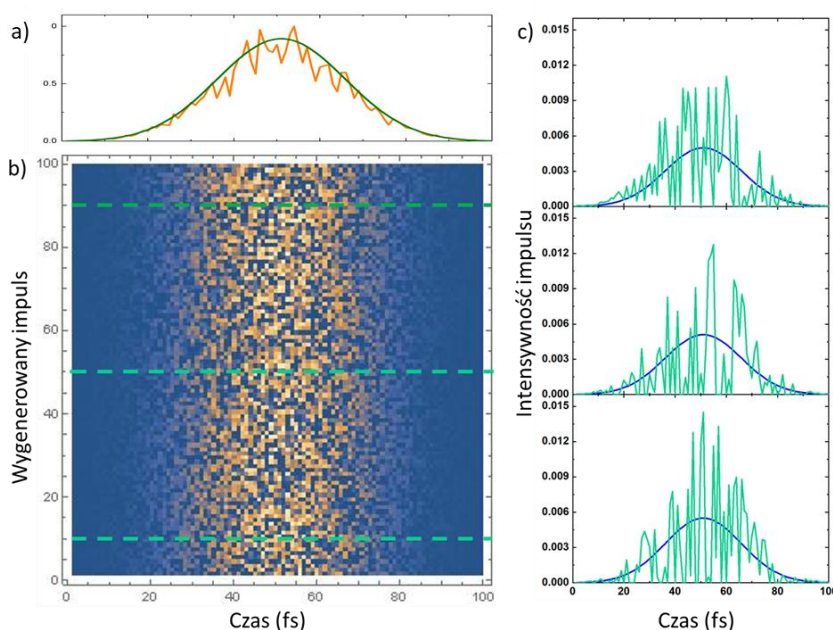
$$I(t) = \frac{I_0}{\sigma\sqrt{2\pi}} \times \exp\left(-\frac{(t)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (5.8)$$

gdzie σ oznacza szerokość impulsu a t położenie maksymalnej intensywności w czasie.

Jest to jednak bardzo ogólne przybliżenie, które raczej reprezentuje uśredniony rozkład impulsów XFEL. Należy podkreślić, że w przypadku pojedynczych impulsów rozkład jest stochastyczny i opisany tzw. strukturą szpilkową o gaussowskim rozkładzie intensywności. Typowa szerokość pojedynczej szpilki takiego impulsu jest poniżej $\sim 1\text{fs}$ a pojedynczy impuls posiada od kilkudziesięciu do kilkuset takich szpilek [49,83,121]. W ramach obliczeń przetestowano modele wykorzystujące zarówno strukturę impulsu

opisaną gładką funkcją jak również impulsy opisane strukturą szpilkową. W celu uwzględnienia stochastycznej natury impulsów promieniowania generowanych przez laser rentgenowski, do obliczeń wykorzystano także generator liczb pseudolosowych z pomocą którego obliczono czasową strukturę szpilkową impulsów XFEL.

Na rysunku 5.4. zaprezentowano przykład wygenerowanych 100 impulsów o czasowej strukturze szpilkowej. Wykres w części **a** reprezentuje sumaryczną wartość wszystkich impulsów. Część **b** wykresu przedstawia wykres dla wszystkich 100 wygenerowanych impulsów. Impulsy generowane były wykorzystując generator losowy z prawdopodobieństwem rozkładu opisanym funkcją Gaussa o szerokości FWHM równej 35fs. W części **c** przedstawiono trzy widma pojedynczych impulsów w funkcji czasu, wraz z obrysowaną dla porównania krzywą rozkładu Gaussa, pokazując zmiany intensywności struktury szpilkowej pojedynczego impulsu która jest typowa dla impulsów wygenerowanych w trybie SASE.



Rysunek 5.4. Wygenerowane impulsy symulujące stochastyczną, szpilkową strukturę czasową charakterystyczną dla impulsów trybu SASE. Impulsy otrzymano za pomocą funkcji rozkładu Gaussa oraz generatora liczb pseudolosowych. W części a zaprezentowano sumaryczny kształt dla 100 wygenerowanych impulsów, które w formie wykresu gęstości zostały umieszczone w części b. Na wykresach w części c narysowano trzy przykładowe, pojedyncze impulsy wraz z bazową krzywą rozkładu gaussa dla porównania.

5.1.4. Proces absorpcji dwufotonowej

Pomiary XAS w funkcji gęstości wiązki padającej zostały wykonane w trybie fluorescencji poprzez pomiar całkowitej intensywności linii fluorescencyjnej. Intensywność rejestrowanej fluorescencji rentgenowskiej jest powiązana z współczynnikiem absorpcji widma XAS poprzez zależność:

$$I_f = \int_0^x I_0 \omega_{K\beta} (1 - e^{-\mu\rho x}), \quad (5.9)$$

gdzie I_f liczba zaników fluorescencyjnych, I_0 intensywność wiązki padającej, $\omega_{K\beta}$ wydajność fluorescencji, μ współczynnik absorpcji a ρ i x odpowiednio gęstość i grubość próbki. Równanie zaniedbuje współczynnik absorpcji dla promieniowania fluorescencyjnego przy drodze wyjścia z ze względu na niską gęstość badanego materiału ($\sim 1.03 \text{ g/cm}^3$) i znikomych efektów samo-absorpcyjnych. Zmierzona liczba fluorescencji na powłokę K jest przedstawiona na rysunku 5.5 [6] w funkcji gęstości fotonów wiązki padającej. Warto zaznaczyć, że wykres przedstawiono w skali podwójnie logarytmicznej. Na wykresie widoczny jest wyraźny wzrost ilości zarejestrowanych fluorescencji emitowanych z próbki, wraz ze wzrostem intensywności wiązki padającej na próbkę. Należy podkreślić, że energia wiązki padającej ustawiona jest poniżej krawędzi absorpcji, dlatego też wzrost fluorescencji rentgenowskiej spowodowany zainicjowaniem zjawiska absorpcji dwufotonowej, zwiększeniem jonizacji powłoki K i w konsekwencji zwiększeniem intensywności fluorescencji. W wyniku procesu absorpcji dwufotonowej atom zostaje zjonizowany a wytworzona dziura rdzenia na powłoce K jest zapełniona poprzez przejście elektronowe z wyższych powłok z jednoczesną emisją promieniowania fluorescencyjnego. Należy podkreślić, że w eksperymencie liczba fotonów na sekundę, czyli liczba fotonów na pojedynczy impuls rentgenowski, była identyczna we wszystkich pomiarach, natomiast zmieniana była gęstość fotonów wyrażona w fotonach/(s \times cm 2) poprzez zmianę rozmiaru wiązki na próbce. Dodatkowo, należy zaznaczyć, że liczba fluorescencji w funkcji gęstości fotonów padających wykazuje kwadratową zależność która jest oczekiwana dla każdego procesu nieliniowego. Na rysunku 5.5 na którym wykorzystano skalę podwójnie logarytmiczną, zależność kwadratowa jest określona stopniem nachylenia krzywej względem osi x. W celach porównawczych, na wykresie za pomocą szarych linii przerywanych zaznaczano trzy funkcje w postaciach: x^1 , x^2 oraz x^3 . Prezentacja danych z wykorzystaniem podwójnej skali logarytmicznej pozwala więc

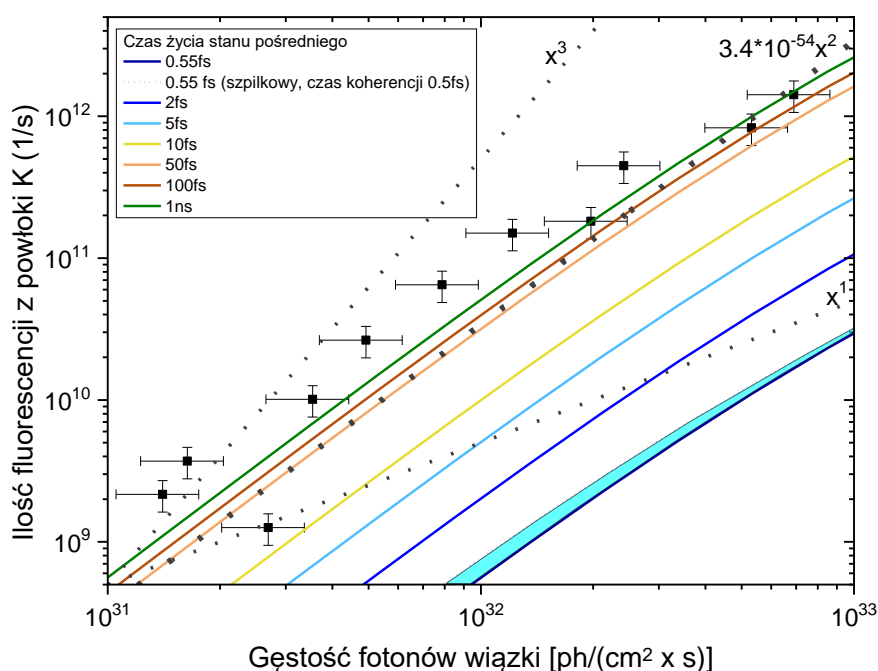
w prosty sposób określić stopień wielomianu, który charakteryzuje zależność danych pomiarowych. Dodatkowo dopasowanie krzywej w postaci $a * x^2$ pozwala na bezpośrednie wyznaczenie przekroju czynnego σ_{ADF} na absorpcję dwufotonową z zależności $I_f = I_0^2 * \sigma_{ADF}$. W badanym przypadku przy energii 7118eV otrzymano przekrój czynny na absorpcję dwufotonową o wartości $3.4 \times 10^{-54} \text{cm}^4 \text{s}$.

Na rysunku 5.5, przedstawione są również wyniki obliczeń otrzymane z wykorzystaniem modelu trypoziomowego równań kinetycznych. W obliczeniach założono różną długość życia stanu wzbudzonego τ_3 w zakresie od 0.55fs (odpowiadającej czasowi życia stanu K t_{1s} [99,100]) do 1ns. Całkowitą liczbę fluorescencji otrzymano na podstawie obliczeń populacji stanów $N_3(t)$. W badanym modelu, stan N_3 opisuje atom wzbudzony w procesie dwufotonowym, zatem ilość zaników fluorescencyjnych na powłokę K można określić poprzez podzielenie populacji stanów N_3 przez czas życia dziury rdzenia K τ_{1s} .

Obliczenia wykonane przy założeniu czasu życia stanu pośredniego τ_3 równego 1ns dobrze opisują uzyskane dane eksperymentalne. Długi czas konieczny do powrotu do stanu podstawowego atomu, czyli do chwili "odzyskania" wszystkich elektronów w atomie, powiązany jest z procesami zaniku dziury rdzenia i transferu stanów dziurowych do wyższych powłok w atomie. W wyniku procesu absorpcji dwufotonowej na powłoce K struktura elektronowa zmienia się z konfiguracji w stanie podstawowym $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ do konfiguracji $1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$. Fluorescencyjne przejście elektronu z wyższych powłok na powłokę K w czasie τ_{1s} pozwala na zapełnienie stanu K ale jednocześnie powoduje powstanie stanów dziurowych na wyższych powłokach ($1s^2 2s^2 2p^5 3s^2 3p^6 3d^6$ lub $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 3d^6$). Równoległe do zaników fluorescencyjnych w atomie zachodzą procesy przejść nieradiacyjnych, takich jak przejścia Augera w wyniku których dodatkowe elektrony są emitowane z atomu prowadząc do konfiguracji elektronowej jak $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^6 3d^6$ lub $1s^2 2s^1 2p^2 3s^2 3p^6 3d^6$. Warto podkreślić, że procesy zaników w atomie i transfer początkowego stanu dziurowego na powłoce K do wyższych powłok zajmuje kilka femtosekund a z powodu wielokrotnych stanów dziurowych na zewnętrznych powłokach atomu, energia jonizacji powłoki K jest jednocześnie przesunięta do wyższych energii nawet o 100eV - 150eV [17,128–131]. Stosunkowo długi czas powrotu, rzędu ns, do stanu podstawowego opisanego kompletną konfiguracją elektronową ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$) po procesie fotojonizacji powłoki K w atomie jest potwierdzony danymi literaturowymi i badaniami przeprowadzonymi na przykład dla arsenku galu (GaAs) który był wzbudzany

przez promieniowanie synchrotronowe w celu fotojonizacji powłoki K galu. Wpływ fotojonizacji wiązką rentgenowską na strukturę elektronową materiału był próbkowany za pomocą lasera optycznego. Badania realizowane przy różnych opóźnieniach impulsu optycznego względem rentgenowskiego były wykorzystane w do określenia transparentności próbki w zakresie optycznym. Eksperyment wykazał, że w wyniku fotojonizacji powłoki K i następujących procesach zaników radiacyjnych i nieradiacyjnych, stany walencyjne które odpowiadają za absorpcję w zakresie optycznym, zostały odtworzone do stanu początkowego w czasie rzędu kilku nanosekund [132].

Aby zbadać ewentualny wpływ struktury czasowej impulsu na wydajność procesów nieliniowych, dla czasu życia $\tau_3 = \tau_{1s} = 0.55\text{fs}$, odpowiadającemu czasowi życia stanu z dziurą na powłoce K, zastosowano także obleczenia dla impulsów naśladowujących strukturę szpicową, charakterystyczną dla trybu SASE. Na podstawie uzyskanych wyników, można stwierdzić, że struktura stochastyczna impulsu wpływa na wzrost wydajności procesu o około 50%. Różnice pomiędzy impulsem gładkim a stochastycznym oznaczono na rysunku 5.5. za pomocą błękitnego pola. W przypadku czasu życia na poziomie 1 ns wpływ struktury czasowej jest znikomy.



Rysunek 5.5. Rysunek przedstawia ilość fluorescencji w funkcji gęstości fotonów wiązki. Dane eksperymentalne uzyskane dla energii 7118eV przedstawione jako czarne punkty. Liniami ciągłymi zaznaczono wyniki obliczeń przeprowadzonych dla obliczonych impulsów o różnej długości czasu

życia stanu pośredniego τ_3 . Błękitne pole oznacza różnicę dla zastosowanych impulsów o strukturze szpilkowej oraz Gaussa.

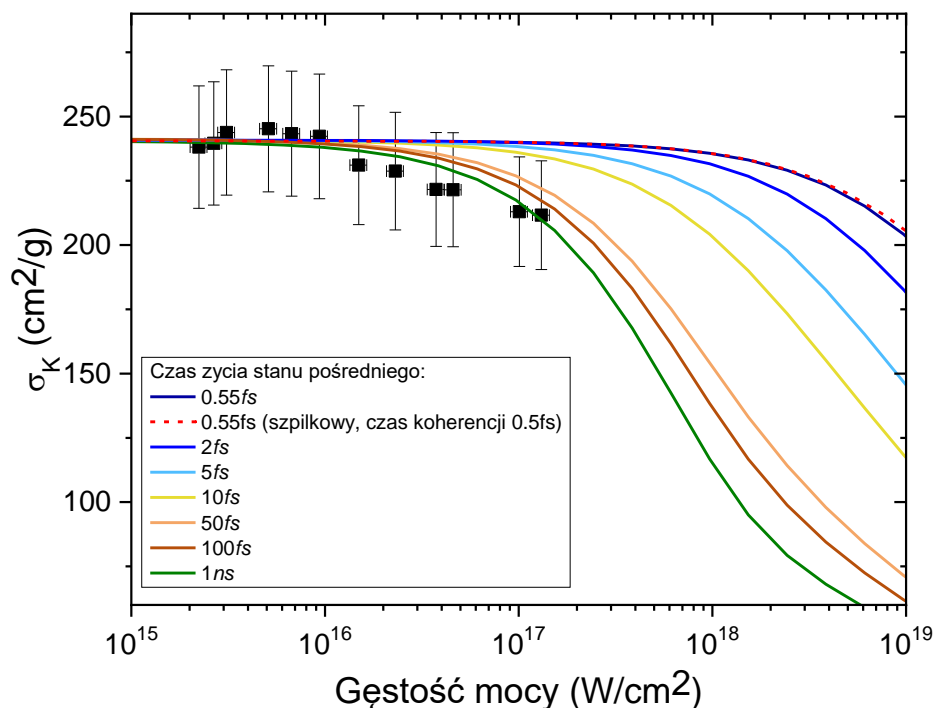
5.1.5. Proces absorpcji nasyconej

W przypadku energii wiązki promieniowania powyżej krawędzi absorpcji zauważono spadek współczynnika absorpcji, przy rosnącej gęstości fotonów wiązki. Efekt ten spowodowany jest zjawiskiem absorpcji nasyconej. Na rysunku 5.6. [6] przedstawiono wartość przekroju czynnego w funkcji intensywności wiązki dla energii 7133eV, tj, 8eV powyżej energii jonizacji K. Za pomocą punktów oznaczono otrzymane dane eksperymentalne, które wykazują spadek wartości przekroju czynnego wraz ze wzrostem intensywności wiązki padającej. Efekt jest dobrze widoczny dla intensywności powyżej 10^{16} W/cm², co dla energii 7133eV odpowiada gęstości fotonów na poziomie $\sim 10^{31}$ fotonów/cm²s. Linie ciągłe oznaczają wyniki obliczeń z wykorzystaniem modelu równań kinetycznych dla różnej długości czasu życia stanu wzbudzonego od 0.55fs do 1ns. Podobnie jak w przypadku absorpcji dwufotonowej, najlepszym dopasowaniem charakteryzują się wyniki obliczeń przy założeniu czasu życia stanu wzbudzonego na poziomie 1ns. Analogicznie jak w przypadku wyników dla absorpcji dwufotonowej, związane jest to z czasem koniecznym do odtworzenia całkowitej konfiguracji elektronowej w atomie. Jonizacja powłoki K i zachodzące równoległe zaniki fluorescencyjne oraz procesy przejść nieradiacyjnych, takich jak przejścia Augera powodują transfer stanu dziury rdzenia do wyższych powłok oraz dodatkową emisję elektronów z atomu, prowadząc do pośrednich konfiguracji elektronowych jak np. $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^6 3d^6$, $1s^2 2s^1 2p^2 3s^2 3p^6 3d^6$ lub $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^4 3d^6$. Dla wielokrotnie zjonizowanego na zewnętrznych powłokach atomu, energia jonizacji powłoki K jest przesunięta do wyższych energii [17,128–131], których wartości są dużo większe niż energie fotonów wykorzystywanych w opisanym eksperymencie. W konsekwencji, mimo dwóch elektronów na powłoce K, nie mogą już zachodzić kolejne procesy jonizacji powłoki K ze względu na niewystraczającą energię fotonów wiązki pierwotnej. Z tego powodu, kolejne procesy jonizacji powłoki K mogą nastąpić dopiero po czasie w którym wszystkie powłoki elektronowe zostaną wypełnione i atom będzie miał konfigurację elektronową $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$.

Warto podkreślić, że stan pośredni N_3 opisany równaniami kinetycznymi jest podobny w przypadku procesu absorpcji nasyconej i absorpcji dwufotonowej i opisuje

atom w stanie zjonizowanym. Dlatego też, czas konieczny do powrotu do początkowej konfiguracji elektronowej będzie bardzo podobny dla badanych procesów. Należy zaznaczyć, że stan N_3 odpowiada atomowi w stanie wzbudzonym, jednakże w przypadku procesu jedno oraz dwufotonowego, różna będzie energia wyemitowanego fotoelektronu. W przypadku procesu absorpcji jednofotonowej przy energii wiązki 7133eV oraz energii wiązania na powłoce K równej 7125eV fotoelektron obdarzony będzie energią 7eV, podczas gdy w przypadku absorpcji dwufotonowej przy energii 7118eV, energia fotoelektronu będzie równa 7111eV.

Wyniki obliczeń przedstawione na wykresie 5.6. pokazują saturację procesu absorpcji nasyconej dla gęstości mocy fotonów wiązki rzędu $\sim 10^{17}$ W/cm². Związane jest to z depopulacją stanu początkowego, oznaczonego w modelu równań kinetycznych poprzez N_1 . Na podstawie wykonanych obliczeń określono, że dla intensywności wiązki powyżej 10^{18} W/cm² proces osiągnie saturację, co oznacza że elektrony powłoki K nie będą brały udziału w pochłanianiu promieniowania rentgenowskiego [1]. Warto podkreślić, że w przypadku krótszych czasów życia τ_3 stanu pośredniego N_3 , efekty saturacji procesu absorpcji nasyconej będą obserwowane przy dużo większych gęstościach mocy fotonów wiązki rzędu $>10^{19}$ W/cm².

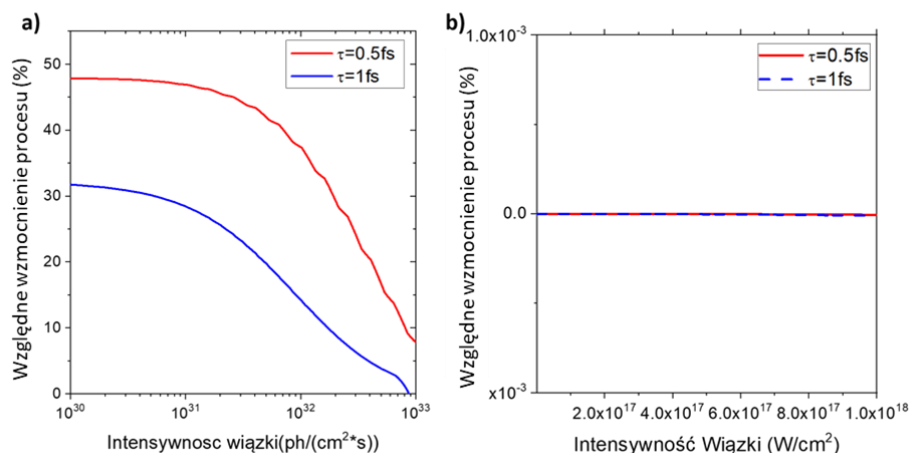


Rysunek 5.6. Wykres przedstawiający przekrój czynny na foto absorpcję w funkcji gęstości mocy wiązki. Dane eksperymentalne uzyskane dla energii 7133eV, przedstawione jako czarne punkty. Liniami ciągłymi zaznaczono wyniki obliczeń przeprowadzonych dla impulsów o różnej długości czasu życia stanu pośredniego τ_3 .

5.1.6. Wpływ struktury czasowej impulsu promieniowania rentgenowskiego na wydajność procesów nieliniowych

W badaniach z wykorzystaniem laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach, ważne jest wyznaczenie wpływu kształtu i struktury czasowej impulsu na wydajność procesów nieliniowych. Jest to istotny aspekt, który pozwoli na przykład na określenie poprawnych procedur analizy danych. W szczególności bardzo ważna jest odpowiedź na pytanie, czy analiza danych w badaniach procesów nieliniowych może być wykonana na uśrednionych danych oraz uśrednionej strukturze czasowej impulsu, czy też konieczne jest zastosowanie analizy impuls po impulsie (z ang. *Shot-to-shot*). Warto jeszcze raz podkreślić że impulsy lasera rentgenowskiego, generowane są w procesie samo wzmacniającej emisji wymuszonej (SASE). W wyniku procesu SASE każda struktura pojedynczego impulsu jest opisana niepowtarzalną czasową strukturą, opartą na rozkładzie Gaussa [49,83].

W celu określenia wpływu struktury czasowej impulsu na wydajność procesów nieliniowych, porównano wyniki obliczeń uzyskanych dla impulsu opisanego strukturą szpilkową z wynikami dla gładkiego rozkładu opisanego funkcją Gaussa [91]. Na rysunku 5.7. przedstawiono obliczone względne wzmocnienie procesu absorpcji dwufotonowej. Obliczenia wykonano zakładając impuls promieniowania rentgenowskiego o długości 35fs, z pojedynczą szpilką struktury czasowej o szerokości 1 fs jak zaprezentowano na rysunku 5.4., co dobrze opisuje dane literaturowe charakteryzujące strukturę impulsów wygenerowanych w trybie SASE [59,83]. Ze względu na czas trwania szpilki około 1 fs efekty wpływu struktury czasowej na wydajność procesów nieliniowych, mogą być obserwowane tylko w przypadku kiedy czas życia stanu pośredniego N_3 jest porównywalny z czasem trwania pojedynczej szpilki. Dlatego też wykonano obliczenia przy założeniu czasu powrotu układu do stanu podstawowego, równego 0.5fs (kolor czerwony) oraz femtosekundy (kolor niebieski). Otrzymany wynik zaprezentowano na rysunku 5.7. a. Obliczenia pokazały, że impulsy o czasowym rozkładzie szpilkowym mogą wpłynąć na wzmocnienie procesu absorpcji dwufotonowej o blisko 50%, dla czasu życia stanu wzbudzonego na poziomie 0.5fs oraz nieco powyżej 30% dla czasu życia 1fs. Otrzymany wynik sugeruje mniejszy wpływ struktury czasowej impulsu rentgenowskiego na wydajność procesów nieliniowych przy dłuższych czasach życia dla stanu końcowego. Warto zauważyć, że wpływ kształtu struktury czasowej impulsu jest również mniejszy przy bardzo dużych intensywnościach wiązki. Wynika to z faktu, że przy gęstościach wiązki rzędu 10^{33} fotonów/(cm²s), gęstość fotonów jest wystraszająca duża do bardzo silnej fotojonizacji atomu przez początkową część impulsu a sama struktura czasowa impulsu przestaje być istotna dla wydajności wzbudzania procesów nieliniowych.



Rysunek 5.7. Względne wzmocnienie dla impulsów stochastycznych oraz gładkie o profilu Gaussa w procesie absorpcji dwufotonowej (a) oraz absorpcji nasyconej. Czerwoną linią oznaczono obliczenia dla czasu życia stanu końcowego równego 0.5fs, a niebieską 1fs.

Wykorzystując taką samą metodologię, zbadano wpływ struktury czasowej impulsu rentgenowskiego na proces absorpcji nasyconej, porównując wartość populacji stanów dla impulsu stochastycznego oraz gładkiego. Obliczenia nie wykazały istotnych różnic dla populacji stanu podstawowego w przypadku impulsu o szpilkowej strukturze czasowej w porównaniu do impulsu gładkiego. Sugeruje to, że struktura czasowa impulsu nie ma znaczącego wpływu na wydajność procesu absorpcji nasyconej. Spowodowane jest to jednofotonowym mechanizmem procesu. Z tego powodu, lokalnie wysoka gęstość fotonów w pojedynczej ‘szpilce’ impulsu nie ma znaczącego wpływu na wydajność procesu.

5.1.7. Podsumowanie wyników

Podsumowując, wyniki eksperymentalne uzyskane w pobliżu krawędzi jonizacji K, czyli przy granicy wysokoenergetycznej dla procesu dwufotonowej absorpcji, wskazują na obecność dwóch zjawisk nieliniowych. Pierwszy proces zaobserwowany poniżej krawędzi jonizacji to zjawisko absorpcji dwufotonowej które odpowiada za zwiększenie absorpcji promieniowania rentgenowskiego w próbce wraz ze wzrostem gęstości fotonów wiązki. Efekty saturacyjne, w tym zjawisko nasycenia absorpcji są możliwe do obliczenia przy pomocy modelu równań kinetycznych, które pozwalają na ilościową analizę procesu oraz

zbadania wpływu struktury impulsu na wydajność procesu. Obliczenia sugerują, że czasowa struktura impulsu promieniowania może wzmacniać wydajność procesu absorpcji dwufotonowej, przy założeniu bardzo krótkiego czasu życia stanu pośredniego N_3 . Dane eksperymentalne ujawniają jednak, że czas życia stanu N_3 jest w istocie dużo dłuższy niż długość impulsu rentgenowskiego, co oznacza, że struktura czasowa impulsu nie wpływa znacząco na wydajność procesu.

Drugi proces, który został zbadany to proces absorpcji nasyconej który zachodzi dla energii wiązki padającej powyżej krawędzi absorpcji. Zjawisko absorpcji nasyconej powoduje zmniejszenie absorpcji promieniowania w próbce wraz ze wzrostem gęstości fotonów wiązki. Efekt ten występuje, gdy elektrony stanu podstawowego wzbudzone są szybciej niż następują przejścia elektronowe ze stanów wyższych pozwalające na powrót konfiguracji elektronowej atomu do stanu podstawowego. Podobnie jak w przypadku absorpcji dwufotonowej, siła zjawiska absorpcji nasyconej jest możliwa do obliczenia za pomocą układu równań kinetycznych. Obliczenia wykonane za pomocą wyznaczonego impulsu o stochastycznej strukturze czasowej, dla procesu absorpcji nasyconej nie wykazały istotnych różnic dla populacji stanów N_1 . W przypadku absorpcji nasyconej, traktowanej jako proces jednofotonowy, depopulacja stanu początkowego zachodzi na skutek bezpośredniej pojedynczej fotojonizacji atomu. Zjawisko to nie zależy zatem od lokalnych gęstości fotonów dla pojedynczej szpilki impulsu SASE, w przeciwieństwie do procesu dwufotonowego, gdzie drugi foton musi zostać pochłonięty w czasie życia wirtualnego stanu pośredniego rzędu 10^{-17} s [9,11,91,96] .

5.2. Proces rentgenowskiej absorpcji dwufotonowej przy granicy niskoenergetycznej

W podrozdziale przedstawione i omówione zostaną wyniki eksperymentu przeprowadzonego z wykorzystaniem lasera rentgenowskiego na swobodnych elektronach SwissFEL. Celem eksperymentu było wyznaczenie wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową w zakresie promieniowania twardego promieniowania rentgenowskiego dla żelaza przy granicy niskoenergetycznej procesu. W tym celu naświetlano próbki impulsami promieniowania o energii fotonów ustalonej w okolicy połowy wartości progu jonizacji powłoki K pierwiastka, wykorzystując przy tym wiązki o różnej gęstości fotonów, uzyskanych poprzez zmianę rozmiaru wiązki.

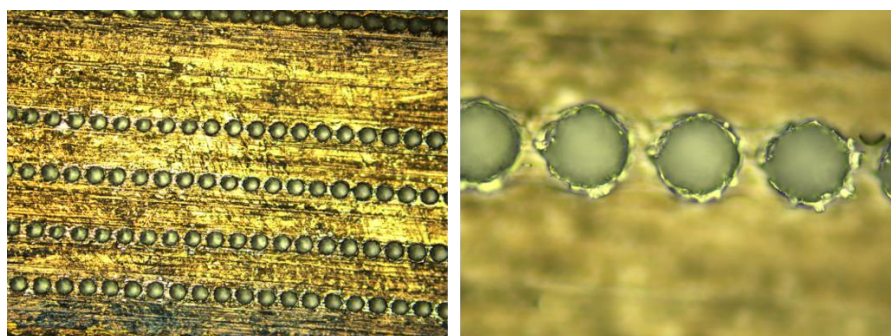
5.2.1. Opis linii i układu eksperymentalnego stacji Alvra rentgenowskiego lasera na swobodnych elektronach SwissFEL, Szwajcaria

Eksperyment przeprowadzono na linii eksperymentalnej ALVRA, lasera rentgenowskiego SwissFEL znajdującego się w Paul Scherrer Institute, Villigen, Szwajcaria. Linia ta operuje w zakresie energetycznym od 2keV do 12.4keV, co jest zakresem wystarczającym do wzbudzenia rdzeniowych powłok atomowych pierwiastków o niskiej i średniej liczbie atomowej Z. Linia oferuje dwa tryby pracy, dostarczając impulsy o szerokim zakresie energetycznym wytworzonych w undulatorze impulsów lub monochromatyczne które oferuje jedynie wąski zakres energetyczny, który zdefiniowany jest przez parametry monochromatora. Dostępny rozmiar wiązki mieści się w granicach od $1\mu\text{m}^2$, dla wiązki w pełni zogniskowanej do 1mm^2 dla wiązki nieskupionej. Czas trwania impulsów dostępnych na linii wynosi od 1fs do 50fs [31,32].

Do detekcji promieniowania wykorzystano identyczny układ spektrometru rentgenowskiego jak w opisano rozdziale 5.1. W układzie spektrometru rentgenowskiego wykorzystano dedykowany pomiarom na laserach rentgenowskich, detektor JUNGFRÄU który jest pikselowym detektorem zaprojektowany specjalnie na potrzeby lasera SwissFEL. Detektor zbudowany jest w ten sposób, że każdy piksel detektora jest wyposażony w jeden, dedykowany układ wzmacniający sygnał [32–34]. W odróżnieniu od detektorów wykorzystywanych na liniach synchrotronowych, którego przykład został opisany w rozdziale 4, każdy piksel zdolny jest nie tylko do zliczania pojedynczych fotonów, lecz także przeprowadzania ich dyskryminacji pod względem energii na poziomie

pojedynczego piksela. Uzyskany w detektorze sygnał wyjściowy jest analogowy, oraz proporcjonalny do całkowitego ładunku zarejestrowanego przez piksel [33,34]. Rozdzielczość dla pojedynczych fotonów oraz wysoki próg nasycenia detektora osiągnięto poprzez zastosowanie specjalnego, potrójnego układu przedwzmacniaczy, w które wyposażony jest każdy piksel detektora. Układ taki dostosowuje poziom wzmocnienia sygnału w zależności od zgromadzonego ładunku w pojedynczym pikselu [33,34].

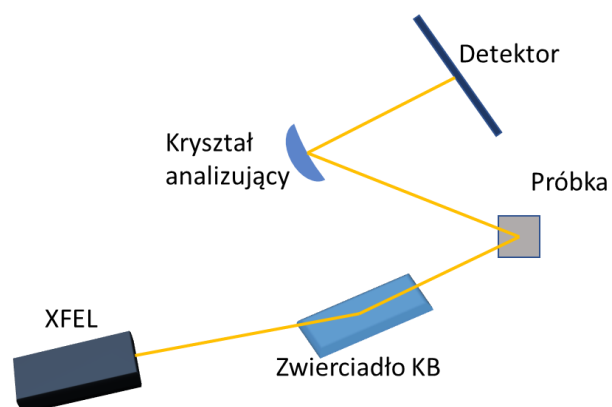
Jako próbki wykorzystano folie metaliczne żelaza firmy Goodfellow, o wysokiej czystości, ok. 99.97%. Podczas pomiarów folie były nieustannie przesuwane za pomocą dedykowanego pozycjonera, w taki sposób, aby kolejne impulsy promieniowania rentgenowskiego trafiały w nowe miejsce na próbce. Jest to konieczne ze względu na destrukcyjny charakter impulsów promieniowania XFEL. Na rysunku 5.8. przedstawiono zdjęcia próbek po przeprowadzonym eksperymencie. Widoczne są na nich uszkodzenia spowodowane impulsami promieniowania pochodzącymi z lasera na swobodnych elektronach. Zdeponowana w próbce energia impulsu w czasie rzędu femtosekund, powoduje rozgrzanie próbki oraz wyparowanie materiału w miejscu trafienia impulsu w czasach rzędu pikosekund [36,133–135].



Rysunek 5.8. Zniszczenia próbki wywołane pojedynczymi impulsami promieniowania lasera rentgenowskiego o wysokiej intensywności. Widoczne na zdjęciach dziury spowodowane są zdeponowaniem wysokiej energii wiązki w niewielkiej przestrzeni próbki.

Schemat układu pomiarowego zastosowanego w eksperymencie przedstawiono na rysunku 5.9. Do formowania wiązki zastosowano zwierciadło Kirkpatrick–Baez [35], promieniowanie fluorescencyjne zarejestrowano za pomocą spektrometru krystalicznego

w geometrii von Hamosa, wykorzystującego cylindrycznie zakrzywiony kryształ analizujący [31,32].



Rysunek 5.9. Schemat układu pomiarowego, wykorzystanego w pomiarach. Wiązka promieniowania została skupiona na próbce za pomocą zwierciadeł KB. Do zebrania widm fluorescencyjnych wykorzystano spektrometr krystaliczny w geometrii von Hamosa.

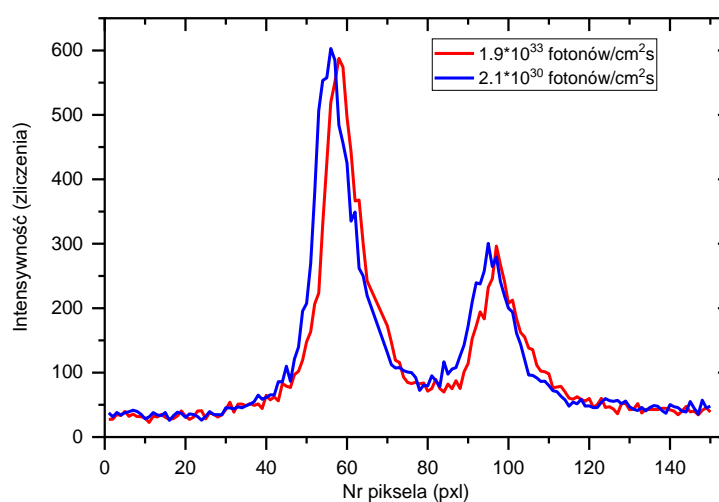
W eksperymencie zastosowano energię poniżej wartości połowy jonizacji powłoki K żelaza równej 3556eV, tj. 3520eV i 3556eV oraz powyżej tj. 3556eV, 3570eV oraz 3600eV, mierząc widma emisyjne $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$ żelaza. Pomiar wykonano dla dwóch rozmiarów wiązki równej $\sim 1 \times 1 \mu\text{m}^2$ oraz wiązki o rozmiarze $\sim 30 \times 30 \mu\text{m}^2$. Długość impulsu promieniowania wynosiła ~ 50 femtosekund. Zmiana rozmiaru wiązki wiąże się ze zmianą gęstości fotonów wiązki padającej na próbkę, o czynnik 900. Dzięki takiej zmianie możliwe jest indukowanie procesów nieliniowych, dla których przekrój czynny jest znacząco mniejszy od procesów zakresu liniowego. Dla każdej z wymienionych energii fotonów, dokonano pomiarów dla około 5000 impulsów promieniowania XFEL.

Należy podkreślić, że największą trudnością w realizacji eksperymentu był fakt wytwarzania trzeciej harmonicznej promieniowania wiązki pierwotnej w undulatorach lasera rentgenowskiego. Promieniowanie to charakteryzuje się dużo niższą intensywnością rzędu $\sim 10^{-3}$ oraz jest równe trzykrotności energii promieniowania rentgenowskiego wytwarzanego jako pierwsza harmoniczna. Z tego powodu wiązka pierwotna lasera XFEL oprócz energii w zakresie 3500eV – 3600eV posiadała również komponent o energiach 10500eV – 10800eV. Intensywność dodatkowego komponentu była rzędu 10^{-4} - 10^{-5} mniejsza, co wynika nie tylko z różnicy w wydajności produkcji promieniowania rentgenowskiego przez wyższe harmoniczne o czynnik 10^{-3} , ale również z różnicy wynikającej z wydajności transmisji promieniowania rentgenowskiego o różnych energiach przez optykę linii eksperymentalnej. Pomimo bardzo niskiej intensywności dodatkowego komponentu, energia fotonów jest wystraszająca do fotojonizacji powłoki K w wyniku liniowego oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z atomami żelaza. W konsekwencji linia fluorescencyjna $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$ żelaza o energiach 6403eV i 6390eV, była

rejestrowana przez spektrometr rentgenowski dla energii wiązki pierwotnej 3500eV – 3600eV. Dlatego też, dodatkowy komponent musi być uwzględniony przy analizie danych dla różnych energii wiązki pierwotnej oraz różnych rozmiarów wiązki, tj. różnych gęstości fotonów.

5.2.2. Analiza danych

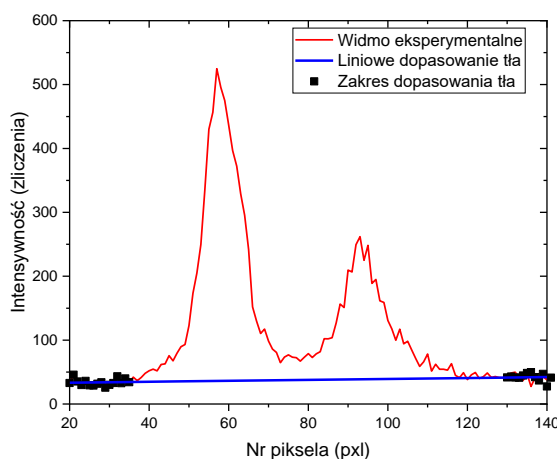
Na rysunku 5.10. zaprezentowano przykładowe, pojedyncze widmo, zarejestrowane dla energii 3600eV, w funkcji pozycji piksela na detektorze. Na panelu przedstawiono dane zarówno dla wiązki skupionej, o wysokiej intensywności (oznaczone kolorem czerwonym) oraz dla wiązki nieskupionej (oznaczone kolorem niebieskim). Widoczne na wykresie sygnały $K\alpha_1$ oraz $K\alpha_2$ są wywołane wzbudzeniem jednofotonowym powłoki K przez komponent trzeciej harmonicznej obecny w wiązce promieniowania. Widoczne na rysunku 5.10 przesunięcie widma emisyjnego w funkcji piksela detektora wynika ze zmiany pozycji wiązki na próbce rentgenowskiej wywołanej ogniskowaniem promieniowania rentgenowskiego zwierciadłami Kirkpatrick–Baez. Z tego powodu, zaprezentowane widma muszą być skalibrowane w energii emisji jak również konieczne jest usunięcie sygnału promieniowania tła.



Rysunek 5.10. Widma fluorescencyjne $K\alpha_{1,2}$ żelaza zmierzone przy energii wiązki równej 3600eV, dla dwóch różnych gęstości wiązki promieniowania rentgenowskiego.

Pierwszym krokiem w analizie danych uzyskanych w eksperymencie jest odjęcie od widm eksperymentalnych komponentu promieniowania tła, pochodzącego od wtórnego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego na próbce i otaczających elementach

układu eksperymentalnego. Sygnał taki należy odjąć od uzyskanych widm. W tym celu wykorzystano punkty znajdujące się na odległych końcach analizowanych widm, dopasowano linię prostą, a następnie odjęto od całości widma, co przedstawiono schematycznie na rysunku 5.11. Tego typu procedura odcięcia sygnału tła jest wystarczająca, ze względu na analizowanie silnych widm fluorescencyjnych $K\alpha_{1,2}$ charakteryzujących się wysokim stosunkiem sygnału do szumu.



Rysunek 5.11. Wykres przedstawiający zarejestrowane widmo $K\alpha_{1,2}$, oznaczone kolorem czerwonym. Kolorem czarnym zaznaczono punkty na podstawie których wyznaczono liniowe dopasowanie poziomu tła oznaczone kolorem niebieskim.

Po odjęciu niepożądanego sygnału tła od widm eksperymentalnych, wykonano kalibrację energetyczną. W tym celu wykorzystano tablicowe wartości położenia maksimum linii emisyjnych $K\alpha_1$ oraz $K\alpha_2$ [117]. Do danych eksperymentalnych, dopasowano konwolucję krzywych Gaussa oraz Lorentza która jest opisana funkcją Voigta. W procedurze kalibracyjnej wyznaczono położenia maksimum dopasowanej funkcji Voigta dla linii $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$ żelaza wyrażone w pikselach a następnie wyznaczono liniową zależność pomiędzy pikselami detektora a energią promieniowania rentgenowskiego wykorzystując dane tablicowe dla położenia sygnału $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$ żelaza równe odpowiednio 6403.84eV oraz 6390.84eV. Ostatecznie dopasowano dla uzyskanych punktów linię prostą, która stanowi krzywą kalibracyjną.

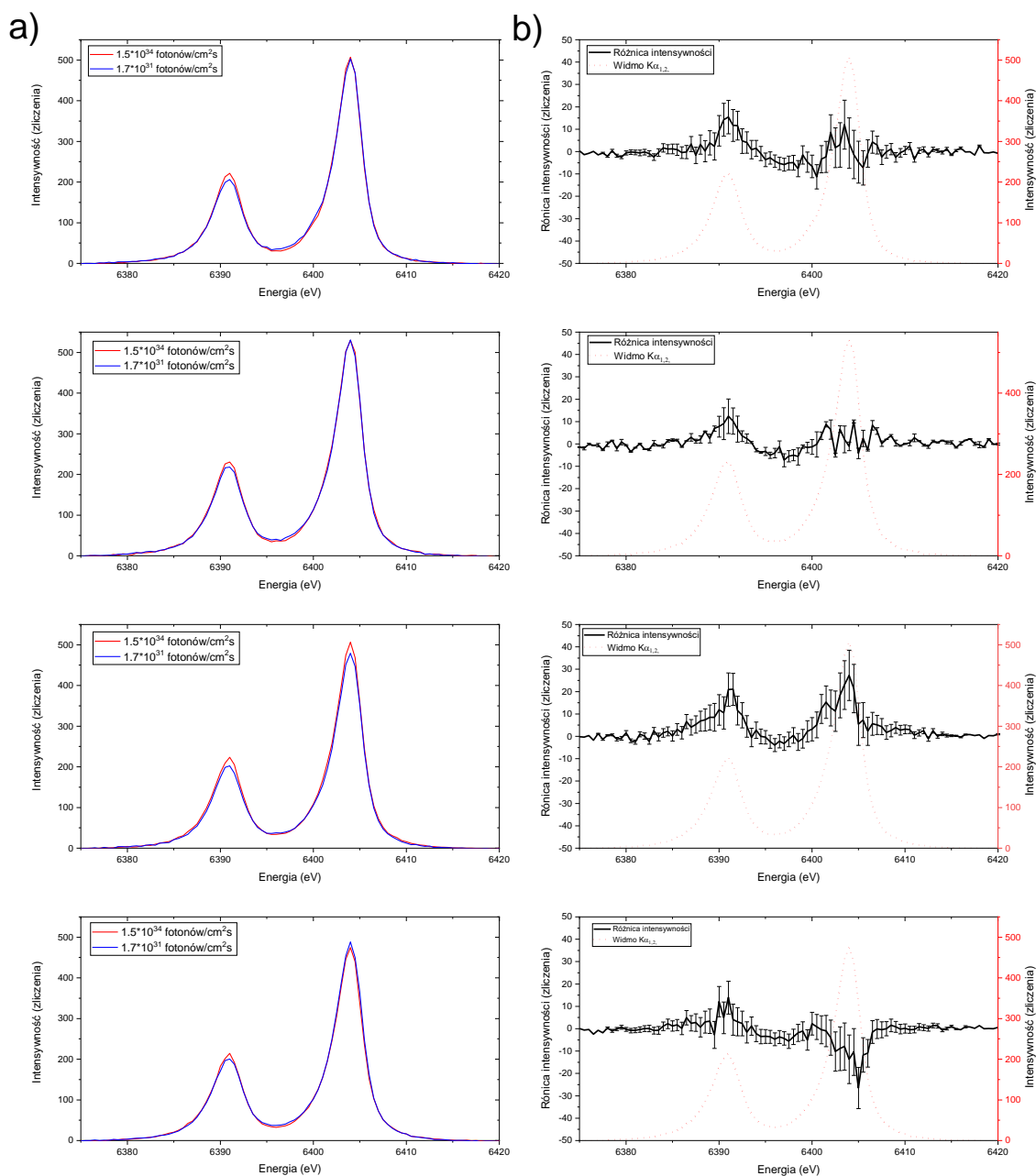
W celu określenia obecności sygnału wynikającego z procesu absorpcji dwufotonowej, należało uwzględnić obecność komponentu trzeciej harmonicznej w wiązce promieniowania. Dokonano tego, poprzez wyznaczenie różnicy pomiędzy pomiarami widm fluorescencyjnych $K\alpha_{1,2}$ dla wiązki o wysokiej (1.37×10^{30} fotonów/cm²s) i niskiej

($\sim 1.52 \times 10^{27}$ fotonów/cm²s) gęstości fotonów. Różnica w intensywności zarejestrowanych widm, w przypadku wystąpienia zjawiska absorpcji dwufotonowej, powinna być linią emisyjną $K\alpha_{1,2}$ i jej obecność wskazywałaby na bezpośrednią obserwację zjawiska. Brak dodatkowej intensywności dla większej gęstości wiązki padającej na próbkę oznacza, że proces absorpcji dwufotonowej charakteryzuje się zbyt niskim przekrojem czynnym, aby mógł być zarejestrowany w zastosowanych warunkach eksperymentalnych.

Na rysunku 5.12 przedstawiono widma fluorescencyjne żelaza, zarejestrowane dla energii równej odpowiednio: 3520eV, 3556eV, 3570eV oraz 3600eV (panel **a**). Spodziewana niskoenergetyczna krawędź absorpcji dla procesu dwufotonowego wynosi 3556eV. Na panelu **b** rysunku 5.12 przedstawiona jest różnica pomiędzy widmami emisyjnymi zarejestrowanymi dla wiązki o gęstości fotonów 1.37×10^{30} fotonów/cm²s i 1.52×10^{27} fotonów/cm²s (wysoka vs. niska gęstość fotonów). Na osi x oznaczono energię emisji promieniowania fluorescencyjnego, natomiast na osi y uśredniona na jeden impuls intensywność zmierzonych widm (**a**) oraz różnicę intensywności (**b**). Na wykresach zaprezentowanych na panelu **b** brak jest widocznego dodatniego sygnału $K\alpha_{1,2}$.

Obserwowane bardzo małe zmiany widmowe rzędu błędów pomiarowych mogą wskazywać jedynie na ewentualnie wytworzenie zniszczeń radiacyjnych przy większej gęstości impulsu rentgenowskiego. Warto podkreślić, że zniszczenia radiacyjne mogą być wywołane w czasie trwania impulsu rzędu 50femtosekund [77,84]. Bazując na badaniach literaturowych przedstawiających procesy zniszczeń wywołanych krótkimi i intensywnymi impulsami promieniowania rentgenowskiego, można stwierdzić że ewentualne zmiany widmowe mogą być spowodowane silną jonizacją zewnętrznych powłok rozpraszającego atomu. Przy zastosowanej energii wiązki pierwszej harmonicznej oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego równej 3600eV, w zakresie liniowym, powoduje silną jonizację powłok L żelaza. Zanik stanów dziurowych na powłoce L następuje przez przejścia radiacyjne i nieradiacyjne elektronów z wyższych powłok w czasach rzędu 1.8 femtosekundy, a dziura na powłoce L jest transferowana do wyższych powłok. Jeżeli w czasie długości trwania impulsu, kolejny foton o energii trzeciej harmonicznej jest zaabsorbowany na powłoce K, następujące po jonizacji przejście emisyjne $K\alpha_{1,2}$ wykaże że atom nie znajdował się w podstawowej konfiguracji elektronowej a wynikiem braku zewnętrznych elektronów rejestrowana linia emisyjna $K\alpha_{1,2}$ wykaże zmiany w strukturze linii emisyjnej.

Otrzymany wynik sugeruje, że liniowe oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego może być istotnym czynnikiem ograniczającym obserwację procesów nieliniowych, takich jak dwufotonowa absorpcja w zakresie niskoenergetycznym procesu. Ponieważ mechanizmy liniowego oddziaływania promieniowania z badanym materiałem nie mogą być ograniczone eksperymentalnie, obserwacja procesu absorpcji dwufotonowej może być prawdopodobnie przeprowadzana w badanym zakresie energetycznym wyłącznie dla dużo wyższych gęstości promieniowania pierwotnego. Również współwystępowanie trzeciej harmonicznej w wiązce padającej stanowi istotne ograniczenie a analizie danych. Eksperymentalnym rozwiązaniem tego wyzwania może być zastosowanie monochromatora który pozwoli na usunięcie trzeciej składowej ale warto podkreślić że jednoczenie uzyskiwane intensywności promieniowania rentgenowskiego będą rzędu 10^2 - 10^3 mniejsze niż intensywność wiązki trybie SASE. Wymienione wyzwania eksperymentalne powinny być uwzględniane w planowaniu przyszłych eksperymentów mających na celu badanie oddziaływań nieliniowych.

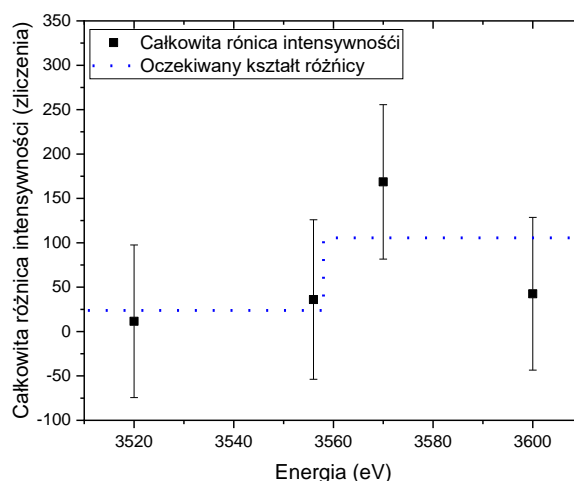


Rysunek 5.12. Widma emisyjne $K\alpha_{1,2}$ zmierzone dla energii kolejno: 3520eV, 3556eV, 3570eV oraz 3600eV (panel a). Kolorem czerwonym oznaczono pomiar dla wiązki skupionej o wysokiej gęstości fotonów, natomiast niebieskim dla wiązki rozproszonej o niższej gęstości. W panelu b, umieszczono różnicę pomiędzy widmami dla wiązki skupianej oraz rozproszonej. Dla porównania, w panelu b naniesiono także przeskalowane w intensywności widmo $K\alpha_{1,2}$, oznaczone czerwoną linią przerywaną. Wykres nie wskazuje na obecność sygnału pochodzącego od procesu absorpcji dwufotonowej.

5.2.3. Wyznaczenie wartości granicznego przekroju czynnego na proces absorpcji dwufotonowej

Różnice widmowe przedstawione na rysunku 5.12 nie wykazały obecności sygnału pochodzącego od procesu absorpcji dwufotonowej. Niemniej jednak, na podstawie zebranych danych przy zastosowanych warunkach eksperymentalnych możliwe jest wyznaczenie granicy detekcji dla przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową. W analizie założono, że poziom sygnału absorpcji dwufotonowej znajduje się poniżej granicy błędu pomiarowego otrzymanych widm eksperymentalnych dla wiązki o wysokiej intensywności.

Na rysunku 5.13 zaprezentowano różnicę intensywności sygnału fluorescencyjnego $K\alpha_{1,2}$, pomiędzy scałkowanymi widmami zarejestrowanymi dla wysokiej (1.37×10^{30} fotonów/cm²s) i niskiej (1.52×10^{27} fotonów/cm²s) gęstości fotonów, w funkcji energii wiązki padającej. Uzyskane wyniki nie wskazują na obserwację procesu absorpcji dwufotonowej i oscylują w okolicy 0 dla wszystkich zastosowanych energii wiązki padającej. Niebieską, kropkowaną linią oznaczono spodziewany kształt różnicy intensywności. Wartość krzywej poniżej energii progu jonizacji dwufotonowej wyznaczono poprzez uśrednienie wartości dwóch punktów eksperymentalnych poniżej progu (tj. <3556eV), natomiast wartość linii powyżej progu na podstawie kolejnych dwóch punktów. Widoczny na wykresie skok sygnału jest jednak bardzo niewielki oraz znajduje się całkowicie w granicach błędu pomiarowego.



Rysunek 5.13. Wykres przedstawiający różnicę całkowitej intensywności zmierzonego sygnału dla wiązek o wysokiej oraz niskiej intensywności oraz oczekiwany kształt różnicy intensywności (przerywana linia niebieska)

Do wyznaczenia wartości granicznych dla przekroju czynnego dla absorpcji dwufotonowej posłużono się wzorami opisującymi intensywność sygnałów fluorescencyjnych dla procesów absorpcji jednofotonowej $I_{K\alpha}$ i dwufotonowej I_{ADF} :

$$I_{K\alpha} = I_0 \cdot \sigma_K \cdot \omega_f \cdot \Omega, \quad (5.10)$$

$$I_{ADF} = I_0^2 \cdot \sigma_{ADF} \cdot \omega_f \cdot \Omega, \quad (5.11)$$

gdzie I_0 oznacza intensywność wiązki padającej, σ_K oraz σ_{ADF} reprezentuje wartość przekroju czynnego odpowiednio na proces jedno i dwufotonowy. Warto zaznaczyć, że przekrój czynny na proces jednofotonowy wyraża się w jednostkach cm^2 natomiast w procesie dwufotonowym jednostką jest cm^4s . ω_f to wydajność fluorescencji a Ω to wydajność spektrometru. Przedstawione za pomocą równań 5.10 oraz 5.11 zależności opisują odpowiednio proces absorpcji jedno i dwufotonowej, mierzonych w tych samych warunkach eksperymentalnych w funkcji intensywności wiązki promieniowania pierwotnego.

W celu obliczenia granicznej wartości przekroju czynnego na proces absorpcji dwufotonowej założono, że otrzymany sygnał fluorescencyjny wynika z obecności komponentu trzeciej harmonicznej wiązki, którego wkład oszacowano na poziomie $k=5 \times 10^{-4}$. Wartość sygnału fluorescencyjnego, zmierzonego dla wiązki o wysokiej intensywności potraktowano jako niepewność pomiaru dla procesu absorpcji dwufotonowej, liczonej jako pierwiastek z liczby zliczeń. Założono także, że wartość wydajności fluorescencji jest jednakowa dla procesów absorpcji jednofotonowej oraz dwufotonowej:

$$I_{K\alpha} = (I_0 \cdot k) \cdot \sigma_{K(3E)} \cdot \omega_f \cdot \Omega \quad (5.12)$$

$$\sqrt{I_{K\alpha}} = I_0^2 \cdot \sigma_{ADF(E)} \cdot \omega_f \cdot \Omega \quad (5.13)$$

możliwe jest zatem wyznaczenie wyrażenia opisującego wartości granicznej na przekrój czynny procesu absorpcji dwufotonowej:

$$\sigma_{ADF} \leq \frac{(I_0 \cdot k) \cdot \sigma_{K(3E)} \cdot \sqrt{I_{K\alpha}}}{I_0^2 \cdot I_{K\alpha}} = \frac{k \sigma_{K(E)}}{I_0 \cdot \sqrt{I_{K\alpha}}} \quad (5.14)$$

Korzystając z równania 5.14, obliczono wartość granicy przekroju czynnego. Do obliczeń wykorzystano uśrednione dane zebrane dla energii leżących powyżej wartości niskoenergetycznej dla procesu, tj. połowy wartości energii wiązania elektronu na powłoce

K, równej 3556eV. Granicę wartości przekroju czynnego określono na poziomie $\sigma_{TPA} \leq 6.05 \times 10^{-57} \text{ cm}^4\text{s}$. Wyznaczona wartość graniczna jest rzędu $10^{-57} \text{ cm}^4\text{s}$, zatem w zakresie oczekiwanym dla przekroju czynnego na proces absorpcji dwufotonowej. Zastosowana wiązka promieniowania o gęstości fotonów $\sim 10^{31} \text{ fotonów/cm}^2\text{s}$, okazała się być jednak niewystarczająca do bezpośredniej obserwacji zjawiska absorpcji dwufotonowej w zakresie energii fotonów blisko granicy niskoenergetycznej procesu. Należy przy tym zwrócić uwagę, że podobna gęstość fotonów dla energii bliskiej progu jonizacji powłoki K, zastosowana w eksperymencie opisanym w podrozdziale 5.1., była wystarczająca do obserwacji zjawiska absorpcji dwufotonowej. Otrzymany wynik sugeruje, że wartość przekroju czynnego silnie zależy od energii fotonów wiązki padającej.

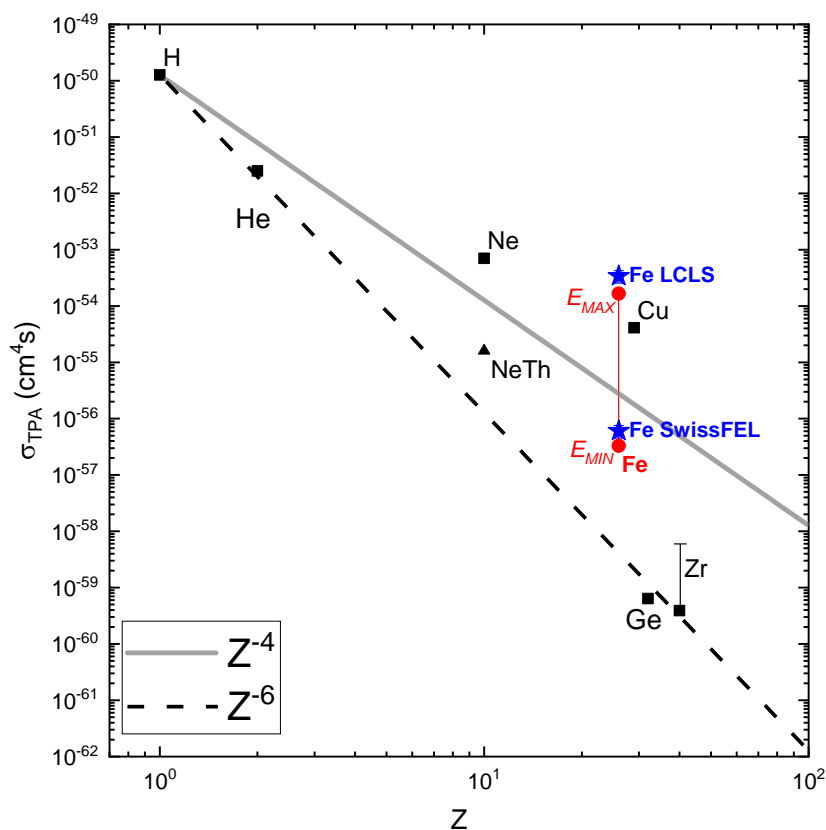
5.2.4. Zależność przekroju czynnego na proces absorpcji dwufotonowej w funkcji liczby atomowej

Opisane w tym rozdziale eksperymenty, przeprowadzone z wykorzystaniem laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach miały na celu wyznaczenie wartości przekrojów czynnych, dla procesu sekwencyjnej absorpcji dwufotonowej. W celu zbadania zależności energetycznej przekrojów czynnych, każdy z eksperymentów przeprowadzono w innym zakresie energetycznym, zarówno w pobliżu progu jonizacji powłoki K żelaza, jak w pobliżu połowy tej wartości. Pomiary przeprowadzone z wykorzystaniem lasera rentgenowskiego LCLS dla energii w pobliżu progu jonizacji powłoki K żelaza, pozwoliły na wyznaczenie wartości przekroju czynnego dla energii 7eV mniejszej niż energia wiązania elektronu na powłoce. Wartość wyznaczonego przekroju czynnego to $3.4 \times 10^{-54} \text{ cm}^4\text{s}$. W przypadku pomiarów z wykorzystaniem źródła SwissFEL dla energii równej połowie energii jonizacji powłoki K, zarejestrowane widma promieniowania fluorescencyjnego, nie wykazały obecności sygnału pochodzącego od procesu absorpcji dwufotonowej. Oznacza to, że gęstość fotonów wiązki była zbyt mała, aby w nieliniowym procesie wzbudzić statystycznie istotną liczbę atomów próbki. Bez widocznego sygnału niemożliwe jest określenie wartości przekroju czynnego, jednakże znając parametry wiązki można wyznaczyć wartość graniczną na przekrój czynny na podstawie limitu detekcji przy zastosowanych warunkach eksperymentalnych. Na podstawie uzyskanych danych wyznaczono, że przekrój czynny dla żelaza w procesie absorpcji dwufotonowej jest mniejszy niż $6.05 \times 10^{-57} \text{ cm}^4\text{s}$.

Wyznaczenie przekrojów czynnych na oddziaływanie nieliniowe w zakresie twardego promieniowania rentgenowskiego pozwala na badanie procesów oraz testowanie modeli teoretycznych zarówno w funkcji energii promieniowania rentgenowskiego jak również w funkcji liczby atomowej pierwiastka. Na rysunku 5.14 przedstawiono dane dla przekrojów czynnych na proces absorpcji dwufotonowej które zostały wyznaczone w tej pracy dla żelaza wraz z dostępnymi danymi literaturowymi w zakresie od wodoru ($Z=1$) do cyrkonu ($Z=40$). Należy przy tym wspomnieć, że wartości przekrojów czynnych dla pierwiastków o niskiej liczbie atomowej (H, He) zostały wyznaczone przy zastosowaniu laserów pracujących w zakresie UV ze względu na niskie energie jonizacji powłoki K równe odpowiednio 13.6eV i 24.6eV [18,19]. Pozostałe dane literaturowe na wykresie zostały wyznaczone na podstawie badań z wykorzystaniem źródeł XFEL, za wyjątkiem drugiej wartości dla neonu ($1.6 \times 10^{-55} \text{cm}^4\text{s}$), która jest przewidywaniem teoretycznym [22]. Wartość przekroju czynnego dla Ne, wyznaczona eksperymentalnie, to $7 \times 10^{-54} \text{cm}^4\text{s}$, przy energii 86eV poniżej progu jonizacji [21]. W przypadku miedzi, wartość przekroju czynnego określono jako $4.1 \times 10^{-55} \text{cm}^4\text{s}$ dla energii w zakresie 12eV - 150eV poniżej progu jonizacji pierwiastka [9]. Dla germanu, wyznaczony przekrój czynny ma wartość $6.4 \times 10^{-60} \text{cm}^4\text{s}$, a zmierzony został przy stosunkowo niskiej energii wiązki równej 5.5 keV poniżej progu jonizacji powłoki K [11]. Podobnie dla cyrkonu wartość określono na $3.9 \times 10^{-60} \text{cm}^4\text{s}$ przy energii fotonów wiązki 9.1keV poniżej progu jonizacji [20]. Wartości przekrojów czynnych na proces absorpcji dwufotonowej dla żelaza, będące wynikiem niniejszej pracy, wynoszą odpowiednio $3.4 \times 10^{-54} \text{cm}^4\text{s}$ dla energii 7eV poniżej progu jonizacji oraz poniżej wartości $6.05 \times 10^{-57} \text{cm}^4\text{s}$ dla energii 3512eV poniżej progu jonizacji K pierwiastka. Wartości przedstawionych na rysunku 5.14 przekrojów czynnych, mieszczą się w zakresie od $10^{-60} \text{cm}^4\text{s}$ dla pierwiastków o wysokiej liczbie atomowej do $10^{-50} \text{cm}^4\text{s}$, dla pierwiastków o niskiej liczbie atomowej. Ze względu na duży zakres wartości, został on przedstawiony w skali podwójnie logarytmicznej.

Jednym z elementów, który może wpływać na przekroje czynne na procesy nieliniowe i który należy uwzględnić jest charakterystyka impulsów generowanych przez laser rentgenowski na swobodnych elektronach. Dane uzyskane dla neonu, miedzi oraz żelaza zostały zebrane przy wykorzystaniu lasera Linac Coherent Light Source (LCLS), podczas gdy dane dla germanu oraz cyrkonu uzyskano za pomocą lasera SACLA. Oba urządzenia charakteryzują się różną długością generowanych impulsów, w przypadku SACLA jest to 2fs - 8fs, podczas gdy LCLS generuje impulsy o czasie trwania rzędu 30fs-

90fs. Ponadto impulsy generowane w trybie samowzmacniającej emisji wymuszonej (SASE), charakteryzujące się szpilkową strukturą czasową, opisane są za pomocą czasu koherencji, który dla LCLS wynosi 0.15fs [136,137], a w przypadku SACLA opisywany jest jako mniejszy niż 0.1fs [138]. Może to powodować relatywne wzmocnienie lub osłabienie procesów nieliniowych badanych w tych ośrodkach, w tym absorpcji dwufotonowej, zarówno dla wariantu sekwencyjnego jak i jednoczesnego [51,71]. Efekt ten nie był jeszcze systematycznie badany i brakuje danych literaturowych, ale spodziewa się, że wzmocnienia sygnałów nieliniowych o czynnik 2 w przypadku, gdy czas koherencji impulsu jest porównywalny lub mniejszy niż czas życia stanu pośredniego. W przypadku lasera SwissFEL, długość impulsu rentgenowskiego wynosiła ~50 femtosekund, ale czas koherencji nie został jeszcze precyzyjnie określony i obecnie trwają prace rozwojowe mające na celu prowadzenia badań diagnostycznych w zakresie pomiarów struktury czasowej impulsów lasera.



Rysunek 5.14. Wykres przedstawiający przekroje czynne na proces absorpcji dwufotonowej na powłoce 1s w funkcji liczby atomowej pierwiastka. Dane dostępne w literaturze oznaczono kolorem czarnym. Kolorem czerwonym oznaczono dane wyznaczone na podstawie procesu jednofotonowego – opisanego w rozdziale 4. Dane eksperymentalne wyznaczone w tym rozdziale

zostały oznaczone kolorem niebieskim. Linia ciągłą, szarą oznaczono dopasowaną do danych zależność, proporcjonalną do Z^{-4} , natomiast przerywaną czarną zależność Z^{-6} .

5.2.5. Modele opisujące zależność przekroju czynnego w funkcji liczby atomowej

Zależność przekrojów czynnych w funkcji liczby atomowej Z może być omówiona z wykorzystaniem dwóch modeli teoretycznych. Pierwszy z nich, zakładający zależność Z^{-6} (oznaczony na wykresie 5.14 jako linia przerywana), opiera się na modelu atomu wodoropodobnego, który zakłada oddziaływanie z pojedynczym elektronem powłoki, zaniebując oddziaływania pomiędzy pozostałymi elektronami atomu. Model zakłada pojedynczy elektron oddziałujący z polem jądra atomowego, podobnie jak ma to miejsce w przypadku atomu wodoru. W takim uproszczonym układzie można zastosować analityczne rozwiązania równania Schroedingera dla atomu wodoru [11,139]. Model ten dobrze sprawdza się dla lekkich pierwiastków, jednakże zaniebduje zależność energetyczną na wartość przekroju czynnego oraz oddziaływania wieloelektronowe w układach atomowych.

Drugi model który może być rozważony, zakłada sekwencyjny schemat oddziaływania w procesie absorpcji dwufotonowej uwzględniając zależność od energii fotonów wiązki padającej. Należy przy tym zaznaczyć, że choć wariant jednoczesnej absorpcji dwufotonowej jest możliwy, badania sugerują, że dominującym jest proces sekwencyjny [11] a przekrój czynny na jednoczesną absorpcję dwóch fotonów jest rzędu 10^3 mniejszy od absorpcji sekwencyjnej [11]. Wartość przekroju czynnego na proces absorpcji dwufotonowej wyraża się w sposób następujący: $\sigma_{ADF} = \sigma_1 \tau_{vi} \sigma_2$, a wartość przekroju czynnego σ_1 opisana jest poprzez formalizm Kramersa-Heisenberga. Równanie 4.2 bazujące na formalizmie Kramersa-Heisenberga, z uwzględnieniem zasady zachowania energii ($E_1 - E_{2pj} - E - E_2$), gdzie E_1 i E_2 oznaczają energie promieniowania padającego oraz emitowanego, E oznacza energię wzbudzonego powyżej poziomu Fermiego elektronu, a j odpowiada całkowitemu momentowi pędu elektronu na powłoce, może być przybliżone:

$$\sigma_1(E_1) \sim \frac{(E_{1s} - E_{2pj}) \cdot g_{2pj} \cdot (E_{1s} + E) \frac{dg_i}{dE}}{(E_{1s} + E - E_1)^2 + \Gamma_{1s}^2/4} \quad (5.15)$$

W modelu przekrój czynny σ_1 zależy od energii wiązania powłok atomowych (E_{1s}, E_{2pj}), których zależność jest proporcjonalna do Z^2 , szerokości stanów (Γ) której zależność również jest proporcjonalna do Z^2 [99,100], oraz od siły oscylatora, której zależność od liczby atomowej jest proporcjonalna do Z^{-1} [116]. Wartości $\frac{dg_i}{dE}$ we wzorze 5.15 które są proporcjonalne do nieobsadzonych stanów atomowych są proporcjonalne do przekroju czynnego i mogą być opisane wyrażeniem $Z^4/E_1^{3.5}$ [118]. W przypadku energii fotonów przy granicy wartości progu jonizacji (tj. $E_1 \rightarrow E_{1s}$) daje zależność Z^{-3} . Na podstawie wymienionych zaleci od liczby atomowej poszczególnych parametrów równania, zależność $\sigma(Z)$ można zapisać:

$$\sigma_1(Z) \sim \frac{(Z^2) \cdot Z^{-1} \cdot (Z^2) \frac{Z^4}{Z^7}}{(Z^2)^2 + (Z^2)^2} \sim Z^{-4} \quad (5.16)$$

Uwzględniając wkład powyższych parametrów, ogólna zależność przekroju czynnego od liczby atomowej kształtuje się jako Z^{-4} i oznaczona na wykresie 5.14 jako linia szara [9,94].

Model zakładający zależność Z^{-6} dobrze opisuje dane dla pierwiastków takich jak H, He, Ge, Zr oraz Fe dla energii fotonów wiązki bliskiej połowy wartości progu jonizacji powłoki K, czyli w zakresie niskoenergetycznym procesu. Model zakładający zależność Z^{-4} z kolei dobrze opisuje dane dla Ne, Cu oraz Fe mierzone dla energii blisko progu jonizacji powłoki K. W przypadku wymienionych pomiarów energie względem energii jonizacji powłoki K były w zakresie 86eV poniżej dla neonu oraz w zakresie 12eV-150eV dla miedzi [9,21] oraz 7eV dla Fe [11,20]. Różnice pomiędzy pomiarami wykonanymi dla różnych energii fotonów wiązki wskazują na wyraźną zależność w funkcji energii promieniowania wzbudzającego próbkę. Należy wspomnieć przy tym, że energia fotonów wiązki wpływa także na wartość czasu życia stanu wirtualnego τ_{vi} , który jest częścią składową wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową σ_{ADF} . Zgodnie z równaniem 3.2. ($t_{vi} = \frac{\hbar}{\sqrt{(E_{1s}-E_0)^2 + \Gamma_{1s}^2}}$) czas życia stanu wirtualnego silnie zależy od energii fotonów wiązki padającej względem wartości energii wiązania elektronu na powłoce. Uwzględniając także zależność szerokości linii widmowych Γ_{1s} oraz energii wiązania elektronu na powłoce E_{1s} , zależność czasu życia t_{vi} od liczby atomowej Z może być zapisane jako $t_{vi}(Z) \sim Z^{-2}$. Równanie oznacza że zależność przekroju czynnego w pobliżu progu jonizacji w stosunku do niskoenergetycznej granicy będzie zmieniać się jak Z^{-2} .

Wynik ten może tłumaczyć obserwowane różnice pomiędzy proponowanymi modelami zakładającymi zależności Z^{-6} oraz Z^{-4} [16].

5.2.6. Powiązanie wartości przekrojów czynnych dla liniowych i nieliniowych oddziaływań dla energii poniżej progu jonizacji dla procesu absorpcji dwufotonowej

W badaniach przekrojów czynnych na absorpcję dwufotonową w wariancie sekwencyjnym warto również rozważyć powiązanie absorpcji dwufotonowej ze zjawiskiem rozpraszania nieelastycznego poniżej progu jonizacji które jest pierwszym krokiem w procesie absorpcji dwufotonowej. Badania wykonane zarówno przy pomocy laserów na swobodnych elektronach jak i źródeł synchrotronowych umożliwiają powiązanie wartości przekrojów czynnych oraz testowanie uproszczonych modeli opisujących proces absorpcji dwufotonowej w oparciu o modele opisujące procesy jednofotonowe. Wartość przekroju czynnego na sekwencyjną absorpcję dwufotonową, wyraża się poprzez zależność

$$\sigma_{ADF} = \sigma_1 \tau_{vi} \sigma_2 = \sigma_1 \frac{\hbar}{\sqrt{(E_{1s} - E_0)^2 + \Gamma_{1s}^2}} \sigma_2 \quad (5.17)$$

gdzie σ_1 oraz σ_2 stanowią wartości przekrojów czynnych kolejnych kroków sekwencyjnej absorpcji dwufotonowej, natomiast τ_{vi} to czas życia wirtualnego stanu pośredniego. Zależność określa proces jako sekwencyjne wzbudzenie, poprzez pierwszy foton z prawdopodobieństwem σ_1 do stanu wirtualnego z czasem życia τ_{vi} oraz jonizację atomu poprzez drugi foton z prawdopodobieństwem σ_2 . Przekrój czynny na proces rozpraszania nieelastycznego przy energiach wiązki poniżej krawędzi jonizacji, który stanowi w istocie pierwszy krok sekwencyjnej absorpcji dwufotonowej i opisany wartością σ_1 . Zatem człon $\tau_{vi} \sigma_2$ stanowi czynnik skalujący który może powiązać przekroje czynne σ_1 i σ_{ADF} . W przypadku danych literaturowych wartość członu $\tau_{vi} \sigma_2$ w badaniach dla przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową miedzi określono jako $7,0 \times 10^{-34} \text{ cm}^2 \text{ s}$ [9]. W najprostszym przybliżeniu ten sam współczynnik można zastosować do obliczenia przekrojów czynnych na proces dwufotonowy przy znajomości przekroju czynnego σ_1 . Należy jednak zaznaczyć, że wspomniane założenie ma zastosowanie wyłącznie dla sekwencyjnego procesu absorpcji dwufotonowej, gdzie proces rozpraszania nieelastycznego poniżej krawędzi jonizacji jest traktowany jako pierwszy krok sekwencyjnej absorpcji dwufotonowej [9,16]. Korzystając z tego założenia, a także,

wyznaczonych w rozdziale 4 tej pracy, przekrojów czynnych na absorpcję jednofotonową poniżej krawędzi jonizacji dla żelaza, obliczono wartości przekroju czynnego dla procesu absorpcji dwufotonowej z wykorzystaniem podanego w literaturze czynnika skalującego. Obliczenia wykonano dla dwóch energii – 3556eV, stanowiącej granicę niskoenergetyczną procesu przy której wyznaczono otrzymano wartość $3.3 \times 10^{-57} \text{ cm}^4\text{s}$ która jest zgodzie z wyznaczoną eksperymentalnie wartością graniczną przekroju czynnego równą $\sigma_{ADF} \leq 6.05 \times 10^{-57} \text{ cm}^4\text{s}$. Dla energii 7111eV otrzymano wartość przekroju czynnego równą $4.1 \times 10^{-54} \text{ cm}^4\text{s}$. która również odpowiada eksperymentalnie wyznaczonej wartości równej $\sigma_{ADF} = 3.4 \times 10^{-54} \text{ cm}^4\text{s}$. Otrzymane wyniki oznaczono na wykresie 5.14 za pomocą koloru czerwonego. Podobnie jak w przypadku danych eksperymentalnych, wartość przekroju czynnego dla energii blisko granicy niskoenergetycznej procesu absorpcji dwufotonowej zdaje się podążać za zależnością Z^{-6} podczas gdy wartości dla energii bliskiej progu jonizacji powłoki K są lepiej opasane przez zależność Z^{-4} . Warto podkreślić, że wartości przekrojów czynnych, wyznaczone za pomocą przeskalowania przekrojów na proces jednofotonowy, są zbliżone do wartości wyznaczonych za pomocą bezpośrednich eksperymentów.

Posiadając wyznaczone doświadczalnie wartości przekrojów czynnych zarówno na proces jedno jak i dwufotonowy, sprawdzono wartość czynnika skalującego w oparciu o dane eksperymentalne dla żelaza. Po podzieleniu wartości przekroju czynnego na proces dwufotonowy wyznaczonego w rozdziale 5, przez wartość przekroju czynnego procesu jednofotonowego z rozdziału 4, otrzymano wartości: $\tau_{vi}\sigma_2 = 3.88 \times 10^{-33} \text{ cm}^2\text{s}$ dla energii 7eV poniżej krawędzi absorpcji, oraz $\tau_{vi}\sigma_2 = 3.5 \times 10^{-33} \text{ cm}^2\text{s}$ dla wartości 3556eV poniżej krawędzi absorpcji. Tak jak wspomniano, dane literaturowe dla miedzi określają wartość tego czynnika jako $7 \times 10^{-34} \text{ cm}^2\text{s}$ [9]. Wyniki pokazują, że czynnik skalujący jest stały w funkcji energii wiązki promieniowania rentgenowskiego natomiast zmiana czynnika dla Cu i Fe wskazuje na zależność w funkcji liczby atomowej. W celu ustalenia ewentualnej zależności, konieczne są jednak dodatkowe badania przekrojów czynnych dla pierwiastków w szerszym zakresie liczb atomowych.

Podsumowanie i perspektywy przyszłych badań.

W niniejszej pracy zaprezentowano i omówiono wyniki uzyskane w trzech eksperymentach. Pierwszy z nich został wykonany przy użyciu promieniowania synchrotronowego, natomiast pozostałe dwa wykonano za pomocą laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach. W ramach eksperymentu synchrotronowego zbadano widma fluorescencyjne procesu rozpraszania nieelastycznego poniżej krawędzi jonizacji dla powłok K oraz L, w zakresie liczby atomowej pierwiastków odpowiednio – od 24 do 30 dla powłoki K oraz od 72 do 78 dla powłoki L.

Na podstawie wyników uzyskanych w eksperymencie synchrotronowym:

- Wyznaczono wartości przekrojów czynnych dla procesu rozpraszania nieelastycznego w zakresie energii od 150eV do ~15eV poniżej progu jonizacji.
- Zbadano zależność wartości przekroju czynnego od energii wiązki.
- Wyznaczono niezależne od energii parametry przekroju czynnego σ' dla badanych pierwiastków.
- Zbadano zależność parametru przekroju czynnego σ' od liczby atomowej.

Na podstawie otrzymanych danych wyznaczono ogólne zależności przekrojów czynnych na rozpraszanie nieelastyczne przy energiach poniżej progu jonizacji w funkcji liczby atomowej. Przedstawione modele teoretyczne oraz wyznaczone zależności zostały jednak otrzymane dla stosunkowo wąskiego zakresu liczby atomowej i dlatego też otrzymane wyniki wymagają dalszej weryfikacji eksperymentalnej. Przyszłe badania mogą pozwolić na określenie czy zależności przekroju czynnego są podobne np. dla pierwiastków lekkich oraz czy sprzężenie orbitalnego momentu pędu Russella-Saundersa lub sprzężenie typu jj odgrywają istotną rolę w badanych zależnościach. Na obecną chwilę brak systematycznych danych literaturowych dla niskich energii, poniżej 1000eV jak również dla energii powyżej 20keV w znaczący sposób ogranicza możliwość wyznaczenia zależności w szerokim zakresie liczb atomowych.

Badania z zakresu oddziaływań nieliniowych i poznania mechanizmu absorpcji dwufotonowej zrealizowano w eksperymentach z wykorzystaniem źródeł XFEL. Badania pozwoliły na wyznaczenie wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową w zakresie promieniowania rentgenowskiego dla różnych energii – w pierwszym eksperymencie wykorzystano fotony o energii zbliżonej do jednofotonowej krawędzi

absorpcji pierwiastka, natomiast w drugim energii ustawiono blisko granicy niskoenergetycznej dla procesu absorpcji dwufotonowej.

Na podstawie wyników uzyskanych w eksperymentach z wykorzystaniem laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach:

- Wyznaczono wartość przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową dla energii bliskich progu jonizacji powłoki K.
- Wyznaczono graniczną wartość przekroju czynnego przy granicy niskoenergetycznej procesu absorpcji dwufotonowej.
- Zbadano proces absorpcji nasyconej w procesie jednofotonowym powyżej progu jonizacji powłoki K.
- Zbadano wpływ struktury czasowej impulsów promieniowania na wydajność procesów nieliniowych.
- Określono zależność przekrojów czynnych od liczby atomowej
- Powiązano wartości przekrojów czynnych na proces rozpraszania nieelastycznego poniżej progu jonizacji z wartościami przekroju czynnego na proces absorpcji dwufotonowej.

Analiza danych uzupełniona jest serią obliczeń numerycznych, uwzględniających czasowe zależności obsadzenia stanów atomowych oraz uwzględniając różną strukturę czasową impulsów rentgenowskich. Przedstawione wyniki badań oraz proponowane modele opisujące zależność w funkcji liczby atomowej wymagają dalszej weryfikacji eksperymentalnej oraz bardziej zaawansowanych metod obliczeniowych uwzględniających oddziaływania wieloelektronowe, w tym efekty takie jak wpływ sprzężenia spinowego i orbitalnego momentu pędu elektronów. Niektóre badania teoretyczne sugerują także możliwość wpływu polaryzacji wiązki na wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową [140]. Dodatkowo, wpływ struktury czasowej impulsu rentgenowskiego jest zbadany modelami teoretycznymi jednak brak jest wciąż bezpośredniej eksperymentalnej weryfikacji. Warto podkreślić, że część ograniczeń eksperymentalnych w badaniach procesów nieliniowych jest związana również z brakiem odpowiednich metod diagnostycznych, które jednak są bardzo szybko rozwijane pozwalając na realizowanie coraz bardziej zaawansowanych eksperymentów. Ze względu na współistnienie liniowych i nieliniowych oddziaływań promieniowania rentgenowskiego z materią, na obecną chwilę jest niemożliwe określenie czy dwufotonowa absorpcja

rentgenowska będzie mogła być rozwinięta w kierunku, który został osiągnięty w zakresie optycznym, i czy będzie w przyszłości efektywnie wykorzystywana na przykład w badaniach z zakresu mikroskopii rentgenowskiej.

Wsparcie finansowe:

Praca powstała przy częściowym wsparciu finansowym z projektu Narodowego Centrum Nauki o nr. 2017/27/B/ST2/01890 pt. :"*Chronoskopia rentgenowska - nowe narzędzie do badań sub-femtosekundowych procesów elektronowych w materii*".

Spis Literatary

- [1] M. Göppert-Mayer, *Ann. Phys.* **401**, 273 (1931).
- [2] T. H. MAIMAN, *Nature* **187**, 493 (1960).
- [3] S. Fine and W. P. Hansen, *Appl. Opt.* **10**, 2350 (1971).
- [4] W. Zernik, *Phys. Rev.* **135**, A51 (1964).
- [5] W. Denk, J. H. Strickler, and W. W. Webb, *Science* (80-.). **248**, 73 LP (1990).
- [6] Y. Kayser, C. Milne, P. Juranić, L. Sala, J. Czapla-Masztafiak, R. Follath, M. Kavčič, G. Knopp, J. Rehanek, W. Błachucki, M. G. Delcey, M. Lundberg, K. Tyrała, D. Zhu, R. Alonso-Mori, R. Abela, J. Sá, and J. Szlachetko, *Nat. Commun.* **10**, 1 (2019).
- [7] D. S. Rackstraw, O. Ciricosta, S. M. Vinko, B. Barbreil, T. Burian, J. Chalupsk??, B. I. Cho, H. K. Chung, G. L. Dakovski, K. Engelhorn, V. H??jkov??, P. Heimann, M. Holmes, L. Juha, J. Krzywinski, R. W. Lee, S. Toleikis, J. J. Turner, U. Zastra, and J. S. Wark, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 1 (2015).
- [8] T. E. Glover, D. M. Fritz, M. Cammarata, T. K. Allison, S. Coh, J. M. Feldkamp, H. Lemke, D. Zhu, Y. Feng, R. N. Coffee, M. Fuchs, S. Ghimire, J. Chen, S. Shwartz, D. A. Reis, S. E. Harris, and J. B. Hastings, *Nature* **488**, 603 (2012).
- [9] J. Szlachetko, J. Hoszowska, J.-C. C. Dousse, M. Nachttegaal, W. Bachucki, Y. Kayser, J. Sà, M. Messerschmidt, S. Boutet, G. J. Williams, C. David, G. Smolentsev, J. A. Van Bokhoven, B. D. Patterson, T. J. Penfold, G. Knopp, M. Pajek, R. Abela, C. J. Milne, W. Błachucki, Y. Kayser, J. Sà, M. Messerschmidt, S. Boutet, G. J. Williams, C. David, G. Smolentsev, J. A. Van Bokhoven, B. D. Patterson, T. J. Penfold, G. Knopp, M. Pajek, R. Abela, and C. J. Milne, *Sci. Rep.* **6**, 1 (2016).
- [10] K. Tamasaku, E. Shigemasa, Y. Inubushi, I. Inoue, T. Osaka, T. Katayama, M. Yabashi, A. Koide, T. Yokoyama, and T. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 83901 (2018).
- [11] K. Tamasaku, E. Shigemasa, Y. Inubushi, T. Katayama, K. Sawada, H. Yumoto, H. Ohashi, H. Mimura, M. Yabashi, K. Yamauchi, and T. Ishikawa, *Nat. Photonics* **8**, 313 (2014).
- [12] C. J. Sparks, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 65 (1974).
- [13] S. Manninen, P. Suortti, M. J. Cooper, J. Chomilier, and G. Loupiau, *Phys. Rev. B* **34**, 8351 (1986).
- [14] K. Hamalainen, S. Manninen, P. Suortti, S. P. Collins, M. J. Cooper, and D. Laundy, *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 5955 (1989).
- [15] H. J. Sánchez, M. C. Valentinuzzi, and C. Pérez, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **39**, 4317 (2006).
- [16] K. Tyrała, C. Milne, K. Wojtaszek, A. Wach, J. Czapla-Masztafiak, W. M. Kwiatek, Y. Kayser, and J. Szlachetko, *Phys. Rev. A* **99**, 7 (2019).
- [17] A. F. Korde and S. M. Shafroth, *Phys. Rev. A* **19**, 5 (1979).

- [18] F. T. Chan and C. L. Tang, *Phys. Rev.* **185**, 42 (1969).
- [19] T. Sato, A. Iwasaki, K. Ishibashi, T. Okino, K. Yamanouchi, J. Adachi, A. Yagishita, H. Yazawa, F. Kannari, M. Aoyama, K. Yamakawa, K. Midorikawa, H. Nakano, M. Yabashi, M. Nagasono, A. Higashiya, and T. Ishikawa, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **44**, 161001 (2011).
- [20] S. Ghimire, M. Fuchs, J. Hastings, S. C. Herrmann, Y. Inubushi, J. Pines, S. Shwartz, M. Yabashi, and D. A. Reis, *Phys. Rev. A* **94**, 1 (2016).
- [21] G. Doumy, C. Roedig, S. K. Son, C. I. Blaga, A. D. Dichiaro, R. Santra, N. Berrah, C. Bostedt, J. D. Bozek, P. H. Bucksbaum, J. P. Cryan, L. Fang, S. Ghimire, J. M. Glowia, M. Hoener, E. P. Kanter, B. Krässig, M. Kuebel, M. Messerschmidt, G. G. Paulus, D. A. Reis, N. Rohringer, L. Young, P. Agostini, and L. F. Dimauro, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 1 (2011).
- [22] S. A. Novikov and A. N. Hopersky, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **34**, 4857 (2001).
- [23] R. W. Boyd, *J. Chem. Inf. Model.* **53**, 1689 (2013).
- [24] R. L. Sutherland, D. G. Mclean, and S. Kirkpatrick, *Handbook of Nonlinear Optics with Contributions By* (2003).
- [25] D. Hanna, *Opt. Laser Technol.* **17**, 104 (1985).
- [26] H. Haken and H. C. Wolf, *Atomic and Quantum Physics* (Springer Berlin Heidelberg, 1998).
- [27] P. Willmott, *An Introduction to Synchrotron Radiation* (2011).
- [28] P. Fornasini, in *Synchrotron Radiat.* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015), pp. 181–211.
- [29] J. R. Meyer-Arendt, Englewood Cliffs: Prentice-Hall (1989).
- [30] G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optics* (Courier Corporation, 1989).
- [31] eg P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. el Peters, and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
- [32] E. Vauthey, *Univ. of Geneva* 1 (2006).
- [33] M. E. Cox, *Am. J. Phys.* **47**, 293 (1979).
- [34] J. Collins, in *Biophotonics Spectrosc. Imaging, Sensing, Manip.* (Springer, 2011), pp. 261–285.
- [35] W. K. C. G. B. Garrett and W. Kaiser, *Phys. Rev. Lett* **7**, 229 (1961).
- [36] F. Seiboth, D. Brückner, M. Kahnt, M. Lyubomirskiy, F. Wittwer, D. Dzhigaev, T. Ullsperger, S. Nolte, F. Koch, C. David, J. Garrevoet, G. Falkenberg, and C. G. Schroer, *J. Synchrotron Radiat.* **27**, 1121 (2020).
- [37] H. Haken, in (1970), pp. 1–304.
- [38] U. Keller, *Nature* **424**, 831 (2003).
- [39] W. Błachucki, J. Hoszowska, J.-C. Dousse, Y. Kayser, R. Stachura, K. Tyrała, K. Wojtaszek, J. Sá, and J. Szlachetko, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **136**,

- 23 (2017).
- [40] C. Fortmann-Grote, A. Buzmakov, Z. Jurek, N.-T. D. Loh, L. Samoylova, R. Santra, E. A. Schneidmiller, T. Tschentscher, S. Yakubov, C. H. Yoon, M. V Yurkov, B. Ziaja-Motyka, and A. P. Mancuso, *IUCrJ* **4**, 560 (2017).
 - [41] R. Hellwarth and P. Christensen, *Opt. Commun.* **12**, 318 (1974).
 - [42] I. Freund and M. Deutsch, *Opt. Lett.* **11**, 94 (1986).
 - [43] H. Haken, in edited by L. Genzel (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, Heidelberg, 1970), pp. 1–304.
 - [44] U. Keller, K. J. Weingarten, F. X. Kartner, D. Kopf, B. Braun, I. D. Jung, R. Fluck, C. Honninger, N. Matuschek, and J. A. Der Au, *IEEE J. Sel. Top. QUANTUM Electron.* **2**, 435 (1996).
 - [45] A. Balerna and S. Mobilio, in *Synchrotron Radiat. Basics, Methods Appl.* (2015), pp. 3–28.
 - [46] XOS, Dostęp 12.01.2022, Dostępny: <https://www.xos.com>
 - [47] Microfocus X-ray sources | Hamamatsu , Dostęp 12.01.2022, Dostępny: hamamatsu.com/eu/en/product/light-and-radiation-sources/microfocus-x-ray-source/index.html.
 - [48] A. Hofmann, *Rev. Accel. Sci. Technol.* **121** (2008).
 - [49] Z. Huang and K. J. Kim, *Phys. Rev. Spec. Top. - Accel. Beams* **10**, 1 (2007).
 - [50] J. Szlachetko, J. Hoszowska, J.-C. Dousse, M. Nachtegaal, W. Błachucki, Y. Kayser, J. Sà, M. Messerschmidt, S. Boutet, G. J. Williams, C. David, G. Smolentsev, J. A. van Bokhoven, B. D. Patterson, T. J. Penfold, G. Knopp, M. Pajek, R. Abela, and C. J. Milne, *Sci. Rep.* **6**, 33292 (2016).
 - [51] N. Rohringer and R. Santra, *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* **76**, 1 (2007).
 - [52] J. Feldhaus, J. Arthur, and J. B. Hastings, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **38**, S799 (2005).
 - [53] N. A. Dyson and N. A. Dyson, *X-Rays in Atomic and Nuclear Physics* (Cambridge university press, 1990).
 - [54] D. J. Griffiths and C. Inglefield, *Am. J. Phys.* **73**, 574 (2005).
 - [55] J. D. Jackson and R. F. Fox, *Am. J. Phys.* **67**, 841 (1999).
 - [56] A. Zangwill, *Modern Electrodynamics* (Cambridge University Press, 2013).
 - [57] E. O. Lawrence and M. S. Livingston, *Phys. Rev.* **40**, 19 (1932).
 - [58] J. Schwinger, *Phys. Rev.* **75**, 1912 (1949).
 - [59] E. A. Schneidmiller and M. V Yurkov, in *Cern Yellow Reports Sch. Proc.* (2018), pp. 539–596.
 - [60] E. L. Saldin, E. A. Schneidmiller, and M. V. Yurkov, *Opt. Commun.* **281**, 1179 (2008).

- [61] E. L. Saldin, E. A. Schneidmiller, and M. V. Yurkov, in *Phys. Rep.* (1995), pp. 187–327.
- [62] T. H. Maiman, *Phys. Rev.* **123**, 1145 (1961).
- [63] K. Körber and C. Kulik, *Excimer Laser Technol.* 33 (2005).
- [64] C. J. Milne, T. Schietinger, M. Aiba, A. Alarcon, J. Alex, A. Anghel, V. Arsov, C. Beard, P. Beaud, S. Bettoni, M. Bopp, H. Brands, M. Brönnimann, I. Brunnenkant, M. Calvi, A. Citterio, P. Craievich, M. C. Divall, M. Dällenbach, M. D’Amico, A. Dax, Y. Deng, A. Dietrich, R. Dinapoli, E. Divall, S. Dordevic, S. Ebner, C. Erny, H. Fitze, U. Flechsig, R. Follath, F. Frei, F. Gärtner, R. Ganter, T. Garvey, Z. Geng, I. Gorgisyan, C. Gough, A. Hauff, C. P. Hauri, N. Hiller, T. Humar, S. Hunziker, G. Ingold, R. Ischebeck, M. Janousch, P. Juranić, M. Jurcevic, M. Kaiser, B. Kalantari, R. Kalt, B. Keil, C. Kittel, G. Knopp, W. Koprek, H. T. Lemke, T. Lippuner, D. L. Sancho, F. Löhl, C. Lopez-Cuenca, F. Märki, F. Marcellini, G. Marinkovic, I. Martiel, R. Menzel, A. Mozzanica, K. Nass, G. L. Orlandi, C. O. Loch, E. Panepucci, M. Paraliiev, B. Patterson, B. Pedrini, M. Pedrozzi, P. Pollet, C. Pradervand, E. Prat, P. Radi, J. Y. Raguin, S. Redford, J. Rehanek, J. Réhault, S. Reiche, M. Ringele, J. Rittmann, L. Rivkin, A. Romann, M. Ruat, C. Ruder, L. Sala, L. Schebacher, T. Schilcher, V. Schlott, T. Schmidt, B. Schmitt, X. Shi, M. Stadler, L. Stingelin, W. Sturzenegger, J. Szlachetko, D. Thattil, D. M. Treyer, A. Trisorio, W. Tron, S. Vetter, C. Vicario, D. Voulot, M. Wang, T. Zamofing, C. Zellweger, R. Zennaro, E. Zimoch, R. Abela, L. Patthey, and H. H. Braun, *Appl. Sci.* **7**, 1 (2017).
- [65] M. Yabashi, H. Tanaka, and T. Ishikawa, *J. Synchrotron Radiat.* **22**, 477 (2015).
- [66] A. Marinelli, R. Coffee, S. Vetter, P. Hering, G. N. West, S. Gilevich, A. A. Lutman, S. Li, T. Maxwell, J. Galayda, A. Fry, and Z. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 1 (2016).
- [67] J. Amann, W. Berg, V. Blank, F.-J. Decker, Y. Ding, P. Emma, Y. Feng, J. Frisch, D. Fritz, J. Hastings, Z. Huang, J. Krzywinski, R. Lindberg, H. Loos, A. Lutman, H.-D. Nuhn, D. Ratner, J. Rzepiela, D. Shu, Y. Shvyd’ko, S. Spampinati, S. Stoupin, S. Terentyev, E. Trakhtenberg, D. Walz, J. Welch, J. Wu, A. Zholents, and D. Zhu, *Nat. Photonics* **6**, 693 (2012).
- [68] P. Juranić, J. Rehanek, C. A. Arrell, C. Pradervand, R. Ischebeck, C. Erny, P. Heimgartner, I. Gorgisyan, V. Thominet, K. Tiedtke, A. Sorokin, R. Follath, M. Makita, G. Seniutinas, C. David, C. J. Milne, H. Lemke, M. Radovic, C. P. Hauri, and L. Patthey, *J. Synchrotron Radiat.* **25**, 1238 (2018).
- [69] S. Moeller, J. Arthur, A. Brachmann, R. Coffee, F.-J. Decker, Y. Ding, D. Dowell, S. Edstrom, P. Emma, and Y. Feng, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **635**, S6 (2011).
- [70] J. Szlachetko, J. Hoszowska, J. C. Dousse, M. Nachttegaal, W. Bachucki, Y. Kayser, J. Sà, M. Messerschmidt, S. Boutet, G. J. Williams, C. David, G. Smolentsev, J. A. Van Bokhoven, B. D. Patterson, T. J. Penfold, G. Knopp, M. Pajek, R. Abela, and C. J. Milne, *Sci. Rep.* **6**, 1 (2016).
- [71] H. R. Varma, M. F. Ciappina, N. Rohringer, and R. Santra, *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* **80**, 1 (2009).
- [72] B. D. Patterson, R. Abela, H. H. Braun, U. Flechsig, R. Ganter, Y. Kim, E. Kirk, A. Oppelt, M. Pedrozzi, S. Reiche, L. Rivkin, T. Schmidt, B. Schmitt, V. N. Strocov,

- S. Tsujino, and A. F. Wrulich, *New J. Phys.* **12**, (2010).
- [73] M. J. Bogan, W. H. Benner, S. Boulet, U. Rohner, M. Frank, A. Barty, M. Marvin Seibert, F. Maia, S. Marchesini, S. Bajt, B. Woods, V. Riot, S. P. Hau-Riege, M. Svenda, E. Marklund, E. Spiller, J. Hajdu, and H. N. Chapman, *Nano Lett.* **8**, 310 (2008).
- [74] L. C. Johansson, B. Stauch, A. Ishchenko, and V. Cherezov, *Trends Biochem. Sci.* **42**, 749 (2017).
- [75] K. Ayer, P. L. Xavier, J. Bielecki, Z. Shen, B. J. Daurer, A. K. Samanta, S. Awel, R. Bean, A. Barty, and M. Bergemann, *Optica* **8**, 15 (2021).
- [76] V. Marx, *Nat. Methods* **11**, 903 (2014).
- [77] R. Alonso-Mori, D. Sokaras, M. Cammarata, Y. Ding, Y. Feng, D. Fritz, K. J. Gaffney, J. Hastings, C.-C. Kao, H. T. Lemke, T. Maxwell, A. Robert, A. Schropp, F. Seiboth, M. Sikorski, S. Song, T.-C. Weng, W. Zhang, S. Glenzer, U. Bergmann, and D. Zhu, *Sci. Rep.* **10**, 16837 (2020).
- [78] T. Toshi, T. Nomura, T. Nishida, N. Saeki, K. Okubayashi, R. Yamagiwa, M. Sugahara, T. Nakane, K. Yamashita, K. Hirata, G. Ueno, T. Kimura, T. Hisano, K. Muramoto, H. Sawai, H. Takeda, E. Mizohata, A. Yamashita, Y. Kanematsu, Y. Takano, E. Nango, R. Tanaka, O. Nureki, O. Shoji, Y. Ikemoto, H. Murakami, S. Owada, K. Tono, M. Yabashi, M. Yamamoto, H. Ago, S. Iwata, H. Sugimoto, Y. Shiro, and M. Kubo, *Nat. Commun.* **8**, 1585 (2017).
- [79] R. Neutze and K. Moffat, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **22**, 651 (2012).
- [80] M. Levantino, B. A. Yorke, D. C. F. Monteiro, M. Cammarata, and A. R. Pearson, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **35**, 41 (2015).
- [81] N. Cox, D. A. Pantazis, and W. Lubitz, *Annu. Rev. Biochem.* **89**, 795 (2020).
- [82] D. Narzi, G. Mattioli, D. Bovi, and L. Guidoni, *Chem. - A Eur. J.* **23**, 6969 (2017).
- [83] S. Reiche, P. Musumeci, C. Pellegrini, and J. B. Rosenzweig, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **593**, 45 (2008).
- [84] W. Błachucki, Y. Kayser, J. Czaplak-Masztafiak, M. Guo, P. Juranić, M. Kavčič, E. Källman, G. Knopp, M. Lundberg, C. Milne, J. Rehanek, J. Sá, and J. Szlachetko, *Struct. Dyn.* **6**, 024901 (2019).
- [85] I. Inoue, Y. Inubushi, T. Sato, K. Tono, T. Katayama, T. Kameshima, K. Ogawa, T. Togashi, S. Owada, Y. Amemiya, T. Tanaka, T. Hara, and M. Yabashi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **113**, 1492 (2016).
- [86] G. Geloni, E. Saldin, L. Samoylova, E. Schneidmiller, H. Sinn, T. Tschentscher, and M. Yurkov, *New J. Phys.* **12**, (2010).
- [87] N. Rohringer and R. London, *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* **80**, 1 (2009).
- [88] J. Hozowska, A. K. Kheifets, J.-C. Dousse, M. Berset, I. Bray, W. Cao, K. Fennane, Y. Kayser, M. Kavčič, J. Szlachetko, and M. Szlachetko, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 073006 (2009).

- [89] A. G. Karydas and T. Paradellis, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **30**, 1893 (1997).
- [90] H. Hayashi, R. Takeda, Y. Udagawa, T. Nakamura, H. Miyagawa, H. Shoji, S. Nanao, and N. Kawamura, *Phys. Rev. B* **68**, 45122 (2003).
- [91] K. Tamasaku, M. Nagasono, H. Iwayama, E. Shigemasa, Y. Inubushi, T. Tanaka, K. Tono, T. Togashi, T. Sato, T. Katayama, T. Kameshima, T. Hatsui, M. Yabashi, and T. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **111**, (2013).
- [92] K. Motomura, H. Fukuzawa, S.-K. Son, S. Mondal, T. Tachibana, Y. Ito, M. Kimura, K. Nagaya, T. Sakai, K. Matsunami, S. Wada, H. Hayashita, J. Kajikawa, X.-J. Liu, R. Feifel, P. Johnsson, M. Siano, E. Kukk, B. Rudek, B. Erk, L. Foucar, E. Robert, C. Miron, K. Tono, Y. Inubushi, T. Hatsui, M. Yabashi, M. Yao, R. Santra, and K. Ueda, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **46**, 164024 (2013).
- [93] B. Manschwetus, L. Rading, F. Campi, S. Maclot, H. Coudert-Alteirac, J. Lahl, H. Wikmark, P. Rudawski, C. M. Heyl, B. Farkas, T. Mohamed, A. L'Huillier, and P. Johnsson, *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* **93**, 1 (2016).
- [94] J. Tulkki and T. Aberg, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **15**, L435 (1982).
- [95] J. Szlachetko, J.-C. Dousse, J. Hoszowska, M. Pajek, R. Barrett, M. Berset, K. Fennane, A. Kubala-Kukus, and M. Szlachetko, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 073001 (2006).
- [96] F. Gel'mukhanov, P. Sałek, T. Privalov, and H. Ågren, *Duration of X-Ray Raman Scattering* (1999).
- [97] R. Feifel, A. Baev, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, M. N. Piancastelli, M. Andersson, G. Öhrwall, C. Miron, M. Meyer, S. L. Sorensen, A. Naves de Brito, O. Björneholm, L. Karlsson, and S. Svensson, *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* **69**, 12 (2004).
- [98] F. Gel'mukhanov and H. Ågren, *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* **54**, 3960 (1996).
- [99] J. L. CAMPBELL and T. Papp, *Widths of the Atomic K-N7 Levels* (2001).
- [100] M. O. Krause and J. H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 329 (1979).
- [101] Y. B. Bannet and I. Freund, **34**, (1974).
- [102] P. Eisenberger, P. M. Platzman, and H. Winick, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 623 (1976).
- [103] J. P. Briand, D. Girard, V. O. Kostroun, P. Chevalier, K. Wohrer, and J. P. Mossé, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1625 (1981).
- [104] P. Suortti, *Phys. Status Solidi* **91**, 657 (2018).
- [105] K. Tyrała, K. Wojtaszek, M. Pajek, Y. Kayser, C. Milne, J. Sá, J. Szlachetko, S. Jacinto, J. Szlachetko, J. Sá, and J. Szlachetko, *Appl. Sci.* **7**, (2017).
- [106] E. Kleimenov, A. Bergamaschi, J. Van Bokhoven, M. Janousch, B. Schmitt, and M. Nachtegaal, *J. Phys. Conf. Ser.* **190**, 012035 (2009).
- [107] J. Szlachetko, M. Nachtegaal, E. De Boni, M. Willimann, O. Safonova, J. Sa, G. Smolentsev, M. Szlachetko, J. A. Van Bokhoven, J. C. Dousse, J. Hoszowska, Y. Kayser, P. Jagodzinski, A. Bergamaschi, B. Schmitt, C. David, and A. Lücke, in *Rev. Sci. Instrum.* (2012).
- [108] P. Kraft, A. Bergamaschi, C. Broennimann, R. Dinapoli, E. F. Eikenberry, B.

- Henrich, I. Johnson, A. Mozzanica, C. M. Schlepütz, P. R. Willmott, and B. Schmitt, *J. Synchrotron Radiat.* **16**, 368 (2009).
- [109] C. Brönnimann and P. Trüb, *Hybrid Pixel Photon Counting X-Ray Detectors for Synchrotron Radiation Discrete Fourier Transform* (2016).
- [110] M. O. Krause and J. H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 329 (1979).
- [111] C. H. Booth and F. Bridges, *Phys. Scr.* **2005**, 202 (2005).
- [112] A. Erbil, G. S. Cargill, R. Frahm, and R. F. Boehme, *Phys. Rev. B* **37**, 2450 (1988).
- [113] T. Guo and M. L. Denboer, *Phys. Rev. B* **31**, 6233 (1985).
- [114] F. M. F. de Groot, M. A. Arrio, P. Saintavit, C. Cartier, and C. T. Chen, *Solid State Commun.* **92**, 991 (1994).
- [115] M. J. Berger, J. H. Hubbell, S. M. Seltzer, J. Chang, J. S. Coursey, R. Sukumar, and D. S. Zucker, *NIST Stand. Ref. Database* **8**, (1998).
- [116] A. Hibbert, in *Handb. Highly Charg. Ion Spectrosc. Res.*, edited by R. Zou, Y., Hutton (2016), pp. 169–181.
- [117] A. Thompson, D. Attwood, E. Gullikson, M. Howells, K.-J. Kim, J. Kirz, J. Kortright, I. Lindau, Y. Liu, P. Pianetta, A. Robinson, J. Scofield, J. Underwood, G. Williams, and H. Winick, *Center for X-Ray Optics and Advanced Light Source - XRray Data Booklet* (2009).
- [118] S. N. Ahmed, in *Choice Rev. Online*, edited by S. N. Ahmed (2007), pp. 45-0892-45-0892.
- [119] A. Brachmann, C. Bostedt, J. Bozek, R. Coffee, F. J. Decker, Y. Ding, D. Dowell, P. Emma, J. Frisch, and S. Gilevich, in *Proc. 2010 Int. Part. Accel. Conf.* (2010).
- [120] D. M. Fritz, in *Front. Opt. 2009/Laser Sci. XXV/Fall 2009 OSA Opt. Photonics Tech. Dig.* (Optical Society of America, San Jose, California, California, 2009), p. LSMD2.
- [121] P. Emma, R. Akre, J. Arthur, R. Bionta, C. Bostedt, J. Bozek, A. Brachmann, P. Bucksbaum, R. Coffee, F.-J. Decker, Y. Ding, D. Dowell, S. Edstrom, A. Fisher, J. Frisch, S. Gilevich, J. Hastings, G. Hays, P. Hering, Z. Huang, R. Iverson, H. Loos, M. Messerschmidt, A. Miahnahri, S. Moeller, H.-D. Nuhn, G. Pile, D. Ratner, J. Rzepiela, D. Schultz, T. Smith, P. Stefan, H. Tompkins, J. Turner, J. Welch, W. White, J. Wu, G. Yocky, and J. Galayda, *Nat. Photonics* **4**, 641 (2010).
- [122] L. Young, E. P. Kanter, B. Krässig, Y. Li, A. M. March, S. T. Pratt, R. Santra, S. H. Southworth, N. Rohringer, L. F. DiMauro, G. Doumy, C. A. Roedig, N. Berrah, L. Fang, M. Hoener, P. H. Bucksbaum, J. P. Cryan, S. Ghimire, J. M. Glowina, D. A. Reis, J. D. Bozek, C. Bostedt, and M. Messerschmidt, *Nature* **466**, 56 (2010).
- [123] B. Nagler, D. Lee, H. Chung, A. Nelson, H. Chapman, S. Bajt, S. Toleikis, T. Tschentscher, R. Faustlin, B. Nagler, T. Whitcher, S. Vinko, W. J. Murphy, J. Wark, F. Khatkhat, T. Dzelzainis, E. Galtier, M. Fajardo, E. Abreu, A. R. Khorsand, R. Schott, H. Reinholdt, M. Kozlova, L. Juha, P. Mercere, P. Heimann, and R. Sobierajski, (2008).
- [124] K. Hatada and A. Di Cicco, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **196**, 177 (2014).

- [125] B. Nagler, U. Zastra, R. R. Fäustlin, S. M. Vinko, T. Whitcher, A. J. Nelson, R. Sobierajski, J. Krzywinski, J. Chalupsky, E. Abreu, S. Bajt, T. Bornath, T. Burian, H. Chapman, J. Cihelka, T. Döppner, S. Düsterer, T. Dzelzainis, M. Fajardo, E. Förster, C. Fortmann, E. Galtier, S. H. Glenzer, S. Göde, G. Gregori, V. Hajkova, P. Heimann, L. Juha, M. Jurek, F. Y. Khatkhat, A. R. Khorsand, D. Klinger, M. Kozlova, T. Laarmann, H. J. Lee, R. W. Lee, K.-H. Meiwes-Broer, P. Mercere, W. J. Murphy, A. Przystawik, R. Redmer, H. Reinholz, D. Riley, G. Röpke, F. Rosmej, K. Saksl, R. Schott, R. Thiele, J. Tiggesbäumker, S. Toleikis, T. Tschentscher, I. Uschmann, H. J. Vollmer, and J. S. Wark, *Nat. Phys.* **5**, 693 (2009).
- [126] I. I. Sobelman, *Atomic Spectra and Radiative Transitions* (Springer Science & Business Media, 2012).
- [127] H. Yoneda, Y. Inubushi, M. Yabashi, T. Katayama, T. Ishikawa, H. Ohashi, H. Yumoto, K. Yamauchi, H. Mimura, and H. Kitamura, *Nat. Commun.* **5**, 5080 (2014).
- [128] M. Kavčič, M. Žitnik, D. Sokaras, T.-C. Weng, R. Alonso-Mori, D. Nordlund, J.-C. Dousse, and J. Hozowska, *Phys. Rev. A* **90**, 022513 (2014).
- [129] M. Kavčič and D. Banaś, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **49**, (2016).
- [130] P. A. Heimann, D. W. Lindle, T. A. Ferrett, S. H. Liu, L. J. Medhurst, M. N. Piancastelli, D. A. Shirley, U. Becker, H. G. Kerkhoff, B. Langer, D. Szostak, and R. Wehlitz, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **20**, 5005 (1987).
- [131] K. Fennane, J.-C. Dousse, J. Hozowska, M. Berset, W. Cao, Y.-P. Maillard, J. Szlachetko, M. Szlachetko, and M. Kavčič, *Phys. Rev. A* **79**, 032708 (2009).
- [132] S. M. Durbin, T. Clevenger, T. Graber, and R. Henning, *Nat. Photonics* **6**, 111 (2012).
- [133] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tünnermann, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **63**, 109 (1996).
- [134] A. P. Joglekar, H. Liu, G. J. Spooner, E. Meyhöfer, G. Mourou, and A. J. Hunt, *Appl. Phys. B* **77**, 25 (2003).
- [135] Y. Kohmura, V. Zhakhovsky, D. Takei, Y. Suzuki, A. Takeuchi, I. Inoue, Y. Inubushi, N. Inogamov, T. Ishikawa, and M. Yabashi, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 123103 (2018).
- [136] P. Emma, K. Bane, M. Cornacchia, Z. Huang, H. Schlarb, G. Stupakov, and D. Walz, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 74801 (2004).
- [137] J. L. Campbell and T. Papp, *X-Ray Spectrom.* **24**, 307 (1995).
- [138] F. Lehmkuhler, C. Gutt, B. Fischer, M. A. Schroer, M. Sikorski, S. Song, W. Roseker, J. Glowonia, M. Chollet, S. Nelson, K. Tono, T. Katayama, M. Yabashi, T. Ishikawa, A. Robert, and G. Grübel, *Sci. Rep.* **4**, 5234 (2014).
- [139] P. A. M. Dirac and J. W. Harding, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **28**, 209 (1932).
- [140] J. Hofbrucker, A. V. Volotka, J. Szlachetko, and S. Fritzsche, *Phys. Rev. A* **102**, 042807 (2020).

Spis skrótów

XAS – *rentgenowska spektroskopia absorpcyjna (ang. x-ray absorption spectroscopy)*

XES - *rentgenowska spektroskopia emisyjna (ang. x-ray emission spectroscopy)*

SASE – *samowzmacniająca emisja spontaniczna (ang. self-amplified spontaneous emission)*

XFEL – *laser rentgenowski na swobodnych elektronach (ang. x-ray free electron laser)*

ADF – *absorpcja dwufotonowa*

PR – *wzbudzenia poza rezonansowe*

FWHM – *szerokość połówkowa (ang. full width at half maximum)*

UV - *ultrafiolet*

Załączniki

Załącznik nr 1.

Kod obliczeniowy napisany w program *Wolfram Mathematica*, wykorzystany do korekty efektów samoabsorpcyjnych widm. Poszczególne fragmenty programu zostały opisane jako komentarze w kodzie.

```
(* Ustalenie parametrów położenia progu jonizacji powłoki oraz import wartości współczynnika absorpcji *)
```

```
aEdge = 7709;
```

```
eRange = SetPrecision[Table[i * 10^-6, {i, aEdge - 2000, aEdge + 120, 20}], 3];
```

```
Export["Energy_range.dat", eRange];
```

```
[eksportuj
```

```
μtmp = Import["mi.dat"];
```

```
[importuj
```

```
μtot = Table[{μtmp[[i, 1]] * 10^6, μtmp[[i, 2]]}, {i, 1, Length[μtmp]}];
```

```
[tabela
```

```
[długość
```

```
μSTMP = Table[{μtmp[[i, 1]] * 10^6, μtmp[[i, 3]]}, {i, 1, Length[μtmp]}];
```

```
[tabela
```

```
[długość
```

```
μF = Interpolation[μtot, InterpolationOrder -> 1];
```

```
[interpolacja
```

```
[porządek interpolacji
```

```
μS = Interpolation[μSTMP, InterpolationOrder -> 1];
```

```
[interpolacja
```

```
[porządek interpolacji
```

```
(* Definicja funkcji poprawki *)
```

$$\text{corr}[E\theta_, Ef_, \beta_, d_, \rho_] := \frac{\left(1 - e^{-\sqrt{2} d \rho (\mu F[E\theta] + \mu S[Ef] \text{Csc}[\beta \text{Degree}])}\right)}{\rho (\mu F[E\theta] + \mu S[Ef] \text{Csc}[\beta \text{Degree}])}$$

```
(* Program nanosi korektę na skalibrowane widma *)
```

```
Monitor[Do[
```

```
[monitor [rób
```

```
widmo25 = Import["Co_25_" <> ToString[en[[i]]] <> ".dat"];
```

```
[importuj
```

```
[przemień na ciąg znaków
```

```
widmoC25 =
```

```
Table[{widmo25[[it, 1]],
```

```
[tabela
```

```
widmo25[[it, 2]] / corr[en[[i]], widmo25[[it, 1]], 45, (25 * 10^-4), 8.9]},
```

```
{it, 1, Length[widmo25]}];
```

```
[długość
```

```
widmo6 = Import["Co_6_" <> ToString[en[[i]]] <> ".dat"];
```

```
[importuj
```

```
[przemień na ciąg znaków
```

```
widmoC6 =
```

```
Table[{widmo6[[it, 1]], widmo6[[it, 2]] / corr[en[[i]], widmo6[[it, 1]], 45, (6 * 10^-4), 8.9]},
```

```
[tabela
```

```
{it, 1, Length[widmo6]}];
```

```
[długość
```

```
(*Eksport poprawionych widm do plików tekstowych*)
```

```
Export["ACo_25sum_" <> ToString[en[[i]]] <> ".dat", widmoC25];
```

```
[eksportuj [przemień na ciąg znaków
```

```
Export["ACo_6um_" <> ToString[en[[i]]] <> ".dat", widmoC6];
```

```
[eksportuj [przemień na ciąg znaków
```

```
, {i, 1, Length[en]}, i]
```

```
[długość
```

Załącznik nr 2.

Kod obliczeniowy napisany w program *Wolfram Mathematica*, wykorzystany do obliczenia wartości przekrojów czynnych oraz wyznaczenia ich zależności energetycznej. Poszczególne fragmenty programu zostały opisane jako komentarze w kodzie.

```
(* Obliczenia teoretycznego kształtu widm poza rezonansowych *)
fRRS[ $\omega_1$ _,  $\omega_1s$ _,  $\omega_2p$ _,  $r1s$ _,  $r2p12$ _,  $r2p32$ _,  $d\omega ps$ _,  $wmax1$ _,  $wmax2$ _] :=
c *
(
NIntegrate[ $\frac{\omega_2}{\omega_1}$  *  $\frac{(\omega_1s - \omega_2p) * 1 * (\omega_1s + \omega)}{(\omega_1s + \omega - \omega_1)^2 + r1s^2 / 4}$  *  $\frac{(r2p32 / 2) * 1}{(\omega_1 - \omega_2p - \omega - \omega_2)^2 + r2p32^2 / 4}$ , { $\omega$ , 0,  $wmax1$ },
|numeryczne przybliżenie całki|
MaxRecursion -> 250] +
|maksymalny poziom rekurencji|
0.51 * NIntegrate[ $\frac{\omega_2}{\omega_1}$  *  $\frac{(\omega_1s - (\omega_2p + d\omega ps)) * 1 * (\omega_1s + \omega)}{(\omega_1s + \omega - \omega_1)^2 + r1s^2 / 4}$  *
|numeryczne przybliżenie całki|
 $\frac{(r2p12 / 2) * 1}{(\omega_1 - (\omega_2p + d\omega ps) - \omega - \omega_2)^2 + r2p12^2 / 4}$ , { $\omega$ , 0,  $wmax2$ }, MaxRecursion -> 250]
|maksymalny poziom rekurencji|
);

Monitor [
|monitor|
Do [
|rób|
Monitor [
|monitor|
theory =
Table[{ $\omega_2$ , fRRS[en[[av]] + of, 7709, 778.1, 1.28, 1.13, 0.47, 15.1, (en[[Length[en]]] - (778.1)),
|tabela| |długość|
(en[[Length[en]]] - (778.1 + 15.1))}], { $\omega_2$ , 6000, 7500, 1}],  $\omega_2$ ];
Export["C:/Users/Asus/Desktop/baselines/baseline Co 2/Co_" <> ToString[en[[av]]] <> ".dat",
|przebieg na ciąg znaków|
theory]

, {av, 1, Length[en]}], av]
|długość|
```

(*Program wczytuje oraz dopasowuje obliczone kształty widm do danych eksperym dla obu grubości próbek*)

```
Monitor[  
|monitor  
  
Do [  
|rób  
  
c = 1;  
tmpTH = Import["Baselines/baseline Co/Co_" <> ToString[en[[x]]] <> ".dat"];  
|importuj |przemień na ciąg znaków  
theory = Table[{tmpTH[[i, 1]], c * tmpTH[[i, 2]]}, {i, 1, Length[tmpTH]}];  
|tabela |długość  
datatmp = Import["NEWCOR/ ACo_25um_" <> ToString[en[[x]]] <> ".dat"];  
|importuj |przemień na ciąg znaków  
data = Table[{datatmp[[i, 1]], datatmp[[i, 2]]}, {i, 1, Length[datatmp]}];  
|tabela |długość  
dataS = Table[{data[[i, 1]], data[[i, 2]]}, {i, Length[data] - 20, 250, -1}];  
|tabela |długość  
theoryF = Interpolation[theory, InterpolationOrder -> 2];  
|interpolacja |porządek interpolacji  
fit1 = FindFit[dataS, nor1 * theoryF[y], nor1, y];  
|znajdź pasujące opcje  
theoryN[y_] := Evaluate[nor1 * theoryF[y] /. fit1];  
|oblicz  
fitTable = Table[{i, theoryN[i]}, {i, 1, 9000}];  
|tabela  
  
(*Eksport wyników do pliku tekstowego*)  
Export["Og/ ACo_25um_" <> ToString[en[[x]]] <> ".dat", fitTable]  
|eksportuj |przemień na ciąg znaków  
  
, {x, 1, Length[en]}], x]  
|długość
```

```
Monitor[  
|monitor  
  
Do [  
|rób  
  
c = 1;  
tmpTH = Import["Baselines/baseline Co/Co_" <> ToString[en[[x]]] <> ".dat"];  
|importuj |przemień na ciąg znaków  
theory = Table[{tmpTH[[i, 1]], c * tmpTH[[i, 2]]}, {i, 1, Length[tmpTH]}];  
|tabela |długość  
datatmp = Import["NEWCOR/ ACo_6um_" <> ToString[en[[x]]] <> ".dat"];  
|importuj |przemień na ciąg znaków  
data = Table[{datatmp[[i, 1]], datatmp[[i, 2]]}, {i, 1, Length[datatmp]}];  
|tabela |długość  
dataS = Table[{data[[i, 1]], data[[i, 2]]}, {i, Length[data] - 20, 250, -1}];  
|tabela |długość  
theoryF = Interpolation[theory, InterpolationOrder -> 2];  
|interpolacja |porządek interpolacji  
fit1 = FindFit[dataS, nor1 * theoryF[y], nor1, y];  
|znajdź pasujące opcje  
theoryN[y_] := Evaluate[nor1 * theoryF[y] /. fit1];  
|oblicz  
fitTable = Table[{i, theoryN[i]}, {i, 1, 9000}];  
|tabela  
  
Export["Og/ ACo_6um_" <> ToString[en[[x]]] <> ".dat", fitTable]  
|eksportuj |przemień na ciąg znaków  
  
, {x, 1, Length[en]}], x]  
|długość
```

(*Definicje tablic wynikowych przekrojów czynnych*)

```
int25TAB = Table[{0, 0}, {it, 1, 21}];  
|tabela
```

```
int7TAB = Table[{0, 0}, {it, 1, 21}];  
|tabela
```

```
int25ogTAB = Table[{0, 0}, {it, 1, 21}];  
|tabela
```

```
int7ogTAB = Table[{0, 0}, {it, 1, 21}];  
|tabela
```

(*Program wczytuje widma poddane uprzednio kalibracji oraz korekcje na efekty samoabsorpcyjne, następnie oblicza całkę numeryczną z widm zapisując wynik wraz z odpowiadającą mu energią wiązki padającej w tablicy wynikowej*)

```
Monitor[Do[  
|monitor |rób
```

```
  If[i ≤ 22,  
  |operator warunkowy
```

```
    th25 = Import["Og/ ACo_25um_" <> ToString[en[[i]]] <> ".dat"];  
    |importuj |przemień na ciąg znaków
```

```
    th7 = Import["Og/ ACo_6um_" <> ToString[en[[i]]] <> ".dat"];  
    |importuj |przemień na ciąg znaków
```

```
    dane25 = Import["NEWCOR/ ACo_25um_" <> ToString[en[[i]]] <> ".dat"];  
    |importuj |przemień na ciąg znaków
```

```
    dane7 = Import["NEWCOR/ ACo_6um_" <> ToString[en[[i]]] <> ".dat"];  
    |importuj |przemień na ciąg znaków
```

```
    dane25F = Interpolation[dane25, InterpolationOrder → 2];  
    |interpolacja |porządek interpolacji
```

```
    dane7F = Interpolation[dane7, InterpolationOrder → 2];  
    |interpolacja |porządek interpolacji
```

```
    th25F = Interpolation[th25, InterpolationOrder → 2];  
    |interpolacja |porządek interpolacji
```

```
    th7F = Interpolation[th7, InterpolationOrder → 2];  
    |interpolacja |porządek interpolacji
```

```
    int25og = NIntegrate[th25F[x], {x, 0, 6555}, MaxRecursion → 250];  
    |numeryczne przybliżenie całki |maksymalny poziom rekurencji
```

```
    int7og = NIntegrate[th7F[x], {x, 0, 6555}, MaxRecursion → 250];  
    |numeryczne przybliżenie całki |maksymalny poziom rekurencji
```

```
    int25 = NIntegrate[dane25F[x], {x, 6555, 6960}, MaxRecursion → 250];  
    |numeryczne przybliżenie całki |maksymalny poziom rekurencji
```

```
    int7 = NIntegrate[dane7F[x], {x, 6555, 6960}, MaxRecursion → 250];  
    |numeryczne przybliżenie całki |maksymalny poziom rekurencji
```

If[**i** ≥ 23,

operator warunkowy

th25 = **Import**["Og/Co_25_og_" <> **Tostring**[**en**[[**i**]]] <> ".dat"];
importuj przemień na ciąg znaków

th7 = **Import**["Og/Co_6_og_" <> **Tostring**[**en**[[**i**]]] <> ".dat"];
importuj przemień na ciąg znaków

dane25 = **Import**["NEWCOR/Co_25_" <> **Tostring**[**en**[[**i**]]] <> ".dat"];
importuj przemień na ciąg znaków

dane7 = **Import**["NEWCOR/Co_6_" <> **Tostring**[**en**[[**i**]]] <> ".dat"];
importuj przemień na ciąg znaków

dane25F = **Interpolation**[**dane25**, **InterpolationOrder** → 2];
interpolacja porządek interpolacji

dane7F = **Interpolation**[**dane7**, **InterpolationOrder** → 2];
interpolacja porządek interpolacji

th25F = **Interpolation**[**th25**, **InterpolationOrder** → 2];
interpolacja porządek interpolacji

th7F = **Interpolation**[**th7**, **InterpolationOrder** → 2];
interpolacja porządek interpolacji

int25og = **NIntegrate**[**th25F**[**x**], {**x**, 0, 6555}, **MaxRecursion** → 250];
numeryczne przybliżenie całki maksymalny poziom rekurencji

int7og = **NIntegrate**[**th25F**[**x**], {**x**, 0, 6555}, **MaxRecursion** → 250];
numeryczne przybliżenie całki maksymalny poziom rekurencji

int25 = **NIntegrate**[**dane25F**[**x**], {**x**, 6555, 6960}, **MaxRecursion** → 250];
numeryczne przybliżenie całki maksymalny poziom rekurencji

int7 = **NIntegrate**[**dane7F**[**x**], {**x**, 6555, 6960}, **MaxRecursion** → 250];
numeryczne przybliżenie całki maksymalny poziom rekurencji

If[i ≥ 23,

[operator warunkowy

```
th25 = Import["Og/Co_25_og_" <> ToString[en[[i]]] <> ".dat";  
[importuj] [przemień na ciąg znaków]  
th7 = Import["Og/Co_6_og_" <> ToString[en[[i]]] <> ".dat";  
[importuj] [przemień na ciąg znaków]  
dane25 = Import["NEWCOR/Co_25_" <> ToString[en[[i]]] <> ".dat";  
[importuj] [przemień na ciąg znaków]  
dane7 = Import["NEWCOR/Co_6_" <> ToString[en[[i]]] <> ".dat";  
[importuj] [przemień na ciąg znaków]  
dane25F = Interpolation[dane25, InterpolationOrder → 2];  
[interpolacja] [porządek interpolacji]  
dane7F = Interpolation[dane7, InterpolationOrder → 2];  
[interpolacja] [porządek interpolacji]  
th25F = Interpolation[th25, InterpolationOrder → 2];  
[interpolacja] [porządek interpolacji]  
th7F = Interpolation[th7, InterpolationOrder → 2];  
[interpolacja] [porządek interpolacji]  
int25og = NIntegrate[th25F[x], {x, 0, 6555}, MaxRecursion → 250];  
[numeryczne przybliżenie całki] [maksymalny poziom rekurencji]  
int7og = NIntegrate[th7F[x], {x, 0, 6555}, MaxRecursion → 250];  
[numeryczne przybliżenie całki] [maksymalny poziom rekurencji]  
int25 = NIntegrate[dane25F[x], {x, 6555, 6960}, MaxRecursion → 250];  
[numeryczne przybliżenie całki] [maksymalny poziom rekurencji]  
int7 = NIntegrate[dane7F[x], {x, 6555, 6960}, MaxRecursion → 250];  
[numeryczne przybliżenie całki] [maksymalny poziom rekurencji]
```

];

```
int25TAB[[i, 1]] = en[[i]];
```

```
int25TAB[[i, 2]] = int25;
```

```
int7TAB[[i, 1]] = en[[i]];
```

```
int7TAB[[i, 2]] = int7;
```

```
int25ogTAB[[i, 1]] = en[[i]];
```

```
int25ogTAB[[i, 2]] = int25og;
```

```
int7ogTAB[[i, 1]] = en[[i]];
```

```
int7ogTAB[[i, 2]] = int7og;
```

If[i == 22,

[operator warunkowy

```
intKa25dat = NIntegrate[dane25F[x], {x, 6555, 6960}, MaxRecursion → 250];  
[numeryczne przybliżenie całki] [maksymalny poziom rekurencji]
```

```
intKa25th = NIntegrate[th25F[x], {x, 0, 6555}, MaxRecursion → 250];  
[numeryczne przybliżenie całki] [maksymalny poziom rekurencji]
```

```
intKa7dat = NIntegrate[dane7F[x], {x, 6555, 6960}, MaxRecursion → 250];  
[numeryczne przybliżenie całki] [maksymalny poziom rekurencji]
```

```
intKa7th = NIntegrate[th7F[x], {x, 0, 6555}, MaxRecursion → 250];, {i, 1, 22}], i  
[numeryczne przybliżenie całki] [maksymalny poziom rekurencji]
```

```
int25TAB[[i, 1]] = en[[i]];
```

```
int25TAB[[i, 2]] = int25;
```

```
int7TAB[[i, 1]] = en[[i]];
```

```
int7TAB[[i, 2]] = int7;
```

```
int25ogTAB[[i, 1]] = en[[i]];
```

```
int25ogTAB[[i, 2]] = int25og;
```

```
int7ogTAB[[i, 1]] = en[[i]];
```

```
int7ogTAB[[i, 2]] = int7og;
```

If[i == 22,

[operator warunkowy

```
intKa25dat = NIntegrate[dane25F[x], {x, 6555, 6960}, MaxRecursion → 250];  
[numeryczne przybliżenie całki] [maksymalny poziom rekurencji]
```

```
intKa25th = NIntegrate[th25F[x], {x, 0, 6555}, MaxRecursion → 250];  
[numeryczne przybliżenie całki] [maksymalny poziom rekurencji]
```

```
intKa7dat = NIntegrate[dane7F[x], {x, 6555, 6960}, MaxRecursion → 250];  
[numeryczne przybliżenie całki] [maksymalny poziom rekurencji]
```

```
intKa7th = NIntegrate[th7F[x], {x, 0, 6555}, MaxRecursion → 250];, {i, 1, 22}], i  
[numeryczne przybliżenie całki] [maksymalny poziom rekurencji]
```

(*Program dodaje wartości dopasowanych widm'ogonów' widm teoretycznych do danych eksperymentalnych*)

```
int25TOT = Table[{int25TAB[[i, 1]], (int25TAB[[i, 2]] + int25ogTAB[[i, 2]])},  
                |tabela  
                {i, 1, Length[int25TAB]};  
                |długość
```

```
int7TOT = Table[{int7TAB[[i, 1]], (int7TAB[[i, 2]] + int7ogTAB[[i, 2]])}, {i, 1, Length[int7TAB]};  
              |tabela |długość
```

```
intKa7TOT = (intKa7dat + intKa7th);
```

```
intka25TOT = (intKa25dat + intKa25th);
```

(*Program Oblicza wartość przekroju czynnego a następnie dopasowuje funkcję zależności energetycznej, wyznaczając charakterystyczny parametr σ^* *)

```
cs25 = Table[{int25TAB[[i, 1]],  $\frac{\text{int25TOT}[[i, 2]] * \text{sigmaKa}}{\text{intka25TOT}}$ }, {i, 1, Length[int25TOT]};  
           |tabela |długość
```

```
cs6 = Table[{int7TAB[[i, 1]],  $\frac{\text{int7TOT}[[i, 2]] * \text{sigmaKa}}{\text{intKa7TOT}}$ }, {i, 1, Length[int25TOT]};  
          |tabela |długość
```

```
csMean = Table[{sofres25[[i, 1]],  $\frac{(\text{cs25}[[i, 2]] + \text{cs6}[[i, 2]])}{2}$ }, {i, 1, Length[cs25] - 3};  
            |tabela |długość
```

```
csFit = FindFit[csMean,  $\frac{k1}{(k2 - x)}$ , {{k1}, {k2}}, x]  
        |znajdź pasujące opcje
```

```
fitF[x_] := Evaluate[ $\frac{k1}{(k2 - x)}$  /. csFit]  
            |oblicz
```

Załącznik nr 3.

Kod obliczeniowy napisany w program *Wolfram Mathematica*, wykorzystany do obliczeń populacji stanów w modelu dwu oraz trzyzaniowym dla równań kinetycznych odpowiednio w procesie absorpcji nasyconej oraz absorpcji dwufotonowej. Poszczególne fragmenty programu zostały opisane jako komentarze w kodzie.

```
(*Ustawienie katalogu danych oraz parametrów obliczeń
σ - szerokość impulsu;
t2Tab,t3Tab - długości czasu życia stanu pośredniego;
s12,s23 - przekroje czynne na pierwszy i drugi krok absorpcji dwufotonowej
s1 - przekrój czynny w procesie jednofotonowym
tmx,tmin,dt - zakres i krok czasowy obliczeń
i0-tablica z wartością intensywności impulsów
tabn1,tabn2,sumn1,sumn3-tablice wynikowe
NoOfPulses, np - liczniki wygenerowanych impulsów
step1-krok czasowy generowanego impulsu *)
SetDirectory[NotebookDirectory[]];
|ustaw katalog ro... |katalog notatnika
σ = 35 *  $\frac{10^{-15}}{2.35}$ ;
ct1 = 0;
ct2 = 0;
t2 = 5.4 * 10-17;
t2Tab = {0.55 * 10-15, 1 * 10-15};
t3Tab = {0.55 * 10-15, 1 * 10-15; 10 * 10-15; 20 * 10-15; 50 * 10-15; 100 * 10-15};
s23 = 1.3 * 10-17;
s12 = 2.881 * 102 * (159.68 / (6.02 * 1023));
s1 = 2.430 * 102 * (159.68 / (6.02 * 1023));
tmx = 100 * 10-15;
tmin = 1 * 10-15;
dt = 0.01 * 10-15;
np = 100;
tabn1 = Table[0, {t, tmin, tmx, np * dt}];
|tabela
tabn3 = Table[0, {t, tmin, tmx, np * dt}];
|tabela
i0 = Table[10x, {x, 16, 20, 0.2}];
|tabela
int = Table[0, {t, tmin, tmx, np * dt}];
|tabela
sumn1 = Table[{0, 0}, {z, 1, Length[i0], 1}];
|tabela |długość
sumn3 = Table[{0, 0}, {z, 1, Length[i0], 1}];
|tabela |długość
NoOfPulses = 100;
step1 = 1 * 10-15;
```


(*Program generuje impulsy jako tablicę z wartościami krzywej Gaussa*)

```
i1 = Exp[-(t - 50 * 10^-15) ^2 / (2 * ((35 * 10^-15) / 2.35) ^2)] / (Sqrt[2 * Pi] * (35 * 10^-15) / 2.35);  
|funkcja eksponencjalna |pierwiastek pi
```

```
i1Tab = Table[i1, {t, 0, 100 * 10^-15, step1}];  
|tabela
```

```
tTab = Table[t, {t, 0, 100 * 10^-15, step1}];  
|tabela
```

```
i1Tab5 = Table[0, {i, 1, NoOfPulses}];  
|tabela
```

```
ft = Table[0, {i, 1, NoOfPulses}];  
|tabela
```

```
τTAB = Table[i, {i, 1, 400, 1}];  
|tabela
```

```
tmpTAB = Table[0, {i, 1, NoOfPulses}];  
|tabela
```

```
i1Tabtmp = i1Tab;
```

```
tmpPulse = Table[{t, 0}, {t, 0, 100 * 10^-15, step1}];  
|tabela
```

```
pulse = Table[0, {i, 1, NoOfPulses}];  
|tabela
```

```
impuls = Table[0, {i, 1, NoOfPulses}];  
|tabela
```

(*Program symuluje strukturę czasową impulsów SASE poprzez poddanie krzywej Gaussa działaniu generatora liczb pseudolosowych*)

```
Do[Monitor[Do[Do[  
|rób |monitor |rób |rób
```

```
    tmp = Random[Real, {-1 * i1Tabtmp[[j]], 1 * i1Tabtmp[[j]]}];  
          |liczba rzeczywista
```

```
    If[tmp < 0, tmp = 0];  
    |operator warunkowy
```

```
    tmpPulse[[j, 2]] = tmp;  
    , {j, 1, Length[i1Tab]};  
    |długość
```

```
    i1Tab5[[i]] = tmpPulse[[All, 2]];  
          |wszystko
```

```
    fPulse = Interpolation[tmpPulse, InterpolationOrder → 1];  
          |interpolacja |porządek interpolacji
```

```
    pulse[[i]] = Table[{k, fPulse[k]}, {k, 0, 100 * 10^-15, 0.1 * 10^-15}];  
          |tabela
```

```
    impuls[[i]] = pulse[[i]];
```

```
  , {i, 1, NoOfPulses}, {"Ct", o, i, it, it1}];
```

(*Program wykonuje obliczenia dla procesu jednofotonowego, opartego na modelu dwupoziomowym równań kinetycznych*)

```
Monitor [Do [
  |monitor |rób
  pulseF = Interpolation[impuls[[pn]], InterpolationOrder -> 1];
  |interpolacja |porządek interpolacji

  Do [
  |rób
  int1 := SetPrecision[pulseF[t] * i0[[x]], 6];
  |ustaw dokładność

  ct2 = 1;
  Do [
  |rób
  ct1 = ct1 + 1;
  If[t == tmin, n1 = 1];
  |operator warunkowy

  dn1 =  $\left( -(\text{pulseF}[t] * (\text{i0}[[x]])) * s1 * n1 + \left( + \frac{n2}{t2\text{Tab}[[o]]} \right) \right) * dt;$ 
  dn2 =  $\left( (\text{pulseF}[t] * (\text{i0}[[x]])) * s1 * n1 - \frac{n2}{t2\text{Tab}[[o]]} \right) * dt;$ 

  n1 = n1 + dn1;
  n2 = n2 + dn2;
  If[n1 < 0, n1 = 0];
  |operator warunkowy
  If[ct1 == np,
  |operator warunkowy
  tabn1[[ct2]] = n1;
  int[[ct2]] = pulseF[t] * i0[[x]];
  ct1 = 0;
  ct2 = ct2 + 1];
  , {t, tmin, tmx, dt}];

  sumn1[[x, 2]] =  $\frac{\text{Total}[tabn1]}{1} * \frac{dt * np}{\sqrt{2\pi} * \sigma} * 240;$ 
  sumn1[[x, 1]] =  $\frac{\text{Total}[int]}{1} * \frac{dt * np}{\sqrt{2\pi} * \sigma};$ 
  , {x, 1, Length[i0]}];
  |długość

  (*Eksport wyników do plików tekstowych*)

  Export["NI/N1_Spike_" <> ToString[o] <> ".dat", sumn1];
  |eksportuj |przebieg na ciąg znaków
  , {pn, 1, 100}], {"N1", o, pn, x, (t / tmx) * 100}];
```

(*Program wykonuje obliczenia dla procesu absorpcji dwufotonowej,opartej na modelu trzyzpoziomym równań kinetycznych*)

```

Monitor [Do [
|monitor |rób
    pulseF = Interpolation[impuls[[pn]], InterpolationOrder -> 1];
|interpolacja |porządek interpolacji

    Do [
|rób
        int1 := pulseF[t] * (i0[[x]] / (sqrt[2 pi] * (o * 10^-15)));

        ct2 = 1;
        Do [
|rób
            ct1 = ct1 + 1;

            If[t == tmin, {n1 = 1, n2 = 0, n3 = 0}];
|operator warunkowy

            dn1 = (- (pulseF[t] * (i0[[x]])) * s12 * n1 + (pulseF[t] * (i0[[x]])) * s12 * n2 +  $\frac{n2}{t3Tab[[o]]}$ ) * dt;
            dn2 = ((pulseF[t] * (i0[[x]])) * s12 * n1 -  $\frac{n2}{t3Tab[[o]]}$  - (pulseF[t] * (i0[[x]])) * s23 * n2) * dt;
            dn3 = (pulseF[t] * (i0[[x]])) * n2 * s23 * dt;
            n1 = n1 + dn1;
            n2 = n2 + dn2;
            n3 = n3 + dn3;
            If[n3 < 0, n3 = 0];
|operator warunkowy
            If[ct1 == np,
|operator warunkowy
                tabn3[[ct2]] = n3;
                tabn1[[ct2]] = n1;
                int[[ct2]] = pulseF[t] * (i0[[x]]);
                ct1 = 0;
                ct2 = ct2 + 1;

                , {t, tmin, tmx, dt}];

            sumn3[[x, 2]] =  $\frac{\text{Total}[tabn3]}{1} * \frac{dt * np}{(\sqrt{2 \pi} (\sigma))^2}$ ;

            sumn3[[x, 1]] =  $\frac{\text{Total}[int]}{1} * \frac{dt * np}{\sqrt{2 \pi} (\sigma)}$ ;

            sumn1[[x, 2]] =  $\frac{\text{Total}[tabn1]}{1} * \frac{dt * np}{(\sqrt{2 \pi} (\sigma))^2}$ ;

            sumn1[[x, 1]] =  $\frac{\text{Total}[int]}{1} * \frac{dt * np}{\sqrt{2 \pi} (\sigma)}$ ;

            , {x, 1, Length[i0]}];
|długość

(*Eksport wyników do plików tekstowych*)
Export[NotebookDirectory[] <> "wyniki/N3_Pulse_Spike_" <> ToString[o] <> ".dat", sumn3];
|eksportuj |katalog notatnika |przemień na ciąg znaków
Export[NotebookDirectory[] <> "wyniki/N3_Pulse_Spike_" <> ToString[o] <> ".dat", sumn1];
|eksportuj |katalog notatnika |przemień na ciąg znaków

, {pn, 1, NoOfPulses}];, {"N3", o, pn, x, (t / tmx) * 100}, {o, 1, Length[t2pTab]}
|długość

```