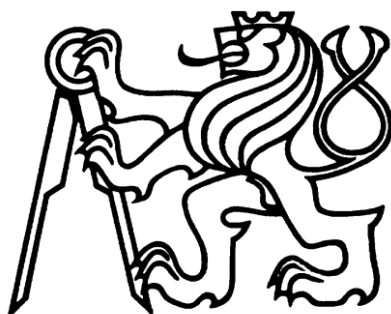


ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ



DISERTAČNÍ PRÁCE

Konfokální rentgenová fluorescenční analýza

Praha 2020

Ing. Radek Prokeš

Bibliografický záznam	
Autor	Ing. Radek Prokeš České vysoké učení technické v Praze Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření
Název práce	Konfokální rentgenová fluorescenční analýza
Studijní program	Aplikace přírodních věd
Studijní obor	Jaderné inženýrství
Školitel	doc. Ing. Tomáš Trojek, Ph.D. České vysoké učení technické v Praze Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření
Akademický rok	2019/2020
Počet stran	103
Klíčová slova	rentgenová fluorescenční analýza, konfokální uspořádání, polykapilární optika, hloubkový profil, prvková analýza

Bibliographic Entry	
Author	Ing. Radek Prokeš Czech Technical University in Prague Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering Department of Dosimetry and Application of Ionizing Radiation
Title of Dissertation	Confocal X-ray fluorescence analysis
Degree Programme	Applications of Natural Sciences
Field of Study	Nuclear Engineering
Supervisor	doc. Ing. Tomáš Trojek, Ph.D. Czech Technical University in Prague Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering Department of Dosimetry and Application of Ionizing Radiation
Academic Year	2019/2020
Number of Pages	103
Keywords	X-ray fluorescence analysis, confocal arrangement, polycapillary optics, depth profile, elemental analysis

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci s názvem „Konfokální rentgenová fluorescenční analýza“ vypracoval samostatně pod vedením školitele a uvedl jsem veškerou použitou literaturu.

V Praze dne 22. ledna 2020

Radek Prokeš

Poděkování

Tímto děkuji svému školiteli, panu doc. Ing. Tomáši Trojkovi, Ph.D., a to nejen za odborné vedení mé práce, cenné rady a připomínky, ale hlavně za vše, co mě naučil. Dále děkuji paní Ing. Radce Šefců z Národní galerie v Praze za veškerou dosavadní spolupráci. Velký dík také patří mé rodině a manželce za jejich neustálou podporu.

Abstrakt

Konfokální (mikro) rentgenová fluorescenční analýza (konfokální μ -RFA) představuje neinvazivní metodu zkoumání prvkového složení vzorků, která na rozdíl od konvenční RFA umožňuje získat informaci o prostorovém rozložení prvků ve vzorku. Konfokální μ -RFA je metoda relativně nová – doposud byla realizována pouze v několika laboratořích na světě, a zatím tedy nepatří mezi standardní a rutinně využívané metody analýzy vzorků. Tato metoda již přesto prokázala velký význam při analýzách nejrůznějších typů vícevrstvých vzorků v řadě odvětví výzkumu, a to zejména při zkoumání děl historického a kulturního dědictví.

Disertační práce se zabývá vývojem a aplikací metody konfokální μ -RFA na doposud jediném českém přístroji pro konfokální μ -RFA, který byl sestaven na pracovišti Katedry dozimetrie a aplikace ionizujícího záření (KDAIZ) Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské (FJFI) ČVUT v Praze. Práce se věnuje otázkám konstrukce přístroje, jsou zde tedy popsány jeho jednotlivé komponenty a výsledky kalibračních a testovacích měření nezbytných pro uvedení zařízení do provozu. Dále je v disertaci rozebrán metodický postup kvalitativní konfokální μ -RFA neznámých vzorků a postup při vyhodnocení získaných dat. Disertace se detailně zabývá i teoretickým popisem metody a možnostmi kvantitativní konfokální μ -RFA. V rámci disertační práce byla vytvořena procedura pokročilého (semi)kvantitativního vyhodnocení získaných dat, která byla testována na simulovaném hloubkovém profilu hypotetického vzorku i na fyzickém standardu. Získané poznatky z vývoje a aplikace metody konfokální μ -RFA autor disertační práce uplatnil při tvorbě metodiky „Konfokální rentgenová fluorescenční analýza“, která vysvětluje nejdůležitější aspekty konfokální RFA a poskytuje praktický návod na využití této metody pro analýzu neznámých vzorků. Metodika byla certifikována v březnu 2018 a je volně k dispozici všem subjektům v ČR.

Abstract

Confocal (micro) X-ray fluorescence analysis (confocal μ -XRF) is a non-invasive method for examination of elemental composition of measured samples. In contrary to the conventional XRF method, the confocal arrangement enables acquiring information on the spatial distribution of the elements in the sample. Confocal μ -XRF is relatively new – so far it has been installed only in a few laboratories around the world and thus it has not yet been used as a standard and routine method of elemental analysis. However, confocal μ -XRF has already proven of great importance during analyses of diverse types of multi-layered samples in many fields of research, especially during investigation of historic and cultural heritage objects.

The dissertation is devoted to development and application of the confocal μ -XRF method with the use of the only Czech confocal μ -XRF setup that has been designed at the Department of Dosimetry and Application of Ionizing Radiation of the Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering (FNSPE) CTU in Prague. The work deals with the setup construction issues - its individual components are described as well as the results of the calibration and testing experiments that were necessary to put the setup into operation. Next, the dissertation presents a methodology of the qualitative confocal μ -XRF of unknown samples and the data evaluation procedure. The dissertation is also concerned with a theoretical description of the method and the aspects of the quantitative confocal μ -XRF. An advanced (semi)quantitative data evaluation procedure was elaborated and was verified on a simulated depth profile of a hypothetical standard sample as well as on a real standard sample. The knowledge and results acquired within this dissertation work were employed in the applied certified methodology “Confocal X-ray fluorescence analysis” which describes the most important aspects of the confocal XRF method and provides the reader with a practical manual for utilization of this method for analyses of unknown samples. The methodology was certified in March 2018 and is freely accessible to all subjects in the Czech Republic.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů.....	9
Cíle disertační práce	10
1. Úvod	11
2. Klasická a konfokální rentgenová fluorescenční analýza	12
2.1 Rentgenová fluorescenční analýza (RFA)	12
2.2 Konfokální μ -RFA	13
3. Teoretický popis konfokální μ -RFA.....	14
4. Laboratorní přístroj pro konfokální μ -RFA	17
4.1 Zdroj primárního záření X.....	17
4.2 Polykapilární optika	20
4.3 Detektor charakteristického záření X	24
4.4 Další součásti přístroje a jeho celkové uspořádání	25
5. Ustavení konfokální geometrie	27
6. Testovací a kalibrační měření.....	32
6.1 Test stability	32
6.2 Velikost konfokálního objemu a prostorové rozlišení	34
7. Měření hloubkových profilů.....	37
8. Zpracování spekter hloubkových profilů.....	41
9. Praktická ukázka aplikace konfokální μ -RFA	42
10. Využití konfokální μ -RFA	45
10.1 Aplikace konfokální μ -RFA ve světě	45
10.2 Příklady aplikací konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze.....	47
11. Metody pokročilého vyhodnocení dat z konfokální μ -RFA.....	50
11.1 Motivace pro kvantitativní konfokální μ -RFA	50
11.2 Monochromatické primární záření X	52
11.3 Spojité primární záření X – metoda „efektivního ohniska“	56
11.4 Spojité primární záření X – metoda „efektivní energie“	60

12. Kvantitativní konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze	63
12.1 Výpočet hodnot efektivní energie $E_{i,ef}$	64
12.2 Určení hodnot efektivních kalibračních parametrů.....	65
12.3 Dekonvoluce hloubkových profilů a korekce na zeslabení záření X.....	69
13. Kvantitativní konfokální μ -RFA hypotetického standardu	71
14. Kvantitativní konfokální μ -RFA fyzického standardu	74
14.1 Popis přípravy standardu a jeho charakteristika.....	74
14.2 Měření hloubkových profilů fyzického standardu	76
14.3 Kvantitativní vyhodnocení hloubkových profilů.....	77
15. Kvantitativní konfokální μ -RFA historických a uměleckých děl	79
15.1 Omezení způsobená charakterem měřených vzorků	79
15.2 Nestabilita zařízení pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze	82
15.3 Důsledky pro kvantitativní konfokální μ -RFA vzorků maleb.....	84
16. Alternativní metoda určování tloušťky vrstev vzorků maleb	85
16.1 Koncept hraničních hodnot h_{hor} a h_{dol}	85
16.2 Princip metody – ukázka na fyzickém standardu maleb	88
16.3 Závislost hraničních hodnot h_{hor} a h_{dol} na kalibračních parametrech a hustotě analyzované vrstvy	89
16.4 Princip využití metody na vícevrstvých vzorcích maleb	94
17. Závěr.....	95
Reference.....	98

Seznam použitých zkratek a symbolů

FJFI	Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
FWHM	Full width at half maximum (šířka Gaussovy funkce v polovině maxima)
KDAIZ	Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření
PIXE	Particle-induced X-ray Emission
PyMCA	Python Multichannel Analyzer
RFA	rentgenová fluorescenční analýza
μ -RFA	mikro rentgenová fluorescenční analýza
SDD	Silicon Drift Detector

E_0	energie primárního záření X
E_i	energie linky i charakteristického záření X
E_i^{ABS}	energie absorpční hrany linky i charakteristického záření X
E_{ef}	efektivní excitační energie
KP	velikost kroku posunu aparatury při měření hloubkového profilu
N	celkový počet bodů při měření hloubkového profilu
T	celková doba měření jednoho hloubkového profilu
$Z_{poč}, Z_{konc}$	počáteční, resp. koncová souřadnice při měření hloubkového profilu
Q	plošná hmotnost vzorku
Z	protonové číslo prvku
$T_E(E_0), T_D(E_i)$	transmisní funkce primární, resp. sekundární optiky
$\sigma_E(E_0), \sigma_D(E_i)$	velikost ohniska primární, resp. sekundární optiky
ψ	úhel mezi osou primární optiky a normálou k povrchu vzorku
ϑ	úhel mezi osou sekundární optiky a normálou k povrchu vzorku
θ_c	kritický úhel dopadu
σ_{Fi}	účinný průřez tvorby charakteristického záření X o energii E_i
x	souřadnice polohy středu konfokálního objemu
ρ_i	lokální hustota prvku (součin hustoty vzorku a hmotnostního zlomku prvku)
φ_0	intenzita toku primárního záření X
$\varphi_i(E_0, E_i, x)$	hloubkový průběh intenzity charakteristického záření X o energii E_i
$\mu_{lin}^*(E_0, E_i, x)$	efektivní lineární součinitel zeslabení
$\eta'_i(E_0, E_i, x)$	funkce citlivosti přístroje pro konfokální μ -RFA
$\eta_i(E_0, E_i)$	integrální citlivost přístroje pro konfokální μ -RFA
$\sigma_i^x(E_0, E_i)$	velikost konfokálního objemu ve směru kolmice k povrchu vzorku

Pozn.: Uvedený seznam neobsahuje zkratky a symboly všeobecně známé nebo použité jen ojedinele s vysvětlením v textu.

Cíle disertační práce

Disertační práce se věnuje nejdůležitějším aspektům metody konfokální μ -RFA s důrazem na praktické využití této metody při analýze neznámých vzorků, a to zejména děl hmotného kulturního dědictví. Při tvorbě disertace vycházel autor z poznatků získaných na základě experimentů na laboratorním přístroji pro konfokální μ -RFA, který byl zkonstruován na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze. Protože vývoj konfokální μ -RFA na světě zatím ještě nedospěl do fáze sériové výroby kompaktních komerčních zařízení a v rámci České republiky se jedná o zcela novou metodu, dílčím cílem disertační práce je detailně vysvětlit princip funkce jednotlivých komponent, problematiku konstrukce přístroje a testovacích a kalibračních měření nutných pro jeho uvedení do provozu. Dalším dílčím cílem práce je vypracování metodického návodu na provedení konfokální μ -RFA neznámých vzorků a vyhodnocení získaných dat. Hlavním cílem disertační práce je pak vytvoření pokročilé procedury zpracování získaných dat z konfokální μ -RFA, která bude umožňovat (semi)kvantitativní vyhodnocení naměřených hloubkových profilů, tzn. určení tloušťek vrstev a obsahu přítomných analyzovaných prvků.

1. Úvod

Konfokální (mikro) rentgenová fluorescenční analýza (konfokální μ -RFA) v současnosti představuje relativně novou, avšak v některých laboratořích na světě již dobře zavedenou metodu neinvazivní analýzy prvkového složení vzorků. V anglické literatuře lze tuto metodu kromě nejčastějšího pojmenování „confocal micro-XRF“ nalézt i pod mírně odlišnými názvy jako např. „3D-micro X-ray fluorescence“, „confocal microbeam XRF“ či pod zkratkou „CXRF“. Zásadní rozdíl konfokální μ -RFA oproti konvenční RFA spočívá v možnosti získání informace o hloubkovém rozložení prvků ve vzorku. Toto je umožněno díky jemnému fokusačnímu systému rentgenových polykapilárních optik, který slouží pro vymezení malého objemu v prostoru - sondy konfokálního μ -RFA spektrometru.

První důkaz praktické využitelnosti konfokální μ -RFA, publikovaný roku 2003 v Německu, nastínil velký potenciál této metody a inspiroval několik laboratoří po celém světě k sestavení vlastních zařízení pro konfokální μ -RFA, ať už s použitím synchrotronu či rentgenových trubic. Spolu s vývojem instrumentace a řešením konstrukčních otázek byl postupně rozvíjen i teoretický popis konfokální μ -RFA. V roce 2005 byl publikován model konfokálního objemu a byly odvozeny fundamentální rovnice intenzity detekovaného signálu v konfokálním uspořádání. Teoretický popis konfokální μ -RFA potom může sloužit jako základní stavební kámen při vývoji procedur pokročilejšího vyhodnocení naměřených dat z konfokální μ -RFA, a to např. při tzv. (semi)kvantitativní konfokální μ -RFA, kdy je cílem určit koncentrace prvků přítomných v různých vrstvách pod povrchem a tloušťky těchto vrstev. Konfokální μ -RFA zatím nepatří mezi široce využívané metody analýzy vzorků. S tím souvisí i skutečnost, že doposud na trhu neexistují žádné komerční konfokální μ -RFA spektrometry. Některé aspekty metody (např. již zmíněná kvantifikace naměřených dat u vzorků s neznámou maticí) jsou stále předmětem aktuálního výzkumu. Konfokální μ -RFA však díky svým vlastnostem již prokázala velký význam při zkoumání nejrůznějších vícevrstevných materiálů. Zejména díky schopnosti neinvazivně prozkoumat podpovrchovou strukturu měřených objektů, a to s výborným prostorovým rozlišením řádu desítek mikrometrů, našla konfokální μ -RFA důležité uplatnění při výzkumu děl hmotného kulturního dědictví, pro jejichž výzkum je právě nedestruktivnost klíčovým požadavkem na vybranou analytickou metodu. Konfokální μ -RFA může být velmi užitečná při výzkumu vzorků s vrstevnatou strukturou, a to např. při analýzách pokovených předmětů, inkoustových vrstev na papírech či pergamenech atd. Jednu z nejčastějších aplikací konfokální μ -RFA představuje analýza maleb, a to především díky schopnosti neinvazivně rozlišit strukturu aplikovaných barevných vrstev tvořených různými pigmenty. Protože přístroj pro konfokální μ -RFA na KDAIZ je konstrukčně přizpůsoben právě analýzám maleb s možností *in-situ* měření v galeriích či depozitářích, v disertační práci je kladen důraz na využití metody konfokální μ -RFA zejména na tyto typy vzorků.

2. Klasická a konfokální rentgenová fluorescenční analýza

2.1 Rentgenová fluorescenční analýza (RFA)

V současnosti existuje řada analytických metod pro zkoumání prvkového složení vzorků. Jednou z nich je i rentgenová fluorescenční analýza (RFA). Tato metoda funguje na principu tzv. rentgenové fluorescence, což je emise fotonového záření (tzv. charakteristického záření X) z atomového obalu daného prvku. Toto vyzařování je způsobeno interakcí primárního záření ze zdroje s elektrony atomů ve vzorku. Primárním zářením je v případě RFA záření X nebo γ , ale pro buzení fluorescence lze principiálně využít i další typy záření, např. protony (metoda PIXE). Po dopadu fotonu primárního záření X do atomového obalu může dojít k fotoefektu, a tedy vyražení elektronu ze své pozice. Protože tento stav není pro atom energeticky výhodný, volné místo (vakance) po elektronu je ihned zaplněno jiným elektronem z vyšší energetické hladiny. Při tomto přeskoku dojde k uvolnění energie odpovídající rozdílu energií obou hladin ve formě fotonu charakteristického záření X. Prvkovou analýzu pomocí RFA lze provádět na základě faktu, že frekvence, resp. energie charakteristického záření X jednoznačně závisí na protonovém čísle Z prvku, který je emituje. Tuto závislost vyjadřuje tzv. Moseleyův zákon:

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z - S_n}{n}, \quad (1)$$

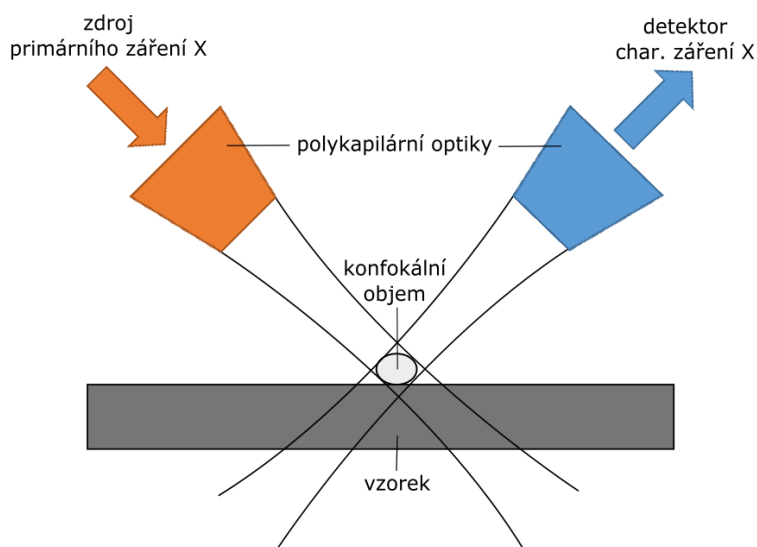
kde ν je frekvence charakteristického záření X, R je Rydbergova konstanta, n je hlavní kvantové číslo příslušné hladiny a S_n je konstanta stejná pro dané n . Po dosazení číselných hodnot výše uvedených parametrů pro určitou konkrétní hladinu a vyjádření závislosti ve smyslu energie charakteristického záření X platí např. pro energii E_k fotonů čáry K_α vztah:

$$E_k = 10,25 \cdot (Z - 1)^2 \text{ eV}. \quad (2)$$

V praktickém provedení RFA tedy ozařujeme analyzovaný vzorek zářením X (nejčastěji používaným zdrojem jsou rentgenky) a detekujeme charakteristické záření X, a to obvykle spektrometrickým polovodičovým detektorem. RFA je dnes široce využívanou metodou nejen ve vědě, ale i v průmyslu, a to zejména díky své jednoduchosti, rychlosti a univerzálnosti. Komerčně se vyrábí přenosné i ruční RFA analyzátoři. Kromě zjištění přítomnosti či nepřítomnosti daného prvku (kvalitativní RFA) je možno touto metodou určovat i koncentrace prvků ve vzorku (kvantitativní analýza). Podstatnou výhodou RFA je nedestruktivnost, což je vlastnost požadovaná např. při výzkumu děl hmotného kulturního dědictví. Prvkové složení v rámci povrchu vzorku lze měřit s výborným prostorovým rozlišením při aplikaci tzv. mikro-RFA (μ -RFA), kdy je svazek primárního záření X dopadající na vzorek fokusován do bodu o velikosti 10 – 20 μm . K fokusaci záření X se často používá kapilární, resp. polykapilární optika (viz kap. 4.2). Jistou nevýhodou RFA je nemožnost analyzovat lehké prvky, protože energie jejich charakteristického záření X je pro detekci příliš nízká. Většinou lze pomocí RFA měřit prvky v rozsahu od Al po U.

2.2 Konfokální μ -RFA

Dalším omezením klasické RFA je nemožnost analyzovat vzorky hloubkově, tedy získat informaci o prostorovém rozložení prvků ve vzorku. Je to způsobeno tím, že při klasické RFA (i μ -RFA) je kumulativně detekováno charakteristické záření X přicházející do detektoru z různých hloubek blízko povrchu vzorku, tudíž na základě tohoto signálu nelze rozlišit jednotlivé podpovrchové vrstvy. Touto metodou tedy zjišťujeme pouze průměrné prvkové složení tenké vrstvy vzorku o jisté maximální tloušťce omezené absorpčními efekty primárního i charakteristického záření X. Existuje však modifikace klasické RFA, která umožňuje měřit hloubkově rozlišené prvkové složení vzorku. Tato metoda se nazývá konfokální RFA (konfokální μ -RFA). Fyzikální princip určování prvkového složení u konfokální μ -RFA se od klasické RFA neliší - rozdílnost obou metod spočívá v geometrickém uspořádání. U konfokální μ -RFA je před detektorem umístěna sekundární (kolimační) optika, která vymezuje prostor, ze kterého může být charakteristické záření X detekováno. Primární záření X je, stejně jako v případě μ -RFA, fokusováno polykapilární optikou. Pokud se poloha těchto polykapilárních optik nastaví tak, aby se jejich ohniska překrývala, vznikne v prostoru pomyslný objem (tzv. konfokální objem), který představuje sondu konfokálního μ -RFA spektrometru (viz obr. 1).



Obr. 1. Schéma uspořádání konfokální μ -RFA.

Analýza vzorku touto metodou nejčastěji probíhá měřením tzv. hloubkových profilů. To znamená, že zkoumaný vzorek je kolmo na svůj povrch skenován konfokálním objemem a měří se závislost relativní intenzity charakteristického záření X určitého prvku na hloubce ve vzorku. Z takto vytvořených hloubkových profilů lze potom usuzovat na prostorové rozložení daného prvku ve vzorku. Druhou možností je měřit jeden vybraný bod v určité hloubce pod povrchem vzorku. A konečně třetí (časově nejnáročnější) varianta je kompletní 3D mapování prvkového rozložení ve vzorku (pohyb konfokálního

objemu nejen v ose kolmé k povrchu vzorku, ale i v osách rovnoběžných s povrchem). Nejčastěji se však provádí měření hloubkových profilů.

Aplikací konfokálního uspořádání při RFA nelze dosáhnout větších analyzovaných hloubek než v případě klasické RFA (maximálně 1 mm v lehkých matricích, v těžších matricích pouze desítky až stovky μm), protože absorpční efekty se uplatňují stejně u obou metod. Velký přínos konfokální $\mu\text{-RFA}$ však spočívá v možnosti rozlišení jednotlivých podpovrchových vrstev díky vymezení malého objemu, ze kterého analyzovaný signál přichází. Za autory myšlenky konfokální $\mu\text{-RFA}$ jsou považováni W. Gibson a M. Kumakhov, kteří v roce 1993 publikovali práci o nových potenciálních aplikacích ve vědě, medicíně a průmyslu, které byly umožněny na základě objevu šíření a fokusace záření X kapilární optikou [1]. O pět let později byl proveden první experiment zahrnující přidání kolimační optiky před detektor a nastavení konfokálního uspořádání [2]. První praktická aplikace konfokální $\mu\text{-RFA}$ na světě byla publikována v roce 2003 [3]. Tato práce popisuje sestavení konfokálního $\mu\text{-RFA}$ spektrometru s využitím synchrotronu jako zdroje primárního záření X a analýzu barviv dvou miniatur z Mughalské říše datované z 18. století. Od té doby bylo na světě sestaveno několik aparatur pro konfokální $\mu\text{-RFA}$, a to s využitím jak synchrotronu, tak rentgenových trubíc. Dosud publikované práce ukázaly, že konfokální $\mu\text{-RFA}$ je velice vhodnou metodou pro neinvazivní analýzy prostorového rozložení prvků v různých typech vzorků. Obzvláště velké uplatnění tato metoda nachází při zkoumání vícevrstvých vzorků, jako jsou obrazy či malby.

3. Teoretický popis konfokální $\mu\text{-RFA}$

V roce 2005 byl v práci [4] poprvé publikován teoretický model konfokálního objemu včetně odvození základních rovnic popisujících intenzitu charakteristického záření X v konfokálním uspořádání. Tato kapitola si klade za cíl objasnit fyzikální základy metody konfokální $\mu\text{-RFA}$ a uvést některé vztahy nutné pro pochopení procesu vzniku výsledné informace skryté v získaných hloubkových profilech. Z poznatků a rovnic uvedených v této kapitole lze potom vycházet při procesu pokročilého vyhodnocení dat z konfokální $\mu\text{-RFA}$ (viz kap. 11).

Komplexní popis všech jevů (včetně matricových) majících vliv na intenzitu detekovaného charakteristického záření X v konfokální geometrii je velice obtížný, zvláště v případě spojitého spektra primárního záření X. Z důvodu zjednodušení bude v celém následujícím textu uvažována pouze varianta měření hloubkových profilů, tedy posun konfokálního objemu jenom v jedné souřadnici kolmo na povrch vzorku.

Uvažujme nejprve excitaci monochromatickým zdrojem primárního záření X o energii E_0 . Distribuce $\varphi_i(E_0, E_i, x)$ charakteristického záření X o energii E_i prvku i závisí na jeho *lokální hustotě* ρ_i a na tzv. *funkci citlivosti* $\eta'_i(E_0, E_i, x)$ přístroje pro konfokální μ -RFA:

$$\varphi_i(E_0, E_i, x) = \int_0^D \eta'_i(E_0, E_i, \zeta - x) \rho_i(\zeta) \exp\left(-\int_0^\zeta \mu_{lin}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right) d\zeta, \quad (3)$$

kde D je tloušťka vzorku. Lokální hustota prvku ρ_i vyjadřuje jeho hustotu v konfokálním objemu, která se může výrazně měnit (nejedná se o hustotu prvku jako takového). Parametr μ_{lin}^* představuje tzv. *efektivní lineární součinitel zeslabení*, pro který platí:

$$\mu_{lin}^*(E_0, E_i, x) = \sum_{j=1}^n \rho_j(x) \left(\frac{\mu_j(E_0)}{\cos \psi} + \frac{\mu_j(E_i)}{\cos \vartheta} \right), \quad (4)$$

kde n je celkový počet prvků ve vzorku, $\mu_j(E_0)$ je hmotnostní součinitel zeslabení pro energii excitace E_0 a $\mu_j(E_i)$ je hmotnostní součinitel zeslabení pro energii E_i charakteristického záření X. Symbol ψ představuje úhel mezi primární optikou a normálou k povrchu vzorku a symbol ϑ značí úhel mezi sekundární optikou a normálou k povrchu vzorku. Funkce citlivosti $\eta'_i(E_0, E_i, x)$ vyjadřuje odezvu spektrometru pro danou energii E_i . Uvažujeme-li pouze měření hloubkových profilů (a tedy redukci tří prostorových souřadnic pouze na jednu), má funkce citlivosti tvar Gaussovy funkce:

$$\eta'_i(E_0, E_i, x) = \varphi_0 \sigma_{Fi} \frac{\eta_i(E_0, E_i)}{\sqrt{2\pi\sigma_i^x}} \exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma_i^x}\right), \quad (5)$$

kde φ_0 je intenzita toku primárního záření X a σ_{Fi} je účinný průřez tvorby charakteristického záření X. V rovnici (5) jsou představeny dva důležité kalibrační parametry: $\eta_i(E_0, E_i)$ a σ_i^x . Parametr η_i vyjadřuje *integrální citlivost* přístroje pro konfokální μ -RFA a je určen transmisí $T_{E/D}$ primární/sekundární optiky a velikostí ohnisek $\sigma_{E/D}$ primární/sekundární optiky:

$$\eta_i(E_0, E_i) = \frac{\Omega \varepsilon T_E(E_0) T_D(E_i)}{\sqrt{8\pi}} \frac{\sigma_D(E_i)^2}{\sqrt{\sigma_E(E_0)^2 + \sigma_D(E_i)^2}}, \quad (6)$$

kde Ω je prostorový úhel detekce a ε je detekční účinnost. Integrální citlivost má rozměr délky a popisuje, s jakou citlivostí bude přístroj detekovat určitou energii charakteristického záření X, liší se tedy pro různé E_i . Parametr σ_i^x vyjadřuje *velikost konfokálního objemu* ve směru kolmice k povrchu vzorku. Ze vztahu (5) plyne, že σ_i^x určuje standardní odchylku Gaussovského profilu funkce citlivosti. Tento parametr je obdobně jako integrální citlivost určen velikostmi ohnisek obou optik:

$$\sigma_i^x(E_0, E_i) = \sqrt{\sigma_E(E_0)^2 \cos^2(\psi) + \sigma_D(E_i)^2 \sin^2(\psi)}. \quad (7)$$

Protože pro danou excitační energii E_0 se hodnoty parametrů η_i a σ_i^x budou s různou energií charakteristického záření X měnit, musí být určeny pro každý analyzovaný prvek, resp. pro každou energii E_i zvlášť. Kalibrační procedura pro zjištění hodnot těchto parametrů bývá založena na měření různých homogenních standardů (např. tenkých folií). Detailněji je způsob zjištění parametru σ_i^x popsán v kapitole 6.2.

Integrací rovnice (3) a s využitím vztahu (5) lze získat závislost průběhu intenzity $\varphi_i(E_0, E_i, x)$ charakteristického záření X o energii E_i prvku i na pozici středu konfokálního objemu v hloubce pod povrchem vzorku, která je vyjádřena souřadnicí x :

$$\varphi_i(E_0, E_i, x) = \frac{\varphi_0 \sigma_{Fi} \eta_i \rho_i}{2} \times \exp[-\mu_{lin}^*(x - x_0)] \times \exp\left[\frac{(\mu_{lin}^* \sigma_i^x)^2}{2}\right] \times \left[\operatorname{erf}\left(\frac{x_0 + D + \mu_{lin}^* \sigma_i^{x^2} - x}{\sqrt{2} \sigma_i^x}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x_0 + \mu_{lin}^* \sigma_i^{x^2} - x}{\sqrt{2} \sigma_i^x}\right) \right], \quad (8)$$

kde x_0 je pozice povrchu vzorku. Rovnice (8) však platí pouze pro monochromatický zdroj primárního záření X s energií E_0 . V případě laboratorního přístroje pro konfokální μ -RFA využívajícího jako zdroj primárního záření X rentgenovou trubici, která produkuje spojité spektrum záření X, je nutná integrace této rovnice přes celé spektrum. Budou tak nasčítány všechny příspěvky primárního záření X, a to od energie E_i^{ABS} odpovídající absorpční hraně linky i charakteristického záření X až po maximální energii E^{MAX} spektra primárního záření X. Pak lze psát:

$$\varphi_i(E_i, x) = \int_{E_i^{ABS}}^{E^{MAX}} \frac{\varphi_0 \sigma_{Fi} \eta_i \rho_i}{2} \times \exp[-\mu_{lin}^*(x - x_0)] \times \exp\left[\frac{(\mu_{lin}^* \sigma_i^x)^2}{2}\right] \times \left[\operatorname{erf}\left(\frac{x_0 + D + \mu_{lin}^* \sigma_i^{x^2} - x}{\sqrt{2} \sigma_i^x}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x_0 + \mu_{lin}^* \sigma_i^{x^2} - x}{\sqrt{2} \sigma_i^x}\right) \right] dE. \quad (9)$$

Integrace přes celé primární spektrum přináší značné zkomplikování vztahu pro průběh intenzity charakteristického záření X, a to zejména z toho důvodu, že kalibrační parametry η_i a σ_i^x dle vztahů (6) a (7) nezávisí jen na energii E_i charakteristického záření X, ale mění se i s energií E_0 primárního záření X. Tato skutečnost výrazně znesnadňuje možnost kvantifikace naměřených dat z konfokální μ -RFA při polychromatické excitaci. Pro účely kvantitativní konfokální μ -RFA je nutné nejprve provést kalibraci přístroje, a tedy experimentálně určit hodnoty parametrů η_i a σ_i^x . V případě monochromatické excitace s pevně zvolenou hodnotou excitační energie E_0 lze tyto parametry určit pomocí měření standardních vzorků (pro dané zájmové hodnoty E_i). Ovšem v případě excitace spojitým spektrem primárního záření X by bylo nutné určit tyto parametry při všech hodnotách energií tohoto spojitého spektra, což je z praktického hlediska vyloučeno, a je tedy nutno zavést určité aproximace. Problematice kvantitativní konfokální μ -RFA se podrobně věnuje kapitola 11.

4. Laboratorní přístroj pro konfokální μ -RFA

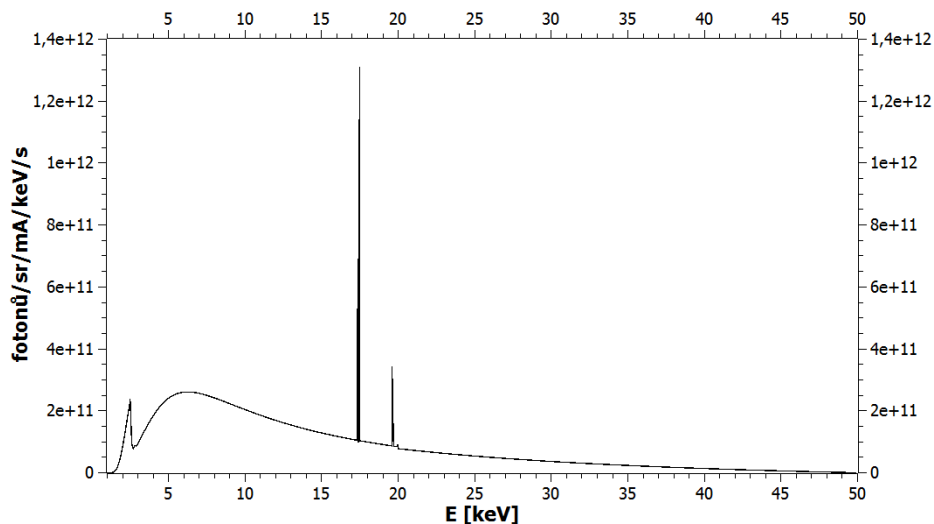
Zařízení pro konfokální μ -RFA sestává ze tří nejdůležitějších součástí: zdroje primárního záření X, optických prvků pro fokusaci, resp. kolimaci záření X (např. polykapilární optiky) a detektoru charakteristického záření X. Dosud zkonstruované přístroje pro konfokální μ -RFA lze rozdělit na dvě skupiny podle zdroje primárního záření X. Historicky nejdříve byla konfokální μ -RFA realizována s využitím synchrotronu jako zdroje primárního záření X. Svazek záření X produkovaný v synchrotronu má velmi výhodné vlastnosti pro účel buzení charakteristického záření X – je monoenergetický s přesně nastavitelnou energií, polarizovaný a má nízkou divergenci. K synchrotronovým pracovištím, která disponují konfokálním μ -RFA spektrometrem, patří např. německé synchrotrony HASYLAB [5], BESSY [6] a ANKA [7], ESRF ve Francii [8], CHESS v USA [9], synchrotron v Pekingu v Číně [10] či LNLS v Brazílii [11]. Podstatnou nevýhodou synchrotronu je však jeho velikost a cena. Současně s vývojem synchrotronové konfokální μ -RFA byly postupně publikovány i nově zkonstruované přístroje druhého typu, a sice laboratorní přístroje využívající rentgenku jako zdroj primárního záření X [12, 13, 14, 15]. Laboratorní konfokální μ -RFA spektrometr byl zkonstruován i v České republice, a to na Katedře dozimetrie a aplikace ionizujícího záření (KDAIZ) FJFI ČVUT v Praze [16]. Následující podkapitoly pojednávají detailněji o jednotlivých komponentách laboratorního přístroje pro konfokální μ -RFA.

4.1 Zdroj primárního záření X

Jako zdroj primárního záření X se v laboratorních přístrojích pro konfokální μ -RFA používají rentgenky, které jsou založeny na následujícím principu. Ze žhavené katody (wolframového vlákna) jsou termoemisí uvolňovány elektrony, které jsou urychleny napětím a dopadají na anodu, na které se prudce zabrzdí. Většina energie elektronů se přemění na teplo a zbytek energie se uvolní ve formě brzdného záření X. Účinnost produkce brzdného záření X je velmi nízká (nepřesáhne 1 %), anoda se tedy velmi zahřívá a je nutné ji chladit (nejčastěji vzduchem). Spektrum záření X vycházejícího z rentgenky je superpozicí spojitého spektra brzdného záření X a diskrétního spektra charakteristického záření X materiálu anody (viz obr. 2). Maximální energie spektra brzdného záření X je určena napětím V na anodě podle tzv. Duanova - Huntova zákona [17]:

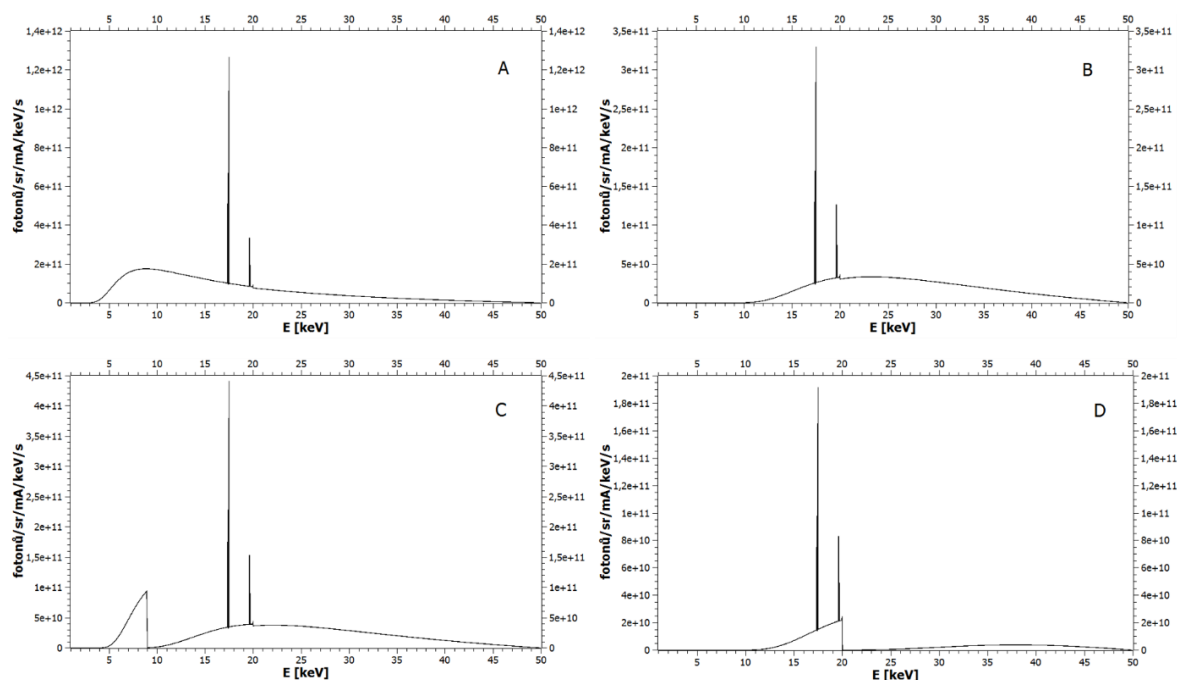
$$E_{max} = e \cdot V, \quad (10)$$

kde e je náboj elektronu. Např. při napětí 30 kV bude maximální energie spektra brzdného záření X rovna 30 keV a žádné vyšší energie už nemohou být ve spektru pozorovány.



Obr. 2. Příklad spektra záření X rentgenové trubice (Mo anoda, napětí 50 kV, výstupní Be okénko tloušťky 125 μm , bez filtrace).

Tvar spektra primárního záření X lze ovlivnit filtrace. Na obr. 3 jsou uvedeny příklady spekter rentgenky s Mo anodou při napětí 50 kV s použitím různých filtrů. Všechna spektra byla vytvořena pomocí programu PyMCA, o kterém podrobněji pojednává kapitola 8.



Obr. 3. Příklad spekter záření X rentgenové trubice (Mo anoda, napětí 50 kV) s použitím různých filtrů: A – filtr Al 25 μm , B – filtr Al 1 mm, C – filtr Cu 25 μm , D – filtr Mo 100 μm .

Nízkoenergetické kontinuum brzdného záření X představuje často neužitečnou složku spektra primárního záření X, protože většinou nepřispívá k tvorbě charakteristického záření X, ale pouze zvyšuje pozadí v naměřených spektrech ve formě rozptýleného záření. Toto kontinuum lze dobře zeslabit např. hliníkovým filtrem o tloušťce 1 mm (viz obr. 3B). Někdy je vhodné filtrací vytvořit spektrum blízké monochromatickému. Pro tento účel se použije filtr ze stejného prvku, z něhož je vyrobena anoda. Takovýto filtr propouští zejména linky charakteristického záření X daného prvku a kontinuum brzdného záření je velmi potlačeno (viz obr. 3D). Je to způsobeno tím, že energie charakteristického záření X je jen o trochu nižší, než je energie absorpční hrany daného prvku, tedy v oblasti energie charakteristického záření X je zeslabení tímto filtrem nejmenší.

Zdroje primárního záření X vhodné obecně pro konstrukci laboratorního RFA spektrometru jsou buď nechlazené rentgenky s malým výkonem (cca do 10 W) nebo rentgenky s aktivním chlazením s vyšším výkonem (desítky – stovky W) a napětím nejčastěji do 50 kV, tzv. Coolidgeova typu. Častým materiálem anody je molybden, ale také se používá Au, Rh, Ag či W. Dodavateli těchto rentgenek jsou např. firmy X-Ray Optical Systems (XOS), Amptek Inc., Newton Scientific Inc., Oxford Instruments, Moxtek a další. Aby byla fokusace primárního záření X přidanou polykapilární optikou co nejúčinnější, je vhodné, aby velikost zdroje (ohniska rentgenky) byla srovnatelná s velikostí výsledného ohniskového bodu na povrchu vzorku. Z tohoto důvodu jsou v konfokální μ -RFA často využívány tzv. mikrofokusační rentgenové trubice, ve kterých je svazek elektronů dopadající na anodu zaostřen magnetickými čočkami. Velikosti ohnisek takovýchto rentgenových trubec jsou řádově desítky μm v závislosti na jejich výkonu. Firma Hamamatsu prodává např. mikrofokusační rentgenku L9181-02 s minimální velikostí ohniska 5 μm a maximálním výkonem 36 W nebo rentgenku L9631 s minimální velikostí ohniska 15 μm a maximálním výkonem 50 W [18]. Firma Oxford Instruments nabízí rentgenovou trubici Pinnacles 50 kV s velikostí ohniska 10 μm při výkonu 3 W [19]. Velmi vhodným zdrojem primárního záření X jsou také kompaktní systémy tvořené rentgenkou s připojenou polykapilární optikou pro fokusaci svazku. Takovéto modulární zdroje dodávají např. firmy XOS - produkt fleX-Beam® [20] nebo IFG - produkt iMOXS®-MFR [21].

Výkon (nejen) mikrofokusačních rentgenek je omezen zejména tepelnou kapacitou anody a její tepelnou vodivostí. Povrchová teplota anody nesmí překročit bod tání kovu, ze kterého je vyrobena, aby se neroztavila. Toto omezení výkonu bylo překonáno novým způsobem realizace anody, a to tzv. liquid-metal-jet technologií. Jedná se o anodu z tekuté slitiny kovů (Ga, In a Sn). Anoda z roztavené slitiny přirozeně regeneruje konvekcí, čímž je dosažena obrovská účinnost chlazení. Výhodou je tedy mnohem větší možný tok elektronů (podmínka neroztavení anody zde odpadá), a tudíž mnohem vyšší tok fotonů z rentgenky. Příkladem takového rentgenové trubice může být např. MetalJet D2+ 70 kV od švédské firmy Excillum [22]. Tato rentgenka má maximální výkon 250 W při velikosti ohniska 20 μm (FWHM) a toku $3,2 \cdot 10^{10}$ fotonů/(s·mm²·mrad²) pro linku Ga K α .

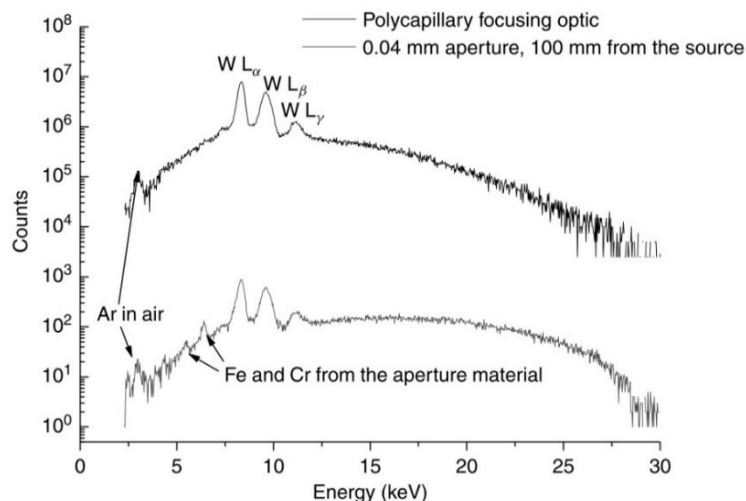
Výrobce udávaná minimální velikost ohniska je 5 μm (FWHM). Rentgenka má katodu s dlouhou životností (LaB_6).

4.2 Polykapilární optika

Druhou nezbytnou součástí přístroje pro konfokální $\mu\text{-RFA}$ jsou rentgenové optiky sloužící pro transport jak primárního, tak charakteristického záření X. Hlavním účelem použití rentgenové optiky je vytvoření úzkých fokusovaných svazků záření X, bez nichž by nebylo možné konfokální $\mu\text{-RFA}$ (ani klasickou $\mu\text{-RFA}$) realizovat. Díky fokusaci záření X lze získat lepší prostorové rozlišení, které je dáno velikostí (šířkou) svazku. Dalším přínosem fokusace je dosažení vysoké intenzity záření X, přičemž platí, že s rostoucí intenzitou svazku primárního záření X roste citlivost metody a klesá doba měření. Kvantitativně lze zvýšení intenzity vyjádřit parametrem *zisk intenzity* (v angl. literatuře „*intensity gain*“), který představuje poměr hustoty toku záření X v ohnisku optiky a hustoty toku stejného svazku záření procházejícího pouze přes otvorový kolimátor (bez fokusace).

Existuje několik způsobů, jak fokusovat záření X. Jednu možnost představuje difrakce, k čemuž se využívá struktura zvaná FZP („*Fresnel zone plates*“). Jedná se o soustavu prstenců složených z vrstvy absorpčního materiálu (např. Au) naneseného na vrstvě transparentního materiálu. Na těchto prstencích záření X podstupuje difrakci, což umožňuje fokusovat svazek do velmi malých rozměrů. Např. práce [23] uvádí dosažení laterálního rozlišení pouhých 40 nm pro fotony s energiemi 8 – 10 keV. Další možností fokusace záření X je využití tzv. CRL struktury („*compound refractive lens*“), což je soustava konkávních čoček vyrobených z materiálu s nízkým Z, které fokusují záření X na principu lomu (refrakce) [24].

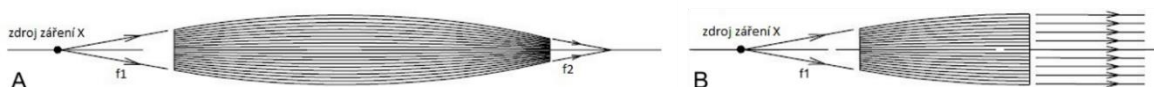
Zřejmě nejčastěji se však fokusace záření X provádí pomocí tzv. kapilární, resp. polykapilární optiky. Autorem této myšlenky byl v roce 1974 profesor Muradin A. Kumakhov. Kapilární optika je v podstatě tenká dutá trubička vyrobená nejčastěji ze skla. Při dopadu záření X na stěnu kapiláry pod vhodným úhlem dochází k totálnímu odrazu záření X - tímto způsobem lze docílit přenosu záření X kapilárou. Při vhodném zakřivení kapiláry lze svazek po výstupu z optiky fokusovat. Na základě úspěšné výroby a použití jednoduché kapilární optiky bylo možné vynalézt koncept tzv. polykapilární optiky, která je vyvíjena od počátku 90. let 20. století. Polykapilární optika je tvořena obrovským množstvím jednotlivých kapilár, které jsou spojeny k sobě a tvoří tak kompaktní fokusační element. Výhodou oproti jednoduché kapilární optice je to, že záření vstupující do polykapilární optiky je sbíráno z mnohem většího prostorového úhlu, a do optiky tudíž vstupuje více fotonů. Další výhodou je o několik řádů vyšší zisk intenzity, který u polykapilární optiky může dosáhnout hodnoty až 10^4 (viz obr. 4).



Obr. 4. Srovnání spekter primárního záření X po průchodu otvorovým kolimátorem a polykapilární optikou [25].

Polykapilární optika představuje nenahraditelnou součást instrumentace konfokální μ -RFA. V současnosti vyráběné polykapilární optiky, tzv. monolitického typu, jsou tvořeny tenkými kapilárami spojenými k sobě tepelným procesem; jejich počet může dosahovat až několik set tisíc. Výroba těchto optik je technologicky velmi náročná a snahou je vyvíjet optiky s co nejmenší možnou velikostí ohniska – v současnosti lze dosáhnout pouhých 10 - 20 μm . Podle účelu jejího použití lze polykapilární optiku dělit na dvě základní skupiny - fokusační a kolimační. Schematicky jsou oba typy znázorněny na obr. 5. Fokusační optika sbírá primární záření X ze zdroje, přenáší je a na výstupu fokusuje do mikrometrového ohniska.

V rámci kolimační optiky jsou rozlišovány tzv. PCC optiky („*polycapillary conical collimators*“) a PHL optiky („*polycapillary half-lenses*“). PCC optiky jsou tvořeny rovnými rozbíhavými kapilárami a slouží pro vedení divergentního svazku, zatímco PHL optiky mají zakřivené kapiláry s rovnoběžnými výstupními konci a používají se pro vytvoření kvazi-rovnoběžných svazků záření X. Pro účely popisu konfokální μ -RFA bude pojem „primární optika“ v následujícím textu označovat fokusační polykapilární optiku připojenou k výstupu rentgenové trubice za účelem fokusace primárního záření X. Obdobně pod pojmem „sekundární optika“ budeme rozumět kolimační polykapilární optiku umístěnou před vstupním okénkem detektoru.



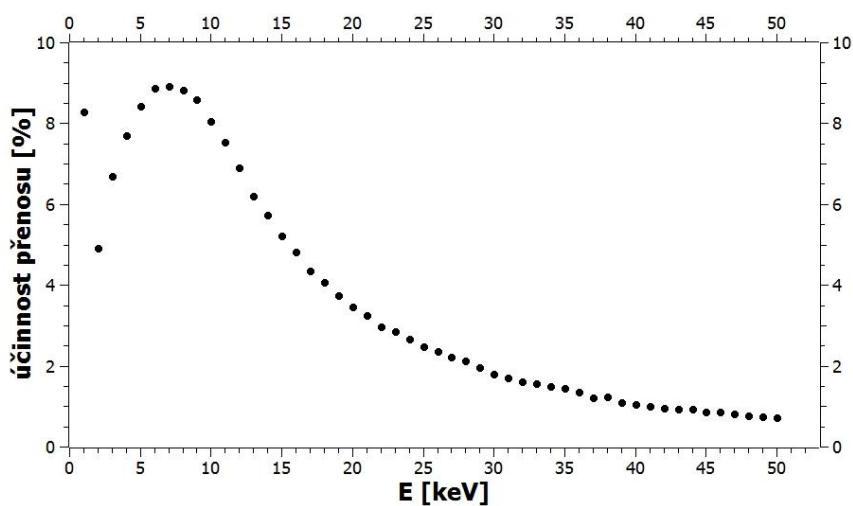
Obr. 5. Schematické znázornění fokusační (A) a kolimační (B) polykapilární optiky (typ PHL).

V polykapilární optice se záření X šíří na základě mnohonásobného totálního odrazu od stěn jednotlivých kapilár. Aby však nedocházelo k lomu záření X v materiálu kapiláry a jeho následné absorpci, hodnota úhlu dopadu θ záření X na vnitřní stěnu kapiláry je omezena podmínkou $\theta < \theta_c$, kde symbol θ_c označuje tzv. kritický úhel. Hodnota θ_c tedy představuje limitní podmínku pro možné úhly dopadu. Vztah pro θ_c lze odvodit ze vztahu pro index lomu s využitím Snellova zákona. V případě kapilár z borosilikátového skla a energií záření X od 5 do 30 keV platí pro θ_c přibližný vztah [25]:

$$\theta_c(\text{mrad}) \sim \frac{30}{E(\text{keV})}. \quad (11)$$

Ze vztahu (11) plyne, že (poly)kapilární optika funguje z hlediska přenosu záření X jako filtr vyšších energií. Je to dáno tím, že s rostoucí energií záření X se hodnota θ_c zmenšuje, a pro totální odraz je tedy dovolen menší rozsah možných úhlů dopadů θ , což v důsledku způsobí relativní pokles počtu fotonů vyšších energií. Tuto vlastnost polykapilárních optik lze prakticky vyjádřit prostřednictvím tzv. *účinnosti přenosu (%)*, což je veličina definovaná jako poměr počtu fotonů na výstupním konci polykapilární optiky k počtu fotonů do optiky vstupujících.

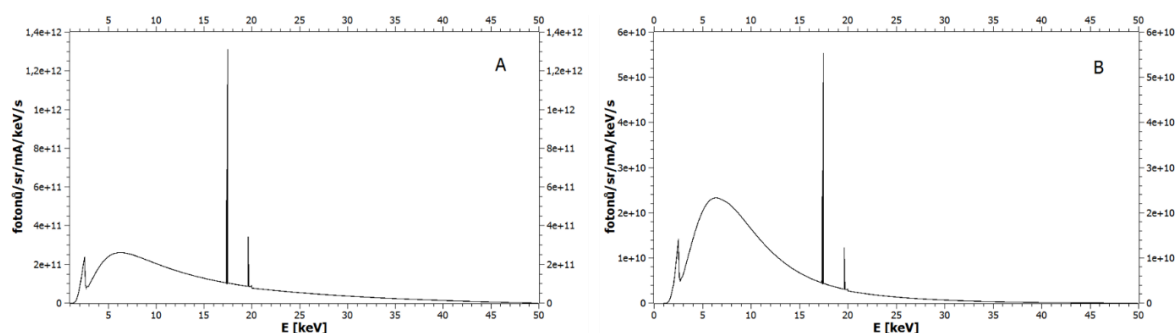
Závislost účinnosti přenosu na energii záření X je charakteristika jedinečná pro každou optiku. Jako příklad je na obr. 6 uvedena křivka účinnosti přenosu polykapilární fokusační optiky, která tvoří primární optiku v konfokálním μ -RFA spektrometru zkonstruovaném na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze:



Obr. 6. Závislost účinnosti přenosu záření X na jeho energii pro polykapilární fokusační optiku.

Z dat uvedených na obr. 6 si lze povšimnout, že účinnost přenosu záření X polykapilární optikou je poměrně nízká – např. pro energie 20 keV a vyšší nedosahuje ani 4 %. Tato data byla získána od výrobce optiky (XOS) na základě matematické simulace účinnosti přenosu pro konkrétní polykapilární optiku. Obecně u ostatních optik se mohou tyto hodnoty mírně odlišovat, ale tvar závislosti účinnosti přenosu záření X na energii

zůstane stejný. Důsledkem nesterjného přenosu záření X různých energií polykapilární optikou je pozměnění spektra záření X z rentgenky, ke které je optika připojena. Za primární excitační spektrum v konfokální μ -RFA je pak nutno uvažovat právě toto modifikované spektrum záření X (viz obr. 7).



Obr. 7. Vliv polykapilární optiky na spektrum záření X z rentgenky. A – spektrum záření X bez optiky (Mo anoda, napětí 50 kV, bez filtrace), B – spektrum téže rentgenky (stejné napětí i tok fotonů) s připojenou polykapilární optikou s účinností přenosu dle obr. 6.

Na obr. 7 je porovnání spektra záření X pouze z rentgenky (7A) a spektra ze stejné rentgenky po průchodu připojenou polykapilární optikou (7B). Je pozorovatelný nejen celkový pokles počtu fotonů všech energií, ale zejména výrazné potlačení vyšších energií, což způsobí relativní vzrůst nízkoenergetického kontinua. Je však patrné, že dominantní složkou spektra primárního záření X zůstává charakteristické záření X materiálu anody (v příkladu spekter na obr. 7 je to linka K_{α} (Mo) = 17,4 keV). V případě potřeby lze zvýšené kontinuum nízkých energií potlačit vhodně zvoleným filtrem (viz obr. 3).

Dalším důležitým parametrem polykapilárních optik je velikost jejich ohniska, pro kterou platí [26]:

$$\sigma = 2\theta_c \cdot f_2 + D_c, \quad (12)$$

kde f_2 je výstupní ohnisková vzdálenost (viz obr. 5) a D_c je vnitřní průměr jednotlivých kapilár na výstupním konci polykapilární optiky. Hodnota D_c je velmi malá, lze ji často zanedbat. Pod symbolem σ přesně vzato rozumíme šířku svazku záření X v polovině maxima (FWHM) v ohniskovém bodě. Důležitým důsledkem vztahu (12) je fakt, že s rostoucí energií záření X se ohnisko polykapilární optiky zmenšuje. Důvodem je opět zmenšování hodnoty kritického úhlu s rostoucí energií. Dále ze vztahu (12) plyne, že malého ohniska lze (z hlediska výroby optiky) dosáhnout volbou krátké výstupní ohniskové vzdálenosti f_2 . Avšak nevýhodou malé hodnoty f_2 je zmenšení pracovního (manipulačního) prostoru mezi výstupem optiky a vzorkem. Velikost ohniska primární i sekundární optiky jsou důležité parametry, které ovlivňují velikost konfokálního objemu σ_i^x , jak je patrné ze vztahu (7).

4.3 Detektor charakteristického záření X

Třetí základní součást aparatury pro konfokální μ -RFA představuje detektor charakteristického záření X. V případě konfokální μ -RFA (a samozřejmě i klasické RFA) se tedy jedná o spektrometrii nízkoenergetického fotonového záření s energiemi v rozsahu jednotek – desítek keV. K tomuto účelu lze obecně využít tři typy detektorů: scintilační, proporcionalní a polovodičové. Jedním z nejdůležitějších kritérií omezujících výběr vhodného detektoru je požadavek na jeho vysokou energetickou rozlišovací schopnost, protože v (konfokální) μ -RFA je nutné rozlišit energie blízké v řádu pouhých stovek eV (např. linky K_{α} a K_{β} jednoho prvku). Energetickou rozlišovací schopnost určuje množství energie nutné pro vytvoření jednotky informace v detektoru, která je ze všech výše zmíněných typů detektorů nejmenší u těch polovodičových, proto se v konfokální μ -RFA používá v podstatě jen tento typ detektoru. Pro detekci charakteristického záření X je nejčastěji používaným polovodičovým materiálem křemík. V principu lze použít i jiné typy polovodičových detektorů, např. CdTe nebo Ge detektory, které mají díky vyššímu Z lepší interakční vlastnosti s fotonovým zářením, ale jejich podstatnou nevýhodou je tvorba únikových píků a vyšší četnost pulzů pozadí. Navíc pro nízkoenergetické charakteristické záření X nedosahují takových hodnot energetické rozlišovací schopnosti jako Si detektory, proto jsou využívány spíše pro detekci fotonů s energiemi desítky – stovky keV.

Existují tři typy vhodných křemíkových detektorů: Si(Li) detektory (driftované lithiem), Si-PIN a SDD detektory. Po dlouhou dobu byl nejrozšířenějším typem Si(Li) detektor, jehož výhodou je vysoká detekční účinnost umožněná poměrně velkou tloušťkou aktivní oblasti detektoru. Hlavní nevýhodou Si(Li) detektoru je však nutnost jeho chlazení tekutým dusíkem na teplotu 77 K. Detektory tohoto typu však stále nachází uplatnění - např. v synchrotronové (konfokální) μ -RFA [12]. Si-PIN a SDD detektory představují malé kompaktní detektory vhodné pro laboratorní použití, jejichž podstatnou výhodou je, že nevyžadují chlazení tekutým dusíkem, ale jsou chlazeny termoelektricky na základě Peltierova jevu. Detekční jednotku Si-PIN detektoru tvoří vlastní (intrinsický) monokrystal polovodiče, který má na okrajích vytvořené vrstvy typu p a n vodivosti. Zapojením této p - i - n struktury v závěrném směru dojde ke vzniku vyprázdněné oblasti s nízkou koncentrací minoritních nosičů náboje a tudíž velmi malým proudem. V důsledku toho mají detektory Si-PIN výbornou energetickou rozlišovací schopnost. Např. detektor XPIN[®]-XT od firmy Moxtek s aktivní plochou 6 mm² má energet. rozlišovací schopnost 148 eV (5,9 keV) [27]. Zřejmě nejčastěji využívaným detektorem v současných laboratorních přístrojích pro konfokální μ -RFA je typ SDD (Silicon Drift Detector). Princip funkce je podobný detektoru Si-PIN. Oba typy se však liší strukturou elektrod pro sběr náboje: detektory SDD využívají elektrody prstencového tvaru, díky čemuž jsou použitelné při vyšších četnostech impulsů a mají ještě lepší energetickou rozlišovací schopnost než Si-PIN detektory; např. detektor X-123SDD od firmy Amptek dosahuje hodnoty pouhých 125 eV (5,9 keV) [28]. Dalšími výrobci SDD detektorů jsou např. firmy Ketek, Hitachi High-Technologies, Röntec či Bruker.

4.4 Další součásti přístroje a jeho celkové uspořádání

Doposud publikované práce o sestavených konfokálních μ -RFA spektrometrech ukazují, že jednotlivé přístroje se od sebe v různých konstrukčních detailech liší, ale přesto existuje několik vlastností, které jsou společné pro všechny z nich. V této kapitole je obecně popsáno vhodné uspořádání laboratorního přístroje pro konfokální μ -RFA a jsou zde zmíněny jeho další důležité součásti. V přístroji pro konfokální μ -RFA tedy svazek primárního záření X vystupuje z fokusační polykapilární optiky připojené k rentgence a dopadá na vzorek. Ve vzorku vybuzené charakteristické záření X prochází skrz kolimační polykapilární optiku do detektoru. Primární a sekundární optika obvykle svírají vzájemně úhel 90° (není to však nutná podmínka) a jejich polohy jsou přesně nastaveny tak, aby byl vytvořen konfokální objem (detailněji popsáno v kap. 5). Konfokální μ -RFA měřeného vzorku je pak realizována jeho postupným skenováním konfokálním objemem kolmo na povrch vzorku.

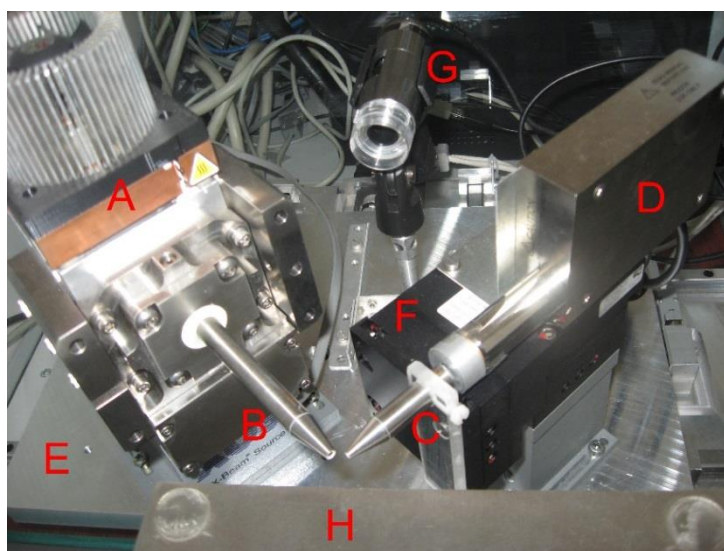
Vzájemný pohyb vzorku vůči polykapilárním optikám lze zajistit dvěma možnými způsoby. První možností je umístit vzorek na pohyblivý poziční systém (motorizovanou plošinku) umožňující pohyb vzorku ve všech třech osách s velmi malým krokem. Některé poziční systémy umožňují i rotaci vzorku, a tedy přesné nastavení úhlu, který svírá povrch vzorku s koncem optik. Varianta pohyblivého vzorku je častým řešením v případě analýz drobných, snadno manipulovatelných předmětů. Druhou možností je ponechat měřený vzorek jako stacionární a zvolit namísto toho pohyblivý systém optik. Toto je volba při konstrukci přístroje pro konfokální μ -RFA těžkých či rozměrných objektů, jako jsou např. velké obrazy. V takovém případě jsou výše popsané základní komponenty přístroje upevněny na pohyblivé, nejčastěji kovové plošině či desce. Pohyb této plošiny po jednotlivých krocích potom zajišťuje postupné zasouvání konfokálního objemu pod povrch stacionárního vzorku. Pro oba způsoby realizace pohybu je však nezbytně nutné, aby minimální velikost kroku (buď pozičního systému pro vzorek, nebo kovové plošiny) byla výrazně menší, než je prostorové rozlišení (FWHM) přístroje pro konfokální μ -RFA (viz kap. 6.2). Rozumnou a často volenou velikostí kroku posunu při konfokální μ -RFA ve směru kolmém na povrch vzorku je např. hodnota $5 \mu\text{m}$. Pohyb vzorku či systému optik je ovládán přes PC prostřednictvím softwaru, který by měl umožňovat nastavení důležitých parametrů pro měření hloubkových profilů (např. prostorové souřadnice skenování či dobu měření jednoho spektra). Tento poziční software dále musí správně komunikovat s detektorem pro zajištění nabírání a ukládání spekter v každém kroku skenování.

Jsou dvě možnosti, jak umístit sekundární optiku konfokálního μ -RFA spektrometru před vstupní okénko detektoru. Zřejmě nejčastěji volenou variantou je fixní připojení optiky k detektoru tak, aby byla zajištěna co největší prostupnost kolimovaného svazku charakteristického záření X do vstupního okénka detektoru. Výhodou tohoto řešení je zajištění stability konfokálního uspořádání po dlouhou dobu. V některých přístrojích však bývá sekundární optika umístěna na malé motorizované plošině pohyblivé ve všech

osách X, Y a Z. Tato plošina ovládaná přes PC pak umožňuje pohyb kolimační optiky v prostoru (ideálně s velikostí kroku pod 1 μm a dostatečným rozsahem pohybu ve všech osách). Výhodou této konfigurace je možnost opakovaného flexibilního nastavení konfokálního uspořádání. Z testovacích experimentů na konfokálním $\mu\text{-RFA}$ spektrometru na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze vyplynulo, že změnou polohy sekundární optiky lze významně ovlivnit výkonnostní parametry přístroje (hloubkové rozlišení, intenzitu detekovaného signálu). Navíc je možno sekundární optiku posunout zcela mimo vstupní okénko detektoru a přepnout tak přístroj do uspořádání pro klasickou $\mu\text{-RFA}$.

Další důležitou součástí přístroje pro konfokální $\mu\text{-RFA}$ je zobrazovací zařízení pro vizualizaci měřeného bodu na povrchu vzorku, což usnadňuje jeho polohování. K tomuto účelu může sloužit např. optický mikroskop s připojenou kamerou. Řešením také může být optický stereomikroskop s děličem svazku pro současné pozorování povrchu vzorku a pořizování fotografií připojeným digitálním fotoaparátem. Také lze použít digitální mikroskopickou kameru pro pozorování zvětšeného obrazu měřeného bodu na monitoru PC. Pro precizní polohování vzorku lze přístroj navíc opatřit triangulačním laserovým senzorem s prostorovým rozlišením řádu jednotek μm .

Z důvodu radiační ochrany personálu ovládajícího přístroj pro konfokální $\mu\text{-RFA}$ je třeba odstínit rozptýlené záření X vznikající při jeho provozu. Proto je vhodné zasadit celý přístroj např. do skleněného stínícího boxu. Tloušťka skleněných stěn by měla být dostatečná k tomu, aby došlo ke snížení příkonů dávkových ekvivalentů na úroveň přírodního pozadí. Fotografie na obr. 8 ukazuje uspořádání konfokálního $\mu\text{-RFA}$ spektrometru zkonstruovaného na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze.



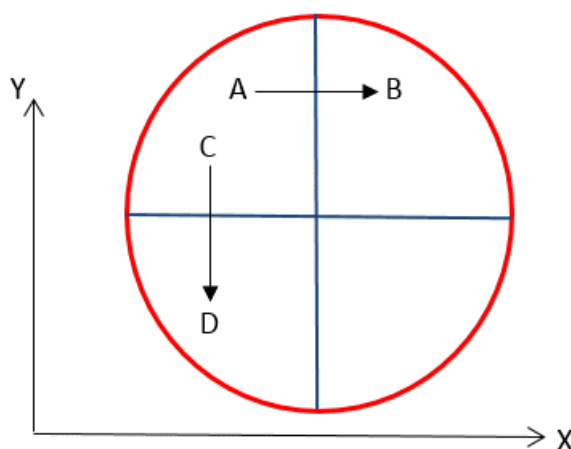
Obr. 8. Příklad uspořádání přístroje pro konfokální $\mu\text{-RFA}$ [16]: A – rentgenka, B – primární polykapilární optika, C – sekundární polykapilární optika, D – detektor, E – kovová plošina pro pohyb přístroje, F – motorizovaná plošina pro pohyb sekundární optiky, G – mikroskopická kamera, H – nastavitelná plošina pro umístění vzorku.

5. Ustavení konfokální geometrie

Zřejmě nejdůležitějším krokem konstrukce přístroje pro konfokální μ -RFA je ustavení konfokálního uspořádání. Znamená to nalézt takovou polohu primární a sekundární optiky v prostoru, kdy dojde k přesnému překryvu jejich ohnisek, čímž se vytvoří konfokální objem, který je zdrojem analytické informace. Hledání konfokálního uspořádání představuje časově poměrně náročnou proceduru, ale v principu ji stačí podstoupit jen jednou, protože po jejím úspěšném provedení lze navždy zafixovat polohu sekundární optiky. V případě pohyblivé sekundární optiky se do ovládacího softwaru uloží nalezené prostorové souřadnice odpovídající konfokální poloze - je-li optika posunuta do jiného místa, lze ji pak kdykoliv rychle přemístit zpět do polohy odpovídající konfokální geometrii. Samotný proces nastavování konfokálního uspořádání nebývá až na některé výjimky [29] v publikacích o konfokálních μ -RFA přístrojích detailněji rozebírán. Obecně by však správné ustavení konfokální geometrie mělo zahrnovat následující tři kroky:

- a. Nalezení pozice ohniska primární optiky
- b. Umístění kalibračního vzorku do ohniska primární optiky
- c. Nastavení polohy sekundární optiky.

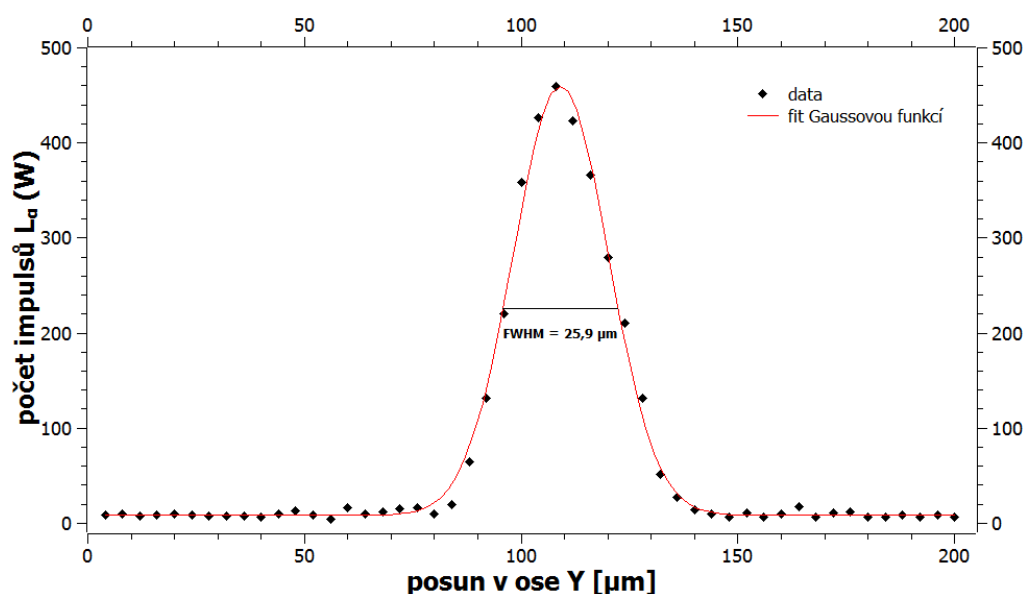
Pozici ohniska primární optiky lze nalézt pomocí tzv. metody wire-scan nebo knife-edge scan. V principu obě metody slouží k měření příčného průřezu svazku záření X. V případě metody wire-scan se přes příčný průřez svazku primárního záření X postupně posouvá tenké kovové vlákno (v horizontální a vertikální rovině) a měří se závislost celkového počtu detekovaných impulsů charakteristického záření X materiálu vlákna na jeho pozici. Schematicky je princip metody wire-scan znázorněn na obr. 9 – dvě kovová vlákna ve tvaru kříže (modře) jsou zasazena do kruhového držáku (červeně). Horizontální scan příčného průřezu svazku záření X vláknem představuje pohyb tohoto vzorku (nebo svazku záření X) ve směru šipky z bodu A do bodu B (nebo naopak), vertikální scan potom analogicky pohyb z bodu C do bodu D (nebo naopak).



Obr. 9. Schéma měření šířky svazku primárního záření X metodou wire-scan.

Výsledkem metody wire-scan je závislost počtu impulsů charakteristického záření X materiálu vlákna na jeho pozici, která má tvar Gaussovy funkce. Šířka této Gaussovy funkce v polovině maxima (FWHM) potom vyjadřuje rozměry svazku záření X v příslušném směru.¹

Na obr. 10 je příklad výsledku měření příčného průřezu svazku záření X metodou wire-scan (ve vertikálním směru podle obr. 9). Uvedená data autor disertace naměřil na přístroji pro konfokální μ -RFA v laboratořích Mezinárodní agentury pro atomovou energii v Seibersdorfu.² Jako vzorek byl použit kříž z tenkých vláken wolframu tloušťky 4 μm v mylarové folii, jako celek zasazený do kovového držáku tvaru kruhu. Měření metodou wire-scan probíhalo při napětí 45 kV a proudu 20 mA.

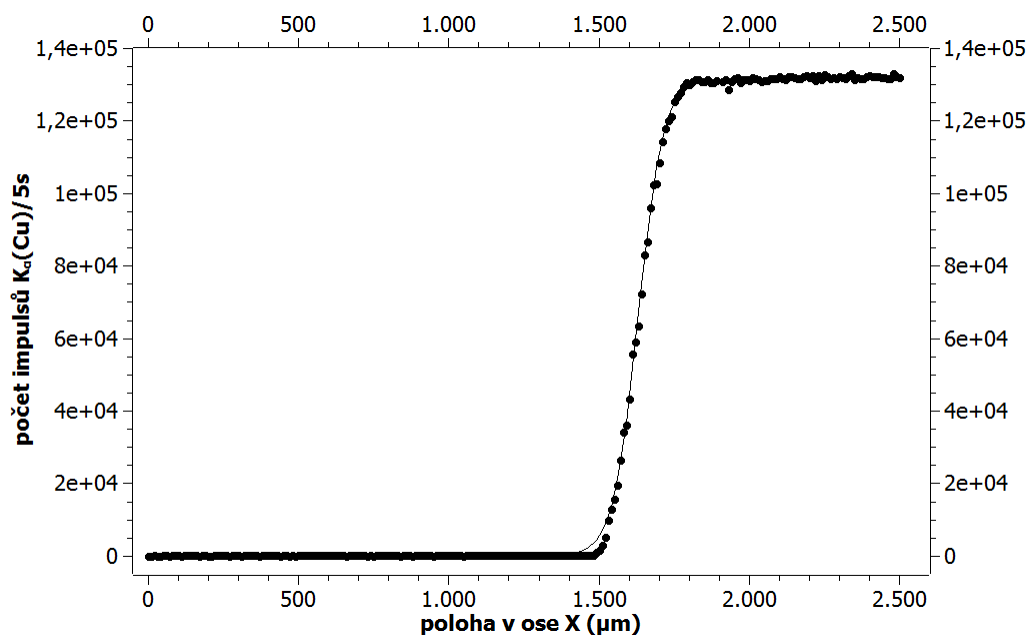


Obr. 10. Výsledek měření šířky svazku primárního záření X metodou wire-scan.

Pro nalezení pozice ohniska primární optiky na laboratorním konfokálním μ -RFA spektrometru na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze byla využita druhá možnost, tzv. knife-edge scan metoda, kdy se do příčného průřezu svazku nasouvá nůž nebo tenká fólie s ostrou hranou. Takto získáme scan profilu hrany, tedy závislost počtu zaznamenaných impulsů charakteristického záření X na pozici folie. Naměřenou závislost lze matematicky popsat tzv. Gaussovou chybovou funkcí, která je definovaná jako: $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$. Derivací této funkce je Gaussova funkce. Velikosti svazku záření X opět odpovídá hodnota FWHM této Gaussovy funkce. Na obr. 11 je uveden příklad získané závislosti počtu impulsů charakteristického záření X na poloze primární optiky při knife-edge scan 7 μm tenké měděné folie (měření provedeno na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze).

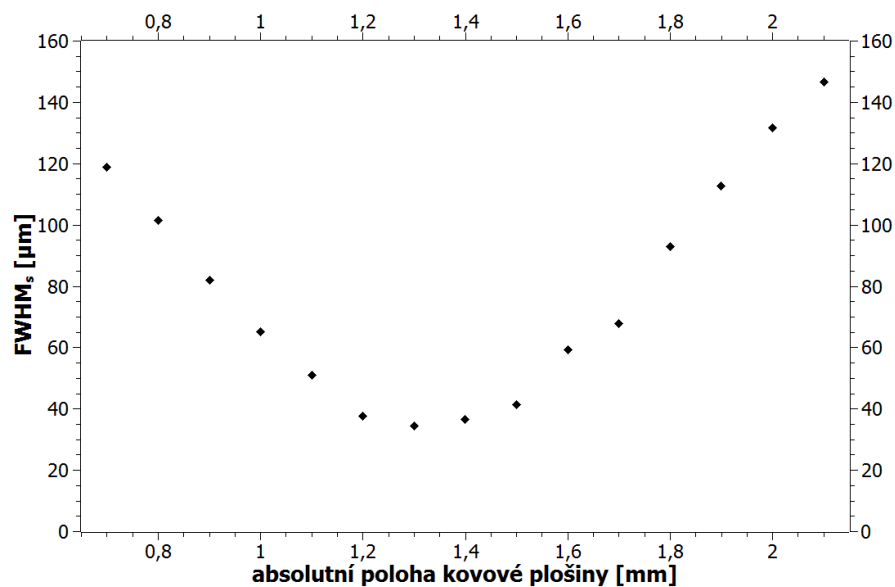
¹ Vzhledem k velmi malé šířce vlákna (jednotky μm) lze často zanedbat příspěvek šířky vlákna $FWHM_v$, k experimentálně zjištěné hodnotě $FWHM_{exp}$ Gaussovy funkce - korektně totiž pro šířku svazku $FWHM_s$ platí $FWHM_s = \sqrt{FWHM_{exp}^2 - FWHM_v^2}$.

² Jedná se o laboratoře „Nuclear Sciences and Applications“, IAEA, Seibersdorf v Rakousku.



Obr. 11. Výsledek měření šířky svazku primárního záření X metodou knife-edge scan³.
Data jsou proložena Gaussovou chybovou funkcí.

Porovnájí-li se hodnoty rozměru svazku (FWHM_s) primárního záření X zjištěné metodou wire-scan nebo knife-edge scan v různých vzdálenostech od konce primární optiky, dostane se závislost podobná výsledkům na obr. 12.



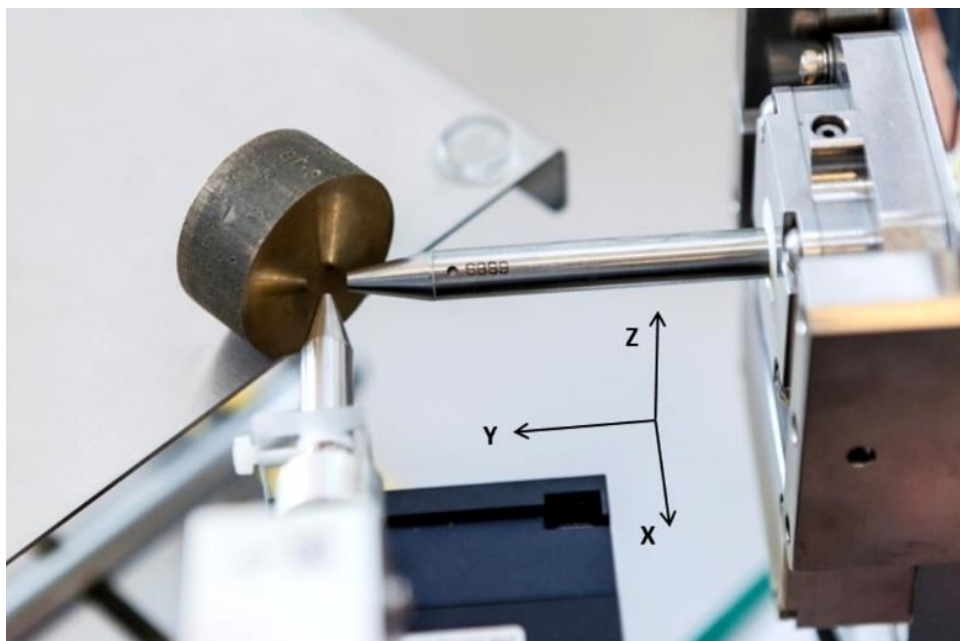
Obr. 12. Závislost šířky svazku (FWHM_s) primárního záření X na absolutní poloze motorizované kovové plošiny (písmeno E na obr. 8), jejíž poloha ovlivňuje vzdálenost tenké folie od výstupního konce primární polykapilární optiky (metoda knife-edge scan).

³ Osa X na obr. 11 je rovnoběžná s rovinou vzorku (tenká Cu folie) a neodpovídá orientaci osy X dle obr. 13, kde je souřadná soustava zavedena pro účel popisu polohy sekundární optiky v prostoru.

Výsledky uvedené na obr. 12 ukazují, že s rostoucí vzdáleností od konce optiky se svazek primárního záření X nejprve zužuje, až dosáhne ohniskového bodu, a potom se znovu rozšiřuje. Ohniskovému bodu primární optiky odpovídá bod největší fokusace svazku primárního záření X, tedy místo s nejmenší hodnotou jeho průřezu ($FWHM_s$). Obě výše popsané metody měření průřezu svazku záření X jsou co výsledku ekvivalentní, jejich volba závisí na praktických možnostech laboratoře (dostupnost tenké fólie vs. dostupnost vlákna).

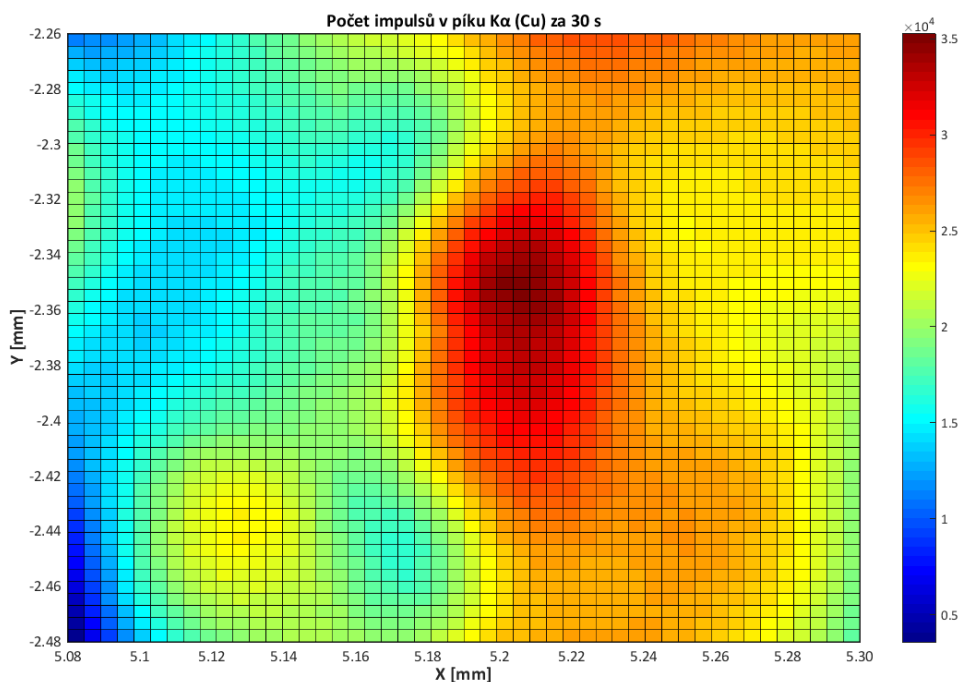
Druhým krokem hledání konfokálního uspořádání je přesné umístění kalibračního vzorku do již nalezeného ohniska primární optiky. Kalibračním vzorkem může být např. kovová fólie. Tloušťka této fólie by měla být jistým kompromisem mezi dvěma protichůdnými požadavky. Z důvodu požadavku na co nejpresnější umístění fólie do ohniska primární optiky by měla být její tloušťka co nejmenší. Zároveň, z důvodu co největší úspory času, by ale tloušťka folie měla zajistit dostatečně velký signál charakteristického záření X v následných měřeních souvisejících s hledáním optimální polohy sekundární optiky. Rozumným kompromisem může být kovová fólie o maximální tloušťce do 100 μm . Samozřejmě však lze použít i tenkou folii (stejnou jako při předchozím měření velikosti svazku záření X metodou knife-edge scan). Přesné umístění fólie do ohniska primární optiky je nelehký úkol. Jednou z možností je nastavení pozice fólie s pomocí mikroskopu s výstupem do PC. Využije se přitom určitý rozsah hloubek ostrosti mikroskopu - ostrý obraz se nastaví do vzdálenosti odpovídající ohniskové vzdálenosti primární optiky. Pak lze na monitoru pozorovat zvětšený obraz povrchu vzorku a nastavit jeho polohu tak, aby byl jeho obraz co nejostřejší. Druhou možností je použití triangulačního laserového senzoru. V případě konfokálního μ -RFA spektrometru na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze byla využita znalost absolutní polohy kovové plošiny odpovídající ohniskovému bodu primární optiky (konkrétně hodnota 1,3 mm - viz obr. 12) v kombinaci s pozorováním zvětšeného obrazu folie z mikroskopické digitální kamery. Hledání konfokální pozice sekundární optiky bylo potom realizováno s využitím stejné Cu folie ihned po provedení knife-edge scan, takže folie zůstala ve stejné pozici.

Posledním, zřejmě časově nejnáročnějším krokem nastavování konfokálního uspořádání je hledání optimální pozice sekundární optiky. Při tom je měřeno charakteristické záření X materiálu fólie umístěné v ohnisku primární optiky. V případě, že je sekundární optika fixně připevněna k detektoru, je nutný pohyb celé soustavy optika + detektor. Z tohoto hlediska je tedy výhodnější umístit sekundární optiku na motorizovanou plošinku, díky které je optika pohyblivá nezávisle na detektoru. Tuto konfiguraci využívá konfokální μ -RFA spektrometr na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze - konfokální uspořádání bylo hledáno na základě postupného posunu sekundární optiky v osách X, Y a Z (dle obr. 13).



Obr. 13. Detail systému polykapilárních optik konfokálního μ -RFA spektrometru na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze. Sekundární optika umístěná na motorizované plošince (černě) je pohyblivá v osách X, Y a Z. Před optikami je umístěn standard mosazi (jedná se o ilustrativní foto) – konfokální uspořádání bylo hledáno s použitím tenké Cu folie.

Cílem je najít takovou polohu sekundární optiky v prostoru, ve které bude intenzita charakteristického záření X nejvyšší [29]. Nejprve je třeba alespoň přibližně určit rozsah poloh optiky, kde je vůbec detekován měřitelný signál charakteristického záření X. Systematicky se potom konfokální poloha hledá tak, že sekundární optika se postupně posouvá s určitým krokem ve všech osách v rámci nalezené oblasti signálu a v každé uvažované poloze se nabere spektrum charakteristického záření X po dostatečně dlouhou dobu (např. 10 - 30 s). Kritériem pro porovnávání jednotlivých souřadnic je potom počet impulsů charakteristického záření X zájmového píku - v případě hledání konfokálního uspořádání s využitím tenké Cu folie se jednalo o pík K_{α} (Cu) = 8,04 keV. V případě, že software ovládající pohyb sekundární optiky umožňuje nastavit její posun ve všech třech osách automaticky, lze provést komplexní hledání maxima signálu v celém 3D prostoru – výsledkem je potom sada celkem $N_x \times N_y \times N_z$ spekter, kde N značí počet naměřených spekter v dané ose. Pokud se posun optiky nastavuje manuálně, je většinou z důvodu časové náročnosti nutné tuto proceduru zjednodušit a hledat maximum signálu postupně v jednotlivých osách. Lze to provést např. tak, že se optika posouvá nejprve ve směru osy Z a najde se tak souřadnice Z_{max} , které odpovídá nejvyšší počet impulsů v píku K_{α} (Cu). Pak se sekundární optika umístí do této polohy Z_{max} a analogicky se hledají souřadnice X_{max} a Y_{max} posunem optiky v rovině XY (viz obr. 14). Nalezené souřadnice (X_{max} , Y_{max} , Z_{max}) pak představují konfokální polohu sekundární optiky.



Obr. 14. Hledání konfokální polohy sekundární optiky v rovině XY (orientace os dle obr. 13) – počet impulsů v píku K_{α} (Cu) naměřených za 30 s.

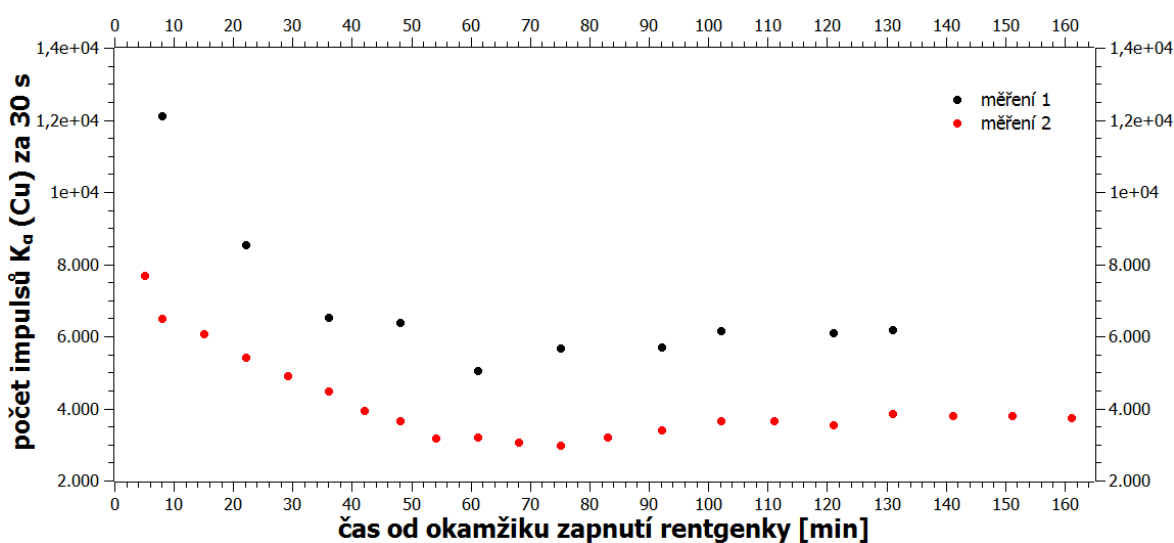
6. Testovací a kalibrační měření

Po ustavení konfokálního uspořádání je již možné přístroj použít pro konfokální μ -RFA neznámých vzorků. Před tím je však ještě vhodné provést sérii experimentů, které mohou sloužit jak pro ověření stability přístroje, tak pro zjištění hodnot některých parametrů důležitých např. pro vyhodnocení dat z konfokální μ -RFA.

6.1 Test stability

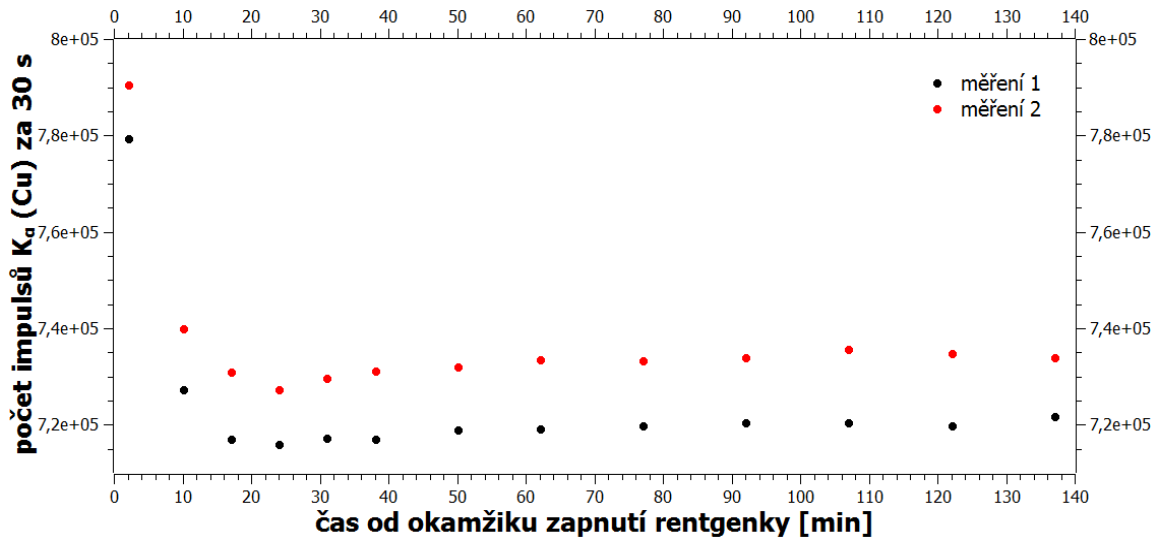
Jedním z nejdůležitějších počátečních experimentů je měření stability toku detekovaného charakteristického záření X. Po zapnutí rentgenové trubice dochází ke změnám teplot v různých částech přístroje. Zahřívání rentgenky může způsobit to, že poloha jejího ohniska (místa dopadu elektronů) se vlivem teplotní roztažnosti materiálu anody nepatrně vychýlí. Protože primární optika přenáší primární záření X z ohniska rentgenky, dojde při mírném vychýlení ohniska rentgenky k mírnému posunu ohniskového bodu primární optiky. Primární optika je navíc připojena k rentgence, takže vlivem vedení tepla se může i tato optika mírně zahřát, což může vyvolat malou změnu v přenosu primárního záření X. Tyto jevy se potom v důsledku projeví změnami intenzity toku charakteristického záření X procházejícího sekundární optikou. Proto je vhodné uskutečnit experiment pro zjištění stability toku char. záření X po delší době od zapnutí rentgenky.

Jako praktický příklad testu stability lze uvést následující experiment provedený na přístroji pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze. Jako vzorek byl použit standard mosazi (78,8 % Cu). Vzorek byl pevně zafixován a konfokální objem byl posunut do určité hloubky ve vzorku odpovídající maximu hloubkového profilu a po celou dobu experimentu se nacházel v této poloze. Měření probíhalo tak, že od okamžiku zapnutí rentgenky byl v pravidelných několikaminutových intervalech zapínán detektor a po živou dobu 30 s bylo nabíráno spektrum charakteristického záření X. Napětí bylo 50 kV a proud 1 mA. Byl vyhodnocen detekovaný počet impulsů linky K_{α} (Cu) v závislosti na době od zapnutí RTG trubice. Výsledek tohoto měření je na obr. 15.



Obr. 15. Test stability toku charakteristického záření X (uspořádání pro konfokální μ -RFA).

Data na obr. 15 ukazují časovou závislost toku detekovaného char. záření X v konfokálním uspořádání. Tento experiment byl později zopakován ještě jednou pro vyloučení náhodné závislosti – byly zvoleny kratší časové intervaly. Absolutní hodnoty naměřeného počtu impulsů se samozřejmě mírně lišily od výsledků prvního měření, ale trend závislosti počtu impulsů na době od zapnutí rentgenky kopíroval výsledek prvního provedení experimentu – nejprve lze pozorovat pokles intenzity char. záření X až na méně než poloviční hodnotu a až po cca 60 minutách od zapnutí rentgenky se počet impulsů ustálil na přibližně konstantní hodnotě. Pro zjištění případného vlivu sekundární optiky na stabilitu toku charakteristického záření X byl proveden analogický experiment pouze s tím rozdílem, že sekundární optika byla posunuta mimo vstupní okénko detektoru (uspořádání pro klasickou μ -RFA). Na obr. 16 je výsledek tohoto experimentu, který jinak probíhal za zcela shodných podmínek jako výše uvedený test stability toku v konfokálním režimu. Bylo měřeno stále stejné místo na povrchu standardu mosazi při napětí 50 kV, proudu 1 mA a době měření 30 s. Tento experiment byl později taktéž zopakován. Z dat na obr. 16 lze vidět, že výsledek je opět srovnatelný s prvním pokusem.



Obr. 16. Test stability toku charakteristického záření X (uspořádání pro klasickou μ -RFA).

Výsledek testu stability v uspořádání pro klasickou μ -RFA ukazuje, že počet impulsů se ustálil mnohem dříve, než tomu bylo v případě konfokálního uspořádání. Z toho plyne, že na pozdější ustálení detekovaného toku char. záření X má zřejmě vliv sekundární optika. Může to být způsobeno tím, že mírný posun ohniska primární optiky vlivem zahřívání rentgenky způsobí s časem proměnnou míru překryvu ohnisek obou optik v konfokálním uspořádání, a tedy změnu toku charakteristického záření X. Praktickým důsledkem testu stability pro používání tohoto přístroje v režimu pro konfokální μ -RFA je tedy to, že rentgenka by měla být zapnuta již přibližně hodinu před zahájením vlastního měření pro ustálení toku charakteristického záření X. Při zanedbání této nestability v první hodině měření by mohlo dojít k relativnímu nadhodnocení počtu impulsů charakteristického záření X u některých bodů hloubkového profilu. Uvedené výsledky jsou samozřejmě platné jen pro konkrétní přístroj a jeho dané uspořádání. U ostatních přístrojů pro konfokální μ -RFA může výsledek tohoto testu stability vypadat zcela jinak.

6.2 Velikost konfokálního objemu a prostorové rozlišení

Velikost konfokálního objemu vyjadřuje parametr σ_i^x zavedený vztahem (7). Znalost parametru σ_i^x je užitečná pro účely pokročilého vyhodnocení dat z konfokální μ -RFA (viz kap. 11). Prostorové rozlišení přístroje pro konfokální μ -RFA v hloubkovém směru (kolmém k povrchu vzorku) souvisí s velikostí konfokálního objemu a slouží pro získání představy o tloušťce vrstev rozlišitelných daným přístrojem pro konfokální μ -RFA. Velikost konfokálního objemu σ_i^x a prostorové rozlišení lze přímo určit na základě měření hloubkových profilů tenkých vzorků. Tenkým vzorkem je myšlen takový vzorek, jehož tloušťka je zanedbatelná nebo velmi malá vzhledem k velikosti konfokálního objemu a který se tudíž vyznačuje zanedbatelnou samoabsorpcí charakteristického záření X. Těmto požadavkům vyhovují např. tenké folie o tloušťkách do 10 μ m. V takovém případě průběh intenzity $\varphi_i(E_0, E_i, x)$ charakteristického záření X o energii E_i přímo odráží profil funkce

citlivosti $\eta'_i(E_0, E_i, x)$ přístroje pro konfokální μ -RFA, protože platí, že $\varphi_i(E_0, E_i, x)$ je přímo úměrná plošné hmotnosti Q (g/cm^2) vzorku [4]. Rovnici (3) pak lze přepsat do výrazně jednoduššího tvaru:

$$\varphi_i(E_0, E_i, x) = \eta'_i(E_0, E_i, x) \cdot Q. \quad (13)$$

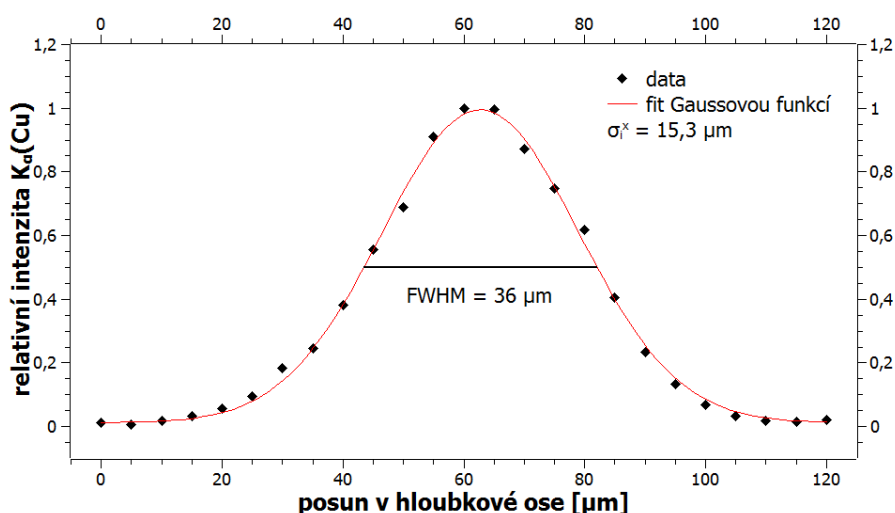
V případě excitace spojitým spektrem primárního záření X tato rovnice přejde do tvaru:

$$\varphi_i(E_i, x) = Q \cdot \int_{E_i^{ABS}}^{E^{MAX}} \eta'_i(E, E_i, x) dE. \quad (14)$$

Prakticky lze velikost konfokálního objemu σ_i^x určit na základě měření hloubkového profilu tenké fólie. Jak plyne ze vztahu (13), naměřený hloubkový profil se proloží Gaussovou funkcí, jejíž směrodatná odchylka σ potom odpovídá parametru σ_i^x [30]. Jako prostorové (hloubkové) rozlišení přístroje pro konfokální μ -RFA (pro danou energii E_i) se potom uvažuje hodnota FWHM této Gaussovy funkce [12]. Je nutno podotknout, že někteří autoři publikovaných článků o konfokální μ -RFA veličiny σ_i^x a prostorové rozlišení (FWHM) zaměňují, ale v principu se jedná o dvě různé hodnoty, protože platí následující vztah mezi směrodatnou odchylkou σ Gaussovy funkce a její šířkou v polovině maxima (FWHM):

$$FWHM = 2 \cdot \sqrt{2 \cdot \ln 2} \cdot \sigma \approx 2,3548 \cdot \sigma. \quad (15)$$

Pro názornost je na obr. 17 uveden příklad hloubkového profilu tenké Cu folie tloušťky $7 \mu\text{m}$ spolu se zjištěnými parametry σ_i^x a FWHM. Měření bylo provedeno na přístroji pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze. Hloubkový profil folie byl měřen při napětí 50 kV a proudu 1 mA s dobou měření jednoho bodu 60 s .

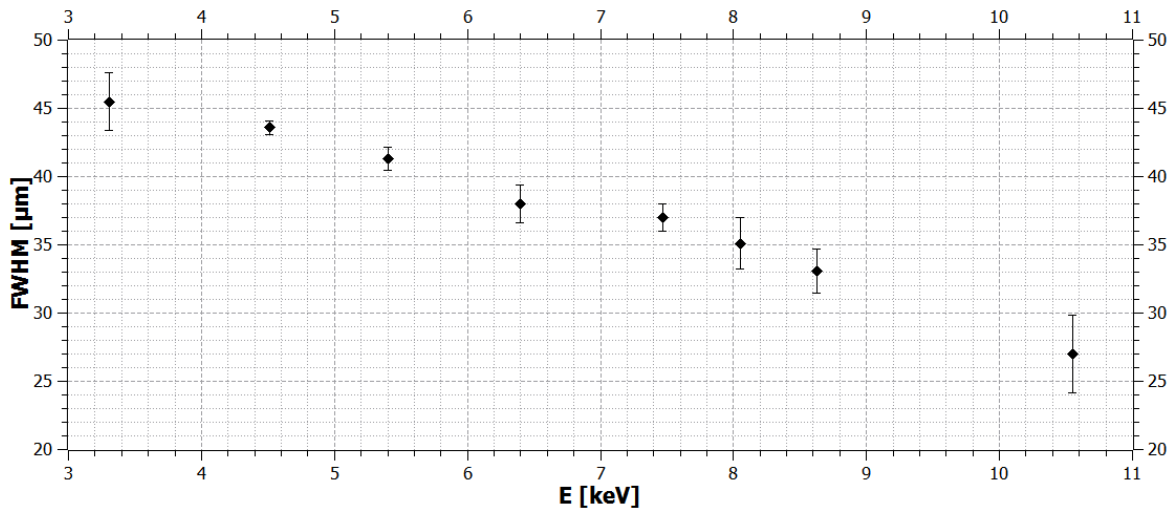


Obr. 17. Měření velikosti konfokálního objemu σ_i^x a prostorového rozlišení (FWHM).

Velikost konfokálního objemu σ_i^x a prostorového rozlišení (FWHM) přístroje pro konfokální μ -RFA se mění s energií primárního a charakteristického záření X. Kritický úhel θ_c polykapilární optiky se dle vztahu (11) zmenšuje s rostoucí energií přenášeného záření X, tudíž se s rostoucí energií zmenšuje i ohnisko polykapilární optiky - vztah (12). Protože velikost konfokálního objemu σ_i^x je dle vztahu (7) určena velikostmi ohnisek primární a sekundární optiky, lze vyvodit důsledek, že s rostoucí energií primárního a charakteristického záření X se zmenšuje σ_i^x , tudíž se zlepšuje prostorové rozlišení (FWHM) přístroje pro konfokální μ -RFA.

V případě excitace spojitým spektrem primárního záření X vyvstává otázka, zda bude zvolené napětí na rentgence ovlivňovat velikost σ_i^x a prostorového rozlišení. Logicky lze usoudit, že ano, protože podle Duanova - Huntova zákona se s napětím na anodě mění maximální energie spektra brzdného záření X. V práci [30] je popsán experiment, který na tuto otázku odpověděl. Měřením hloubkových profilů šesti různých tenkých fólií při různých napětích na rentgence bylo zjištěno, že pro danou fólii jsou odchylky velikostí konfokálního objemu σ_i^x změřené při různých napětích jen asi 1 %. Je to dáno tím, že nejvýznamnější složkou spektra primárního záření X jsou linky charakteristického záření X materiálu anody, které mají zdaleka největší intenzitu ze všech energií (viz obr. 2) a které se s napětím na rentgence nemění. V prvním přiblížení lze tedy zanedbat závislost velikosti konfokálního objemu σ_i^x a prostorového rozlišení (FWHM) přístroje pro konfokální μ -RFA na napětí na dané rentgence. Tato aproximace je samozřejmě platná jen za podmínky splnění následujících dvou předpokladů: nemění se materiál anody a linky charakteristického záření X materiálu anody nejsou nijak potlačeny (filtrací nebo nízkou účinností přenosu polykapilární optiky).

Je užitečné změřit závislost velikosti konfokálního objemu σ_i^x či prostorového rozlišení (FWHM) na energii charakteristického záření X a získat tak představu o výkonnosti přístroje pro konfokální μ -RFA z hlediska rozlišování jednotlivých vrstev různých prvků. Na obr. 18 je uvedena závislost prostorového rozlišení (FWHM) na energii charakteristického záření X přístroje pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze. Tato závislost byla určena na základě měření hloubkových profilů tenkých jednoprvkových fólií o tloušťkách od 2,5 do 10 μm . Hloubkové profily byly měřeny při napětí 50 kV a proudu 1 mA a pro každou folii bylo provedeno minimálně 5 měření – ve výsledném grafu na obr. 18 je vynesena střední hodnota FWHM a směrodatná odchylka pro každou uvažovanou hodnotu energie charakteristického záření X. Z výsledků je patrný výše zdůvodněný pokles FWHM s rostoucí energií charakteristického záření X. Jinými slovy, „rozlišovací schopnost“ přístroje pro konfokální μ -RFA v hloubkovém směru je lepší (hodnota FWHM je nižší) pro těžší prvky, resp. vyšší energie charakteristického záření X. Tato vlastnost se projeví tak, že hloubkové profily linek charakteristického záření X s vyšší energií budou mít strmější nárůst i pokles.



Obr. 18. Závislost prostorového rozlišení (FWHM) přístroje pro konfokální μ -RFA na energii charakteristického záření X.

7. Měření hloubkových profilů

Jak již bylo nastíněno v kapitole 2.2, konfokální μ -RFA neznámého vzorku může být realizována různými způsoby, a to podle druhu požadované informace. Pokud je cílem zjistit prvkové složení pouze jednoho vybraného bodu v předem určené hloubce pod povrchem vzorku, stačí naměřit jedno spektrum charakteristického záření X odpovídajícího bodu. Druhou možností je měřit 2D rozložení prvků ve smyslu rovinných řezů rovnoběžných s povrchem vzorku v určité hloubce pod jeho povrchem. Časově nejnáročnější variantou konfokální μ -RFA, která se ale běžně neprovádí, je měření prvkového rozložení v určitém objemu pod povrchem vzorku pro získání 3D mapy prvkového složení.

Tato kapitola uvádí praktický postup nejčastějšího provedení konfokální μ -RFA neznámého vzorku - měření hloubkových profilů. Cílem je získat závislost relativní intenzity charakteristického záření X detekovaných prvků na hloubce ve vzorku. Při měření hloubkových profilů se tedy aparatura pro konfokální μ -RFA pohybuje tak, aby bylo zajištěno nasouvání konfokálního objemu po diskretních krocích do hloubky vzorku v přímce kolmé k jeho povrchu. V každém kroku hloubkového posunu je změřeno jedno spektrum charakteristického záření X. Jednotlivá spektra jsou potom vyhodnocena - pro každý krok posunu konfokálního objemu je zjištěno množství detekovaného charakteristického záření X v píku daného prvku. Vykreslením závislosti relativní intenzity charakteristického záření X daného prvku na hloubce ve vzorku se získá jeho hloubkový profil, který vypovídá o hloubkové distribuci prvku pod povrchem vzorku.

Pracovní postup při měření hloubkových profilů lze shrnout do následujících bodů:

1. Umístění analyzovaného vzorku
 - a. Nastavení polohy vzorku pomocí plošiny, držáků, fixačních zařízení apod.
 - b. Detailní výběr analyzovaného bodu pomocí zařízení pro vizualizaci povrchu vzorku (např. mikroskopické kamery)
2. Příprava aparatury pro měření
 - a. Zapnutí rentgenky a nastavení požadovaných hodnot napětí a proudu
 - b. Zapnutí softwaru pro ovládání pohybu aparatury (a komunikujícího s detektorem pro zajištění měření a ukládání spekter v každém kroku posunu)
 - c. Kontrola umístění sekundární optiky v souřadnicích odpovídajících konfokální poloze, případně přesun optiky do této polohy (je-li optika pohyblivá)
3. Nastavení parametrů měření
 - a. Volba absolutního rozsahu analýzy (nalezení počáteční a koncové hloubkové souřadnice, případně zadání počtu měřených bodů)
 - b. Volba velikosti kroku posunu
 - c. Volba doby měření jednoho spektra
4. Zahájení měření hloubkového profilu
 - a. Nastavení cesty pro automatické ukládání jednotlivých spekter do souboru
 - b. Spuštění automatického skenování.

Z hlediska umístění vzorku je potřeba zajistit co největší přesnost (povrch vzorku by měl s primární optikou svírat úhel 45° , aby bylo zajištěno skenování konfokálním objemem kolmo na povrch vzorku). Důležité je také pevně vzorek zafixovat, protože sebemenší chvění vzorku způsobí kolísání polohy konfokálního objemu, které se v důsledku projeví nepřesnostmi a fluktuacemi ve výsledném hloubkovém profilu. V některých případech je požadována vysoká reprodukovatelnost umístění vzorku, kterou zajistí užití přesného pozičního systému pro umístění vzorku (např. motorizované plošinky s držákem) v kombinaci s laserovým měřením pozice povrchu vzorku. Toto řešení je velmi vhodné pro aparatury určené pro konfokální μ -RFA drobných vzorků. Přesná znalost souřadnice polohy povrchu vzorku velmi usnadní hledání oblasti signálu (absolutního rozsahu analýzy).

V aparaturách pro konfokální μ -RFA, které jsou primárně konstruovány pro analýzy objemnějších vzorků (např. velkých maleb), většinou nelze analyzované vzorky umístit na malý polohovací systém o mikrometrové přesnosti. Do této skupiny patří i přístroj pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze. Při každém měření hloubkového profilu je tedy nutno nejprve najít povrch vzorku, a určit tak počáteční souřadnici hloubkového skenování. Postupuje se tak, že po zafixování polohy vzorku se systém optik přisune blízko povrchu vzorku (do vzdálenosti přibližně odpovídající ohniskové vzdálenosti primární

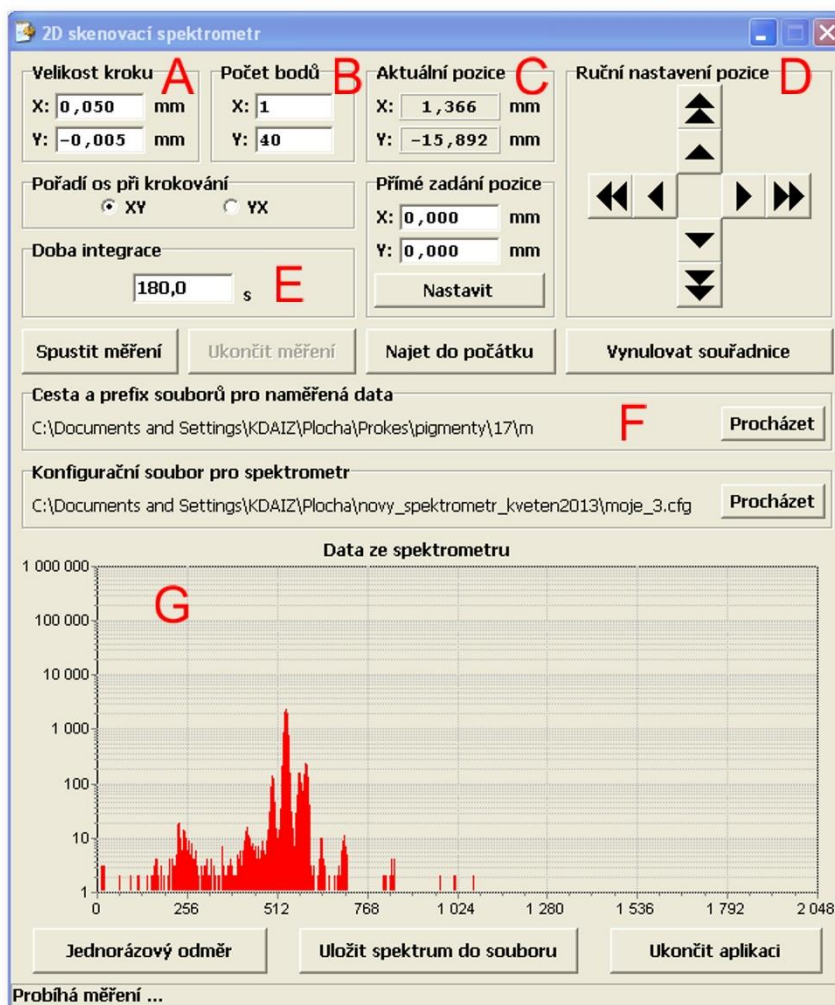
optiky) a začne se nabírat spektrum charakteristického záření X. Nejprve se většinou nedetekuje žádný signál (resp. pouze signál pozadí), protože konfokální objem je ještě vně vzorku. Po jistém přiblížení optik k povrchu vzorku se ve spektru objeví náhlý vzrůst signálu, protože konfokální objem pronikl do určité hloubky pod povrchem vzorku. Je-li hloubková osa (kolmá na povrch vzorku) označena jako osa Z , pak počáteční souřadnice polohy pro měření hloubkového profilu $Z_{poč}$ by měla odpovídat situaci, kdy růst spektra charakteristického záření X je již bezpečně rozeznatelný od fluktuujícího signálu pozadí, ale ještě není příliš prudký, protože jinak by ve výsledném hloubkovém profilu nebyl zahrnut povrch vzorku a vrstvy nejbliže pod povrchem (hloubkový profil by začínal na nenulové relativní intenzitě charakteristického záření X). Dále je vhodné najít koncovou souřadnici skenování Z_{konc} , která odpovídá takovému bodu v hloubce vzorku, ze kterého už vlivem absorpce nepřichází žádný (nebo jen velmi malý) signál charakteristického záření X. Velikost kroku posunu KP je nutno volit tak, aby byl výrazně menší, než je hodnota prostorového rozlišení (FWHM); zároveň ale musí být dostatečně velký z hlediska minimálního nastavitelného posunu krokových motorů pohyblivé plošiny, aby byla zajištěna reprodukovatelnost jednotlivého kroku posunu. Často volenou velikostí KP je hodnota $5 \mu\text{m}$. Na základě znalosti absolutního rozsahu měření (rozdíl koncové Z_{konc} a počáteční $Z_{poč}$ hloubkové souřadnice) a velikosti kroku posunu KP lze jednoduše určit celkový počet měřených hloubkových bodů N :

$$N = \frac{Z_{konc} - Z_{poč}}{KP} + 1. \quad (16)$$

Posledním důležitým parametrem měření hloubkových profilů je doba t_1 nabírání jednoho spektra. Ta bývá volena podle intenzity signálu charakteristického záření X. V případě velké intenzity signálu postačuje volit např. $t_1 = 5 \text{ s}$, často je ale nutná vyšší hodnota (30 s, někdy i 120 - 240 s). Limitací při volbě t_1 je případný požadavek na maximální možnou dobu trvání celého měření hloubkového profilu.

Celková doba měření jednoho hloubkového profilu T se může výrazně lišit. Logicky je doba T určena součinem hodnot N a t_1 , které však významně závisí na typu analyzovaného vzorku. V případě vzorků sestávajících z lehkých matric (inkoust na pergamenu) může absolutní rozsah měření dosahovat i $500 \mu\text{m}$, což při volbě $KP = 5 \mu\text{m}$ a $t_1 = 120 \text{ s}$ znamená hodnotu $T = 200 \text{ minut}$. Naopak v případě měření vzorků obsahujících těžké prvky (Hg, Pb apod.) je jejich charakteristické záření X v matrici výrazněji zeslabováno, takže absolutní rozsah měření se může pohybovat pouze kolem $100 \mu\text{m}$, což při zadání stejných hodnot parametrů KP a t_1 jako v předchozím příkladu znamená zkrácení doby T na cca 40 minut.

Na obr. 19 je příklad uživatelského rozhraní softwaru pro ovládání pohybu aparatury pro konfokální μ -RFA spolu s vyznačenými parametry měření hloubkových profilů.



Obr. 19. Program pro ovládání pohybu skenovací plošiny přístroje pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze. Hloubková osa je zde vyznačena jako osa Y; osa X je rovnoběžná s povrchem vzorku. Nastavitelné parametry: A – velikost kroku posunu, B – počet měřených hloubkových bodů, C – ukazatel aktuální polohy plošiny (slouží pro nalezení souřadnic $Y_{poč}$ a Y_{konc}), D – manuální pohyb plošiny v obou osách X a Y, E – doba nabírání jednoho spektra, F – adresa souboru pro ukládání jednotlivých spekter, G – aktuální nabírané spektrum charakteristického záření X.

Po nastavení hodnot výše popsanych parametrů je možno zahájit automatické měření hloubkového profilu (automatický posun plošiny, nabírání spekter charakteristického záření X v každém kroku měření a ukládání spekter do souboru). Ještě před samotným spuštěním měření je vhodné případně vyčkat určitou dobu z důvodu ustálení signálu (podle výsledků testu stability přístroje – viz kap. 6.1). Po uplynutí celkové doby měření hloubkového profilu T je měření ukončeno a v souboru s výsledky by mělo být uloženo celkem N spekter charakteristického záření X.

8. Zpracování spekter hloubkových profilů

Pro vytvoření hloubkových profilů prvků identifikovaných ve vzorku je zapotřebí určit čistou plochu píku (počet impulsů po odečtení pozadí) vybrané linky charakteristického záření X daného prvku, a to v každém z N naměřených spekter. Velmi vhodným programem pro zpracování sady naměřených spekter z (konfokální) RFA je např. program PyMCA (Python Multichannel Analyzer) [31, 32]. Tento software byl vyvinut v European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), hlavním autorem je V. Armando Solé. PyMCA umožňuje identifikaci přítomných prvků na základě energetické kalibrace spekter, přesné prokládání píků charakteristického záření X analytickými funkcemi, a tedy zjišťování ploch píků, hromadné zpracování velkého počtu spekter a mnoho dalších funkcí. Fyzikální věrohodnost PyMCA je zajištěna tak, že jsou v něm zahrnuty přesné hodnoty energeticky závislých účinných průřezů fotoefektu včetně parciálních účinných průřezů pro jednotlivé podslupky (L_1 , L_2 a L_3). PyMCA dokonce obsahuje kompletní popis slupky M – implementaci parciálních účinných průřezů fotoefektu na pěti podslupkách M -slupky, což umožňuje použití tohoto programu pro zpracování nízkoenergetických spekter [31]. Výhodou programu je to, že je volně dostupný pro nekomerční použití. Jistou nevýhodou může být fakt, že k PyMCA zatím nebyl vytvořen žádný ucelený manuál, pouze několik návodů pro začátečníky na webových stránkách programu [32]. Základní práce s programem je však poměrně intuitivní a navíc existuje aktivní elektronický mailing list, díky němuž lze získat odpověď na případné otázky a nejasnosti od samotného autora programu. První verze programu PyMCA byla zveřejněna v roce 2006 a od té doby vznikla celá řada vylepšených verzí obohacených o pokročilejší funkce. Veškeré zpracování spekter z konfokální μ -RFA v rámci tvorby disertace bylo realizováno s využitím programu PyMCA. Pro účely vytvoření hloubkových profilů jednotlivých prvků je potřeba s naměřenými spektry provést následující úkony:

- a. Načtení spekter a energetická kalibrace
- b. Identifikace prvků přítomných ve vzorku a výběr zájmových píků charakteristického záření X
- c. Nafitování spekter a zjištění ploch vybraných píků (manuálně či automaticky)

Protože podrobný návod na zpracování spekter z (konfokální) RFA v programu PyMCA byl již vypracován v rámci diplomové práce autora, nebudou zde výše zmíněné úkony již detailněji rozebírány. Je však vhodné zdůraznit, že velkou výhodou programu PyMCA při zpracování spekter z konfokální μ -RFA je možnost automatického fitu velkého počtu spekter (tzv. „*batch fitting*“). Tato vlastnost představuje výraznou úsporu času oproti ručnímu zpracování spekter. Pro účel hromadného fitu je sice nutné předem vytvořit tzv. konfigurační vstupní soubor, který co nejvěrněji popisuje aparaturu pro konfokální μ -RFA a současně i podmínky analýzy neznámého vzorku, avšak při používání stejné aparatury stačí vždy jen mírně upravit vstupní soubor podle aktuálních podmínek měření a typu vzorku.

9. Praktická ukázka aplikace konfokální μ -RFA

V následujícím textu je pro větší názornost uvedena ukázka použití laboratorní konfokální μ -RFA, pomocí které lze demonstrovat praktický postup analýzy uvedený v předcházejícím textu. Jedná se o analýzu experimentálního vzorku v podobě obrázku dvou rybek namalovaného moderními temperovými barvami (UMTON Artistic Colors), který byl původně vytvořen za účelem výzkumu metodologie klasické RFA maleb s využitím přenosných přístrojů pro RFA [33]. Výhodou tohoto vzorku je přítomnost několika vícevrstevných oblastí tvořených překryvem barev obsahujících různé prvky. Konfokální μ -RFA vybraného bodu na obrázku tak může posloužit jako příklad aplikace této metody při zkoumání vícevrstevných vzorků maleb. Pro konfokální μ -RFA vzorku byl zvolen bod odpovídající pravé části spodní bubliny mezi oběma rybkami. Fotografie celého vzorku je v levé části obr. 20; oblast odpovídající analyzovanému bodu je označena červenou elipsou a je detailněji zobrazena na fotografii z mikroskopické kamery v pravé části obr. 20.



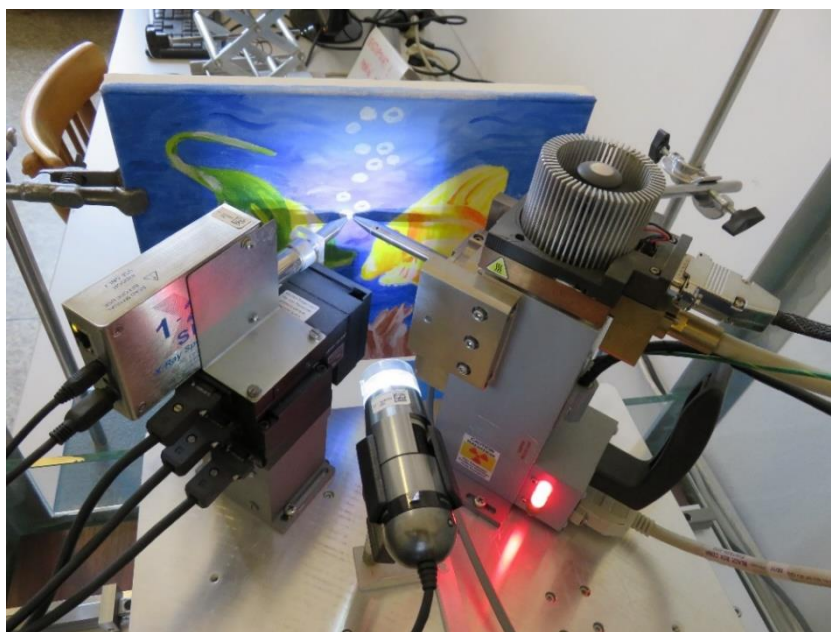
Obr. 20. Vlevo: fotografie celého obrázku dvou rybek. Vpravo: detailní fotografie analyzovaného bodu nacházejícího se uprostřed konců primární (napravo) a sekundární (nalevo) polykapilární optiky.

Ze znalosti složení použitých temperových barev a na základě výsledků analýzy prvkového složení různě barevných částí obrázku metodou klasické RFA, publikovaných v práci [33], si lze utvořit představu o očekávatelných výsledcích, které by měla poskytnout konfokální μ -RFA. Vrchní vrstvu analyzovaného bodu (bílou bublinku) tvoří barva s výrazným obsahem Zn a pod ní se nachází modrá vrstva obsahující Co.

Konfokální μ -RFA výše popsaného vzorku byla provedena s využitím laboratorního přístroje zkonstruovaného na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze. Měřený obrázek byl uchycen z boku dvěma vertikálními stojany a umístěn svísele před výstupní konce polykapilárních optik tak, aby jeho povrch vzhledem k optikám svíral úhel 45° . Hrubým posunem kovové

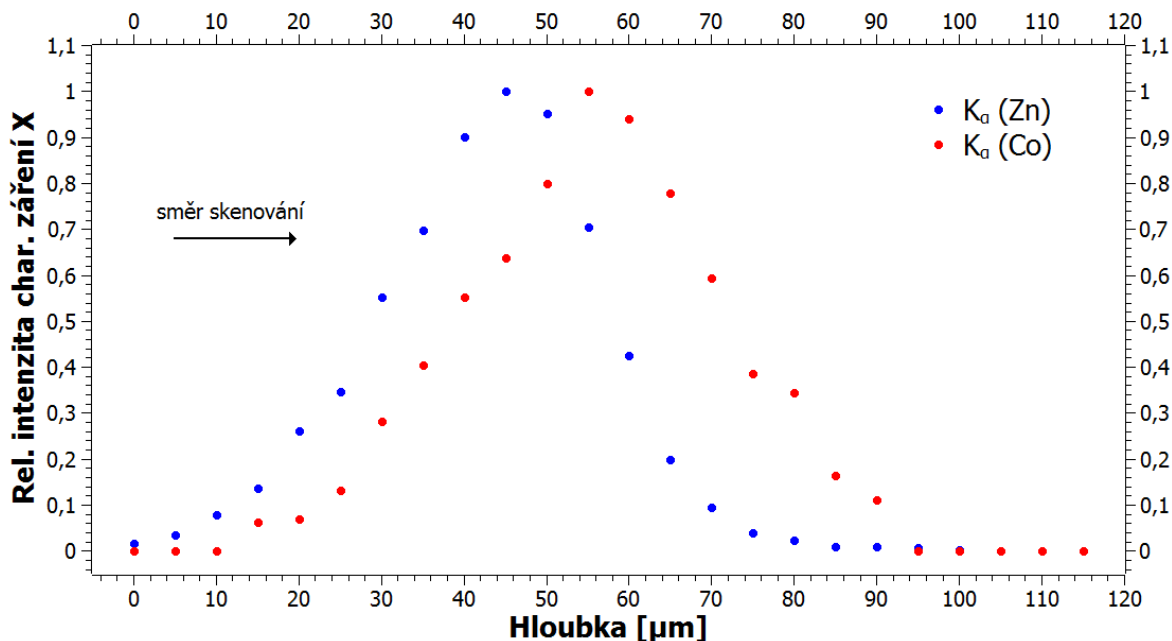
plošiny pro pohyb přístroje byly optiky přiblíženy k zájmové oblasti. Pomocí pozorování zvětšeného obrazu povrchu vzorku mikroskopickou kamerou byl následně jemným posunem kovové plošiny vybrán analyzovaný bod (viz obr. 20 vpravo). Postupem uvedeným v kap. 7 byla poté nalezena oblast signálu (počáteční $Z_{poč}$ a koncová Z_{konc} hloubková souřadnice). Ze zjištění absolutního rozsahu analýzy a s ohledem na velikost kroku posunu byla v programu zadána požadovaná hodnota N počtu měřených kroků hloubkového profilu. Na základě zhodnocení intenzity detekovaného signálu byla zvolena vhodná doba nabírání jednoho spektra.

Konfokální μ -RFA tohoto vzorku tedy probíhala při napětí 50 kV a proudu 1 mA. Krok posunu aparatury byl $5\ \mu\text{m}$ a doba měření spektra v jednom hloubkovém kroku činila 120 s. Absolutní rozsah měření byl $115\ \mu\text{m}$, takže celkem bylo nabráno 24 spekter a celková doba měření tohoto hloubkového profilu dosáhla 48 minut. Na obr. 21 je fotografie uspořádání tohoto experimentu.



Obr. 21. Experimentální uspořádání při konfokální μ -RFA obrázku.

S využitím programu PyMCA bylo zpracováno všech 24 naměřených spekter. Na základě identifikace přítomných prvků ve spektrech byl ve vytvořeném konfiguračním souboru zadán požadavek na fitování píků následujících dvou linek charakteristického záření X: K_{α} (Co) = 6,93 keV a K_{α} (Zn) = 8,63 keV. Po provedení hromadného fitování spekter byl ve výstupním adresáři vygenerován soubor obsahující posloupnosti 24 hodnot čistých ploch píků těchto dvou linek. Každý z těchto 24 členů posloupnosti vyjadřuje množství detekovaného charakteristického záření X daného prvku v určitém kroku posunu konfokálního objemu pod povrchem vzorku. Znormováním těchto posloupností k číslu 1 a vynesení jejich závislostí na hloubce ve vzorku byl (pomocí programu QtiPlot) vytvořen výsledný hloubkový profil analyzovaného bodu (viz obr. 22).



Obr. 22. Výsledek konfokální μ -RFA analyzovaného bodu na obrázku dvou rybek.

Z výsledků uvedených na obr. 22 si lze povšimnout prokazatelného vzájemného posunu relativních intenzit K_{α} (Zn) a K_{α} (Co), který poukazuje na vrstevnatou strukturu měřeného bodu, přestože rozdíl maxim jejich intenzit není velký (jedná se o tenké vrstvy). Dále lze vidět, že nárůst relativní intenzity K_{α} (Zn) je poněkud strmější než nárůst intenzity K_{α} (Co). Tato skutečnost je způsobena zvětšující se hodnotou prostorového rozlišení (FWHM) s klesající energií charakteristického záření X (viz obr. 18). Z výsledků měření je tedy možno usoudit, že vrchní vrstva obsahuje Zn a spodní Co. Hloubkové profily jednotlivých prvků získané pomocí konfokální μ -RFA tak potvrzují očekávanou představu o struktuře vrstev měřeného bodu.

Detailněji je problematika praktické aplikace konfokální μ -RFA rozebrána v certifikované metodice „Konfokální rentgenová fluorescenční analýza“, kterou vypracoval autor disertační práce v rámci projektu NAKI DF13P010VV010 („Historické technologie a moderní metody průzkumu. Interpretační možnosti specializovaných metod průzkumu děl středověkého umění s využitím inovativních technologií.“). Metodika si klade za cíl seznámit čtenáře s nejdůležitějšími teoretickými i praktickými aspekty konfokální μ -RFA a poskytnout použitelný návod na využití této metody při výzkumu neznámých vzorků, a to zejména děl hmotného kulturního dědictví.

10. Využití konfokální μ -RFA

10.1 Aplikace konfokální μ -RFA ve světě

Jak již bylo zmíněno v úvodu, první aplikaci konfokální μ -RFA na světě publikovala B. Kanngießer a kol. v roce 2003 [3]. Jednalo se o ukázkou praktického využití prvního přístroje pro konfokální μ -RFA – toto zařízení bylo zkonstruováno s využitím svazku BAMline na synchrotronu BESSY II v Berlíně. Přístroj využívá jako primární záření X monochromatický svazek o energii 17,4 keV, který je po průchodu ionizační komorou fokusován polykapilární optikou typu PHL (viz kap. 4.2). Jako sekundární optika v detekčním kanálu je využit tzv. polykapilární kónický kolimátor (PCC). Výhodou PCC oproti klasické polykapilární optice je jednak menší velikost ohniska v oblasti energií pod 8 keV, ale také větší úhel sběru záření vstupujícího do optiky, což vede k vyšší účinnosti přenosu záření X optikou [3]. Jistou nevýhodou polykapilárního kónického kolimátoru je ale velmi malá vzdálenost vstupního ohniska, ze kterého je sbíráno charakteristické záření X (pouhých 1,2 mm v případě tohoto zařízení), což limituje možnosti polohování vzorku. K detekci charakteristického záření X je použit detektor typu Si(Li). Výše popsaný přístroj pro konfokální μ -RFA byl využit při studiu dvou miniatur z tzv. Mughalské říše⁴. Měření hloubkových profilů s krokem o velikosti 5 μ m umožnilo identifikovat vrstevnatou strukturu použitých barviv na miniaturách – bylo zjištěno, že na pokladu z olovnaté běloby ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$) je nanesena vrstva rumělký (sulfid rtuťnatý HgS), přičemž obě vrstvy mají tloušťku 10 μ m. Získané výsledky byly významné nejen pro historiky umění (potvrdily používání klasických pigmentů a techniky vrstevnaté malby v Mughalské říši), ale zejména naznačily významný potenciál této metody pro budoucí analýzy vícevrstvých vzorků.

Od té doby bylo prokázáno, že metoda konfokální μ -RFA může najít uplatnění v širokém spektru různých oborů lidské činnosti, např. v biologii při zkoumání distribuce kovů ve vodních rostlinách [34], v environmentálních vědách při analýze atmosférických aerosolů [35] či v oblasti lékařství při zkoumání distribuce prvků pod povrchem farmaceutických tablet [36]. V práci [37] byla dokonce publikována aplikace konfokální μ -RFA při zjišťování struktury vícevrstvých barevných nátěrů na automobilech, a bylo tak navrženo její použití pro účely identifikace vozidel přebarvených po dopravních nehodách.

Doposud největší využití však našla konfokální μ -RFA při studiu předmětů hmotného kulturního dědictví [38]. Při analýzách historických a uměleckých děl může měření hloubkových profilů pomocí konfokální μ -RFA představovat komplementární metodu ke klasickému odběru vzorků pro účely zjištění jejich stratigrafie, či jej zcela nahradit. Největší výhodou konfokální μ -RFA je její nedestruktivnost, která může být při výzkumu vzácných historických objektů a děl kulturního dědictví zásadní z hlediska výběru vhodné instrumentální metody pro jejich studium.

⁴ Mughalská říše byla v letech 1526 - 1858 turkickým státním útvarem na území Indie.

Obzvláště velký potenciál tato metoda nabízí při analýzách vícevrstvých vzorků maleb, které jsou tvořeny několika tenkými překrývajícími se barevnými vrstvami obsahujícími různé pigmenty. S využitím konfokální μ -RFA lze neinvazivně rozlišit vrstevnatou strukturu barevných vrstev, identifikovat použité pigmenty či detekovat případné podmalby. Výsledky aplikace této metody tak mohou poskytnout důležité informace pro historiky umění či restaurátory s ohledem na výběr a realizaci vhodného restaurátorského zásahu. Na základě detekce skrytých podpovrchových vrstev může konfokální μ -RFA posloužit i při odhalení případných falsifikátů uměleckých děl.

Woll a kol. v práci [9] publikovali sestavení aparatury pro konfokální μ -RFA na americkém synchrotronu CHESS a popsali její využití při analýze vícevrstvých vzorků maleb. Pro tyto účely autoři vytvořili experimentální mikrostrukturní vzorky maleb sestávající až ze čtyř různých vzájemně se překrývajících barevných vrstev o tloušťkách 10 – 80 μm a naměřili jejich hloubkové profily s prostorovým rozlišením až 35 μm (FWHM) pro K_{α} (Cu).

Kanngießer a kol. v roce 2005 ukázali, že pro analýzy vzorků maleb lze využít i laboratorní přístroj pro konfokální μ -RFA s rentgenkou jako zdrojem primárního záření X [12]. Tento přístroj zkonstruovaný na Technické univerzitě Berlín obsahuje mikrofokusační rentgenku s Mo anodou a připojenou polykapilární optikou. Charakteristické záření X prochází do Si(Li) detektoru skrz připojenou optiku typu PCC. Měření hloubkových profilů experimentálně připravených vzorků barevných vrstev obsahujících různé pigmenty demonstrovalo použitelnost zkonstruovaného laboratorního konfokálního μ -RFA spektrometru pro analýzy vícevrstvých maleb.

Práce [39] popisuje aplikaci laboratorního konfokálního μ -RFA spektrometru při analýze renesančních obrazů ze sbírek v Louvru. Hloubkové profily měřených prvků byly porovnány s výsledky struktury analyzovaného místa stanovené na základě fotografií řezu malých odebraných vzorků a na základě tohoto porovnání bylo ověřeno, že s využitím metody konfokální μ -RFA je možné správně určit sled barevných vrstev na obrazech včetně pozdějších retuší.

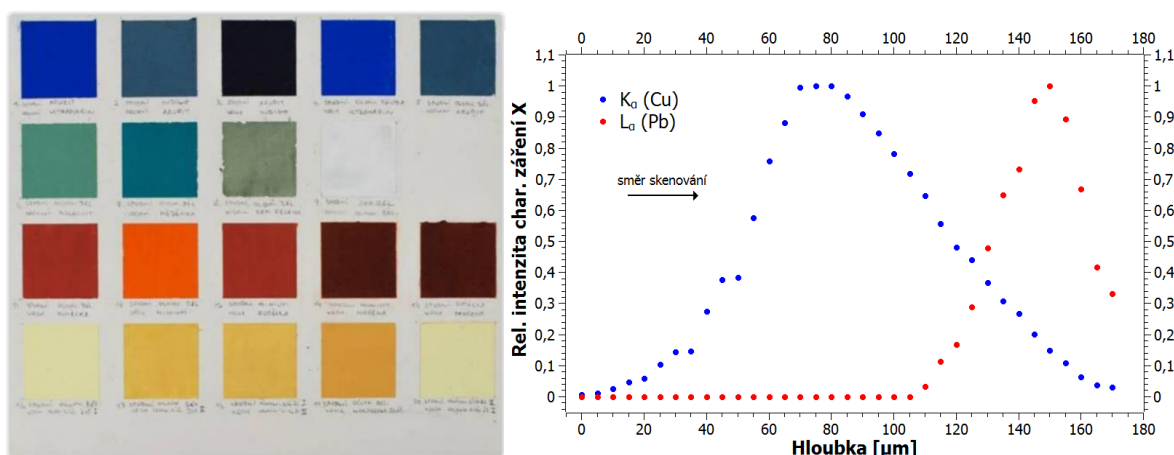
Nakano a kol. analyzovali repliku malby Zahrada v Daubigny od Vincenta van Gogha s využitím laboratorního konfokálního μ -RFA spektrometru zkonstruovaného na Ósacké univerzitě v Japonsku [40]. Na základě mapování distribuce prvků v různých hloubkách malby úspěšně identifikovali a vizualizovali podmalbu skrytou pod povrchem.

Laclavetine a kol. publikovali výsledky konfokální μ -RFA experimentálních vícevrstvých vzorků maleb s využitím nového přenosného přístroje pro konfokální μ -RFA, který byl zkonstruován na Univerzitě v Seville [13].

10.2 Příklady aplikací konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze

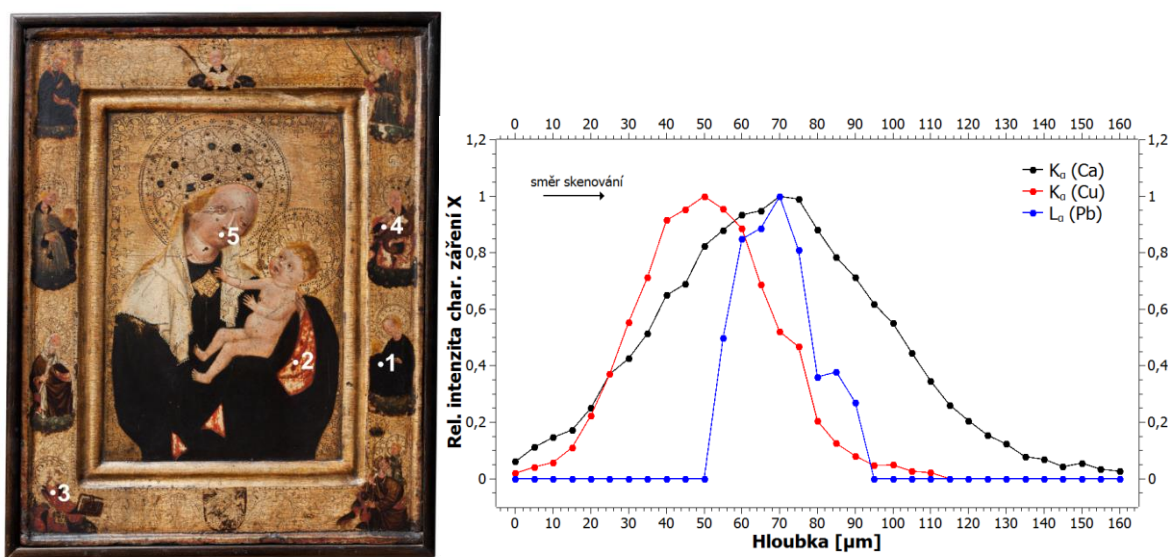
Přístroj pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze byl zkonstruován ve spolupráci s Národní galerií v Praze, a je tedy primárně určen pro analýzu historických a uměleckých děl, a to zejména maleb. Přístroj byl navržen tak, aby umožňoval *in situ* analýzy maleb v depozitářích či přímo ve výstavních síních. Díky svým vlastnostem je však využíván také při zkoumání dalších typů (nejen) uměleckých či historických předmětů.

Po ustavení konfokální geometrie bylo provedeno několik testovacích a kalibračních měření (viz kap. 6). Další postup vývoje spočíval v sérii zkušebních měření na experimentálně vytvořených vícevrstvých vzorcích pigmentů, které byly připraveny v Chemicko-technologické laboratoři Národní galerie v Praze. Vzorky sestávaly z různých kombinací vždy dvou barevných vrstev na sobě ve formě čtvercových políček nanesených na dřevěné paletě (viz obr. 23 vlevo). Mezi použitými pigmenty byly např. minium, rumělka, olověná běloba, azurit a další. Způsob přípravy těchto vzorků vycházel ze znalosti techniky deskových maleb v Čechách pocházejících ze 14. a 15. století. Byly naměřeny hloubkové profily těchto barevných vrstev a na základě získaných dat bylo potvrzeno, že aparatura pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze umožňuje rozlišit jednotlivé vrstvy pigmentů s prostorovým rozlišením desítek μm . Vlastnosti nově zkonstruovaného přístroje pro konfokální μ -RFA byly publikovány v práci [16]. Výsledky těchto testovacích měření poskytly představu o možnostech a omezeních konfokální μ -RFA reálných vzorků s využitím tohoto přístroje (rozsah hloubek detekce, možnosti měření jednotlivých prvků či různých vzájemných kombinací překrývajících se vrstev pigmentů atd.)



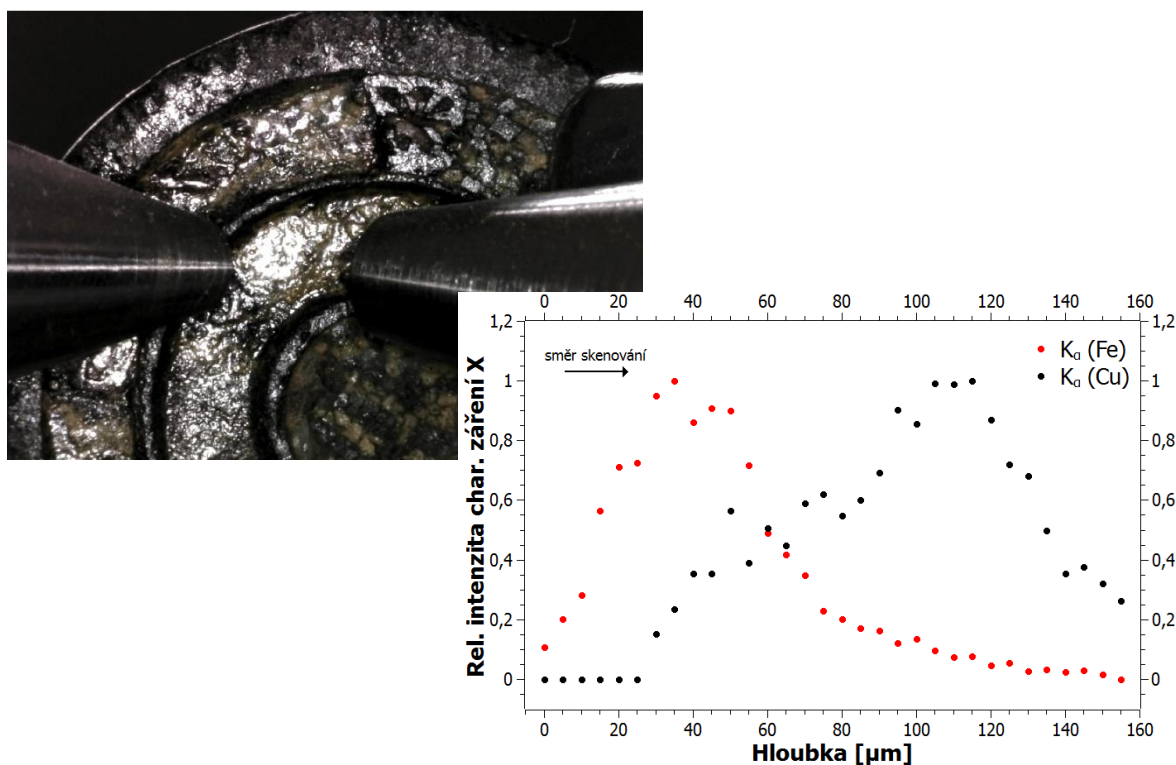
Obr. 23. Vlevo: dřevěná paleta obsahující 20 různých kombinací dvou vrstev pigmentů [16]. Vpravo: hloubkový profil vzorku pigmentů č. 5: spodní vrstva - olověná běloba (profil Pb), vrchní vrstva - azurit (profil Cu).

Po úspěšném uvedení do provozu začal být přístroj pro konfokální μ -RFA využíván pro zkoumání reálných vzorků, a to nejčastěji děl hmotného kulturního dědictví. Jako příklad lze uvést analýzu dvou deskových maleb z poloviny 15. století ze sbírek Národní galerie v Praze: Madony Lannovy (cca 1450, inv. č. O 494) a Assumpty Lannovy (cca 1450, inv. č. O 495). Na každé malbě bylo analyzováno pět vybraných bodů, které byly tvořeny červenými či modrými pigmenty. Cílem bylo zjistit strukturu barevných vrstev a relativně porovnat jejich tloušťku. Příklad výsledků konfokální μ -RFA těchto deskových maleb je na obr. 24. Vlevo je fotografie malby Madony Lannovy spolu s vyznačenými body analýzy. Malba měří přibližně 50 cm na výšku a 39 cm na šířku. Materiál malby představuje plátno na borové desce, použitou technikou je tempera. Vpravo na obr. 24 je zobrazen výsledný hloubkový profil naměřený na této malbě v bodě č. 1. Na základě interpretace křivek relativních intenzit Ca, Cu a Pb v tomto hloubkovém profilu bylo možno rozpoznat strukturu malby v tomto bodě: spodní vrstva tvořená olověnou bělobou a uhlíčitým vápenatým je překryta svrchní vrstvou obsahující azurit. Podobně byly vyhodnoceny i další hloubkové profily naměřené v ostatních analyzovaných bodech na obou malbách. Výsledky konfokální μ -RFA těchto maleb umožnily identifikovat použité pigmenty a rozpoznat strukturu barevných vrstev, a přispěly tak k výzkumu techniky deskových maleb z období poloviny 15. století. Bylo např. zjištěno, že modré vrstvy mají obecně větší tloušťku než červené; tento závěr je v souladu s výsledky předchozích analýz dalších maleb z tohoto období s využitím jiných metod. Výsledky konfokální μ -RFA malby Assumpty Lannovy byly porovnány s výsledky zjištěnými na základě odběru malého vzorku z další deskové malby (Assumpty z Deštné). Toto porovnání vedlo k závěru, že obě malby s největší pravděpodobností pochází ze stejné dílny. Detailněji jsou výsledky konfokální μ -RFA těchto deskových maleb popsány v práci [41].



Obr. 24. Vlevo: desková malba Madona Lannova s vyznačenými měřnými body [41]. Vpravo: příklad výsledku konfokální μ -RFA barevných vrstev (bod 1).

Přístroj pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze je však využíván i při analýzách jiných typů vzorků, a to např. archeologických kovových nálezů. Zajímavým experimentem byla např. analýza glazurovaného kovového předmětu – spony z opasku. Tento artefakt pochází z naleziště u Mušova na jižní Moravě, kde se v 1. – 2. stol. n. l. nacházel vojenský tábor říše římské. Experiment byl zaměřen na výzkum techniky dekorace glazurovaných kovových předmětů ve starověku a kromě konfokální μ -RFA byly využity další modality RFA (bodová mikro-RFA a 2D makro-RFA). Konfokální μ -RFA tohoto kovového nálezu poskytla překvapivé výsledky, které dokládají velký potenciál této metody pro archeologický průzkum. Na obr. 25 nahoře je detail měřeného bodu na kovové sponě a dole je zobrazen výsledný hloubkový profil. Původně se předpokládalo, že pro dekoraci předmětu byla využita tzv. technika millefiori [42]. Na základě interpretace tohoto hloubkového profilu bylo však zjištěno, že v analyzovaném bodě byla červená linka obsahující Fe namalována na spodní zelenou glazurovanou vrstvu obsahující Cu technikou jemného štětce (tzv. princip červené glazury). Tento závěr vyvrátil předpoklad o použití metody millefiori a poskytl první důkaz o použití techniky jemného štětce u nálezu z doby říše římské. Detailněji jsou získané výsledky a vyvozené závěry popsány v publikaci [43].



Obr. 25. Nahoře: detailní fotografie analyzovaného kovového předmětu. Dole: příklad výsledků (hloubkový profil bodu obsahujícího dvě oddělené vrstvy obsahující Fe a Cu).

11. Metody pokročilého vyhodnocení dat z konfokální μ -RFA

11.1 Motivace pro kvantitativní konfokální μ -RFA

Dosud popsaný způsob interpretace hloubkových profilů lze nazvat kvalitativním vyhodnocením dat z konfokální μ -RFA. Umožňuje rozlišit jednotlivé vrstvy ve vícevrstevném vzorku, určit jejich pořadí a na základě vzájemného posunu hloubkových profilů jednotlivých prvků i přibližně usoudit na tloušťku detekovaných vrstev. Pokročilejší, tzv. kvantitativní vyhodnocení dat z konfokální μ -RFA by mělo zajistit přesné určování tloušťek jednotlivých vrstev a koncentrací prvků v nich obsažených. To představuje poměrně náročný úkol, protože naměřené hloubkové profily jsou poznamenány matricovými jevy a některými dalšími efekty, které kvantitativní vyhodnocení dat výrazně komplikují.

Jedním z matricových jevů je absorpce primárního i charakteristického záření X v materiálu vzorku, která v lepším případě pouze deformuje hloubkový profil měřených prvků a v horším případě dokonce zamezí detekci některých prvků, které se nachází v příliš velké hloubce pod povrchem vzorku nebo mají příliš nízkou energii charakteristického záření X. Druhým účinkem matrice ovlivňujícím množství detekovaného signálu je sekundární excitace, a tedy buzení charakteristického záření X určitého prvku linkou charakteristického záření X s vyšší energií. Oba zmíněné jevy výrazně závisí nejen na množství zájmových prvků, ale i na složení celé matrice vzorku. Další velmi podstatný efekt ovlivňující tvar hloubkového profilu představuje nenulová velikost konfokálního objemu. V ideálním případě, kdyby byl konfokální objem infinitezimálně malý, by teoreticky hloubkový profil narostl z nulové intenzity na maximální v jednom bodě, který by odpovídal souřadnici, ve které konfokální objem celý pronikl pod povrch vzorku, a začátek vrstvy by tak byl dobře definován. Protože ve skutečnosti má konfokální objem nezanedbatelnou velikost, narůstá intenzita charakteristického záření X určitého prvku v hloubkovém profilu postupně. Strmost tohoto nárůstu je dána prostorovým rozlišením (FWHM) přístroje pro konfokální μ -RFA, které se mění s energií primárního a charakteristického záření X.

Důsledkem všech výše zmíněných vlivů je, že hloubkový profil neodráží přesně tloušťku jednotlivých vrstev a profil koncentrace daného prvku v hloubce ve vzorku. Následující podkapitoly uvádí několik možných přístupů k těmto efektům v kontextu pokročilejšího vyhodnocení dat z konfokální μ -RFA.

Podobně jako v kapitole 7 bude i problematika kvantitativní konfokální μ -RFA popsána pouze z hlediska měření hloubkových profilů, tedy při posunu konfokálního objemu jen v jedné souřadnici. Jak již bylo nastíněno výše, kvantitativní vyhodnocení hloubkových profilů z konfokální μ -RFA by mělo umožnit rekonstrukci tloušťek jednotlivých vrstev a zjištění množství prvků přítomných v těchto vrstvách. Zásadní rozdíl konfokální μ -RFA oproti klasické (μ)-RFA spočívá v tom, že informace obsažená ve spektrech z konfokální μ -RFA je funkcí pozice. Tento rozdíl lze nejlépe ilustrovat na příkladu kvantitativní analýzy

tenkých vzorků (se zanedbatelnou samoabsorpcí), a to z hlediska porovnání množství $\varphi_i(x)$ detekovaného charakteristického záření X o určité energii E_i . V případě klasické (μ)-RFA platí [4]:

$$\varphi_i(x) = \varphi_0 \sigma_{Fi} K Q, \quad (17)$$

kde φ_0 je intenzita toku primárního záření X, σ_{Fi} je účinný průřez tvorby charakteristického záření X o energii E_i , Q (g/cm^2) je plošná hmotnost vzorku a K je kalibrační konstanta, která nezávisí na poloze. Jak již bylo ukázáno v kapitole 6.2, u konfokální μ -RFA platí pro $\varphi_i(x)$ vztah:

$$\varphi_i(x) = \eta'_i(x) \cdot Q = \varphi_0 \sigma_{Fi} \frac{\eta_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_i^x} \exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma_i^x}\right) Q. \quad (18)$$

Z porovnání těchto vztahů plyne, že v případě konfokální μ -RFA je na pozici nezávislá kalibrační konstanta K z klasické RFA nahrazena výrazem:

$$K \rightarrow \frac{\eta_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_i^x} \exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma_i^x}\right), \quad (19)$$

který je funkcí polohy (hloubky) x konfokálního objemu ve vzorku a kalibračních parametrů přístroje pro konfokální μ -RFA (integrální citlivosti η_i a velikosti konfokálního objemu σ_i^x). Vypracování postupu pro kvantitativní konfokální μ -RFA je tedy mnohem náročnější než v případě konvenční RFA, protože prostorový popis matricových jevů v hloubce vzorku je komplikovaný, a to zejména v případě excitace spojitým spektrem primárního záření X.

Dalším rysem sběru dat u konfokální μ -RFA je skutečnost, že k detekovanému signálu při měření hloubkových profilů mohou přispívat pouze ty atomy, které se při postupném skenování vzorku ocitnou v konfokálním objemu. Základní veličinou ovlivňující absolutní množství detekovaného charakteristického záření X u konfokální μ -RFA je tudíž tzv. lokální hustota prvku ρ_i . Lokální hustota ρ_i je dána součinem celkové hustoty vzorku a hmotnostním zlomkem (koncentrací) daného prvku a představuje tak míru počtu atomů daného prvku [44]. Další kapitoly se zabývají problematikou kvantitativní konfokální μ -RFA s využitím monochromatického i spojitého primárního záření X. Uvedené přístupy vychází z teoretického základu konfokální μ -RFA, a tedy z rovnic a vztahů popsanych v kap. 3.

11.2 Monochromatické primární záření X

Doposud bylo vypracováno několik modelů kvantitativního zpracování dat z konfokální μ -RFA s použitím monochromatického primárního záření X. V roce 2004 byla publikována práce [45], která jako první popisuje proceduru vyhodnocení koncentrací prvků na základě hloubkových profilů z konfokální μ -RFA. Primárním zářením X byl monoenergetický svazek fotonů o energii 21 keV ze synchrotronu. Naměřené hloubkové profily vícevrstevných vzorků barviv byly analyzovány pomocí výpočtu intenzity charakteristického záření X na základě fundamentálních parametrů a s předpokladem kulového konfokálního objemu. Výsledek kvantitativního vyhodnocení představovala rekonstrukce profilů koncentrací prvků přítomných v barvivech, avšak vyvinutý analytický model nebyl ověřen na standardech.

V roce 2008 I. Mantouvalou a kol. publikovala metodu kvantitativní konfokální μ -RFA umožňující rekonstrukci složení a tlouštěk vrstevnatých vzorků [46]. Správnost navrženého modelu byla ověřena na vlastních referenčních materiálech vyvinutých za tímto účelem. Prakticky byl navržený algoritmus použit např. při výzkumu korozních vrstev na historických skleněných objektech [6] či při konfokální μ -RFA fragmentů Svitků od Mrtvého moře [47].

Pro názornost zde bude podrobněji rozebrán postup určování koncentrací prvků ve vrstevnatých vzorcích pomocí konfokální μ -RFA s monochromatickou excitací, který vypracovali Paweł Wróbel a Mateusz Czyzycki [48]. Metoda je založena na přímé dekonvoluci hloubkových profilů naměřených prvků. Teoretická podstata tohoto přístupu vychází z určitého zjednodušení vztahu (3), který obecně udává intenzitu $\varphi_i(E_0, E_i, x)$ charakteristického záření X o energii E_i v konfokální geometrii s využitím monochromatického primárního záření o energii E_0 . Exponenciální člen v rovnici (3), který popisuje zeslabení primárního i charakteristického záření X, lze rozdělit na dva členy:

$$\begin{aligned} \exp\left(-\int_0^{\zeta} \mu_{in}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right) &= \\ &= \exp\left(\int_{\zeta}^x \mu_{in}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right) \exp\left(-\int_0^x \mu_{in}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right), \end{aligned} \quad (20)$$

kde x je souřadnice polohy středu konfokálního objemu v hloubce ve vzorku. První člen pravé strany rovnice (20) vyjadřuje zeslabení uvnitř konfokálního objemu. Druhý člen určuje zeslabení primárního a charakteristického záření X ve vzorku od jeho povrchu do hloubky x . Protože tento druhý člen už nezávisí na souřadnici ζ udávající hloubku dané tenké měřené vrstvy, lze ho ve vztahu (3) vyjmout z hlavního integrálu, který nasčítává příspěvky k $\varphi_i(E_0, E_i, x)$ z celé tloušťky vzorku (od 0 do D). Vztah (3) lze potom přepsat do následujícího tvaru:

$$\begin{aligned} \varphi_i(E_0, E_i, x) &= \\ &= \exp\left(-\int_0^x \mu_{lin}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right) \int_0^D \eta'_i(E_0, E_i, \zeta - x) \rho_i(\zeta) \exp\left(\int_{\zeta}^x \mu_{lin}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right) d\zeta. \end{aligned} \quad (21)$$

Nyní lze zavést do vztahu (21) aproximaci, která povede ke zjednodušení komplexní podstaty obecného vztahu (3). V případě vzorků, které sestávají z matic z lehkých prvků absorbujících záření X jen slabě, a při uvažování malého konfokálního objemu lze zanedbat exponenciální člen v hlavním integrálu popisující zeslabení uvnitř konfokálního objemu:

$$\exp\left(\int_{\zeta}^x \mu_{lin}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right) \approx 1, \quad (22)$$

a tedy při této aproximaci přejde rovnice (21) do tvaru:

$$\varphi_i(E_0, E_i, x) = \exp\left(-\int_0^x \mu_{lin}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right) \int_0^D \eta'_i(E_0, E_i, \zeta - x) \rho_i(\zeta) d\zeta. \quad (23)$$

Lze si povšimnout, že integrál od 0 do D na pravé straně rovnice (23) představuje konvoluci funkce citlivosti η'_i přístroje pro konfokální μ -RFA s lokální hustotou ρ_i daného prvku ovlivněnou absorpcí primárního i charakteristického záření X, kterou vyjadřuje exponenciální člen. Vztah (23) lze tedy přepsat takto:

$$\varphi_i(E_0, E_i, x) = \eta'_i(E_0, E_i, \zeta - x) * \left(\rho_i(\zeta) \cdot \exp\left(-\int_0^x \mu_{lin}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right) \right), \quad (24)$$

kde * je konvoluční operátor. Pro určení profilů lokální hustoty ρ_i detekovaných prvků je tedy zapotřebí, aby byly provedeny následující dvě procedury:

- a. Dekonvoluce naměřených hloubkových profilů
- b. Korekce na absorpci primárního a charakteristického záření X.

Aby bylo možné provést dekonvoluci naměřeného hloubkového profilu $\varphi_i(E_0, E_i, x)$, je nejprve nutné určit tvar funkce citlivosti η'_i , a to pro každý prvek zvlášť. Tuto kalibraci lze uskutečnit na základě konfokální μ -RFA tenkých folií. Nejjednodušší možnost určení η'_i potom představuje proklad hloubkového profilu Gaussovou funkcí s využitím vztahů (13) a (5), jak již bylo popsáno v kapitole 6.2. Druhou možností je proložit hloubkový profil tenké fólie obecnější závislostí (8) a na základě tohoto prokladu zjistit hodnotu parametru σ_i^x a následně s využitím vztahu (5) určit pro každý prvek funkci citlivosti η'_i . Výhodou této

druhé metody je to, že funkce $\varphi_i(E_0, E_i, x)$ ve vztahu (8) bere v úvahu vliv tloušťky fólie z hlediska absorpce záření X.

Obecně je cílem dekonvoluce najít řešení z konvoluční rovnice ve formě $y = h * z$, kde $*$ je konvoluční operátor a symbol y značí výsledný (naměřený) signál. Funkce h je tzv. funkce rozmazání, která se v angl. literatuře značí jako PSF („point spread function“). V případě konfokální μ -RFA tedy y představuje naměřený hloubkový profil $\varphi_i(E_0, E_i, x)$ určitého prvku, hledaným řešením z je jeho profil lokální hustoty ρ_i modifikovaný absorpcí záření X a funkce rozmazání h má smysl funkce citlivosti η'_i přístroje pro konfokální μ -RFA. Konvoluce $y = h * z$ může být zapsána jako soustava lineárních rovnic ve tvaru:

$$y(n) = h(0)z(n) + h(1)z(n-1) + \dots + h(N)z(n-N), \quad (25)$$

což lze přepsat jako

$$y = Hz, \quad (26)$$

kde H je tzv. konvoluční matice. Na první pohled se může zdát, že hledané řešení z konvoluční rovnice může být získáno jednoduše jako $z = yH^{-1}$, ale to většinou není možné, protože matice H je velmi často singulární, a tak neexistuje její inverzní matice H^{-1} . Vyřešení problému spočívá v převedení dekonvoluce na minimalizační úlohu, a tedy hledání takového řešení \hat{z} , které minimalizuje součet:

$$\min \|y - H\hat{z}\|_2^2 + \lambda \|\hat{z}\|_2^2, \quad (27)$$

kde $\lambda > 0$ je parametr ovlivňující vyhlazení nalezeného řešení. Hodnota parametru λ by měla být zvolena experimentálně, a sice jako kompromis mezi co nejlepším vyhlazením a zároveň co nejlepším odhadem původního signálu z . Pro účely vlastního numerického řešení této minimalizační úlohy lze zvolit některou z možných metod, jako jsou např. regularizace či diagonalizace [49, 50]. V práci [48] byla použita metoda regularizace s tím, že naměřený hloubkový profil i hledaný profil lokální hustoty ρ_i byly uvažovány jako diskrétní funkce pozice konfokálního objemu. Analyzovaný vzorek byl pomyslně rozdělen na sérii tenkých vrstev, jejichž počet odpovídal počtu měřených hloubkových bodů. Tloušťka každé vrstvy Δx tak byla rovna velikosti kroku posunu konfokálního objemu. Po provedení dekonvoluce lze zapsat rovnici (24) jako:

$$\varphi_{i,dekonv}(E_0, E_i, x) = \rho_i(x) \cdot \exp\left(-\int_0^x \mu_{lin}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right), \quad (28)$$

takže pro profil lokální hustoty ρ_i daného prvku platí:

$$\rho_i(x) = \varphi_{i,dekonv}(E_0, E_i, x) \cdot \exp\left(\int_0^x \mu_{lin}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right). \quad (29)$$

Pro určení profilu lokální hustoty ρ_i je tedy ještě nutno provést korekci dekonvoluovaného hloubkového profilu $\varphi_{i,dekonv}(E_0, E_i, x)$ na zeslabení, kterou ve vztahu (29) vyjadřuje exponenciální člen. Prakticky lze korekci na zeslabení provést pomocí iterativního algoritmu, který představuje diskretní verzi vztahu (29). Lokální hustoty ρ_i daného prvku se vypočítají postupně ve všech tenkých vrstvách od povrchu do hloubky vzorku se zohledněním zeslabení od všech n prvků obsažených ve vrstvách předchozích [48]. V případě první (povrchové) vrstvy je lokální hustota přímo dána:

$$\rho_i(x_1) = \varphi_{i,dekonv}(E_0, E_i, x_1), \quad (30)$$

protože první vrstva není ovlivněna absorpcí v žádné předchozí vrstvě. Lokální hustota ρ_i prvku i ve druhé vrstvě bude určena vztahem:

$$\rho_i(x_2) = \varphi_{i,dekonv}(E_0, E_i, x_2) \cdot \exp\left(\Delta x \sum_{j=1}^n \rho_j(x_1) \left(\frac{\mu_j(E_0)}{\cos \psi} + \frac{\mu_j(E_i)}{\cos \vartheta}\right)\right). \quad (31)$$

Tento algoritmus lze opakovat pro třetí vrstvu atd., takže obecně pro lokální hustotu ρ_i ve vrstvě m platí:

$$\rho_i(x_m) = \varphi_{i,dekonv}(E_0, E_i, x_m) \cdot \exp\left(\Delta x \sum_{k=1}^{m-1} \sum_{j=1}^n \rho_j(x_k) \left(\frac{\mu_j(E_0)}{\cos \psi} + \frac{\mu_j(E_i)}{\cos \vartheta}\right)\right). \quad (32)$$

Aby bylo možno přepočítat profily lokálních hustot ρ_i , získané výše uvedeným způsobem, na koncentrace prvků, musí být známa jak hustota matrice vzorku, tak i hustoty všech prvků (nebo sloučenin obsahujících tyto prvky).

Správnost uvedené metody kvantitativního zpracování hloubkových profilů z konfokální μ -RFA byla v práci [48] ověřena dvěma způsoby. V prvním případě se jednalo o rekonstrukci koncentrací prvků v hypotetickém vícevrstevném standardu, který sestával z pěti vrstev obsahujících různé koncentrace Cu a Zn v matrici z polyetylenu. Byly vygenerovány hypotetické hloubkové profily těchto dvou prvků, které byly následně vyhodnoceny výše popsaným postupem. Dále byl tento model verifikován také experimentálně, a to na základě konfokální μ -RFA vícevrstevných standardů s využitím monochromatického svazku primárního záření X o energii 20,5 keV na synchrotronu DORIS III v Hamburku. V obou případech bylo ověřeno, že tato metoda umožňuje s dobrou přesností vyhodnotit tloušťky jednotlivých vrstev a koncentrace prvků v nich obsažených.

Nespornou výhodou uvedené procedury kvantitativního vyhodnocení hloubkových profilů je její relativní jednoduchost v porovnání s dalšími možnými přístupy. Je však nutno mít na paměti, že navržený postup je kvůli zanedbání absorpce záření X v konfokálním objemu použitelný jen v případě lehkých, slabě absorbujících matic nebo

pro dostatečně malé konfokální objemy. Obě podmínky proto v důsledku limitují použitelnost této metody při analýzách lehkých prvků: jednak se jejich charakteristické záření X výrazněji zeslabuje a zároveň se konfokální objem s klesající energií charakteristického záření X zvětšuje.

11.3 Spojité primární záření X – metoda „efektivního ohniska“

Kvantitativní vyhodnocení hloubkových profilů z konfokální μ -RFA v případě excitace spojitým spektrem primárního záření X je mnohem komplikovanější než v případě monochromatické excitace. Jak bylo ukázáno v kapitole 3, závislost průběhu intenzity $\varphi_i(E_0, E_i, x)$ charakteristického záření X o energii E_i je totiž nutné integrovat přes celý interval všech přispívajících energií - viz vztah (9), navíc popis matricových jevů (zeslabení, sekundární excitace) představuje v konfokální geometrii pro spojitě spektrum primárního záření X náročný úkol. Zatím bylo tudíž publikováno jen velmi málo prací, které se zabývají řešením tohoto problému, přičemž doposud navržené postupy zjišťování koncentrací prvků vyžadují znalost hustoty matrice i všech přítomných prvků. Ucelená metodologie kvantitativní konfokální μ -RFA neznámých vícevrstvých vzorků s využitím laboratorního přístroje však zatím publikována nebyla [13]. V této a následující kapitole jsou popsány dvě možné metody kvantitativního vyhodnocení dat z konfokální μ -RFA s polychromatickou excitací.

V roce 2014 byla publikována práce popisující kvantitativní rekonstrukci hloubkových profilů a kalibraci laboratorního přístroje pro konfokální μ -RFA [30]. Navržená metoda využívá zjednodušujícího přístupu v podobě tzv. efektivní velikosti ohniska primární optiky, což bude dále označováno zkráceně jako aproximace „*efektivního ohniska*“. Problém excitace spojitým spektrem primárního záření X spočívá zejména v určení kalibračních parametrů $\eta_i(E_0, E_i)$ a $\sigma_i^x(E_0, E_i)$, které oba závisí jak na energii E_i charakteristického záření X, tak i na energii E_0 primárního záření X. Pro zjištění integrální citlivosti přístroje $\eta_i(E_0, E_i)$ je nezbytné určit funkce transmise $T_E(E_0)$ primární a $T_D(E_i)$ sekundární optiky spolu s velikostmi jejich ohnisek $\sigma_E(E_0)$, resp. $\sigma_D(E_i)$. Pro korektní určení velikosti těchto dvou kalibračních parametrů $\eta_i(E_0, E_i)$ a $\sigma_i^x(E_0, E_i)$ by tedy bylo nutné naměřit velké množství referenčních materiálů obsahujících různé prvky pro pokrytí intervalu všech požadovaných E_i , a to současně při všech možných excitačních energiích E_0 spojitěho primárního záření X, což je z praktického hlediska v podstatě vyloučeno.

Zjednodušení tohoto problému spočívá v předpokladu, že lze za určitých podmínek zanedbat změnu velikosti konfokálního objemu $\sigma_i^x(E_0, E_i)$ se změnou napětí na dané rentgence [30], což bylo detailněji okomentováno v kapitole 6.2. Důsledkem toho je možnost zavedení tzv. *efektivního ohniska primární optiky* $\sigma_E^{ef}(E_i)$, které nezávisí na energii E_0 , a tzv. *modifikované integrální citlivosti* $\tilde{\eta}_i(E_i)$:

$$\tilde{\eta}_i(E_i) = \frac{\Omega \varepsilon T_D(E_i)}{\sqrt{8\pi}} \frac{\sigma_D(E_i)^2}{\sqrt{\sigma_E^{ef}(E_i)^2 + \sigma_D(E_i)^2}}, \quad (33)$$

pomocí které lze přepsat původní vztah (6) pro integrální citlivost $\eta_i(E_0, E_i)$:

$$\eta_i(E_0, E_i) = \tilde{\eta}_i(E_i) T_E(E_0). \quad (34)$$

Podobně lze na základě aproximace „*efektivního ohniska*“ zavést tzv. *modifikovanou velikost konfokálního objemu* $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$:

$$\tilde{\sigma}_i^x(E_i) = \sqrt{\sigma_E^{ef}(E_i)^2 \cos^2(\psi) + \sigma_D(E_i)^2 \sin^2(\psi)}. \quad (35)$$

Jak je vidět ze vztahů (33) a (35), tyto modifikované kalibrační parametry $\tilde{\eta}_i(E_i)$ a $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$ již nezávisí na energii primárního záření E_0 , ale jsou funkcemi pouze energie E_i charakteristického záření X, takže je lze určit na základě kalibračních měření tenkých fólií či sady standardních referenčních materiálů se známým složením, jak bude popsáno dále. Ze zavedení *modifikované integrální citlivosti* $\tilde{\eta}_i(E_i)$ a ze vztahu (34) plyne podstatná výhoda metody „*efektivního ohniska*“, a sice fakt, že transmisní funkce primární optiky $T_E(E_0)$ může být uvažována jako součást intenzity toku $\varphi_0(E_0)$ primárního záření X:

$$\varphi_0(E_0) T_E(E_0) \rightarrow \tilde{\varphi}_0(E_0), \quad (36)$$

takže funkci $T_E(E_0)$ lze určit zvlášť - nezávisle na kalibračních parametrech $\tilde{\eta}_i(E_i)$ a $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$. Na základě výše uvedených úvah a vztahů je možno v rovnici (9), vyjadřující průběh intenzity $\varphi_i(E_i, x)$ charakteristického záření X o energii E_i , nahradit kalibrační parametry $\eta_i(E_0, E_i)$ a $\sigma_i^x(E_0, E_i)$ jejich modifikovanými verzemi $\tilde{\eta}_i(E_i)$ a $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$, a tak lze přepsat vztah (9) do tvaru:

$$\begin{aligned} \varphi_i(E_i, x) = & \frac{\tilde{\eta}_i(E_i) \rho_i}{2} \int_{E_i^{ABS}}^{E_i^{MAX}} \tilde{\varphi}_0(E) \sigma_{Fi}(E) \times \exp(-\mu_{lin}^*(x - x_0)) \times \exp\left[\frac{(\mu_{lin}^* \tilde{\sigma}_i^x)^2}{2}\right] \times \\ & \times \left[\operatorname{erf}\left(\frac{x_0 + D + \mu_{lin}^* \tilde{\sigma}_i^{x2} - x}{\sqrt{2} \tilde{\sigma}_i^x}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x_0 + \mu_{lin}^* \tilde{\sigma}_i^{x2} - x}{\sqrt{2} \tilde{\sigma}_i^x}\right) \right] dE. \quad (37) \end{aligned}$$

Proces kvantitativního vyhodnocení hloubkových profilů založený na metodě „*efektivního ohniska*“ tedy zahrnuje následující tři kroky:

- Určení transmisní funkce $T_E(E_0)$ primární optiky
- Kalibrace přístroje - určení parametrů $\tilde{\eta}_i(E_i)$ a $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$ s využitím vztahu (37)
- Kvantifikace hloubkových profilů.

Funkci transmise $T_E(E_0)$ lze nalézt několika různými způsoby, a to nejjednodušeji na základě spekter změřených s primární optikou a bez ní [51], což je však možno aplikovat pouze u těch přístrojů, které nemají primární optiku pevně zafixovanou k rentgence. Další možnost představuje procedura založená na měření tenkých fólií se známou plošnou hmotností v uspořádání pro klasickou μ -RFA [52, 53], která využívá určování tzv. geometrických konstant. V případě klasické μ -RFA je primární záření X fokusováno polykapilární optikou a charakteristické záření X je detekováno přímo bez průchodu sekundární optikou. Pro toto uspořádání existuje tzv. geometrická konstanta G_i [17], která je definována tak, že její velikost závisí pouze na dané konkrétní geometrii vzorek – detektor a nemění se s energií E_i char. záření X:

$$G_i = \frac{\varphi_i \sin \psi \exp(\mu_{vzd,i} D_{vzd})}{\varepsilon_i W_i \rho D \varphi_0 \int_{E_i^{ABS}}^{E^{MAX}} I_0(E) T_E(E) \sigma_{Fi}(E) dE}, \quad (38)$$

kde φ_i je intenzita charakteristického záření X, ψ je úhel mezi primární optikou a normálou k povrchu vzorku, $\mu_{vzd,i}$ je lineární součinitel zeslabení ve vzduchu pro daný prvek (resp. energii E_i jeho charakteristického záření X), D_{vzd} je vzdálenost mezi vzorkem a detektorem, ε_i je detekční účinnost, W_i je hmotnostní zlomek prvku i , součin ρD značí plošnou hmotnost vzorku a φ_0 je celková intenzita primárního záření X. V integrálu ve jmenovateli symbol $I_0(E)$ značí normalizovanou distribuci spektra, tzn. váhu energie E ve spektru primárního záření X, $T_E(E)$ je transmisní funkce primární optiky a $\sigma_{Fi}(E)$ je účinný průřez tvorby charakteristického záření X linky i .

Lze předpokládat, že hodnota takto zavedené geometrické konstanty G_i bude stejná pro všechny prvky (jejich linky i charakteristického záření X), protože závisí pouze na geometrii, resp. na vzdálenosti D_{vzd} mezi vzorkem a detektorem, která je dostatečně velká v porovnání s velikostí ozařované plochy při μ -RFA. Funkce $I_0(E)$ a $\sigma_{Fi}(E)$ lze určit s využitím vhodných dostupných programů či databází (více v souvislosti s tzv. metodou „efektivní energie“). Transmisní funkci $T_E(E)$ lze aproximovat tzv. logaritmicko-normálním rozdělením [52]:

$$T_E(E) = T_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi\omega E}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\frac{\ln(E/E_c)}{\omega}\right]^2\right\}, \quad (39)$$

kde T_0 , A , ω a E_c jsou parametry tohoto rozdělení. Proces hledání transmisní funkce primární optiky $T_E(E)$ tedy spočívá v měření tenkých standardních fólií (jednoprvkových či víceprvkových) v uspořádání pro klasickou μ -RFA a vyhodnocením jejich geometrických konstant G_i . Z experimentálního hlediska je nutno zajistit konstantní D_{vzd} pro všechny měřené fólie. Funkci $T_E(E)$ lze potom určit nalezením konkrétních hodnot parametrů T_0 , A , ω a E_c , pro které jsou si jednotlivé hodnoty G_i co nejbližší. Jinak řečeno, cílem je nalézt takové hodnoty T_0 , A , ω a E_c , které minimalizují směrodatnou odchylku geometrických konstant G_i .

Druhým krokem kvantitativního vyhodnocení hloubkových profilů metodou „efektivního ohniska“ je kalibrace přístroje pro konfokální μ -RFA, která se provede měřením hloubkových profilů kalibračních vzorků se známým složením, hustotou a tloušťkou. Cílem této procedury je zjistit funkce závislosti kalibračních parametrů $\tilde{\eta}_i(E_i)$ a $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$ na energii E_i charakteristického záření X. Jako vzorky vhodné pro kalibraci lze volit sadu tenkých jednoprvkových fólií doplněnou nějakým standardním referenčním materiálem obsahujícím více prvků⁵. Proces kalibrace se potom provede nabitováním jednotlivých hloubkových profilů uvažovaných prvků obsažených v kalibračních vzorcích rovnicí (37), přičemž jako vstupní parametry prokladu se zadají známé hodnoty ρ_i , $\tilde{\varphi}_0(E)$, $\sigma_{Fi}(E)$, μ_{lin}^* a D . Výsledkem fitu je pak určení hodnot $\tilde{\eta}_i(E_i)$, $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$ a pozice povrchu vzorku x_0 .

Pro provedení kvantifikace, a tedy zjištění profilů koncentrací zájmových prvků, je nutno vztah (37) doplnit o členy vyjadřující zeslabení záření X ve všech vrstvách předcházejících vrstvě v hloubce x pod povrchem vzorku:

$$\begin{aligned} \varphi_i(E_i, x) = & \frac{\tilde{\eta}_i}{2} \sum_k \rho_k \int_{E_i^{ABS}}^{E^{MAX}} \tilde{\varphi}_0(E) \sigma_{Fi}(E) \times \left[\prod_{j=1}^{k-1} \exp[-\mu_{lin}^*(d_j - d_{j-1})] \right] \times \\ & \times \exp[-\mu_{lin}^*(x - d_{k-1})] \times \exp\left[\frac{(\mu_{lin}^* \tilde{\sigma}_i^x)^2}{2}\right] \times \\ & \times \left[\operatorname{erf}\left(\frac{d_k + \mu_{lin}^* \tilde{\sigma}_i^{x^2} - x}{\sqrt{2} \tilde{\sigma}_i^x}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{d_{k-1} + \mu_{lin}^* \tilde{\sigma}_i^{x^2} - x}{\sqrt{2} \tilde{\sigma}_i^x}\right) \right] dE, \end{aligned} \quad (40)$$

kde souřadnice d_k odpovídá poloze začátku k-té vrstvy. Uvedený teoretický model „efektivního ohniska“ byl ověřen nejprve vyhodnocením koncentrací prvků obsažených v homogenním standardním referenčním materiálu *Breitländer BR D3* (multikomponentní skleněný standard) [30]. S využitím vztahu (40) byly hledány koncentrace těch prvků obsažených ve standardu, jejichž energie charakteristického záření X ležely v intervalu energií uvažovaných při měření kalibračních funkcí $\tilde{\eta}_i(E_i)$ a $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$. Ostatní (známé) prvky obsažené ve standardu, jejichž energie charakteristického záření X se nacházely mimo tento interval, byly považovány za matici. Jako vstupní parametr fitu byla dále zadána známá hustota standardu. Koncentrace většiny zájmových prvků v tomto homogenním skleněném standardu (Ca, Fe, Zn, W, Ga, Ge, Sb, Pb a Bi) byly určeny s relativní chybou kolem 10 %. Druhým vzorkem použitým pro ověření přesnosti této metody byl vícevrstvý polymerní vzorek sestávající z pěti dobře definovaných vrstev obsahujících ZnO s různou koncentrací. Výsledkem vyhodnocení byly profily koncentrace ZnO a tloušťky jednotlivých vrstev určené s relativními odchylkami do 5 % v porovnání se skutečnými hodnotami.

⁵ Rovnice (37) je platná obecně (i pro tlusté vzorky), je tedy vhodné pro kalibraci kromě tenkých fólií využít i další standardní referenční materiály, např. skleněný standard NIST SRM 1412 obsahující prvky K, Ca, Ba, Zn a Pb.

Metoda aproximace „*efektivního ohniska*“ tedy představuje vhodný způsob, jak eliminovat nevýhodu závislosti kalibračních parametrů $\eta_i(E_0, E_i)$ a $\sigma_i^x(E_0, E_i)$ na energii primárního záření X. Pro zjišťování koncentrací prvků je nutné nejprve provést pečlivou kalibraci přístroje pro konfokální μ -RFA pomocí sady tenkých fólií a tlustých homogenních standardů s cílem určit funkce $\tilde{\eta}_i(E_i)$ a $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$. Experimentálně bylo ověřeno, že metoda aproximace „*efektivního ohniska*“ poskytuje uspokojivé výsledky kvantitativního vyhodnocení hloubkových profilů dobře definovaných standardů. Nevýhodou této metody je však její omezená aplikovatelnost při analýzách reálných vzorků, protože pro kvantifikaci založenou na vztahu (40) je nutno zadat alespoň přibližný odhad hustoty jednotlivých vrstev i složení matrice vzorku. Nepřesná znalost těchto parametrů u neznámých vzorků v kombinaci s problémem neostrých hranic jednotlivých vrstev vlivem difúze může vést k mnohem větším nepřesnostem výsledných koncentrací. Další nevýhoda metody „*efektivního ohniska*“ spočívá ve skutečnosti, že procedury kalibrace a kvantifikace založené na vztazích (37) a (40) vyžadují obtížné numerické vyřešení integrace přes spojitý energetický interval od energie E_i^{ABS} absorpční hrany linky i charakteristického záření X do maximální energii E^{MAX} spektra primárního záření X.

11.4 Spojité primární záření X – metoda „*efektivní energie*“

V témže roce však byla publikována poněkud odlišná metoda kvantifikace, založená na tzv. aproximaci „*efektivní energie*“, která tuto nutnost integrace eliminuje [53]. Základní myšlenka spočívá v převedení problému „*spojité*“ excitace na problém „*monoenergetické*“ excitace. Řešením je tedy nahrazení spojitého spektra primárního záření X jedinou, tzv. „*efektivní*“ energií E_{ef} , která bude představovat reprezentativní energii s ekvivalentním účinkem jako celý interval energií od E_i^{ABS} do E^{MAX} . Pro danou linku i charakteristického záření X lze hodnotu této *efektivní energie* $E_{i,ef}$ spočítat jako vážený aritmetický průměr všech energií v tomto intervalu:

$$E_{i,ef} = \frac{\int_{E_i^{ABS}}^{E^{MAX}} I_0(E) T_E(E) \sigma_{Fi}(E) E dE}{\int_{E_i^{ABS}}^{E^{MAX}} I_0(E) T_E(E) \sigma_{Fi}(E) dE}, \quad (41)$$

kde $I_0(E)$ opět značí normalizovanou distribuci spektra, $T_E(E)$ transmisní funkci primární optiky a $\sigma_{Fi}(E)$ účinný průřez tvorby charakteristického záření X linky i . Obdobně, jako byly v metodě „*efektivního ohniska*“ představeny tzv. *modifikované kalibrační parametry* $\tilde{\eta}_i(E_i)$ a $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$ nezávislé na energii primárního záření E_0 , lze v tomto případě zavést tzv. *efektivní kalibrační parametry* $\eta_{i,ef}(E_{i,ef}, E_i)$ a $\sigma_{i,ef}^x(E_{i,ef}, E_i)$, které budou opět nahrazovat původní parametry $\eta_i(E_0, E_i)$ a $\sigma_i^x(E_0, E_i)$. Výhodou tohoto přístupu je, že *efektivní kalibrační parametry* $\eta_{i,ef}$ a $\sigma_{i,ef}^x$ se pro dané spektrum primárního záření X (a tedy pro danou hodnotu $E_{i,ef}$) budou měnit pouze s energií E_i char. záření X, takže je lze

zase určit na základě měření hloubkových profilů standardních vzorků. Dále z aproximace „efektivní energie“ plyne, že tzv. *efektivní lineární součinitel zeslabení* μ_{lin}^* , zavedený vztahem (4), bude záviset na této konkrétní $E_{i,ef}$:

$$\mu_{lin,ef}^* = \mu_{lin}^*(E_{i,ef}, E_i, x) = \sum_{j=1}^n \rho_j(x) \left(\frac{\mu_j(E_{i,ef})}{\cos \psi} + \frac{\mu_j(E_i)}{\cos \vartheta} \right), \quad (42)$$

kde n je celkový počet prvků ve vzorku, $\mu_j(E_{i,ef})$ je hmotnostní součinitel zeslabení prvku j pro excitační energii $E_{i,ef}$ a $\mu_j(E_i)$ je hmotnostní součinitel zeslabení téhož prvku pro detekovanou energii E_i charakteristického záření X . Analogicky bude dále uvažována hodnota σ_{Fi} účinného průřezu tvorby charakteristického záření X právě pro tuto efektivní energii: $\sigma_{Fi,ef} = \sigma_{Fi}(E_{i,ef})$.

Pro výpočet efektivní energie $E_{i,ef}$ dle vztahu (41) je třeba znát normalizovanou distribuci spektra $I_0(E)$ primárního záření X pro zvolené napětí a materiál anody – tuto distribuci lze určit např. s využitím již diskutovaného programu PyMCA či pomocí softwaru QXAS vyvinutém v laboratořích IAEA v Seibersdorfu [54]. Hodnoty $\sigma_{Fi}(E)$ účinného průřezu tvorby charakteristického záření X linky i lze získat např. z databází NIST XCOM: Photon Cross Sections Database [55] či z knihovny Xraylib [56]. Třetím faktorem, jehož znalost je nezbytná pro výpočet $E_{i,ef}$, je transmisní funkce $T_E(E)$ primární optiky. Tuto funkci je možno určit jedním z možných způsobů již diskutovaných v souvislosti s metodou „efektivního ohniska“ (např. měřením geometrických konstant G_i).

Po určení funkcí $T_E(E)$, $I_0(E)$ a s využitím tabelovaných hodnot $\sigma_{Fi}(E)$ lze pomocí vztahu (41) vypočítat efektivní energie $E_{i,ef}$ pro libovolné prvky, resp. jejich linky i charakteristického záření X . Pro daný prvek může být tato hodnota $E_{i,ef}$ uvažována jako jediná excitační energie, čímž dojde ke zjednodušení problému excitace spojitým spektrem primárního záření X na případ monochromatické excitace. Pro kvantitativní vyhodnocení hloubkových profilů lze tedy nyní uplatnit jeden z možných způsobů uvedených v kapitole 11.2, např. je možno aplikovat metodu přímé dekonvoluce [48]. Stejně tak lze využít proceduru kvantitativního vyhodnocení publikovanou v práci [46], která předcházela vzniku metody „efektivního ohniska“ a představuje její pozměněnou verzi pro případ monochromatické excitace. Postup kvantifikace tudíž obnáší stejné tři kroky jako u metody „efektivního ohniska“, přičemž nalezení $T_E(E)$ je již splněno. Následuje tedy kalibrace přístroje, což nyní znamená určení efektivních kalibračních parametrů, kterými jsou velikost konfokálního objemu $\sigma_{i,ef}^x(E_{i,ef}, E_i)$ a citlivost přístroje vyjádřená jako součin $\varphi_0 \eta_{i,ef}(E_{i,ef}, E_i)$. Toto lze opět provést měřením standardů a nafitováním výsledných hloubkových profilů následující rovnicí (43), která je analogií vztahu (8) udávajícího průběh intenzity $\varphi_i(E_0, E_i, x)$ charakteristického záření X o energii E_i při monochromatické excitaci. Uvažujeme-li tedy v případě aproximace „efektivní energie“ excitaci jen jedinou, tzv. „efektivní“ energii E_{ef} , pak lze psát:

$$\varphi_i(E_i, x) = \frac{\varphi_0 \sigma_{Fi,ef} \eta_{i,ef} \rho_i}{2} \times \exp\left(-\mu_{lin,ef}^*(x - x_0)\right) \times \exp\left[\frac{(\mu_{lin,ef}^* \sigma_{i,ef}^x)^2}{2}\right] \times \left[\operatorname{erf}\left(\frac{x_0 + D + \mu_{lin,ef}^* \sigma_{i,ef}^x - x}{\sqrt{2} \sigma_{i,ef}^x}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x_0 + \mu_{lin,ef}^* \sigma_{i,ef}^x - x}{\sqrt{2} \sigma_{i,ef}^x}\right) \right]. \quad (43)$$

Výsledkem kalibrace je tedy určení závislostí efektivních kalibračních parametrů $\sigma_{i,ef}^x$ a $\varphi_0 \eta_{i,ef}$ na energii E_i charakteristického záření X. Třetím krokem vyhodnocení je kvantifikace, a tedy nalezení koncentrací přítomných prvků. Vztah (43) je nutno opět rozšířit o korekci na absorpci záření X. Obsahuje-li vzorek n homogenních vrstev o tloušťkách D_k , bude celkové množství $\varphi_i(E_i, x)$ detekovaného charakteristického záření X o energii E_i dáno součtem příspěvků ze všech n vrstev s opravou na absorpci ve vrstvách předcházejících, takže lze psát:

$$\varphi_i(E_i, x) = \sum_{l=1}^n \prod_{k=1}^{l-1} \exp(-\mu_{lin,ef}^* D_k) \varphi_{l,i}(E_i, x), \quad (44)$$

kde $\varphi_{l,i}(E_i, x)$ je příspěvek od l -té vrstvy určený vztahem (43). Metoda „*efektivní energie*“ byla v práci [53] ověřena na základě kvantitativní konfokální μ -RFA dvou vícevrstvých polymerních standardů s nízkou hustotou (pod 1 g/cm³), které byly speciálně připraveny za tímto účelem. První vzorek sestával z pěti vrstev dopovaných oxidem zinku střídavě oddělených čistou polymerní matricí. Druhý standard obsahoval střídající se vrstvy oxidů zinku a mědi. Koncentrace Cu a Zn ve všech vrstvách byly známy. Tloušťky vrstev těchto vzorků byly zjištěny pozorováním jejich tenkých příčných řezů optickým mikroskopem. Byla provedena rekonstrukce tlouštěk vrstev a koncentrací Zn a Cu v těchto vrstvách s využitím jak metody přímé dekonvoluce, tak i fitováním hloubkových profilů vztahem (44). Obě metody poskytly konzistentní výsledky tlouštěk a koncentrací s relativními odchylkami řádu jednotek %.

Bylo tedy prokázáno, že metoda „*efektivní energie*“ poskytuje správné výsledky v případě analýz vzorků s lehkými matricemi, které se vyznačují slabou samoabsorpcí. Otázkou však zůstává její použitelnost pro vzorky s výraznější absorpcí. Aproximace „*efektivní energie*“ totiž zanedbává změnu distribuce primárního záření X s rostoucí hloubkou pod povrchem vzorku. Vlivem výraznější samoabsorpce dojde k významnějšímu potlačení nižších energií ve spektru primárního záření X, takže hodnota $E_{i,ef}$ se bude s rostoucí hloubkou zvětšovat. V důsledku toho dojde i ke změně kalibračních parametrů $\varphi_0 \eta_{i,ef}$ a $\sigma_{i,ef}^x$ a hodnoty efektivního lineárního součinitele zeslabení $\mu_{lin,ef}^*$. Z tohoto důvodu může být metoda „*efektivní energie*“ nepoužitelná pro vzorky s větší hustotou – platnost metody pro tyto typy vzorků zatím nebyla ověřena.

12. Kvantitativní konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze

Hlavní motivací vývoje kvantitativního způsobu vyhodnocení dat je snaha poskytnout detailnější informace koncovým uživatelům přístroje (archeologům, historikům umění, restaurátorům apod.) při konfokální μ -RFA jejich vzorků. V mnoha případech zkoumání děl hmotného kulturního dědictví metodou konfokální μ -RFA pro plnohodnotnou interpretaci získaných výsledků zcela dostačuje pouze její kvalitativní provedení. Např. při analýzách maleb je jedním z největších benefitů konfokální μ -RFA schopnost zjistit strukturu barevných vrstev a jejich prvkové složení bez nutnosti odběru vzorku. V některých případech nemusí být pouhá analýza prvkového složení maleb zcela vypovídající, protože různí autoři mohli používat stejné pigmenty. Určení sledu aplikovaných vrstev však může vést k jednoznačné identifikaci konkrétního autora analyzované malby [57]. Mnohdy je však žádoucí získat představu také o tloušťce vrstev a množství prvků v nich obsažených. Proto má smysl vyvíjet pokročilejší přístup zpracování naměřených dat z konfokální μ -RFA, který by poskytl alespoň (semi)kvantitativní zhodnocení získaných výsledků.

S ohledem na charakter přístroje pro konfokální μ -RFA zkonstruovaného na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze a jeho plánované primární využití (zejména analýza maleb) byla při hledání nejvhodnějšího teoretického základu kvantitativního vyhodnocení dat zvolena **metoda „efektivní energie“ v kombinaci s technikou přímé dekonvoluce hloubkových profilů**. Jak bylo ukázáno v předchozí kapitole, s využitím metody „efektivní energie“ lze překonat obtíže plynoucí z excitace spojitým spektrem primárního záření X, metoda je tedy vhodná pro případ laboratorního typu přístroje pro konfokální μ -RFA s rentgenkou. Technika přímé dekonvoluce umožňuje zjednodušit komplexní problém kvantifikace hloubkových profilů na prakticky aplikovatelnou úroveň, ale za cenu zanedbání zeslabení v konfokálním objemu. Tento přístup je tedy nejvhodnější pro analýzu takových vzorků, které zeslabují primární i charakteristické záření X jen slabě a zároveň pro analýzu těch prvků, resp. linek charakteristického záření X, pro něž je konfokální objem malý (viz obr. 18). Uvedené požadavky mohou splňovat právě barevné vrstvy aplikované na malbách. Tyto vrstvy jsou totiž většinou tvořeny směsí pigmentu (často obsahujícího těžší prvky) a pojiva, které rozředí pigment tak, že výsledná matrice má poměrně nízkou hustotu (viz kap. 13).

Metoda „efektivní energie“ byla experimentálně ověřena zatím pouze na laboratorně připravených vzorcích (polymerních standardech s nízkou hustotou) - viz kap. 11.4, a má tedy smysl zkoumat možnost její aplikace na vícevrstvé vzorky maleb jako na další potenciálně vhodný typ vzorků. Následující kapitoly disertační práce se zabývají vývojem metody kvantitativní konfokální μ -RFA s využitím laboratorního přístroje pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze.

12.1 Výpočet hodnot efektivní energie $E_{i,ef}$

Prvním krokem aplikace metody „*efektivní energie*“ je výpočet hodnot $E_{i,ef}$ pro zájmové prvky, resp. jejich linky i charakteristického záření X. Výpočet byl realizován s využitím následujícího vztahu, který představuje diskrétní verzi vztahu (41):

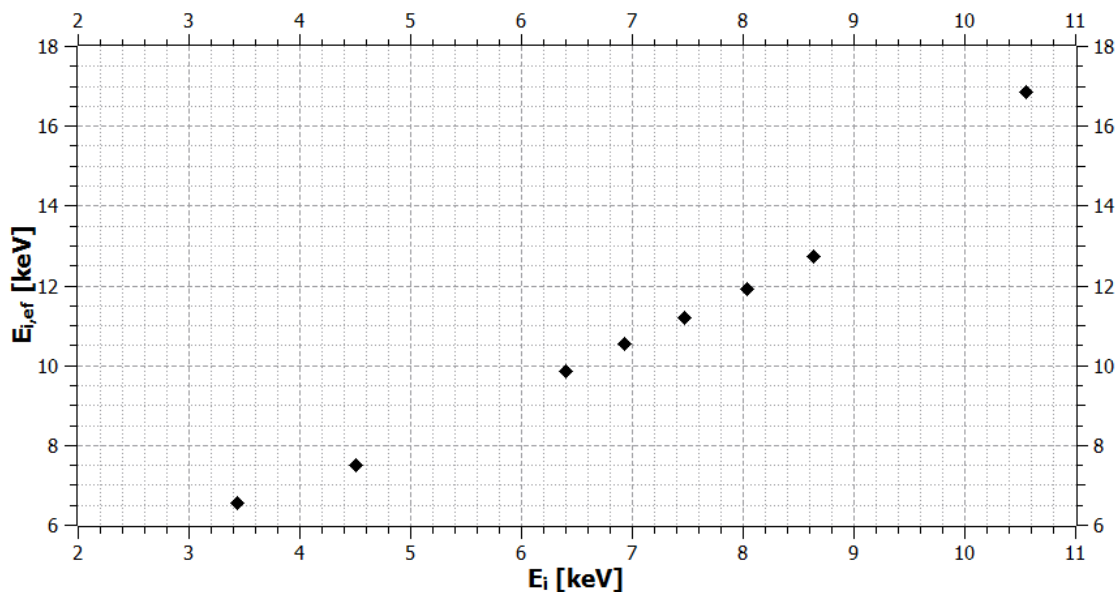
$$E_{i,ef} = \frac{\sum_k I_{0,k} \cdot T_{E,k} \cdot \sigma_{Fi,k} \cdot E_k}{\sum_k I_{0,k} \cdot T_{E,k} \cdot \sigma_{Fi,k}}. \quad (45)$$

Pro výpočet dle vztahu (45) je stejně jako v původním vztahu (41) uvažován energetický interval od příslušné E_i^{ABS} do E^{MAX} (50 keV). Byl zvolen diskrétní energetický interval o velikosti 0,1 keV. Pomocí programu PyMCA byla vypočítána normalizovaná distribuce spektra $I_{0,k}$ primárního záření X pro konkrétní rentgenku odpovídající zdroji primárního záření X v přístroji pro konfokální μ -RFA (Mo anoda, napětí 50 kV, proud 1 mA, Be okénko tloušťky 125 μ m, bez filtrace). Spektrum bylo napočítáno pro diskrétní hodnoty energií od 0 do 50 keV s krokem 0,1 keV. Toto primární spektrum bylo poté modifikováno transmisí funkcí $T_{E,k}$ připojené primární optiky (viz obr. 6). Rozdíl mezi původním a takto získaným modifikovaným spektrem primárního záření X lze pozorovat na obr. 7. Hodnoty $\sigma_{Fi,k}$ účinného průřezu tvorby charakteristického záření X linky i byly získány z knihovny Xraylib [56]. Výběr vhodných prvků pro výpočet $E_{i,ef}$ zohlednil následující okolnosti. Byly uvažovány prvky, které mohou být obsaženy v pigmentech a je tudíž pravděpodobné, že se budou vyskytovat při analýzách vícevrstvých vzorků maleb. Druhý důvod výběru těchto prvků byl spíše praktický – jedná se o kovy, které jsou vhodné pro účely kalibrace přístroje pro konfokální μ -RFA a jsou dostupné ve formě tenkých folií.

V tab. 1 je uvedeno shrnutí vypočtených hodnot efektivních energií pro zájmové linky charakteristického záření X vybraných prvků. Na obr. 26 jsou pak pro lepší názornost tyto hodnoty $E_{i,ef}$ vyneseny do grafu v závislosti na energii E_i těchto linek.

Prvek	Linka	E_i [keV]	E_i^{ABS} [keV]	$E_{i,ef}$ [keV]
Sn	L_α	3,44	3,93	6,57
Ti	K_α	4,51	4,97	7,49
Fe	K_α	6,40	7,11	9,85
Co	K_α	6,93	7,71	10,53
Ni	K_α	7,47	8,33	11,21
Cu	K_α	8,04	8,98	11,91
Zn	K_α	8,63	9,66	12,72
Pb	L_α	10,55	13,04	16,84

Tab. 1. Souhrn vypočítaných hodnot efektivních excitačních energií $E_{i,ef}$.



Obr. 26. Závislost hodnot $E_{i,ef}$ na energii E_i charakteristického záření X.

12.2 Určení hodnot efektivních kalibračních parametrů

Pro účely kvantifikace je nezbytné určit hodnoty efektivních kalibračních parametrů $\varphi_0\eta_{i,ef}$ a $\sigma_{i,ef}^x$ pro každou uvažovanou hodnotu energie E_i charakteristického záření X. Výsledky kalibračního měření pro zjištění závislosti prostorového rozlišení (FWHM) na energii E_i charakteristického záření X již byly uvedeny v kapitole 6.2. Tento kalibrační experiment byl proveden ihned po uvedení přístroje do provozu (po prvotním ustavení konfokálního uspořádání). V průběhu přibližně tří let, kdy byl přístroj pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze používán pro analýzy neznámých vzorků, se však ukázalo, že bohužel není možné zajistit absolutní stabilitu konfokálního uspořádání v dlouhém časovém horizontu (detailněji o tomto problému pojednává kapitola 15.2). Proto jsou v následujícím textu uvedeny výsledky kalibrace, které jsou aktuální k období vývoje metody kvantitativní konfokální μ -RFA.

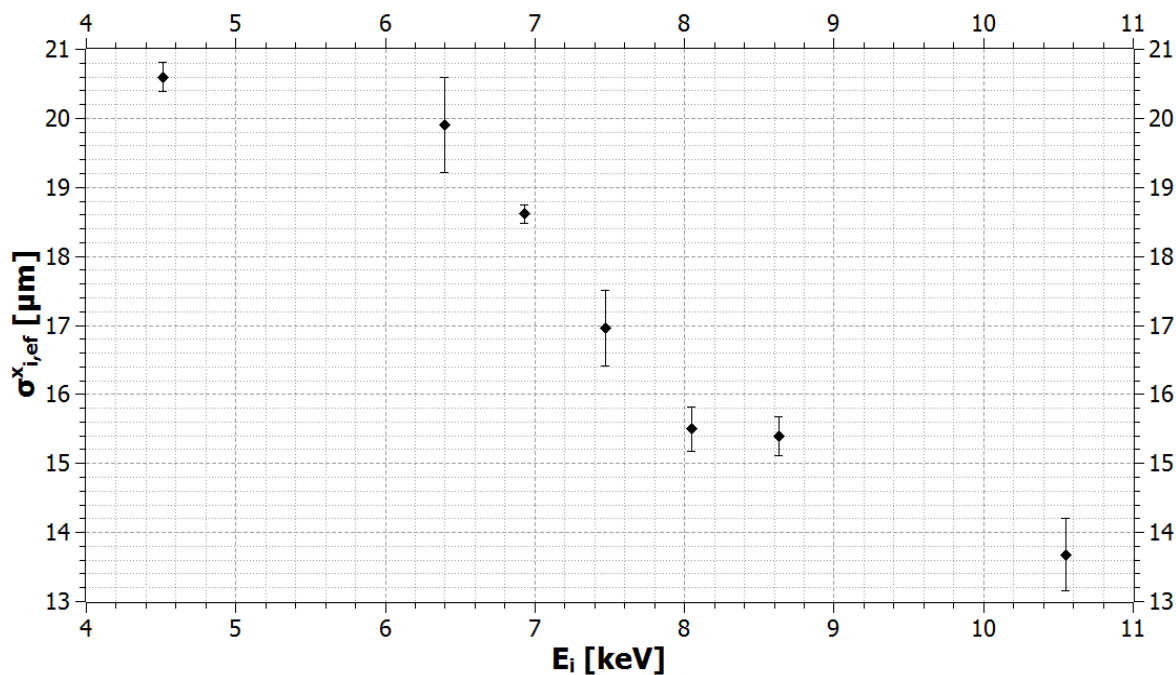
Kalibrace byla uskutečněna na základě měření hloubkových profilů tenkých folií. Pro přímé určení parametrů $\varphi_0\eta_{i,ef}$ a $\sigma_{i,ef}^x$ byly naměřené hloubkové profily fitovány funkcí (43). Jak již bylo zmíněno, výhodou tohoto přístupu oproti jednoduššímu fitování hloubkových profilů Gaussovou funkcí s využitím vztahů (13) a (5) je uvažování zeslabení záření X v tenkých foliích – vztah (43) je obecně platný i pro tlusté vzorky. Fitování funkcí (43) bylo realizováno v programu MS Excel s využitím funkce Řešitel (Solver). Nejprve byl napočítán teoretický (T) hloubkový profil dané folie dle vztahu (43) odpovídající zadaným vstupním parametrům (hustota ρ_i , tloušťka D , efektivní lineární součinitel zeslabení

$\mu_{lin,ef}^*$ a účinný průřez $\sigma_{Fi,ef}$ tvorby charakteristického záření X). Poté byl nahrán naměřený (M) hloubkový profil dané folie. Teoretické i naměřené profily byly vyjádřeny v počtech impulsů za sekundu (cps). Procedura fitování naměřených hloubkových profilů s využitím funkce Řešitel v MS Excel probíhá tak, že se minimalizuje součet kvadrátů rozdílů teoretického a naměřeného hloubkového profilu $(T_k - M_k)^2$, které jsou napočítány v každém diskrétním kroku k posunu konfokálního objemu. Fitování probíhá prostřednictvím tzv. evolučního algoritmu, který je opakován tak dlouho, dokud nejsou nalezeny optimální hodnoty proměnných tohoto modelu, kterými jsou právě hodnoty efektivních kalibračních parametrů: velikosti konfokálního objemu $\sigma_{i,ef}^x(E_{i,ef}, E_i)$ a citlivosti přístroje vyjádřené jako součin $\varphi_0 \eta_{i,ef}(E_{i,ef}, E_i)$.

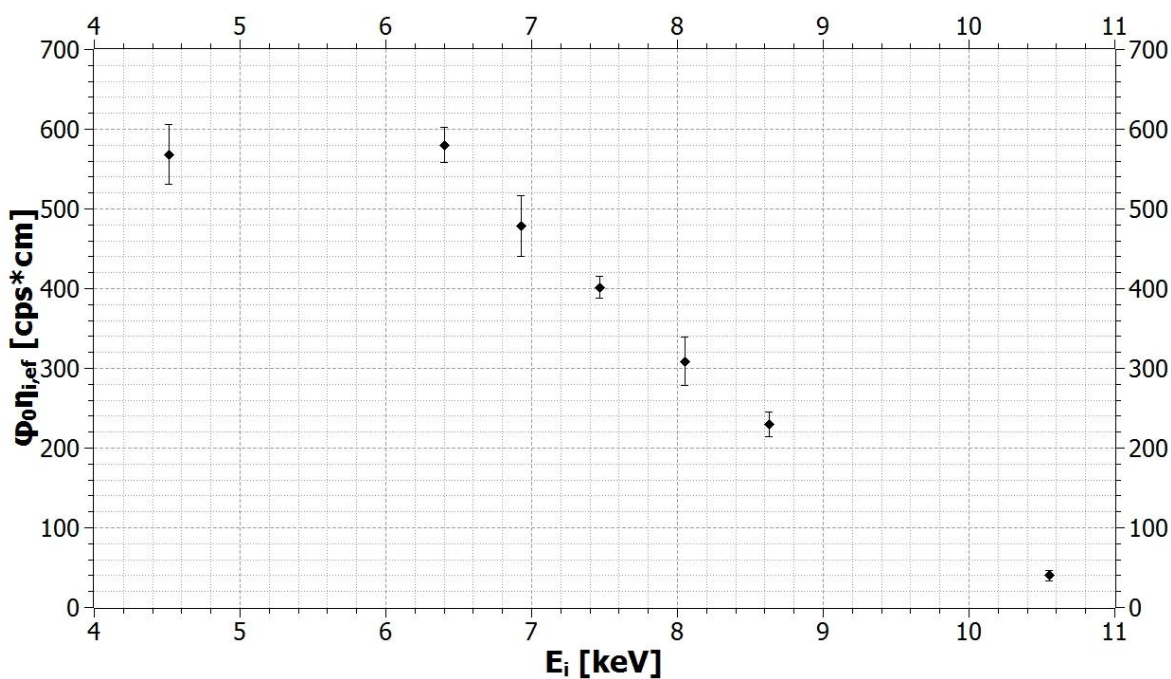
Pro tuto kalibraci laboratorního přístroje pro konfokální μ -RFA v souvislosti s tvorbou kvantitativní procedury byly použity následující folie: Ti (6 μm), Fe (5 μm), Co (5 μm), Ni (6 μm), Cu (7 μm), Zn (2,5 μm) a Pb (5 μm). Výběr kalibračních folií tedy koresponduje s prvky uvedenými v tab. 1 kromě Sn, který pro kalibraci využit nebyl. Důvodem je jednak problematické fitování hloubkového profilu L_α (Sn): hodnoty hmotnostních součinitelů zeslabení pro tuto energii (3,44 keV) jsou již příliš velké (argumenty funkce *erf* v hranaté závorce vztahu (43) se sobě téměř rovnají), což výrazně omezuje přesnost fitu. Dále pro takto nízkou energii charakteristického záření X již nelze zaručit splnění předpokladů techniky přímé dekonvoluce, a to jak z důvodu výrazného zeslabení této linky, tak i kvůli značné velikosti konfokálního objemu.

Měření hloubkových profilů výše uvedených folií probíhalo vždy při napětí 50 kV, proudu 1 mA, kroku posunu 5 μm a bylo zahájeno až po ustálení množství detekovaného signálu podle výsledku testu stability (viz kap. 6.1). Jednotlivé folie byly měřeny vícekrát - postupně v co nejkratší době za sebou v průběhu jednoho dne z důvodu udržení stejných měřicích podmínek. Výsledné hodnoty kalibračních parametrů $\sigma_{i,ef}^x$ a $\varphi_0 \eta_{i,ef}$ byly pro každou folii získány jako střední hodnoty z celkem 5 měření. Výsledné závislosti těchto efektivních kalibračních parametrů na energii E_i charakteristického záření X jsou zobrazeny v grafech na obr. 27 a 28. Jako hlavní příčiny chyb měření způsobující odchylky od středních hodnot lze uvažovat:

- mírné fluktuační toku primárního záření X a změny teploty rentgenky v průběhu dne
- nedokonalou reprodukovatelnost opakovaného umístování folií způsobující odchylky úhlu ψ mezi osou primární optiky a normálou k povrchu folií
- nedokonale hladký a rovný povrch folií, případně mírné rozdíly v jejich tloušťce (měření folií v různých místech).



Obr. 27. Výsledky kalibrace – velikost konfokálního objemu $\sigma_{i,ef}^x$.



Obr. 28. Výsledky kalibrace – velikost citlivosti přístroje $\varphi_0\eta_{i,ef}$.

Od hodnoty E_i cca 6 keV lze pozorovat očekávaný pokles hodnot $\sigma_{i,ef}^x$ i $\varphi_0\eta_{i,ef}$ s rostoucí energií charakteristického záření X, který je způsoben zejména vlastnostmi polykapilární optiky. Dle vztahů (7) a (6) totiž kalibrační parametry σ_i^x , resp. integrální citlivost η_i závisejí na velikosti ohnisek obou optik, resp. na účinnosti přenosu záření X,

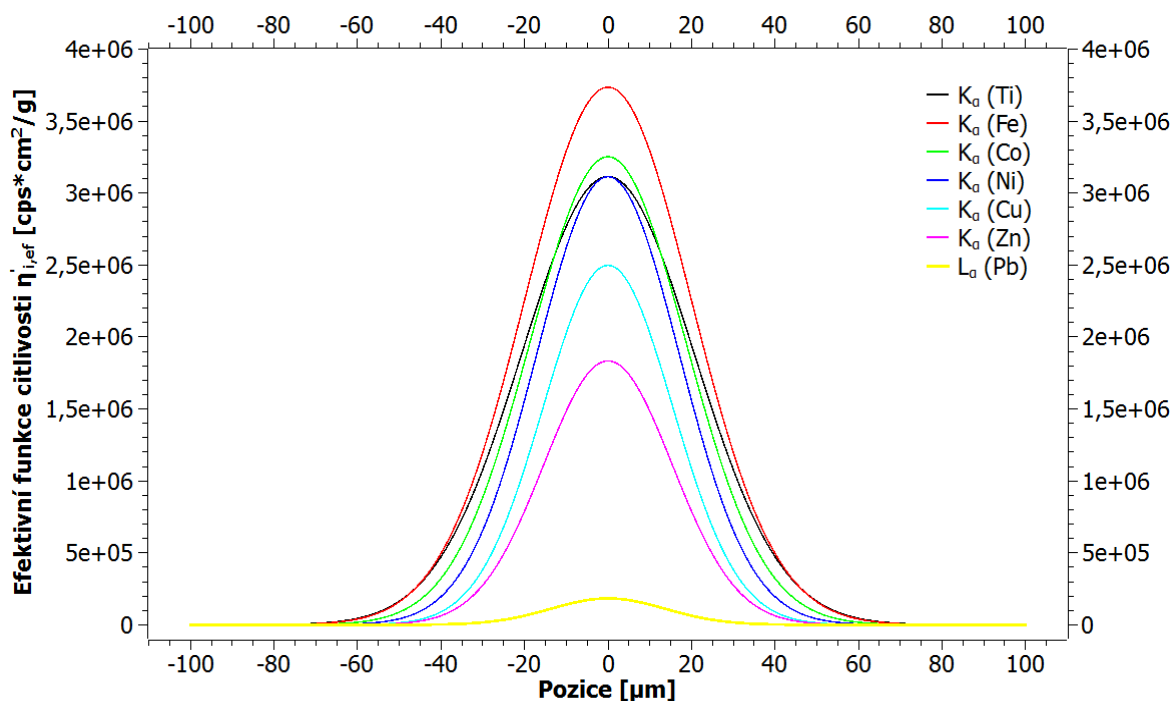
což jsou veličiny, jejichž hodnoty klesají s rostoucí energií záření X, jak již bylo vysvětleno v kap. 4.2.

Podobně jako byla v kap. 3 zavedena tzv. funkce citlivosti $\eta'_i(E_0, E_i, x)$ definovaná vztahem (5), lze v případě metody „efektivní energie“ analogicky zavést tzv. *efektivní funkci citlivosti* $\eta'_{i,ef}(E_{i,ef}, E_i, x)$:

$$\eta'_{i,ef}(E_{i,ef}, E_i, x) = \varphi_0 \sigma_{Fi,ef} \frac{\eta_{i,ef}(E_{i,ef}, E_i)}{\sqrt{2\pi}\sigma_{i,ef}^x} \exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma_{i,ef}^x{}^2}\right). \quad (46)$$

Efektivní funkce citlivosti $\eta'_{i,ef}$ popisuje odezvu přístroje pro konfokální μ -RFA při měření dané linky i charakteristického záření X s energií E_i . Zjednodušeně řečeno, tato Gaussova funkce představuje hlavní faktor ovlivňující tvar naměřeného hloubkového profilu - způsobuje „rozmazání“ původního profilu koncentrace daného prvku. Míru „rozmazání“ udává parametr $\sigma_{i,ef}^x$. Velikost amplitudy funkce $\eta'_{i,ef}$, kterou ovlivňuje parametr $\varphi_0 \eta_{i,ef}$, pak vyjadřuje citlivost přístroje pro měření dané linky i (určuje kvantitu měřeného charakteristického záření X s danou energií E_i).

Na obr. 29 je porovnání jednotlivých efektivních funkcí citlivosti $\eta'_{i,ef}$, které byly napočítány dle vztahu (46) s využitím výsledků kalibračních měření (viz obr. 27 a 28).



Obr. 29. Porovnání efektivních funkcí citlivosti $\eta'_{i,ef}$ pro jednotlivé kalibrační prvky, resp. jejich linky charakteristického záření X.

12.3 Dekonvoluce hloubkových profilů a korekce na zeslabení záření X

Dalším krokem vývoje kvantitativní procedury vyhodnocení dat z konfokální μ -RFA je vytvoření algoritmu dekonvoluce naměřených hloubkových profilů s odpovídající efektivní funkcí citlivosti $\eta'_{i,ef}$. Princip dekonvoluce byl již detailněji popsán v kap. 11.2. Připomeňme jen, že cílem dekonvoluce je nalézt řešení z konvoluční rovnice $y = Hz$, kde H je konvoluční matice. Kvůli špatné podmíněnosti úlohy (H je blízká k singulární matici) je nutné vyřešit minimalizační úlohu:

$$\min \|y - H\hat{z}\|_2^2 + \lambda \|\hat{z}\|_2^2, \quad (47)$$

kde $\lambda > 0$. Hledané řešení \hat{z} vyhovující rovnici (47) se tedy musí co nejvíce blížit výslednému vektoru y ve smyslu nejmenších čtverců, ale zároveň jeho norma musí být dostatečně malá.

Při tvorbě algoritmu dekonvoluce byla zvolena tzv. metoda diagonalizace, která spočívá v přidání kladné konstanty λ k diagonálním prvkům matice $H^T H$. Je tím docíleno toho, že vzniklá matice $(H^T H + \lambda I)$, kde I je jednotková matice, je již invertibilní. Řešení \hat{z} rovnice (47) tak lze najít ve tvaru [50]:

$$\hat{z} = (H^T H + \lambda I)^{-1} H^T y. \quad (48)$$

Pro implementaci vztahu (48) do algoritmu dekonvoluce je výhodné využít tzv. metodu singulárního rozkladu matice (v angličtině $SVD = „Singular Value Decomposition“$). Princip této metody spočívá v tom, že jakákoliv matice $A \in \mathbb{C}^{n \times m}$ hodnosti r může být rozložena tak, že platí:

$$A = U \Sigma V^T, \quad \Sigma = \begin{bmatrix} \Sigma_r & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{n \times m}, \quad (49)$$

kde $U \in \mathbb{C}^{n \times n}$ a $V \in \mathbb{C}^{m \times m}$ jsou ortogonální a $\Sigma_r \in \mathbb{R}^{r \times r}$ je diagonální:

$$\Sigma_r = \text{diag}(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_r), \quad \sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_r > 0. \quad (50)$$

Součin tří matic U , Σ a V^T vyjádřený vztahem (49) se nazývá singulární rozklad matice A . Pro účely metody diagonalizace lze přepsat vztah (48) pomocí singulárního rozkladu matic H a H^T [58]:

$$\begin{aligned} \hat{z} &= (H^T H + \lambda I)^{-1} H^T y = (V \Sigma^T U^T U \Sigma V^T + \lambda V I V^T)^{-1} V \Sigma^T U^T y = \\ &= V (\Sigma^T \Sigma + \lambda I)^{-1} \Sigma^T U^T y = V \text{diag} \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \lambda} \right) U^T y. \end{aligned} \quad (51)$$

Tedy pro i -tý člen hledaného řešení \hat{z} dekonvoluce platí:

$$\hat{z}_i = v_i \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \lambda} \right) u_i^T y_i, \quad (52)$$

kde v_i a u_i jsou prvky ortogonálních vektorů konvoluční matice H .

Proces dekonvoluce hloubkových profilů byl realizován v programu Matlab. Byl vytvořen skript, ve kterém jsou implementovány výše uvedené teoretické poznatky metody přímé dekonvoluce stejně jako nezbytné kroky pro přípravu vstupních dat a následné zpracování nalezeného řešení (vykreslení do grafu apod.). Algoritmus dekonvoluce tak sestává z následujících jednotlivých procedur:

1. Nahrání naměřeného hloubkového profilu
 - vektor obsahující N prvků (podle celkového počtu měřených hloubkových bodů)
2. Výpočet odpovídající efektivní funkce citlivosti $\eta'_{i,ef}$
 - $\eta'_{i,ef}$ uvažována jako diskrétní funkce (vypočtena v ekvidistantních bodech dle velikosti kroku posunu KP naměřeného hloubkového profilu)
 - hodnoty $\sigma_{i,ef}^x$ i $\varphi_0 \eta_{i,ef}$ pro dané prvky zadány dle výsledků kalibrace
3. Příprava matic
 - vytvoření konvoluční matice H (s využitím funkce $\eta'_{i,ef}$)
 - singulární rozklad matice H (vytvoření matic U , Σ a V)
4. Zadání parametru vyhlazení λ
 - optimální hodnotu λ je nutno nalézt experimentálně
 - ošetření podmínky $\lambda > 0$
5. Vlastní algoritmus dekonvoluce
 - výpočet hledaného řešení \hat{z} dle vztahu (52)
6. Závěrečné procedury
 - uložení dat, vykreslení řešení \hat{z} do grafu.

Výsledkem dekonvoluce naměřených hloubkových profilů je rekonstrukce profilu lokální hustoty daného prvku poznamenaného absorpcí záření X (ozn. $\hat{z} = \varphi_{i,dekonv}$). Pro získání skutečné závislosti lokální hustoty $\rho_i(x)$ tohoto prvku na hloubce pod povrchem vzorku je nutno provést korekci na absorpci primárního i charakteristického záření X . Pro tuto korekci byl vytvořen algoritmus v programu MS Excel založený na následujícím vztahu, který je analogický rovnici (32) představené v kap. 11.2:

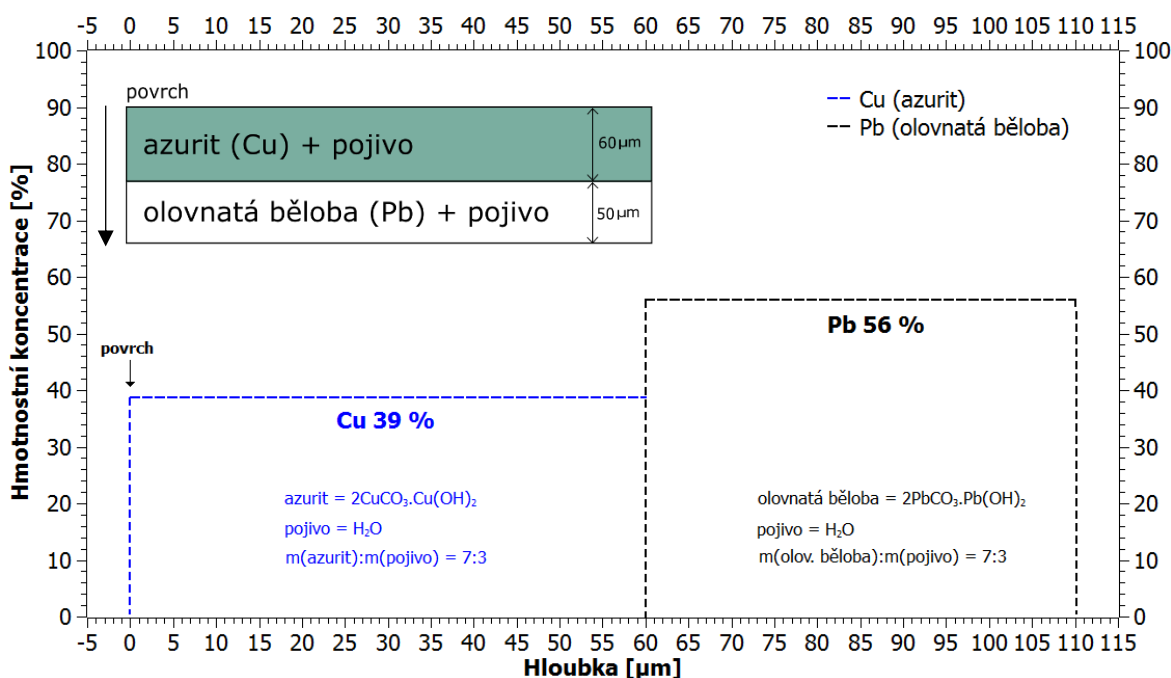
$$\rho_i(x_m) = \varphi_{i,dekonv}(E_{i,ef}, E_i, x_m) \cdot \exp \left(\Delta x \sum_{k=1}^{m-1} \sum_{j=1}^n \rho_j(x) \left(\frac{\mu_j(E_{i,ef})}{\cos \psi} + \frac{\mu_j(E_i)}{\cos \vartheta} \right) \right), \quad (53)$$

kde n je celkový počet prvků ve vzorku, $\mu_j(E_{i,ef})$ je hmotnostní součinitel zeslabení prvku j pro efektivní excitační energii $E_{i,ef}$ a $\mu_j(E_i)$ je hmotnostní součinitel zeslabení téhož prvku pro detekovanou energii E_i charakteristického záření X . Tloušťka vrstev Δx odpovídá velikosti kroku posunu KP aparatury při měření hloubkového profilu. Algoritmus napočítává korekci na zeslabení postupně pro jednotlivé vrstvy od povrchu do hloubky vzorku, přičemž pro první vrstvu platí $\rho_i(x_1) = \varphi_{i,dekonv}(E_{i,ef}, E_i, x_1)$, protože absorpce záření X se pro první vrstvu ještě neuplatňuje.

13. Kvantitativní konfokální μ -RFA hypotetického standardu

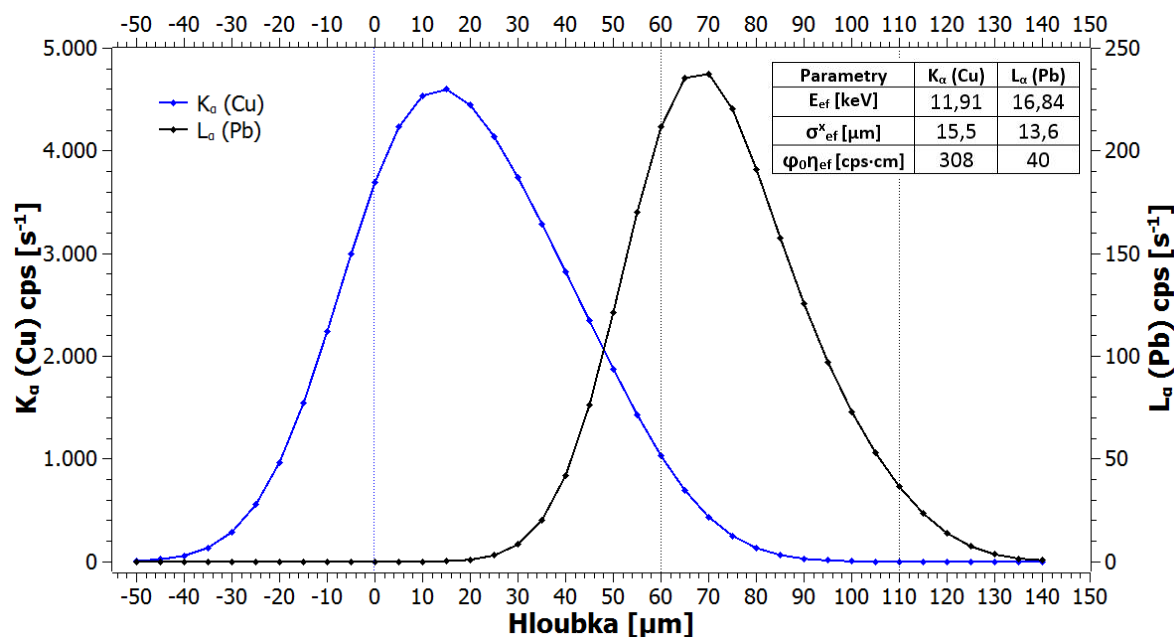
Procedura kvantitativní konfokální μ -RFA, jejíž vývoj byl popsán v předchozí kapitole, byla nejprve otestována na hypotetickém standardu maleb, který sestával ze dvou vzájemně se překrývajících barevných vrstev. Parametry tohoto vzorku byly zvoleny tak, aby se jeho charakter co nejvíce blížil již dříve analyzovaným experimentálně vytvořeným vícevrstevným vzorkům maleb [16], které byly připraveny v Chemicko-technologické laboratoři Národní galerie v Praze (viz obr. 23).

Hypotetický standard sestává ze dvou překrývajících se vrstev pigmentů. Spodní vrstvu o tloušťce 50 mikrometrů tvoří směs olovnaté běloby: $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ a pojivo. Tato vrstva je překryta svrchní vrstvou o tloušťce 60 mikrometrů, která je tvořena směsí azuritu: $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ a pojivo. Pojivo v obou vrstvách je aproximováno vodou. Stejně jako v případě experimentálních vzorků maleb byly uvažovány pigmenty azurit a olovnatá běloba od výrobce Kremer Pigmente GmbH & Co. KG [59]. Na základě znalosti hustot jednotlivých pigmentů a stanoveného hmotnostního poměru pigmentu a pojiva (pro obě vrstvy 7:3) byly nejprve vypočteny celkové hustoty svrchní (ρ_1) i spodní (ρ_2) barevné vrstvy ($\rho_1 = 2,2 \text{ g/cm}^3$, $\rho_2 = 2,6 \text{ g/cm}^3$). Následně byly vypočteny hmotnostní koncentrace zájmových prvků v obou vrstvách (spodní vrstva – Pb, svrchní vrstva – Cu). Předpokládá se konstantní lokální hustota a homogenní rozložení zájmových prvků v rámci každé vrstvy. Schematické znázornění struktury hypotetického vzorku je na obr. 30.



Obr. 30. Struktura hypotetického dvojvrstvého vzorku maleb s vyznačenými profily hmotnostní koncentrace zájmových prvků (Cu a Pb).

Pro ověření procedury kvantifikace byl nasimulován hloubkový profil hypotetického vzorku uvedeného na obr. 30. Hloubkový profil byl napočítán pomocí vztahu (44) s využitím výsledků kalibrace – byly uvažovány konkrétní hodnoty parametrů $\sigma_{i,ef}^x$ a $\varphi_0\eta_{i,ef}$ pro linky K_α (Cu) a L_α (Pb). Velikost kroku posunu konfokálního objemu byla zvolena jako 5 μm . Nasimulovaný hloubkový profil je zobrazen na obr. 31.



Obr. 31. Teoretický hloubkový profil vzorku znázorněného na obr. 30.

Procedura kvantifikace byla aplikována na nasimulované hloubkové profily zobrazené na obr. 31. Nejprve byla provedena dekonvoluce hloubkových profilů Cu a Pb s odpovídající efektivní funkcí citlivosti $\eta'_i(E_{ef}, E_i, x)$. Protože hloubkový posun profilů je uvažován v jednotce μm , do vztahu (46) byla dosazena hodnota velikosti konfokálního objemu $\sigma_{i,ef}^x$ v jednotce μm a hodnota součinu $\varphi_0\sigma_{Fi,ef}\eta_{i,ef}$ v jednotce $\text{cps}\cdot\mu\text{m}^3/\text{g}$. Výsledkem dekonvoluce jsou profily lokálních hustot $\rho_{Cu}(x)$ a $\rho_{Pb}(x)$ vyjádřené v jednotce $\text{g}/\mu\text{m}^3$, které je tedy nutno převést na jednotku g/cm^3 . Poté byla aplikována korekce na absorpci těchto profilů lokálních hustot dle vztahu (53) – např. pro lokální hustotu mědi v m-té vrstvě platí:

$$\rho_{Cu}(x_m) = \varphi_{Cu,dekonv}(x_m) \cdot$$

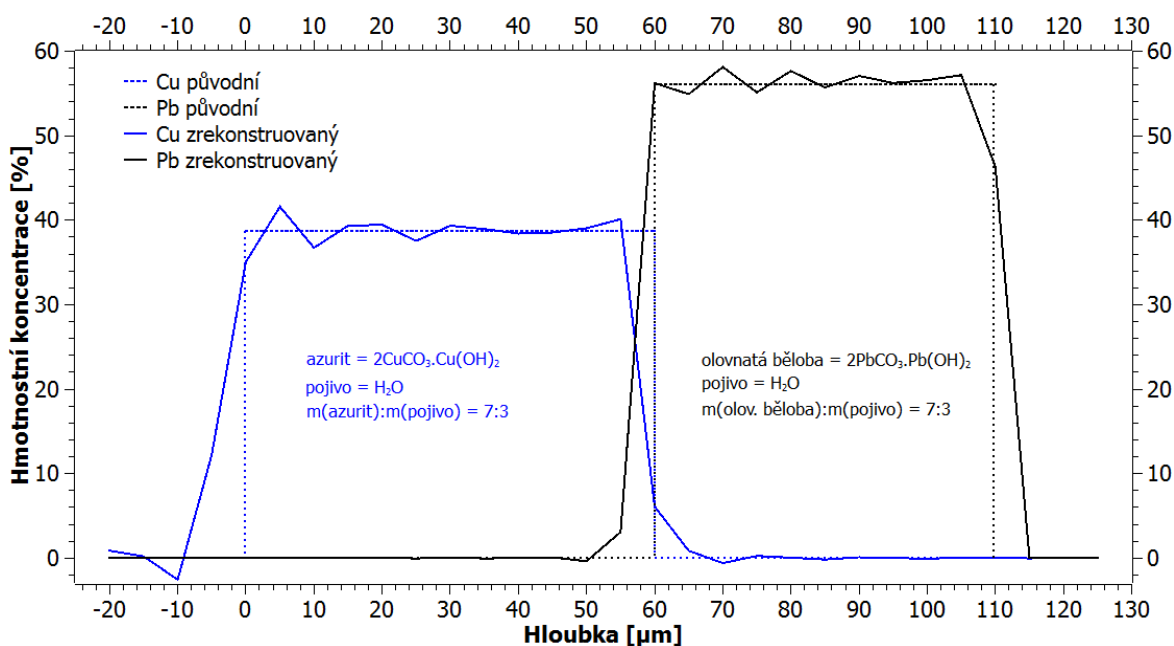
$$\cdot \exp \left\{ \Delta x \sum_{k=1}^{m-1} \left[\rho_1(x_k) \left(\frac{\mu_1(E_{Ef,Cu})}{\cos \psi} + \frac{\mu_1(E_{K_\alpha,Cu})}{\cos \vartheta} \right) + \rho_2(x_k) \left(\frac{\mu_2(E_{Ef,Pb})}{\cos \psi} + \frac{\mu_2(E_{L_\alpha,Pb})}{\cos \vartheta} \right) \right] \right\}, \quad (54)$$

kde μ je hmotnostní součinitel zeslabení, ψ a ϑ jsou úhly dopadu primárního záření X a detekce charakteristického záření X ($\psi = \vartheta = 45^\circ$). Index 1 opět značí svrchní vrstvu a index 2 vrstvu spodní.

Výsledkem procedury kvantifikace jsou profily hmotnostních koncentrací mědi $w_{Cu}(x)$ a olova $w_{Pb}(x)$, které byly zrekonstruovány s využitím předem vypočítaných celkových hustot barevných vrstev $\rho_1(x)$ a $\rho_2(x)$ a získaných profilů lokálních hustot $\rho_{Cu}(x)$ a $\rho_{Pb}(x)$:

$$w_{Cu}(x) = \frac{\rho_{Cu}(x)}{\rho_1(x)}, \quad w_{Pb}(x) = \frac{\rho_{Pb}(x)}{\rho_2(x)}. \quad (55)$$

Porovnání původních a zrekonstruovaných profilů hmotnostních koncentrací Cu a Pb je na obr. 32.



Obr. 32. Rekonstrukce profilů hmotnostní koncentrace Cu a Pb v hypotetickém dvojvrstvě vzorku maleb.

Z výsledků na obr. 32 je patrné, že vytvořená metoda kvantifikace umožnila s dobrou přesností zrekonstruovat profily koncentrace prvků v modelovém dvojvrstvě vzorku maleb. Nepřesnosti výsledných profilů (fluktuace hodnot koncentrací, nedokonalá strmost náběhu a poklesu) jsou dány procesem dekonvoluce a lze je ovlivnit volbou parametru λ . Pro oba profily (Cu i Pb) byla nalezena optimální hodnota $\lambda = 0,08$. Relativní odchylky zrekonstruovaných hodnot koncentrací a tloušťek jednotlivých vrstev v porovnání s původními hodnotami nepřesahují 7 %.

14. Kvantitativní konfokální μ -RFA fyzického standardu

14.1 Popis přípravy standardu a jeho charakteristika

Pro otestování algoritmu kvantitativní konfokální μ -RFA na hloubkových profilech reálného vzorku byl využit unikátní standard sestávající ze dvou velmi tenkých vzájemně se překrývajících barevných vrstev, který byl vytvořen v Chemicko-technologické laboratoři Národní galerie v Praze. Oranžová vrstva obsahuje minium (oxid olovnato – olovičitý), hnědá vrstva je tvořena červeným bolusem (železitou hlinkou). Oranžová a hnědá vrstva jsou nanášeny na sobě (v obou kombinacích spodní a svrchní vrstvy) a takto vytvořené dvouvrstvé vzorky jsou nanášeny na nakřídované destičce (viz obr. 33).



Obr. 33. Fotografie laboratorního standardu dvou překrývajících se barevných vrstev nanášených na nakřídované desce.

Kolegyně z Chemicko-technologické laboratoře Národní galerie v Praze poskytly následující popis přípravy tohoto standardu:

„Jako pojivo pro přípravu vrstev byla použita mastná tempera (vejce, zahuštěný olej a glycerin v hmotnostním poměru 3 : 1,5 : 0,25). Místo čerstvých vajec byla použita sušená,

kteřá se ředila vodou v poměru 1 : 3. Hmotnostní poměr pigmentu a pojiva se pro jednotlivé barevné vrstvy lišil – u minia byl poměr pigment : pojivo roven 1 : 1, u červeného bolusu pak 1 : 2. Pigmenty byly před přidáváním pojiva trošku zvlhčeny, aby se lépe roztíraly, takže do každé směsi bylo přidáno ještě malé množství vody. Takto připravené barevné vrstvy byly nanášeny na podklad (nakřídovanou desku), a to s využitím nanášecího pravítka (válečku) s šířkou štěrbinu 30 μm , a tedy tloušťka obou barevných vrstev by měla být 30 μm . Nakřídovaná deska ale není dokonale rovná, takže i tloušťka barevných vrstev může být proměnlivá a také je potřeba počítat s tím, že po zaschnutí se mohla změnit. Svrchní vrstva byla nanášena dostatečně dlouho po nanesení spodní, takže vrstvy by neměly být nijak promíchané.“

Aby bylo možno následně zhodnotit výsledky kvantifikace hloubkových profilů tohoto standardu, autor disertační práce se nejprve pokusil co nejpřesněji odhadnout hmotnostní koncentrace zájmových prvků v obou barevných vrstvách (Pb a Fe) na základě výše uvedeného popisu jejich přípravy, přičemž tloušťka obou barevných vrstev byla předpokládána jako 30 μm .

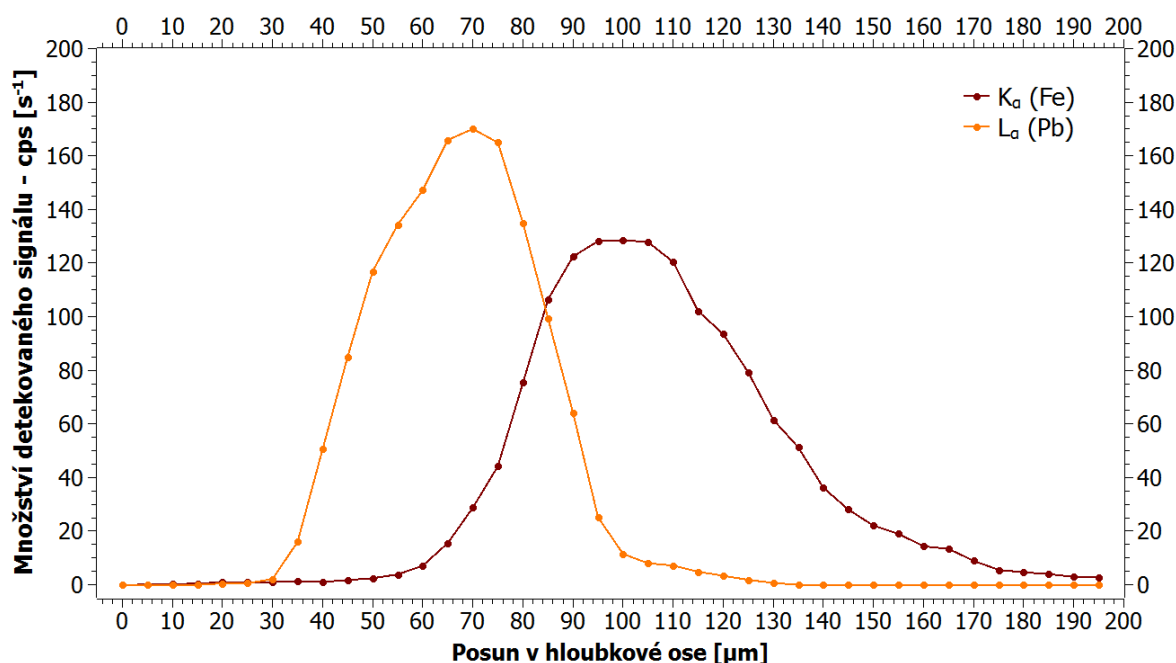
Oranžová vrstva byla připravena s využitím pigmentu minium od výrobce Kremer Pigmente GmbH & Co. KG [59]. Výrobce uvádí hustotu tohoto pigmentu jako 9 g/cm^3 . Nejprve byla odhadnuta hustota pojiva (mastné tempéry). První složkou pojiva jsou sušená vejce ředěná vodou. Hustota sušeného vejce byla uvažována jako 0,45 g/cm^3 [60] a po naředění vodou v poměru 1 : 3 (obj.) vyšla hustota této první složky směsi jako 0,86 g/cm^3 . Druhou složkou pojiva je zahuštěný olej – byl uvažován olivový olej o hustotě 0,91 g/cm^3 [61]. Třetí složkou je glycerin o hustotě 1,26 g/cm^3 [61]. Smícháním těchto tří složek v hmotnostním poměru 3 : 1,5 : 0,25 vzniklo pojivo o celkové hustotě 0,89 g/cm^3 . V případě oranžové vrstvy bylo minium smícháno s pojivem v hmot. poměru 1 : 1, a tedy **celková hustota této oranžové vrstvy vyšla 1,62 g/cm^3** . Následně byla určena lokální hustota a hmotnostní koncentrace olova v této oranžové vrstvě. Tento výpočet byl realizován na základě odhadu hmotnostního zastoupení přítomných prvků v celkové směsi při uvážení zvolených hmotnostních poměrů jednotlivých složek. Zastoupení jednotlivých prvků bylo stanoveno na základě aproximace jednotlivých složek vybranými sloučeninami s odpovídajícími chemickými vzorci. Např. sušené vejce bylo uvažováno jako molekula hlavního proteinu obsaženém v bílku – tzv. ovoalbumin ($\text{C}_{66}\text{H}_{105}\text{N}_{21}\text{O}_{23}$), olej byl aproximován kyselinou linolovou ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$) a glycerín byl uvažován jako molekula $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. Pigment minium představuje sloučeninu s chemickým vzorcem Pb_3O_4 . **Hmotnostní koncentrace olova** ve výsledné směsi (oranžové vrstvě) vyšla **45 %** a s využitím vztahu (55) byla následně odhadnuta **lokální hustota olova** v oranžové vrstvě jako **0,73 g/cm^3** .

Výše uvedené výpočty předpokládají, že oranžová vrstva je homogenní (tzn. lokální hustota olova je uvažována jako konstantní) a zanedbávají některé skutečnosti týkající se přípravy vrstvy (např. zvlhčení pigmentů před přidáváním pojiva či změnu hustoty po zaschnutí). Z těchto důvodů (a s uvážením aproximace složek pojiva pouze majoritně zastoupenými sloučeninami) je nutno výsledné hodnoty považovat pouze za přibližné.

Pro přípravu hnědé vrstvy byl použit pigment červený bolus (železitá hlinka) od stejného výrobce. Červený bolus představuje přírodní horninu: směs oxidů železitých (hematit Fe_2O_3 , goethit FeOOH) a hlinek (Al_2O_3 , SiO_2) [62], a tedy zájmovým prvkem pro měření hloubkového profilu hnědé vrstvy je železo. Poměry zastoupení uvedených složek ani celkovou hustotu tohoto pigmentu však výrobce bohužel neuvádí. Z tohoto důvodu tedy nemá smysl kvantifikovat obsah železa v této barevné vrstvě, protože v kombinaci s dalšími nejistotami vnesenými do výpočtu (viz předchozí odstavec) nelze ani přibližně stanovit hmotnostní koncentraci nebo lokální hustotu železa.

14.2 Měření hloubkových profilů fyzického standardu

Konfokální μ -RFA výše popsaného standardu byla provedena pro kombinaci hnědé spodní vrstvy a oranžové svrchní vrstvy. Měření probíhalo při napětí 50 kV, proudu 1 mA a velikosti kroku posunu aparatury 5 μm . Celkem bylo naměřeno 40 spekter a doba nabírání jednoho spektra byla 180 s. Naměřené hloubkové profily zájmových prvků Pb a Fe charakterizujících obě barevné vrstvy jsou uvedeny na obr. 34. Hloubkové profily jsou pro účely kvantifikace vyjádřeny v jednotce cps (počet impulsů/s), a vyjadřují tedy absolutní množství detekovaného signálu.



Obr. 34. Naměřený hloubkový profil Fe a Pb v dvouvrstvě standardu maleb.

Aby bylo možno provést dekonvoluci naměřených hloubkových profilů s odpovídající efektivní funkcí citlivosti $\eta'_i(E_{ef}, E_i, x)$, byla nejprve provedena kalibrace za účelem zjištění aktuálních hodnot parametrů $\sigma_{i,ef}^x$ a $\varphi_0\eta_{i,ef}$ pro linky K_α (Fe) a L_α (Pb). Kalibrace byla realizována měřením hloubkových profilů tenkých folií a výsledné hodnoty kalibračních parametrů byly získány jako střední hodnoty ze čtyř měření:

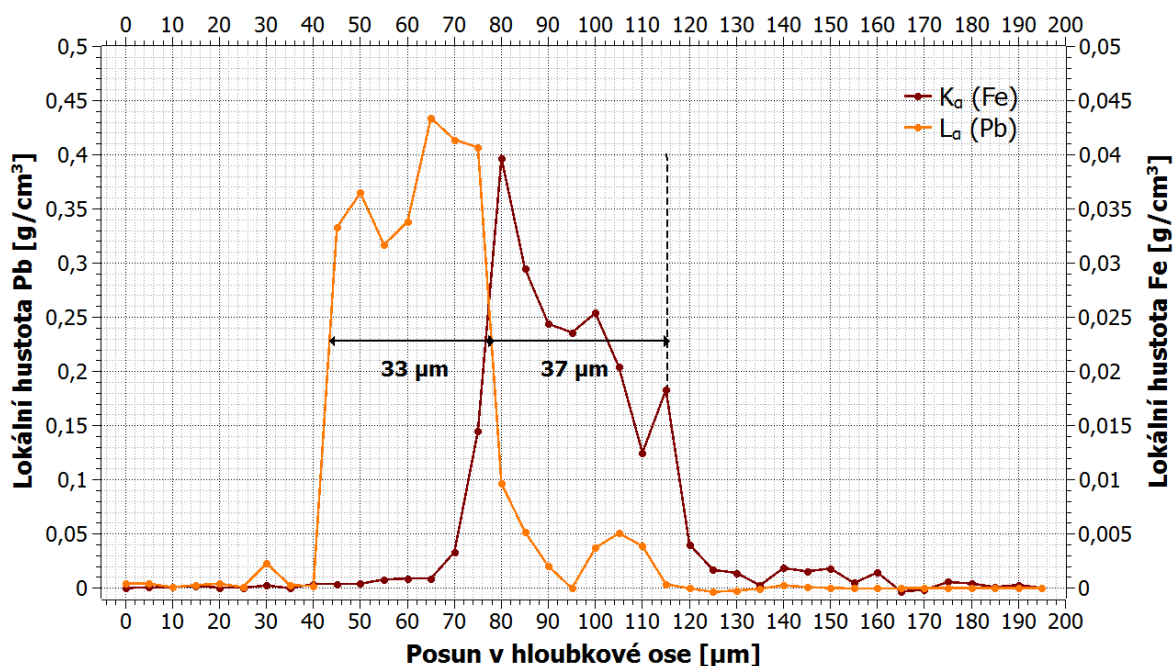
- **Fe:** $\sigma_{i,ef}^x = (17,7 \pm 0,5) \mu\text{m}$; $\varphi_0\eta_{i,ef} = (697 \pm 38) \text{ cps}\cdot\text{cm}$
- **Pb:** $\sigma_{i,ef}^x = (15 \pm 1) \mu\text{m}$; $\varphi_0\eta_{i,ef} = (56 \pm 17) \text{ cps}\cdot\text{cm}$.

14.3 Kvantitativní vyhodnocení hloubkových profilů

Naměřené hloubkové profily linek K_α (Fe) a L_α (Pb) (viz obr. 34) byly vyhodnoceny procedurou kvantitativní konfokální μ -RFA popsanou v kapitole 12. Nejprve byla provedena dekonvoluce profilů K_α (Fe) a L_α (Pb) vyjádřených v jednotce cps (s^{-1}) s odpovídající efektivní funkcí citlivosti $\eta'_i(E_{ef}, E_i, x)$ určenou dle vztahu (46). Pro linku K_α (Fe) byla do vztahu (46) dosazena hodnota $\sigma_{i,ef}^x = 18 \mu\text{m}$ a hodnota součinu $\varphi_0\sigma_{Fe,ef}\eta_{i,ef} = 2,23967 \cdot 10^{16} \text{ cps}\cdot\mu\text{m}^3/\text{g}$, pro linku L_α (Pb) pak hodnoty $\sigma_{i,ef}^x = 15 \mu\text{m}$ a $\varphi_0\sigma_{Pb,ef}\eta_{i,ef} = 8,80387 \cdot 10^{14} \text{ cps}\cdot\mu\text{m}^3/\text{g}$. Dekonvoluce byla realizována v programu Matlab s využitím algoritmu popsaného v kapitole 12.3. Výsledné profily lokálních hustot Fe a Pb vyjádřené v jednotce $\text{g}/\mu\text{m}^3$ byly převedeny na jednotku g/cm^3 .

Následně byla provedena korekce těchto profilů lokálních hustot Fe a Pb na absorpci záření X dle vztahu (53). Pro tento účel byly z databáze NIST XCOM: Photon Cross Sections Database [55] převzaty hodnoty hmotnostních součinitelů zeslabení v materiálu o složení a hustotě odpovídající oranžové vrstvě: pro energii linky L_α (Pb) = 10,55 keV byla uvažována hodnota $\mu(E_{L_\alpha,Pb}) = 53,7 \text{ cm}^2/\text{g}$ a pro efektivní energii $E_{L_\alpha,Pb,ef} = 16,84 \text{ keV}$ byla uvažována hodnota $\mu(E_{L_\alpha,Pb,ef}) = 60,9 \text{ cm}^2/\text{g}$. Korekce na zeslabení profilu K_α (Fe) byla ale provedena pouze pro svrchní oranžovou vrstvu - korekce na zeslabení v samotné hnědé vrstvě skutečně nebyla z důvodu neznalosti složení a hustoty této vrstvy.

Výsledné profily lokálních hustot Fe a Pb jsou uvedeny v grafu na obr. 35. Na základě strmého nárůstu a poklesu závislostí lokálních hustot lze zřetelně vymezit polohu obou barevných vrstev. Tloušťka svrchní oranžové vrstvy tak byla určena jako **33 μm** a tloušťka spodní hnědé vrstvy jako **37 μm** . V porovnání s předpokládanou hodnotou tloušťky obou vrstev (30 μm) jsou tyto výsledky poměrně uspokojivé vzhledem ke všem nejistotám vstupujícím do tohoto experimentu - např. fluktuace naměřených hodnot hloubkového profilu, nejistoty hodnot kalibračních parametrů, pravděpodobná nerovnoměrnost vrstev v důsledku jejich přípravy a z toho plynoucí nejistota skutečné tloušťky vrstev v měřeném bodě apod.



Obr. 35. Zrekonstruované profily lokálních hustot Fe a Pb v dvouvrstevném standardu maleb.

Na základě výsledků na obr. 35 lze vyvodit následující závěry ohledně zrekonstruovaných hodnot lokálních hustot. V případě profilu Fe lze pozorovat postupný pokles lokální hustoty v rámci hnědé vrstvy, který je způsoben tím, že nebyla aplikována korekce na zeslabení v této vrstvě. Na začátku hnědé vrstvy (po korekci na zeslabení od svrchní oranžové vrstvy) je lokální hustota železa asi $0,04 \text{ g/cm}^3$, a je tedy přibližně desetkrát menší než lokální hustota olova ve svrchní vrstvě. Hmotnostní koncentraci železa však nelze stanovit kvůli neznalosti celkové hustoty hnědé vrstvy.

V případě profilu linky L_{α} (Pb) byl pokles lokální hustoty olova kompenzován korekcí na absorpci v oranžové vrstvě. Lze však pozorovat fluktuace hodnot lokální hustoty olova v rozmezí cca $0,32 - 0,43 \text{ g/cm}^3$. Toto kolísání může být způsobeno statistickými odchylkami naměřeného počtu impulsů v různých bodech hloubkového profilu, které způsobují jeho nehladkost – při dekonvoluci je toto kolísání ještě více zesíleno. Druhým důvodem fluktuací lokální hustoty může být samotný charakter měřeného vzorku - nerovnoměrné rozložení olova v oranžové vrstvě (viz obr. 37 a komentář v následující kapitole). Výsledné hodnoty lokální hustoty olova odpovídají hmotnostní koncentraci olova v oranžové vrstvě cca 20 – 27 %. Tyto výsledky se tedy bohužel odchyľují od předpokládaných skutečných hodnot (lokální hustota $0,73 \text{ g/cm}^3$ a hmotnostní koncentrace 45 %). Lze tedy shrnout, že na rozdíl od určení tloušťek obou barevných vrstev nebyly v případě stanovení lokálních hustot a hmotnostních koncentrací zájmových prvků dosaženy uspokojivé výsledky - nesoulad však může být naopak způsoben nepřesným stanovením těchto skutečných hodnot lokálních hustot a hmotnostních koncentrací vrstev fyzického standardu.

15. Kvantitativní konfokální μ -RFA historických a uměleckých děl

Tato kapitola se zabývá problematikou aplikované kvantitativní konfokální μ -RFA historických či uměleckých předmětů s důrazem na vzorky maleb. Snahou je zhodnotit možnosti kvantitativní analýzy reálných vzorků s ohledem na jejich charakter a na omezení způsobená jejich odlišností od idealizovaného případu standardních vzorků. Uvedené poznatky vychází jak z testování algoritmu kvantifikace na hypotetickém a fyzickém standardu, tak i z doposud uskutečněných analýz historických a uměleckých děl. V této kapitole jsou též popsány jisté nežádoucí vlastnosti přístroje pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze, které v důsledku omezují přesnost kvantitativního vyhodnocení dat.

15.1 Omezení způsobená charakterem měřených vzorků

Přístroj pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze byl již využit v řadě zajímavých experimentů při výzkumu různých typů předmětů (příklady uskutečněných aplikací jsou uvedeny v kapitole 10.2). Každý analyzovaný vzorek je unikátní a liší se svými rozměry či složením od doposud měřených předmětů. Přesto lze zkoumané vzorky rozdělit do několika skupin dle jejich nejčastějšího typu.

První skupinu představují kovové předměty (obvykle archeologické nálezy). Příkladem uskutečněných analýz těchto typů vzorků je již zmíněná analýza kovové spony z opasku [43], dále výzkum kovového vlákna ze středověku [63] nebo konfokální μ -RFA stříbrného víčka s glazurovanou dekorací, nalezeného v archeologické lokalitě u Mušova [64]. Výhodou konfokální μ -RFA kovových vzorků je zpravidla poměrně vysoká intenzita detekovaného signálu díky vyšší hustotě kovů a díky tomu, že prvky jako Cu, Fe, Zn apod. mají vhodné hodnoty energie fotonů char. záření X, které jsou dobře buzeny a také účinně přenášeny polykapilární optikou. Potenciální omezení při kvantitativní konfokální μ -RFA kovových vzorků může způsobit částečná koroze povrchu předmětu, což se může projevit zvýšenou nerovností povrchu, ale i změnami lokální hustoty kovového prvku, protože např. při rezavění železných předmětů se mění chemická forma železa (vytváří se vrstva hydratovaného oxidu železitého). Vlivem koroze se dokonce může značně měnit i samotné prvkové složení (např. v důsledku transportu nečistot z půdy). Pro kovové vzorky (archeologické nálezy) je často typické, že jejich povrch je v požadovaném bodě analýzy nerovný - ať už vlivem samotného tvaru předmětu (či jeho povrchové dekorace) nebo v důsledku charakteru použitého kovového materiálu. Nerovnost povrchu může vyústit v nepřesné vyhodnocení tloušťky zkoumané vrstvy v případě, že při měření hloubkového profilu nevstupuje konfokální objem do vzorku kolmo na jeho povrch. Vyšší hustota kovů však představuje principiální limitaci pro využití vypracované procedury kvantifikace

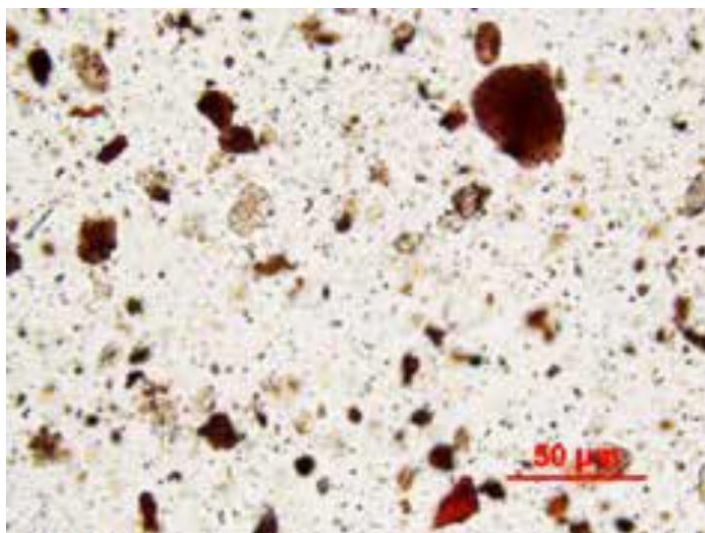
založené na technice přímé dekonvoluce, protože jak již bylo vysvětleno na konci kap. 11.2, tato metoda je kvůli zanedbání absorpce záření X v konfokálním objemu aplikovatelná pouze v případě lehkých matric s nízkou hustotou – tuto podmínku kovové vzorky bohužel nesplňují.

Další specifickou aplikací konfokální μ -RFA je analýza vrstev inkoustů na papíru, pergamenech apod. Takovýto vzorek většinou obsahuje jednu vrstvu tvořenou inkoustem obsahujícím kovové prvky a pod ní je vrstva podkladu (papír či pergamen), která může mít poměrně velkou tloušťku. Někdy bývá pergamen uchycen např. na další podložce (kov, sklo). Pro zjištění vlastností svrchní inkoustové vrstvy je ideální provést měření hloubkových profilů minimálně ve dvou bodech (v inkoustu a mimo něj). Vzhledem k lehké matrici je pro tento druh vzorku typický velký hloubkový rozsah měření – doposud maximální dosažená hodnota rozsahu měření byla 500 μm , a tedy v tomto hloubkovém profilu bylo naměřeno 100 jednotlivých spekter s krokem posunu 5 μm a celková doba měření tohoto hloubkového profilu přesáhla 200 minut. Pro kvantitativní rekonstrukci inkoustové vrstvy může být nežádoucí její rozmazání způsobené vpíjením inkoustu do podkladové vrstvy. Pro názornost je na obr. 36 uvedena detailní fotografie z konfokální μ -RFA tohoto typu vzorku. Je možno si povšimnout, že přesně zaměřit konfokální objem na oblast s inkoustem (černé písmeno) není kvůli malé velikosti písmena triviální – protože aparatura není vybavena zaměřovacím laserem, je většinou nutné nastavit přesný bod analýzy pomocí polohy radiochromního filmu, na kterém se vytvoří tečka v místě dopadu fokusovaného svazku primárního záření X.



Obr. 36. Fotografie z konfokální μ -RFA vzorku inkoustu na pergamenu.

Nejdůležitějším typem analyzovaných vzorků v rámci této disertační práce jsou malby, které obsahují vícevrstvé systémy barevných vrstev tvořených různými pigmenty. Metoda kvantifikace hloubkových profilů představená v kap. 12 je přizpůsobena právě tomuto typu vzorků, a to ze dvou důvodů. Prvním důvodem je zamýšlené primární využití přístroje pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze, který je konstrukčně přizpůsoben analýzám maleb s možností in-situ měření. Druhým důvodem je potenciál tohoto typu vzorků vyhovět podmínce lehké matrice s nízkou hustotou (kvůli zanedbání absorpce v konfokálním objemu) - v rámci testování metody kvantifikace na hypotetickém a fyzickém standardu maleb se odhad hustot barevných vrstev pohyboval v rozmezí 1,6 – 2,6 g/cm³. Problémem při výpočtech hustot barevných vrstev je ale neznalost hustot některých pigmentů. Specializované databáze pigmentů (jako např. [62], [65] nebo [66]) tuto informaci často neuvádějí - pro popis pigmentů z hlediska jejich praktického použití jsou v databázích uvedeny důležitější charakteristiky, než je hustota, a to např. chemická stabilita, citlivost na světlo, opacita atd. Výrobce pigmentů užitých v této disertační práci (Kremer Pigmente GmbH & Co. KG) [59] uvádí informaci o hustotě pouze u některých pigmentů. Další omezení pro kvantitativní konfokální μ -RFA barevných vrstev na malbách je způsobeno samotnou strukturou pigmentů. Výsledná barevná vrstva vzniká smícháním daného pigmentu s určitým pojivem. Pigment má však často formu „roztrošených“ zrn (viz obr. 37), a tedy příslušný zájmový prvek (v případě obr. 37 se jedná o červený bolus, a tedy Fe) může být v dané barevné vrstvě rozložen značně nehomogenně, což se projeví odlišnými hodnotami lokální hustoty tohoto prvku v rámci jedné vrstvy (v závislosti na tom, do jakého místa se „trefí“ konfokální objem při měření hloubkového profilu).



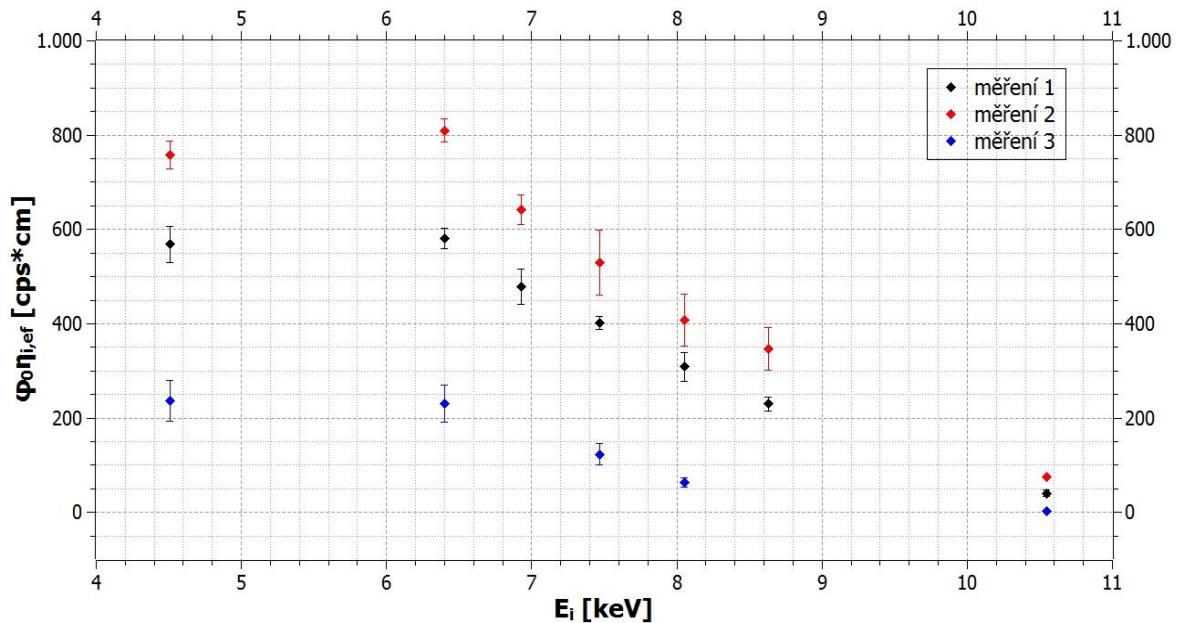
Obr. 37. Fotografie zvětšeného obrazu pigmentu červeného bolusu od výrobce Kremer Pigmente – pozorováno v polarizovaném světle s využitím polarizačního mikroskopu Nikon Eclipse E600 [62].

15.2 Nestabilita zařízení pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze

Poznatky uvedené v této kapitole jsou vztaženy pouze ke konkrétnímu zařízení pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze, protože souvisí přímo s charakterem tohoto zařízení a jeho konstrukčními vlastnostmi. V průběhu různých experimentů při konstrukci a kalibraci tohoto přístroje i početných měření reálných historických vzorků byly pozorovány fluktuace toku detekovaného charakteristického záření X za stejných měřicích podmínek. Tyto změny množství detekovaného signálu jsou způsobeny nestabilitou tohoto zařízení pro konfokální μ -RFA, kterou lze podle příčin vzniku rozdělit na krátkodobou a dlouhodobou.

Krátkodobá nestabilita představuje pokles množství detekovaného charakteristického záření X ihned po zapnutí přístroje. Tento jev byl detailněji diskutován v kapitole 6.1. Jak lze pozorovat z grafu na obr. 15, množství detekovaného charakteristického záření X nejprve klesá a po cca jedné hodině provozu zařízení dojde k jeho ustálení na téměř konstantní hodnotě. Příčinou tohoto jevu může být postupná změna teploty jednotlivých součástí přístroje pro konfokální μ -RFA po zapnutí rentgenky. Při kvalitativní konfokální μ -RFA nebo při orientačním měření s cílem alespoň detekovat případnou vrstevnatou strukturu vzorku nepředstavuje krátkodobá nestabilita zásadní problém, ale při kvantifikaci hloubkových profilů se tento efekt musí brát v úvahu, protože je kladen požadavek na přesné vyhodnocování absolutních četností impulsů měřených linek charakteristického záření X. Praktickým důsledkem krátkodobé nestability je tedy v případě kvantitativní konfokální μ -RFA nutnost po zapnutí přístroje vyčkat na ustálení toku detekovaného signálu před zahájením vlastního měření.

Při kalibračních experimentech (zejména při optimalizaci konfokálního uspořádání a také při měření citlivosti $\varphi_0\eta_{i,ef}$) bylo dále zjištěno, že i přes zachování stejných nastavitelných měřicích podmínek (tzn. stejné hodnoty napětí a proudu, totožný vzorek a stejná poloha sekundární optiky) se četnost detekovaných impulsů charakteristického záření X po delším čase mění, což lze označit jako dlouhodobou nestabilitu zařízení. Z důvodu tohoto zjištění byl proveden experiment, jehož cílem bylo porovnat hodnoty citlivosti $\varphi_0\eta_{i,ef}$ přístroje pro konfokální μ -RFA pro stejné linky charakteristického záření X naměřené opakovaně za stejných měřicích podmínek, ale v různé době od sebe. V grafu na obr. 38 jsou uvedeny výsledky tohoto srovnávacího experimentu. Černě (měření 1) jsou znázorněny původně stanovené hodnoty $\varphi_0\eta_{i,ef}$, které byly uvažovány pro účely tvorby algoritmu kvantifikace (viz obr. 28). Toto měření bylo po třech měsících za zcela stejných podmínek zopakováno – výsledky jsou na obr. 38 vyznačeny červeně (měření 2). Tyto výsledné hodnoty $\varphi_0\eta_{i,ef}$ byly získány opět jako střední hodnoty z celkem 5 měření pro každou hodnotu E_j . Po dalších šesti měsících bylo stejné měření opět zopakováno – získané hodnoty $\varphi_0\eta_{i,ef}$ jsou v grafu na obr. 38 vykresleny modře (měření 3).



Obr. 38. Opakované měření citlivosti $\varphi_0\eta_{i,ef}$ přístroje pro konfokální μ -RFA.

Jak je vidět z výsledků na obr. 38, hodnoty citlivosti $\varphi_0\eta_{i,ef}$ tohoto přístroje pro konfokální μ -RFA pro stejné linky charakteristického záření X se v delším časovém horizontu mění. Lze však pozorovat, že trend závislosti $\varphi_0\eta_{i,ef}$ na hodnotě E_i zůstává stejný. Kromě citlivosti byly také vyhodnoceny hodnoty velikostí konfokálního objemu $\sigma_{i,ef}^x$ – ty se však v čase nemění a pro danou polohu sekundární optiky zůstávají stejné (hodnoty $\sigma_{i,ef}^x$ z měření 2 a 3 v rámci odchylek odpovídaly hodnotám z měření 1, které jsou zobrazeny v grafu na obr. 27).

Jednou z možných příčin této dlouhodobé nestability způsobující změny hodnot $\varphi_0\eta_{i,ef}$ je samotná konstrukce přístroje pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze – sekundární optika není pevně zafixována, ale je umístěna na pohyblivé plošině, tudíž nelze vyloučit mírný posun této plošinky se sekundární optikou v dlouhém časovém horizontu, který způsobí změnu množství detekovaného charakteristického záření X. K těmto drobným posunům sekundární optiky mohou také přispívat i neideální podmínky laboratoře, ve které je zařízení umístěno (podlaha vykazuje mírné vibrace, teplota v laboratoři je nestálá se značnými výkyvy během roku apod.)

Kvůli této dlouhodobé nestabilitě konfokálního uspořádání tedy nelze zaručit trvalou platnost výsledků kalibračních měření provedených v určité době. Z těchto důvodů je nutné čas od času (např. po půl roce) provést kontrolní kalibrační měření a podle výsledků poupravit polohu sekundární optiky (tzn. aktualizovat absolutní souřadnice její polohy v prostoru) tak, aby bylo zajištěno správné konfokální uspořádání. Pro kvalitativní analýzy tato dlouhodobá nestabilita naštěstí také nepředstavuje žádné výrazné omezení, protože

drobný posun sekundární optiky při alespoň částečném zachování překryvu ohnisek obou optik nenaruší funkčnost přístroje (při zachování dostatečné hodnoty FWHM lze rozlišit jednotlivé vrstvy). Kvantitativní konfokální μ -RFA však vyžaduje vyhodnocení absolutních četností detekovaných impulsů a pro následnou rekonstrukci profilů koncentrací přítomných prvků technikou přímé dekonvoluce hloubkových profilů je nutno znát aktuální hodnoty citlivosti $\varphi_0\eta_{i,ef}$ pro tyto prvky. Z důvodu dlouhodobé nestability by tedy bylo zapotřebí vždy před každou kvantitativní analýzou neznámého vzorku (nebo ihned po ní) provést kalibrační měření na tenké fólii (z odpovídajícího materiálu) pro určení aktuálních hodnot $\varphi_0\eta_{i,ef}$ a $\sigma_{i,ef}^x$ pro ty linky charakteristického záření X, jejichž hloubkový profil má být kvantitativně vyhodnocen.

15.3 Důsledky pro kvantitativní konfokální μ -RFA vzorků maleb

Podstatným omezením pro kvantifikaci hloubkových profilů naměřených na vzorcích maleb není jen výše zmíněná nehomogenita samotných pigmentů, ale i fakt, že autor dané malby při přípravě barevné vrstvy smíchal pigment (či směs pigmentů) s pojivem, a to pro nás v neznámém poměru. S tím souvisí skutečnost, že pojivo bývá obvykle tvořeno např. vodou, vaječným žloutkem, olejem apod., a obsahuje tedy lehké organické prvky, které jsou metodou RFA neměřitelné (představují tzv. temnou matici). Neznalost složení temné matrice obecně představuje zásadní omezení při kvantitativní (konfokální) μ -RFA neznámých vzorků, protože zabraňuje přesnému určení hustoty a prvkového zastoupení zkoumané vrstvy, což mimo jiné komplikuje provedení korekce na zeslabení hloubkových profilů zájmových prvků. Tento problém lze dobře ilustrovat porovnáním výsledků kvantifikace hypotetického a skutečného standardu. Při kvantifikaci hypotetického standardu, přesně a kompletně definovaného, byly hodnoty tlouštěk jednotlivých vrstev a koncentrací přítomných prvků zrekonstruovány s využitím představené procedury s chybou menší než 7 %. Avšak v případě kvantitativní konfokální μ -RFA fyzického standardu se projevila jeho nedokonalá charakterizace, tzn. nejistota v odhadu hustoty a prvkového zastoupení, v kombinaci se všemi komplikujícími faktory diskutovanými v předchozích podkapitolách, což vyústilo ve značně nepřesnější výsledky, zejména v případě rekonstrukce profilu hmotnostní koncentrace olova. Na základě výsledků kalibračních měření a testování algoritmu kvantifikace na standardech maleb lze tedy předpokládat, že při kvantitativní konfokální μ -RFA barevných vrstev na historických malbách, o jejichž složení, hustotě a povaze temné matrice nejsou dopředu známy žádné informace, nejspíš nebude rekonstrukce profilů hmotnostní koncentrace přítomných prvků s využitím představené procedury poskytovat výsledky s dostatečnou přesností.

Je důležité si také položit otázku, jaký druh informací získaných z kvantitativního vyhodnocení hloubkových profilů má vůbec skutečný význam pro interpretaci analyzované malby. I pouhé stanovení druhu použitých pigmentů někdy umožňuje

identifikovat autora malby a také může v některých případech posloužit pro ověření pravosti díla [41], a to např. v situacích, kdy je identifikován určitý prvek (a následně pigment), který v předpokládané době vzniku díla ještě nemohl být používán. Jak již bylo zmíněno v úvodu kap. 12, někdy však nemusí být pouhé určení užitých pigmentů pro identifikaci díla dostačující, protože více autorů mohlo užít totožných pigmentů. Rozpoznání struktury barevných vrstev a informace o jejich tloušťce však již může představovat klíč k identifikaci autora zkoumané malby či jeho dílny [41, 57]. Lze však pochybovat o výpovědní hodnotě informace o hmotnostní koncentraci určitého prvku reprezentujícího daný pigment pro účely interpretace získaných výsledků. Je totiž pravděpodobné, že daný autor mohl při vytváření určité barevné vrstvy např. na dvou různých malbách (nebo i na různých místech jedné malby) aplikovat směs pigmentu s pojivem v odlišném poměru - ať už úmyslně nebo vlivem nedokonalé přípravy barevné vrstvy.

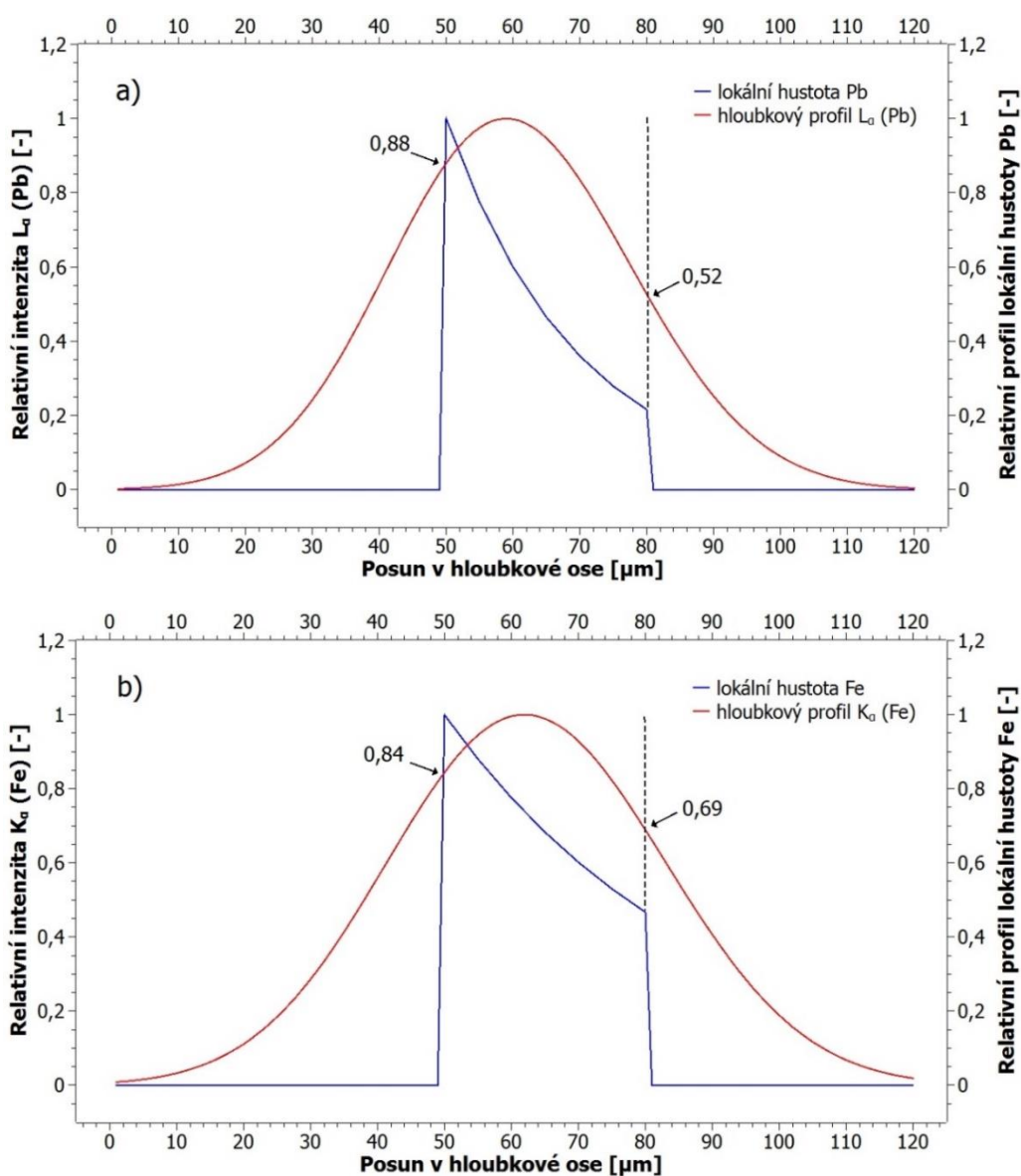
Z výše uvedených závěrů se proto jako primární cíl pokročilého zpracování hloubkových profilů vzorků maleb jeví získání informace o složení a sledu aplikovaných vrstev a jejich tloušťce spíše než určení hmotnostní koncentrace prvků přítomných v analyzované barevné vrstvě. Je však nutno podotknout, že i pouhá kvalitativní konfokální μ -RFA může přinést důležité a vypovídající informace o zkoumané malbě. Příkladem je již zmíněná analýza deskových maleb z 15. století [41], při které byl i bez kvantifikace hloubkových profilů zjištěn prokazatelný rozdíl tlouštěk modrých a červených vrstev – tento fakt napomohl rozpoznat techniku tvorby malby a přiřadit ji ke konkrétní autorské dílně.

16. Alternativní metoda určování tloušťky vrstev vzorků maleb

16.1 Koncept hraničních hodnot h_{hor} a h_{dol}

V této kapitole je navržen nový způsob odhadu tloušťky barevných vrstev na vzorcích maleb. Uvedený přístup představuje kombinaci vyhodnocení naměřených hloubkových profilů zájmových prvků a simulace teoretických hloubkových profilů těchto prvků. Princip spočívá v určení hloubkových souřadnic odpovídajících určitým „hraničním“ hodnotám nárůstu a poklesu hloubkových profilů měřených prvků. Pro nastínění principu tohoto postupu jsou uvažovány hloubkové profily prvků Pb a Fe naměřené na fyzickém dvouvrstevném standardu maleb. Nejprve byly nasimulovány teoretické hloubkové profily obou prvků Pb a Fe (analogicky jako v kap. 13). Profil Pb byl napočítán v barevné vrstvě, jejíž hustota a prvkové složení odpovídaly spodní barevné vrstvě v hypotetickém standardu ($\rho = 2,6 \text{ g/cm}^3$). Tloušťka vrstvy byla zvolena právě $30 \mu\text{m}$ (dle předpokladu tlouštěk vrstev ve fyzickém standardu) a hodnoty kalibračních parametrů $\sigma_{i,ef}^x$ a $\varphi_0\eta_{i,ef}$ pro linku L_α (Pb) odpovídaly výsledkům kalibrace v rámci kvantifikace fyzického standardu, tj. $\sigma_{i,ef}^x = 15 \mu\text{m}$ a $\varphi_0\eta_{i,ef} = 56 \text{ cps}\cdot\text{cm}$. Velikost kroku posunu konfokálního objemu byla zvolena jako $5 \mu\text{m}$. Analogicky byl nasimulován také hloubkový profil Fe ve vrstvě o

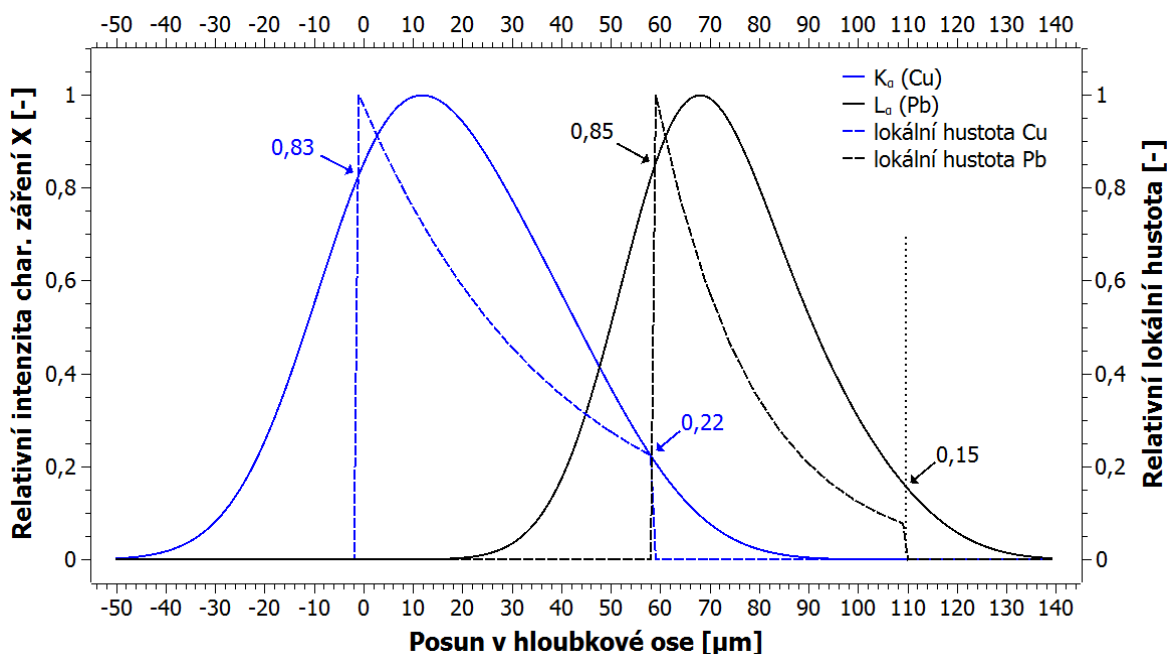
tloušťce 30 μm , jejíž hustota a prvkové složení byly aproximovány svrchní vrstvou v hypotetickém standardu maleb ($\rho = 2,2 \text{ g/cm}^3$). Takto zvolené hodnoty hustot vrstev a prvkového zastoupení sice nedopovídají přesně hodnotám ve vrstvách fyzického standardu maleb (v případě hnědé vrstvy fyzického standardu ostatně nebyla hustota ani určována) – to ale umožní zhodnotit potenciál navržené metody pro analýzy vrstev reálných vzorků, které nejsou dostatečně přesně definovány. Hodnoty kalibračních parametrů pro linku K_α (Fe) byly opět v souladu s hodnotami uvažovanými při kvantitativní analýze fyzického standardu, a tedy $\sigma_{i,ef}^x = 17,7 \mu\text{m}$ a $\varphi_0\eta_{i,ef} = 697 \text{ cps}\cdot\text{cm}$. Takto nasimulované hloubkové profily Pb a Fe byly porovnány s původními profily lokálních hustot Pb a Fe v uvažovaných vrstvách o tloušťce 30 μm , které byly pro účely srovnání znormovány (viz obr. 39).



Obr. 39. Srovnání relativních profilů lokálních hustot (modře) a simulovaných hloubkových profilů (červeně) Pb (a) a Fe (b) v barevné vrstvě o tloušťce 30 μm .

Cílem simulací těchto hloubkových profilů je určit, v jaké jejich části lze pozorovat začátek a konec barevné vrstvy obsahující Pb, resp. Fe. Jak je vidět z výsledných grafů na obr. 39, začátek vrstvy obsahující olovo náleží hloubkové souřadnici s asi 88 % nárůstu profilu L_{α} (Pb) a konec této vrstvy lze pak přiřadit souřadnici odpovídající 52 % poklesu tohoto hloubkového profilu. Hranice vrstvy železa jsou potom vymezeny hodnotami 84 % nárůstu a 69 % poklesu hloubkového profilu K_{α} (Fe). Takto definované procentuální hodnoty nárůstu, resp. poklesu hloubkového profilu můžeme pro účely dalšího popisu této metody označit jako tzv. *horní* (h_{hor}), resp. *dolní* (h_{dol}) *hraniční hodnoty*.

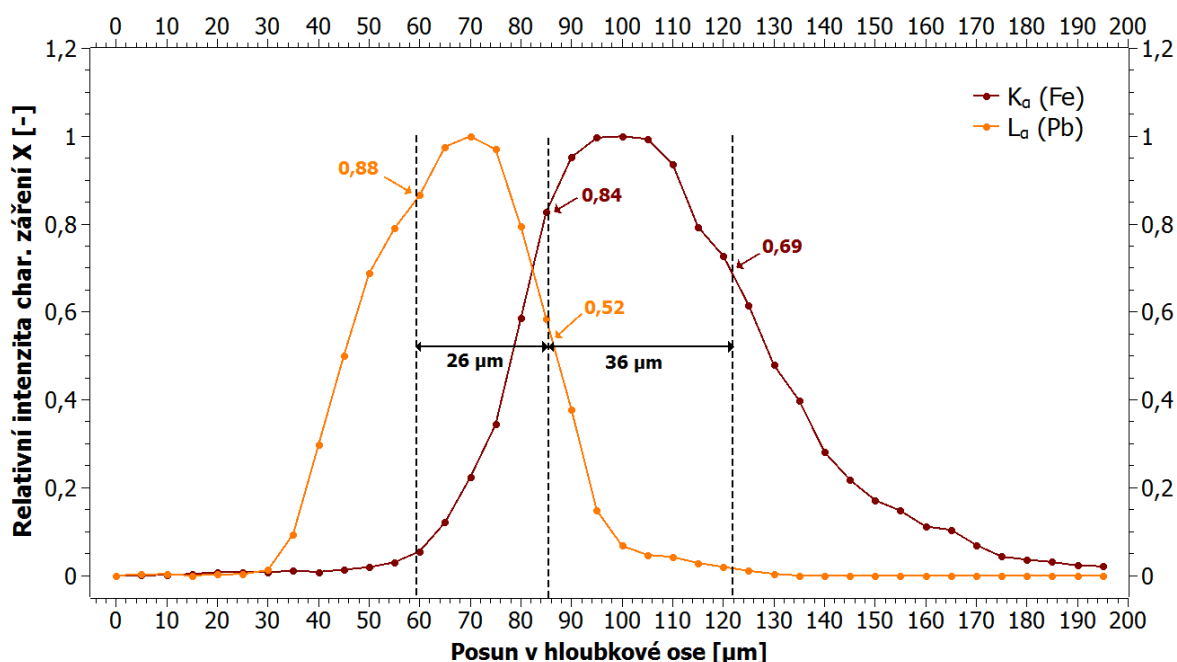
Lze předpokládat, že tyto hraniční hodnoty budou záviset mimo jiné na tloušťce vrstev. Pro názornost je na obr. 40 uvedeno analogické srovnání simulovaných hloubkových profilů a relativních lokálních hustot prvků Cu a Pb v hypotetickém standardu maleb, jehož kvantifikace byla popsána v kap. 13. Připomeňme jen, že tloušťka spodní, resp. svrchní vrstvy v tomto standardu byla zvolena jako 50, resp. 60 μm . Z porovnání výsledků na obr. 39 a 40 je patrný rozdíl hraničních hodnot hloubkových profilů. Protože hloubkový profil Pb byl simulován v obou případech ve vrstvě o shodné hustotě (obě vrstvy se liší pouze tloušťkou), lze tyto změny v hraničních hodnotách odůvodnit odlišnou tloušťkou vrstev. Při porovnání obou hloubkových profilů Pb (obr. 39a a 40) je vidět, že výrazněji se změna v tloušťce vrstvy projevila v případě dolní hraniční hodnoty ($h_{dol} = 15\%$ u vrstvy o tloušťce 50 μm oproti $h_{dol} = 52\%$ u vrstvy silné 30 μm).



Obr. 40. Srovnání relativních profilů lokálních hustot (přerušovaná čára) a simulovaných hloubkových profilů (plnou čarou) Cu a Pb v hypotetickém standardu maleb.

16.2 Princip metody – ukázka na fyzickém standardu maleb

Myšlenka navrženého způsobu vyhodnocení tloušťek vrstev pak spočívá v aplikaci výše uvedeného postupu, ale v obráceném pořadí - cílem je na základě předem stanovených hodnot h_{hor} a h_{dol} hloubkového profilu daného prvku určit hloubkové souřadnice hranic vrstvy, která tento prvek obsahuje, a odhadnout tak její tloušťku. Tento postup byl otestován na naměřených hloubkových profilech Fe a Pb ve fyzickém standardu maleb. Na těchto hloubkových profilech byly vyznačeny hraniční hodnoty h_{hor} a h_{dol} v souladu s výsledky simulací těchto profilů (dle obr. 39). Na základě odečtení hloubkových souřadnic odpovídajících těmto hodnotám h_{hor} a h_{dol} pak byla stanovena tloušťka obou vrstev (viz obr. 41). Tloušťka svrchní oranžové vrstvy tak byla touto metodou určena jako **26 μm** a tloušťka spodní hnědé vrstvy jako **36 μm** . Při porovnání s výsledky získanými procedurou kvantitativní konfokální $\mu\text{-RFA}$ (viz kap. 14.3) lze pozorovat velmi dobrou shodu v případě určení tloušťky spodní hnědé vrstvy obsahující Fe. V případě vyhodnocení tloušťky svrchní vrstvy obsahující Pb poskytla alternativní metoda nižší hodnotu oproti kvantitativní proceduře. Může to být způsobeno tím, že hodnoty h_{hor} a h_{dol} byly vyhodnoceny na „nevyhlazeném“ hloubkovém profilu, který je poznamenán fluktuacemi. Jak lze totiž pozorovat na hloubkovém profilu linky L_{α} (Pb) na obr. 41, v oblasti kolem vyznačené hraniční hodnoty $h_{hor} = 0,88$ je hloubkový profil kvůli fluktuaci množství detekovaného charakteristického záření X užší, než by měl být dle jeho předchozího nárůstu, což v důsledku způsobilo stanovení menší tloušťky svrchní vrstvy. Přesto se však zjištěná hodnota tloušťky této vrstvy příliš neodlišuje od předpokládané hodnoty 30 μm .



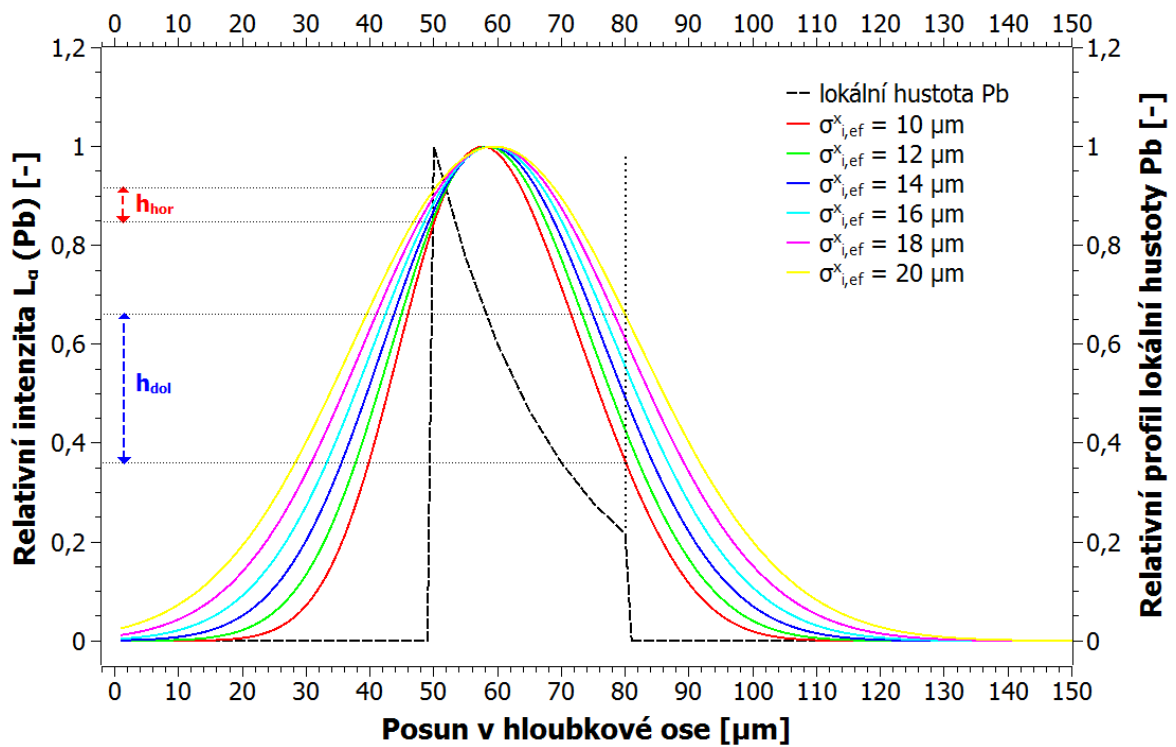
Obr. 41. Vyhodnocení tloušťky vrstev fyzického standardu maleb alternativní metodou využívající hraničních hodnot hloubkových profilů.

16.3 Závislost hraničních hodnot h_{hor} a h_{dol} na kalibračních parametrech a hustotě analyzované vrstvy

Pro účely praktického využití navržené metody na reálných vícevrstvých vzorcích maleb je důležité zhodnotit význam kalibračních parametrů $\varphi_0\eta_{i,ef}$ a $\sigma_{i,ef}^x$. Protože metoda je založena na vyhodnocování znormovaných hloubkových profilů, nemusí se v tomto případě uvažovat absolutní četnost detekovaných impulsů, a odpadá tedy nutnost určovat hodnotu kalibračního parametru $\varphi_0\eta_{i,ef}$, který kvantifikuje citlivost přístroje pro konfokální μ -RFA pro měření dané linky i charakteristického záření X . Tento přístup tedy přináší dvě výhody. První výhodou je výrazné zjednodušení procesu vyhodnocení hloubkových profilů oproti metodě „efektivní energie“ v kombinaci s technikou přímé dekonvoluce hloubkových profilů představené v kap. 12. Druhým benefitem plynoucím z faktu, že není třeba určovat hodnoty parametru $\varphi_0\eta_{i,ef}$, je eliminace problému krátkodobé i dlouhodobé nestability zařízení pro konfokální μ -RFA, která způsobuje fluktuaci těchto hodnot $\varphi_0\eta_{i,ef}$, jak bylo detailněji popsáno v kapitolách 6.1 a 15.2.

Druhý kalibrační parametr $\sigma_{i,ef}^x$ (velikost konfokálního objemu) však zřejmě bude mít vliv na velikost hodnot h_{hor} a h_{dol} hloubkového profilu, protože tento parametr kvantifikuje míru „rozmazání“ původního profilu koncentrace daného prvku efektivní funkcí citlivosti $\eta'_{i,ef}$, a ovlivňuje tedy tvar, resp. šířku hloubkového profilu. S cílem určit, do jaké míry parametr $\sigma_{i,ef}^x$ ovlivňuje velikost hodnot h_{hor} a h_{dol} , byla provedena série simulací hloubkových profilů linky L_α (Pb) ve vrstvě o tloušťce 30 μm a hustotě 2,6 g/cm^3 - byl tedy uvažován stejný profil lokální hustoty Pb jako na obrázku 39a. Hloubkové profily byly simulovány pro různé hodnoty parametru $\sigma_{i,ef}^x$ ve zvoleném intervalu od 10 do 20 μm (s krokem po 1 μm), aby tyto hodnoty reálně odpovídaly výsledkům poslední kalibrace získané v rámci kvantifikace fyzického standardu; pro linku L_α (Pb) bylo určeno $\sigma_{i,ef}^x = (15 \pm 1)$ μm a $\varphi_0\eta_{i,ef} = (56 \pm 17)$ cps·cm. Při simulacích hloubkových profilů byla tedy zvolena hodnota $\varphi_0\eta_{i,ef} = 56$ cps·cm, což však není podstatné vzhledem k tomu, že pro vyhodnocení hodnot h_{hor} a h_{dol} je uvažován znormovaný hloubkový profil.

Výsledné simulované hloubkové profily jsou uvedeny na obr. 42 – pro lepší čitelnost obrázku jsou vykresleny profily s hodnotou parametru $\sigma_{i,ef}^x$ s krokem po 2 μm . Stanovené hodnoty h_{hor} a h_{dol} pro všechny simulované hloubkové profily jsou uvedeny v tab. 2. Výsledné horní hraniční hodnoty h_{hor} se pohybují v rozsahu od 0,85 pro $\sigma_{i,ef}^x = 10$ μm do 0,91 pro $\sigma_{i,ef}^x = 20$ μm , a mění se tedy s parametrem $\sigma_{i,ef}^x$ mnohem méně než hodnoty h_{dol} , které se pohybují v rozmezí od 0,36 do 0,66.

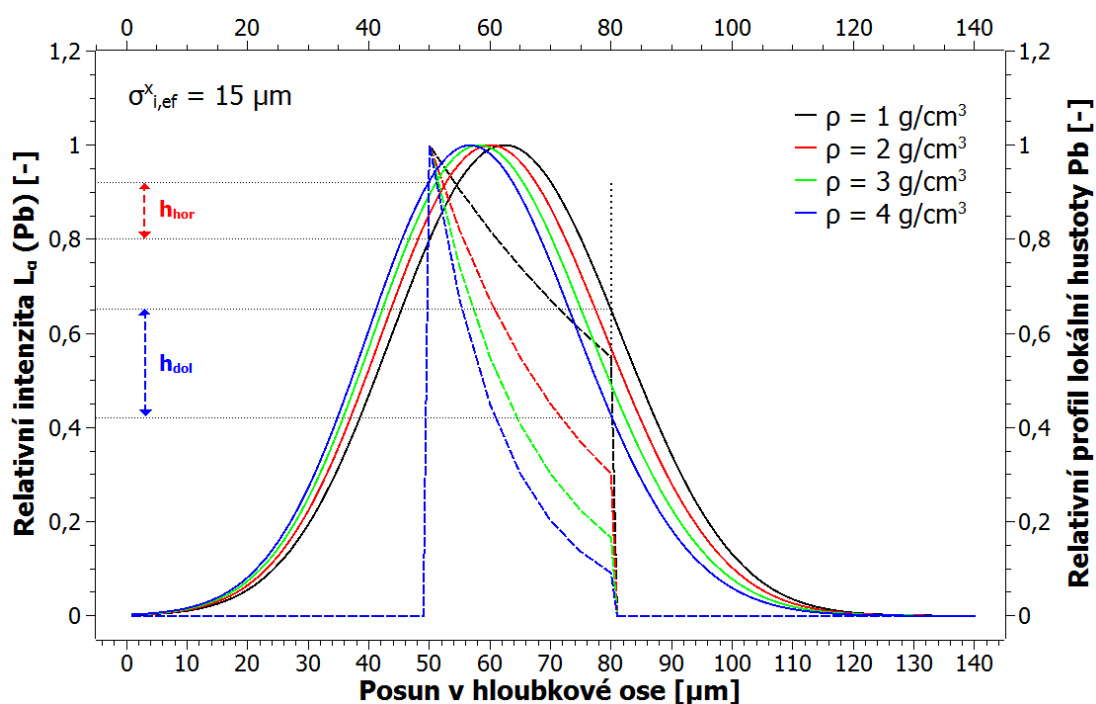


Obr. 42. Výsledky simulace hloubkových profilů linky L_{α} (Pb) ve vrstvě o tloušťce $30 \mu\text{m}$ s různými hodnotami parametru $\sigma_{i,ef}^x$ pro určení rozsahu hodnot h_{hor} [-] a h_{dol} [-].

$\sigma_{i,ef}^x$ [μm]	h_{hor} [-]	h_{dol} [-]
10	0,85	0,36
11	0,86	0,39
12	0,86	0,42
13	0,86	0,46
14	0,87	0,49
15	0,88	0,52
16	0,88	0,55
17	0,89	0,58
18	0,90	0,61
19	0,90	0,64
20	0,91	0,66

Tab. 2. Souhrn stanovených hodnot h_{hor} [-] a h_{dol} [-] simulovaných hloubkových profilů linky L_{α} (Pb) ve vrstvě o tloušťce $30 \mu\text{m}$ pro různé hodnoty parametru $\sigma_{i,ef}^x$.

Dalším faktorem, který může ovlivňovat hodnoty h_{hor} a h_{dol} , je celková hustota ρ analyzované vrstvy, která určuje strmost exponenciálního poklesu profilu lokální hustoty daného prvku. Za účelem prozkoumání vlivu hustoty vrstvy na určení hodnot h_{hor} a h_{dol} byla opět provedena série simulací hloubkových profilů L_α (Pb) ve vrstvě o tloušťce $30\ \mu\text{m}$, která svým prvkovým složením odpovídá spodní barevné vrstvě v hypotetickém standardu maleb. Hloubkové profily linky L_α (Pb) byly simulovány pro různé hodnoty celkové hustoty vrstvy v rozmezí $1 - 4,5\ \text{g/cm}^3$ s krokem po $0,5\ \text{g/cm}^3$. Takto zvolený interval hustot odpovídá rozsahu možných hodnot hmotnostních poměrů pigmentu a pojiva, které má smysl uvažovat (mezí hodnota $1\ \text{g/cm}^3$ odpovídá celkové hustotě vrstvy při naředění pigmentu a pojiva v hmotnostním poměru $1 : 9$, naopak při smíchání pigmentu a pojiva v hmot. poměru $9 : 1$ bude mít výsledná vrstva hustotu asi $4,3\ \text{g/cm}^3$). Hloubkové profily byly simulovány pro všechny uvažované hodnoty parametru $\sigma_{i,ef}^x$ v rozmezí od $10 - 20\ \mu\text{m}$ s krokem $1\ \mu\text{m}$, přičemž hodnota druhého kalibračního parametru byla zvolena pevně jako $\varphi_0 \eta_{i,ef} = 56\ \text{cps}\cdot\text{cm}$. Na obr. 43 je uveden příklad získaných výsledků - profily lokálních hustot Pb a simulované hloubkové profily L_α (Pb) pro hodnotu $\sigma_{i,ef}^x = 15\ \mu\text{m}$. Z důvodu lepší čitelnosti jsou na tomto obrázku porovnány výsledky pouze pro čtyři hodnoty hustot vrstvy. Stanovené hodnoty h_{hor} a h_{dol} všech hloubkových profilů, tzn. pro všechny kombinace uvažovaných hodnot hustoty vrstvy ρ a parametru $\sigma_{i,ef}^x$ jsou pak uvedeny v tab. 3 a 4.



Obr. 43. Výsledky simulace hloubkových profilů linky L_α (Pb) ve vrstvě o tloušťce $30\ \mu\text{m}$ pro různé hodnoty celkové hustoty vrstvy ρ a pro hodnotu $\sigma_{i,ef}^x = 15\ \mu\text{m}$. Profily lokálních hustot Pb jsou vyznačeny přerušovanou čarou a jim odpovídající simulované hloubkové profily L_α (Pb) jsou znázorněny plnou čarou (ve stejné barvě).

$h_{hor} [-]$	$\rho [g/cm^3]$							
$\sigma_{i,ef}^x [\mu m]$	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
10	0,75	0,77	0,81	0,84	0,86	0,88	0,90	0,91
11	0,75	0,78	0,82	0,85	0,87	0,89	0,90	0,92
12	0,76	0,79	0,83	0,85	0,88	0,89	0,91	0,92
13	0,77	0,80	0,83	0,86	0,88	0,90	0,91	0,93
14	0,79	0,81	0,84	0,87	0,89	0,90	0,92	0,93
15	0,80	0,83	0,85	0,87	0,89	0,91	0,92	0,94
16	0,81	0,84	0,86	0,88	0,90	0,92	0,93	0,94
17	0,82	0,85	0,87	0,89	0,91	0,92	0,93	0,94
18	0,83	0,86	0,88	0,90	0,91	0,93	0,94	0,95
19	0,84	0,87	0,88	0,90	0,92	0,93	0,94	0,95
20	0,85	0,88	0,89	0,91	0,92	0,94	0,95	0,95

Tab. 3. Souhrn stanovených hodnot $h_{hor} [-]$ simulovaných hloubkových profilů linky L_{α} (Pb) ve vrstvě o tloušťce 30 μm pro různé hodnoty celkové hustoty vrstvy ρ a velikosti konfokálního objemu $\sigma_{i,ef}^x$.

$h_{dol} [-]$	$\rho [g/cm^3]$							
$\sigma_{i,ef}^x [\mu m]$	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
10	0,53	0,48	0,42	0,37	0,32	0,28	0,25	0,22
11	0,56	0,50	0,45	0,40	0,35	0,32	0,28	0,25
12	0,58	0,53	0,48	0,43	0,39	0,35	0,31	0,28
13	0,60	0,56	0,51	0,46	0,42	0,39	0,35	0,32
14	0,63	0,58	0,54	0,50	0,46	0,42	0,39	0,36
15	0,65	0,60	0,57	0,53	0,49	0,46	0,42	0,40
16	0,67	0,63	0,60	0,56	0,52	0,49	0,46	0,43
17	0,69	0,66	0,62	0,59	0,55	0,52	0,50	0,47
18	0,71	0,68	0,65	0,61	0,58	0,55	0,53	0,50
19	0,73	0,70	0,67	0,64	0,61	0,58	0,56	0,53
20	0,75	0,72	0,69	0,66	0,63	0,61	0,58	0,56

Tab. 4. Souhrn stanovených hodnot $h_{dol} [-]$ simulovaných hloubkových profilů linky L_{α} (Pb) ve vrstvě o tloušťce 30 μm pro různé hodnoty celkové hustoty vrstvy ρ a velikosti konfokálního objemu $\sigma_{i,ef}^x$.

Při celkovém vyhodnocení získaných závislostí hraničních hodnot h_{hor} a h_{dol} na parametru $\sigma_{i,ef}^x$ a hustotě analyzované vrstvy ρ (viz data v tab. 3 a 4) si lze v první řadě povšimnout, že hodnoty h_{dol} se obecně mění podstatně více než hodnoty h_{hor} , jak lze též názorně pozorovat na příkladech simulovaných hloubkových profilů na obr. 42 a 43. Pokles hodnot h_{dol} s rostoucí hustotou vrstvy ρ (pro fixní hodnotu $\sigma_{i,ef}^x$) lze vysvětlit vyšší absorpcí ve vrstvě, a tedy strmějším poklesem lokální hustoty daného prvku (viz obr. 43). Shodný trend nárůstu hodnot h_{hor} i h_{dol} s rostoucí hodnotou $\sigma_{i,ef}^x$ (pro fixní hodnotu ρ) je způsoben rozšiřující se efektivní funkcí citlivosti $\eta'_{i,ef}$ (viz např. obr. 29), která „rozmazává“ původní profil lokální hustoty Pb, a v důsledku tedy zhoršuje prostorové rozlišení přístroje pro konfokální μ -RFA.

Pro účely zjištění míry závislosti hodnot h_{hor} a h_{dol} na hustotě vrstvy ρ byly pro každou uvažovanou hodnotu $\sigma_{i,ef}^x$ spočteny střední hodnoty $\overline{h_{hor,\sigma}}$ a $\overline{h_{dol,\sigma}}$. V případě horní hraniční hodnoty h_{hor} vyšly tyto střední hodnoty v intervalu od $\overline{h_{hor,10}} = (0,84 \pm 0,05)$ pro $\sigma_{i,ef}^x = 10 \mu\text{m}$ do $\overline{h_{hor,20}} = (0,91 \pm 0,03)$ pro $\sigma_{i,ef}^x = 20 \mu\text{m}$. Stejným způsobem byly určeny střední hodnoty $\overline{h_{dol,\sigma}}$, které se pohybují v rozsahu od $\overline{h_{dol,10}} = (0,4 \pm 0,1)$ pro $\sigma_{i,ef}^x = 10 \mu\text{m}$ do $\overline{h_{dol,20}} = (0,65 \pm 0,06)$ pro $\sigma_{i,ef}^x = 20 \mu\text{m}$. Pro praktickou aplikaci navržené metody hraničních hodnot na určování tlouštěk vrstev (jak bude detailněji popsáno dále) je zejména podstatné, aby se tyto hodnoty h_{hor} či h_{dol} měnily s hustotou vrstvy ρ co nejméně (pro danou hodnotu $\sigma_{i,ef}^x$). Proto má smysl dále uvažovat pouze hodnoty h_{hor} , které mají mnohem nižší rozptyl než hodnoty h_{dol} : rozptyl hodnot h_{hor} se pohybuje v rozsahu od 0,003 ($\sigma_{i,ef}^x = 10 \mu\text{m}$) do 0,001 ($\sigma_{i,ef}^x = 20 \mu\text{m}$), zatímco rozptyl hodnot h_{dol} se pohybuje od 0,01 ($\sigma_{i,ef}^x = 10 \mu\text{m}$) do 0,004 ($\sigma_{i,ef}^x = 20 \mu\text{m}$). Hodnoty h_{dol} tedy z tohoto důvodu nebudou při praktické aplikaci navržené metody využívány. Vyhodnocením celkové střední hodnoty $\overline{h_{hor}}$ pro všechny simulované hloubkové profily linky L_α (Pb), tj. pro všechny kombinace uvažovaných hodnot $\sigma_{i,ef}^x$ a ρ , se dospěje k výsledku $\overline{h_{hor}} = (0,88 \pm 0,05)$, který je v souladu s určením h_{hor} na simulovaném hloubkovém profilu L_α (Pb) na obr. 39a.

Jak plyne z výsledků uvedených výše, maximální absolutní chyba určení střední hodnoty $\overline{h_{hor,\sigma}}$ pro různé hodnoty parametru $\sigma_{i,ef}^x$ je rovna 0,05. Na základě zvažování konzervativního předpokladu, že všechny simulované hloubkové profily by byly zatíženy touto chybou, bylo určeno, že horní odhad nejistoty určení tloušťky simulované vrstvy nepřesáhne 4 μm . Pro úplnost je třeba poznamenat, že všechny teoretické hloubkové profily byly simulovány s předpokladem dokonalého promíchání pigmentu a pojiva, a byl tedy uvažován idealizovaný případ homogenní barevné vrstvy. V další kapitole je popsán postup praktického využití této metody pro určování tlouštěk barevných vrstev na reálných vzorcích maleb.

16.4 Princip využití metody na vícevrstvých vzorcích maleb

Postup využití výše představené metody hraničních hodnot pro vyhodnocování tloušťek barevných vrstev na vzorcích maleb lze shrnout do následujících kroků:

1. Naměření hloubkového profilu ve vybraném bodě vzorku
 - Prvotní odhad struktury barevné vrstvy v měřeném bodě
 - Určení zájmových prvků charakterizujících dané vrstvy a odhad typu pigmentu
2. Stanovení hodnot parametru $\sigma_{i,ef}^x$ pro vybrané linky zájmových prvků
 - Převzetí daných hodnot $\sigma_{i,ef}^x$ z výsledků předchozí kalibrace, případně provedení kalibračního měření na tenké folii (viz kap. 6.2)
3. Stanovení hodnot $\overline{h_{hor,\sigma}}$ na vyhodnocovaných hloubkových profilech
 - Nalezení odpovídající hodnoty $\overline{h_{hor,\sigma}}$ pro definici začátku příslušné vrstvy
 - Využití předem stanovených tabelovaných hodnot h_{hor} určených na základě simulací hloubkových profilů (analogicky tab. 3)
4. Vyhodnocení tloušťek barevných vrstev
 - Odečtení hloubkových souřadnic odpovídajících hodnotám $\overline{h_{hor,\sigma}}$ po sobě jdoucích vrstev

Tato metoda vyhodnocení tloušťky vrstev byla představena na příkladu hloubkových profilů linky L_α (Pb), které byly simulovány pro různé kombinace hustoty vrstvy ρ a velikosti parametru $\sigma_{i,ef}^x$. Byla tak vytvořena série tabelovaných hodnot h_{hor} (viz tab. 3), kterou lze využít pro odhad tloušťky barevných vrstev tvořených pigmentem obsahujícím olovo, tedy např. miniem či olovnatou bělobou, a to následujícím způsobem. Pro danou aktuální hodnotu parametru $\sigma_{i,ef}^x$ linky L_α (Pb), zjištěnou na základě kalibrace, se na příslušném řádku tab. 3 určí střední hodnota $\overline{h_{hor,\sigma}}$ spočtená z jednotlivých hodnot h_{hor} odpovídajících různým hodnotám hustoty analyzované barevné vrstvy ρ , které připadají reálně v úvahu z hlediska její přípravy. Zjištěná hodnota $\overline{h_{hor,\sigma}}$ definuje začátek dané vrstvy, a tudíž z rozdílu poloh $\overline{h_{hor,\sigma}}$ stanovených na dvou po sobě jdoucích hloubkových profilech lze určit tloušťku analyzované vrstvy. Pro aplikaci metody na reálných vzorcích maleb bude tedy nutno vytvořit analogické tabelované závislosti hodnot h_{hor} i pro další zájmové prvky v nejčastěji se vyskytujících pigmentech.

Tento způsob vyhodnocení hloubkových profilů je ve své podstatě semi-kvantitativní, protože sice nedovoluje zrekonstruovat profil koncentrace analyzovaného prvku, ale umožňuje alespoň přibližně určit tloušťku vrstvy, která daný prvek obsahuje. Z důvodů popsaných v kap. 15.3 však plyne, že i tento přístup může poskytnout plnohodnotnou informaci důležitou pro interpretaci zjištěných výsledků. Metoda hraničních hodnot

nevyžaduje přesnou znalost hustoty analyzované barevné vrstvy, což představuje zásadní výhodu oproti dosavadním přístupům kvantitativní konfokální μ -RFA, které byly představeny v předchozích kapitolách.

17. Závěr

V této disertační práci byly představeny výsledky vývoje metody konfokální μ -RFA na laboratorním zařízení zkonstruovaném na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze. V úvodních kapitolách práce je diskutována problematika samotné konstrukce přístroje a detaily jeho uspořádání, které závisí na primárním účelu jeho použití. Přístroj na KDAIZ je navržen jako přenosné zařízení schopné provádět konfokální μ -RFA maleb buď v laboratoři nebo i přímo v galeriích či depozitářích. Z tohoto důvodu je zařízení vybaveno pohyblivou kovovou plošinou, která zajišťuje automatický pohyb v obou vodorovných osách, čímž je umožněno provádět kromě bodové konfokální μ -RFA také automatické 2D hloubkové analýzy. Kvůli výrazné časové náročnosti je však v naprosté většině analýz historických předmětů realizováno pouze měření hloubkových profilů v jednom vybraném bodě. Kolimační polykapilární optika je umístěna na malém motorizovaném stolku, který je pohyblivý ve všech třech osách, což umožňuje flexibilně optimalizovat konfokální geometrii (která by mohla být narušena např. vlivem přenosu přístroje), nebo v případě potřeby rychle přenastavit přístroj do módu klasické μ -RFA. Jistou nevýhodou celkového uspořádání tohoto konfokálního μ -RFA spektrometru je absence fixně připevněného držáku menších vzorků (který by ale bránil analýzám větších maleb), což komplikuje reprodukovatelnost umístování analyzovaných vzorků, ale i kalibračních standardů.

V disertaci byl také podrobně rozebrán postup závěrečného a klíčového kroku konstrukce přístroje, kterým je ustavení konfokální konfigurace. Po úspěšném provedení tohoto poměrně časově náročného experimentu již bylo možné uskutečnit prvotní testovací a kalibrační měření. Byla potvrzena předpokládaná energetická závislost prostorového rozlišení (FWHM) přístroje: zjištěné hodnoty se pohybují v rozmezí 25 – 50 μm (FWHM) pro interval energií 3 – 11 keV. V rámci těchto kalibračních experimentů byla zjištěna skutečnost, že četnost detekovaných impulsů charakteristického záření X se v čase ihned po zahájení měření mění až do ustálení určité hodnoty (tzv. krátkodobá nestabilita), což může být způsobeno postupným zahříváním komponent přístroje po jeho zapnutí. Dle výsledků testů stability lze proto doporučit zapnutí přístroje ideálně již přibližně hodinu před zahájením vlastní konfokální μ -RFA. Na základě kalibračních experimentů v rámci kvantitativní konfokální μ -RFA bylo dále zjištěno, že četnost detekovaných impulsů se výrazně mění (za stejných měřicích podmínek) i v dlouhodobém časovém horizontu. Proto je při kvantitativní konfokální μ -RFA podstatné provést příslušná kalibrační měření pokud možno těsně před nebo po vlastní analýze, aby byla zajištěna aktuálnost hodnot daných kalibračních parametrů, které jsou podstatné pro kvantitativní vyhodnocení naměřených hloubkových profilů.

Protože konfokální μ -RFA představuje v rámci České republiky novou metodu analýzy vzorků, v rámci disertační práce byl dále vytvořen metodický návod na využití konfokální μ -RFA pro analýzu neznámých vzorků, který shrnuje praktický postup měření i vyhodnocení dat při aplikaci konfokální μ -RFA. Tato část disertace byla po rozšíření následně využita pro účely tvorby samostatné metodiky „Konfokální rentgenová fluorescenční analýza“, která byla v roce 2018 certifikována a je přístupná veřejnosti.

Metoda konfokální μ -RFA našla na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze praktické uplatnění při analýzách nejrůznějších typů vzorků. Zřejmě nejčastěji je tato metoda využívána při zkoumání děl hmotného kulturního dědictví. Mezi nejzajímavější provedené studie patří analýza struktury barevných vrstev na dvou deskových malbách z poloviny 15. století ze sbírek Národní galerie v Praze [41], výzkum struktury dekorace kovové spony z opasku pocházející z 1. – 2. stol. n. l. [43] či analýza tenkých kovových vláken pocházejících ze středověku [63]. Dosažené výsledky vývoje a aplikací konfokální μ -RFA na KDAIZ byly publikovány v osmi článcích v impaktovaných časopisech a byly prezentovány na několika národních i mezinárodních konferencích.

Získání kvantitativní informace o tloušťce a složení analyzovaných vrstev metodou konfokální μ -RFA je v důsledku vlivu maticových jevů a nedokonalé rozlišovací schopnosti přístroje poměrně komplikované. Velká část disertační práce byla proto věnována vývoji metody pokročilého (kvantitativního) vyhodnocení naměřených hloubkových profilů. Problematika kvantitativní konfokální μ -RFA s monochromatickou excitací již byla v zahraniční odborné literatuře podrobně zkoumána, avšak poměrně málo prací bylo dosud věnováno kvantifikaci v případě použití laboratorního přístroje využívajícího rentgenku. V disertační práci jsou podrobněji diskutovány dva možné přístupy kvantitativní konfokální μ -RFA se spojitou excitací, které byly publikovány, a sice tzv. metoda efektivního ohniska a metoda efektivní energie. Druhý teoretický přístup si autor disertační práce zvolil pro vývoj vlastní procedury kvantifikace hloubkových profilů optimalizované pro analýzy vzorků maleb. Základní myšlenka metody efektivní energie spočívá v aproximaci spojitého spektra pouze jedinou, tzv. efektivní energií, což umožňuje převést problém spojitě excitace na monochromatickou excitaci, a to za tím účelem, aby bylo teoreticky dovoleno aplikovat techniku přímé dekonvoluce naměřených hloubkových profilů. V rámci tvorby této procedury kvantifikace tak bylo nutno vyřešit několik dílčích problémů, a sice výpočet hodnot efektivní energie, provedení kvantitativních kalibračních experimentů a tvorba algoritmu dekonvoluce a korekce na zeslabení (v programu Matlab). Vytvořená procedura byla otestována nejprve na hypotetickém standardu (dvojvrstevném vzorku maleb): metoda umožnila zrekonstruovat profily koncentrace prvků a tloušťky vrstev s relativními odchylkami do 7 %. Dále byl algoritmus kvantifikace testován na fyzickém vzorku (speciálním standardu), vytvořeném v Chemicko-technologické laboratoři Národní galerie v Praze, který sestával ze dvou velmi tenkých vzájemně se překrývajících barevných vrstev se stejnou předpokládanou tloušťkou 30 μ m. Na základě kvantifikace změřených hloubkových profilů obou vrstev byly určeny jejich

tloušťky jako 33 μm , resp. 37 μm , což lze považovat za uspokojivý výsledek vzhledem ke všem nejistotám procedury kvantifikace, přípravy standardu a jeho charakterizace. V případě stanovení hmotnostních koncentrací zájmových prvků však nebyl dosažen přesný soulad mezi předpokládanými a kvantifikací určenými hodnotami.

Na základě zhodnocení možností a omezení kvantitativní konfokální $\mu\text{-RFA}$ reálných historických či uměleckých děl (zejména maleb) a posouzení významu získatelných informací z hlediska jejich interpretace, lze vyvodit dva důsledky. Prvním z nich je, že s využitím představené procedury kvantifikace nelze stanovit hmotnostní koncentrace prvků přítomných v barevných vrstvách (pigmentech) s dostatečnou věrohodností. Druhým závěrem je, že vzhledem k nehomogenitě pigmentů a neznámé míry jejich naředění v kombinaci s neznámou matricí nebude mít zřejmě stanovení koncentrace prvků přítomných v barevných vrstvách tak podstatnou informační hodnotu jako určení tlouštěk těchto vrstev, což může lépe vypovědět o technice tvorby, autorské dílně apod.

V závěrečné části disertační práce byla popsána nově navržená metoda pokročilého vyhodnocení hloubkových profilů z konfokální $\mu\text{-RFA}$, která je přímo určena pro stanovování tlouštěk barevných vrstev při analýzách vícevrstvých vzorků maleb. Představená metoda je založena na kombinaci vyhodnocení naměřených hloubkových profilů zájmových prvků a simulace teoretických hloubkových profilů těchto prvků. Její myšlenka spočívá v tom, že na naměřeném znormovaném hloubkovém profilu určitého prvku lze (s využitím výsledků předchozích simulací) lokalizovat souřadnici začátku vrstvy obsahující daný prvek a tato souřadnice se příliš výrazně nemění. Metoda byla otestována taktéž na hloubkových profilech dvouvrstvého standardu maleb z Národní galerie v Praze. Tloušťka svrchní vrstvy byla touto metodou určena jako 26 μm a tloušťka spodní vrstvy jako 36 μm – tato hodnota se dobře shoduje s výsledkem získaným z procedury kvantifikace (37 μm). Závěrem lze shrnout, že hodnoty tlouštěk barevných vrstev stanovené s využitím procedury kvantifikace i pomocí navržené alternativní metody se tedy blíží deklarované hodnotě 30 μm , která však ve skutečnosti může být v různých místech standardu mírně proměnlivá v důsledku jeho nedokonalé přípravy. Nevýhody této nově navržené metody plynoucí z jisté ztráty na obecnosti a nemožnosti vyhodnocení koncentrací prvků jsou vyváženy tím, že tento přístup je praktičtější než představená procedura kvantifikace založená na metodě efektivní energie a nevyžaduje přesnou znalost hustoty analyzované barevné vrstvy.

Reference

- [1] W. Gibson, M. A. Kumakhov. Applications of x-ray and neutron capillary optics. *Proc. SPIE 1736, X-Ray Detector Physics and Applications*, 1993.
- [2] A. Bzhaumikhov, N. Langhoff, J. Schmalz, R. Wedell, V. I. Beloglazov, N. F. Lebedev. Polycapillary conic collimator for micro-XRF. *Proc. SPIE 3444, X-Ray Optics, Instruments, and Missions*, 1998.
- [3] B. Kanngießer, W. Malzer, I. Reiche. A new 3D micro X-ray fluorescence analysis set-up – First archaeometric applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2003, 211, vyd. 2, 259-264.
- [4] W. Malzer, B. Kanngießer. A model for the confocal volume of 3D micro X-ray fluorescence spectrometer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2005, 60, 1334-1341.
- [5] K. Janssens, K. Proost, G. Falkenberg. Confocal microscopic X-ray fluorescence at the HASYLAB microfocuss beamline: characteristics and possibilities. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2004, 59, 10-11, 1637-1645.
- [6] B. Kanngießer, I. Mantouvalou, W. Malzer, T. Wolff, O. Hahn. Non-destructive, depth resolved investigation of corrosion layers of historical glass objects by 3D Micro X-ray fluorescence analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2008, 23, 814-819.
- [7] W. Faubel, R. Simon, S. Heissler, F. Friedrich, P. G. Weidler, H. Becker, W. Schmidt. Protrusions in a painting by Max Beckmann examined with confocal μ -XRF. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011, 26, 942-948.
- [8] L. Vincze, B. Vekemans, F. E. Brenker, G. Falkenberg, K. Rickers, A. Somogyi, M. Kersten, F. Adams. Three-Dimensional Trace Element Analysis by Confocal X-ray Microfluorescence Imaging. *Analytical Chemistry*. 2004, 76, 6786-6791.
- [9] A. R. Woll, J. Mass, C. Bisulca, R. Huang, D. H. Bilderback, S. Gruner a N. Gao. Development of confocal X-ray fluorescence (XRF) microscopy at the Cornell high energy synchrotron source. *Applied Physics A*. 2006, 83, 235-238.
- [10] T. Sun, X. Ding, Z. Liu, G. Zhu, Y. Li, X. Wei, D. Chen. Characterization of a confocal three-dimensional micro X-ray fluorescence facility based on polycapillary X-ray optics and Kirkpatrick–Baez mirrors: characteristics and possibilities. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2008, 63, 76-80.
- [11] C. Sosa, V. Stoytschew, J. Leani, H. J. Sánchez, C. A. Pérez, and R. D. Perez. Calibration Method for Confocal X-Ray Microanalysis with Polychromatic Excitation. *Journal of Spectroscopy*. 2015, 2015, 1-7.

- [12] B. Kanngießner, W. Malzer, A. F. Rodriguez, I. Reiche. Three-dimensional micro-XRF investigations of paint layers with a tabletop setup. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2005, 60, 41-47.
- [13] K. Laclavetine, F. J. Ager, J. Arquillo, M. Á. Respaldiza, S. Scrivano. Characterization of the new mobile confocal micro X-ray fluorescence (CXRF) system for in situ non-destructive cultural heritage analysis at the CNA: μ XRF-CONCHA. *Microchemical Journal*. 2016, 125, 62-68.
- [14] X. Lin, Z. Wang, T. Sun, Q. Pan, X. Ding. Characterization and applications of a new tabletop confocal micro X-ray fluorescence setup. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2008, 266, 2638-2642.
- [15] S. Smolek, B. Pemmer, M. Fölser, C. Strelia P. Wobrauschek. Confocal micro-x-ray fluorescence spectrometer for light element analysis. *Review of Scientific Instruments*. 2012, 83, 083703-.
- [16] T. Trojek, R. Prokeš, R. Šefců, H. Bilavčíková, T. Čechák. Confocal X-ray fluorescence spectrometer for in-situ analyses of paintings. *Radiation Physics and Chemistry*. 2017, 137, 238-242.
- [17] R. van Grieken, A. Markowicz. *Handbook of X-ray spectrometry*. 2nd ed., rev. and expanded. New York: Marcel Dekker, c2002. ISBN 0824706005.
- [18] Hamamatsu – X-ray Sources – Microfocus X-ray sources – sealed type [online]. [cit. 2018-06-08]. URL: http://www.hamamatsu.com/eu/en/community/xndt/prod_X-ray_sources/sealed_type.html.
- [19] Oxford Instruments – Products – X-ray Tubes – Pinnacles 50 kV Microfocus X-ray Source [online]. [cit. 2018-06-08]. URL: <https://xray.oxinst.com/products/x-ray-tubes/pinnacles-50kv-microfocus-x-ray-source>.
- [20] XOS – X-ray Optics & Beams – fleX-Beam [online]. [cit. 2018-06-08]. URL: <https://www.xos.com/flex-beam/product?id=51857794343>.
- [21] IFG – Products – iMOXS® - Modular X-ray Source – iMOXS® - MFR [online]. [cit. 2018-06-08]. URL: <http://www.ifg-adlershof.de/index.php?id=23&L=6>.
- [22] Excillum – Products and Services – MetalJet Sources [online]. [cit. 2018-06-08]. URL: <http://www.excillum.com/products-and-services/metaljet-x-ray-sources/metaljet-d2-70kv.html>.
- [23] Y. S. Chu, et al., Hard-x-ray microscopy with Fresnel zone plates reaches 40 nm Rayleigh resolution, *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, 103119.

- [24] A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, B. Lengeler. A compound refractive lens for focusing high-energy X-rays, *Nature*, 1996, 384, č. 6604, 49-51.
- [25] K. H. A. Janssens, F. C. V. Adams, A. Rindby: Microscopic X-ray Fluorescence Analysis, John Wiley & Sons Ltd, 2000, ISBN 0-471-97426-9.
- [26] T. Sun, X. Ding. Determination of the properties of a polycapillary x-ray lens. *X-ray Spectrometry*, 2006, 35, č. 2, 120-124.
- [27] Moxtek – X-ray Products – X-ray Detectors – Si-PIN X-ray Detectors [online]. [cit. 2018-06-12]. URL: <http://moxtek.com/wp-content/uploads/pdfs/XPIN-XT-X-ray-Detector-DET-DATA-1002.pdf>.
- [28] Complete X-Ray Spectrometer X-123SDD [online]. [cit. 2018-06-12]. URL: <http://amptek.com/products/x-123sdd-complete-x-ray-spectrometer-with-silicon-drift-detector-sdd/>.
- [29] R. D. Perez, H. J. Sánchez, M. Rubio, C. A. Perez. Analysis of thin intermediate layers by confocal μ -XRF. *X-Ray Spectrometry*, 2011, 40(1), 19-23.
- [30] I. Mantouvalou, T. Wolff, Ch. Seim, V. Stoytschew, W. Malzer, B. Kanngießer. Reconstruction of Confocal Micro-X-ray Fluorescence Spectroscopy Depth Scans Obtained with a Laboratory Setup. *Analytical Chemistry*. 2014, 86, 9774-9780.
- [31] V. A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, Ph. Walter, J. Susini. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2007, 62, 63-68.
- [32] PyMCA [online]. [cit. 2018-07-18]. URL: <http://pymca.sourceforge.net/index.html>.
- [33] T. Trojek, D. Trojková. Several approaches to the investigation of paintings with the use of portable X-ray fluorescence analysis. *Radiation Physics and Chemistry*. 2015, 116, 321-325.
- [34] R. D. Perez, H. J. Sánchez, C. A. Perez, M. Rubio. Latest developments and opportunities for 3D analysis of biological samples by confocal μ -XRF. *Radiation Physics and Chemistry*. 2010, 79, 195-200.
- [35] T. Sun, Z. Liu, Y. Li, X. Lin, G. Wang, G. Zhu, Q. Xu, P. Luo, Q. Pan. Quantitative analysis of single aerosol particles with confocal micro-X-ray fluorescence spectrometer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2010, 622, 295-297.
- [36] V. Mazel, I. Reiche, V. Busignies, P. Walter, P. Tchoreloff. Confocal micro-X-ray fluorescence analysis as a new tool for the non-destructive study of the elemental distributions in pharmaceutical tablets. *Talanta*. 2011, 85, 556-561.

- [37] T. Sun, Z. Liu, G. Wang et al. Application of confocal X-ray fluorescence microspectroscopy to the investigation of paint layers. *Applied Radiation and Isotopes*. 2014, 94, 109-112.
- [38] B. Kanngießer, W. Malzer, I. Mantouvalou, D. Sokaras, A. G. Karydas. A deep view in cultural heritage - confocal micro X-ray spectroscopy for depth resolved elemental analysis. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2012, 106, 325-338.
- [39] Reiche, I. et al. Depth profiling reveals multiple paint layers of Louvre Renaissance paintings using non-invasive compact confocal micro-Xray fluorescence. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2012, 27, 1715-1724.
- [40] K. Nakano, A. Tabe, S. Shimoyama, K. Tsuji. Visualizing a black cat drawing hidden inside the painting by confocal micro-XRF analysis. *Microchemical Journal*. 2016, 126, 496-500.
- [41] R. Prokeš, V. Antušková, R. Šefců, T. Trojek, Š. Chlumská, T. Čechák. Investigation of color layers of Bohemian panel paintings by confocal micro-XRF analysis. *Radiation Physics and Chemistry*. 2018, 151, 59-64.
- [42] M. Hložek, T. Trojek. Millefiori glasswork technique in the migration period: investigation of beads with the use of non-destructive X-ray fluorescence micro-analysis. *Radiation Physics and Chemistry*. 2015, 116, 332-334.
- [43] M. Hložek, T. Trojek, B. Komoróczy, R. Prokeš. Enamel paint techniques in archaeology and their identification using XRF and micro-XRF. *Radiation Physics and Chemistry*. 2017, 137, 243-247.
- [44] I. Mantouvalou, W. Malzer, B. Kanngießer. Quantification for 3D micro X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2012, 77, 9-18.
- [45] Ž. Šmit, K. Janssens, K. Proost, I. Langus. Confocal μ -XRF depth analysis of paint layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2004, 219-220, 35-40.
- [46] I. Mantouvalou, W. Malzer, I. Schaumann, L. Lühl, R. Dargel, C. Vogt, B. Kanngießer. Reconstruction of Thickness and Composition of Stratified Materials by Means of 3D Micro X-ray Fluorescence Spectroscopy. *Analytical Chemistry*. 2008, 80(3), 819-826.
- [47] I. Mantouvalou, T. Wolff, O. Hahn, I. Rabin, L. Lühl, M. Pagels, W. Malzer, B. Kanngießer. 3D Micro-XRF for Cultural Heritage Objects: New Analysis Strategies for the Investigation of the Dead Sea Scrolls. *Analytical Chemistry*. 2011, 83, 6308-6315.
- [48] P. Wrobel, M. Czyzycki. Direct deconvolution approach for depth profiling of element concentrations in multi-layered materials by confocal micro-beam X-ray fluorescence spectrometry. *Talanta*. 2013, 113, 62-67.

- [49] C. R. Vogel. Computational methods for inverse problems. Philadelphia: SIAM, 2002. ISBN 9780898715507.
- [50] I. Selesnick. Least squares with examples in signal processing. Connexions. 2013 Apr 17. [online]. [cit. 2018-09-14]. URL: <http://cnx.org/content/m46131/1.1/>.
- [51] D. Wegrzynek, R. Mroccka, A. Markowicz, E. Chinea-Cano, S. Bamford. Experimental evaluation of X-ray optics applied for microanalysis. *X-Ray Spectrom.* 2008, 37, 635-641.
- [52] T. Wolff, W. Malzer, I. Mantouvalou, O. Hahn, B. Kanngießner. A new fundamental parameter based calibration procedure for micro X-ray fluorescence spectrometers. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* 2011, 66(2), 170-178.
- [53] P. Wrobel, D. Wegrzynek, M. Czyzycki, M. Lankosz. Depth Profiling of Element Concentrations in Stratified Materials by Confocal Microbeam X-ray Fluorescence Spectrometry with Polychromatic Excitation. *Analytical Chemistry.* 2014, 86(22), 11275-1280.
- [54] IAEA. QXAS Quantitative X-ray Analysis System [online]. [cit. 2018-07-20]. URL: http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/IAEA-CMS-21_CD_web/PDF/CMS_21.pdf.
- [55] NIST. XCOM: Photon Cross Sections Database [online]. [cit. 2018-07-20]. URL: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html>.
- [56] T. Schoonjans, A. Brunetti, B. Golosio, M. S. del Rio, V. A. Solé, C. Ferrero, L. Vincze. The xraylib library for X-ray-matter interactions. Recent developments. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* 2011, 66(11-12), 776-784.
- [57] R. Šefců, Š. Chlumská, A. Třeštíková, T. Trojek, L. Dragounová. Investigation of the panel painting of St Anne with the Virgin Mary and the Child Jesus using analytical and imaging methods. *Applied Radiation and Isotopes.* 2015, 95, 8-12.
- [58] The University of Edinburgh, School of Informatics. CVonline: The Evolving, Distributed, Non-Proprietary, On-Line Compendium of Computer Vision [online]. [cit. 2018-09-14]. URL: http://homepages.inf.ed.ac.uk/rbf/CVonline/LOCAL_COPIES/AV0405/UMAR/AVassign2.pdf.
- [59] Kremer Pigmente GmbH & Co. KG [online]. [cit. 2019-06-17]. URL: <https://www.kremer-pigmente.com/en/pigments/>.
- [60] Aqua-Calc: a comprehensive list of conversion, calculations and reference tools [online]. [cit. 2019-06-18]. URL: <https://www.aqua-calc.com/page/density-table/substance/egg-coma-and-blank-white-coma-and-blank-dried-coma-and-blank-powder-coma-and-blank-stabilized-coma-and-blank-glucose-blank-reduced-blank--op-cup-coma-and-blank-sifted-cp->.

- [61] Converter – převody jednotek, fyzikální tabulky [online]. [cit. 2019-06-18]. URL: <http://www.converter.cz/tabulky/hustota-kapalin.htm>.
- [62] Specializovaná databáze pigmentů a barviv. Radka Šefců, Kateřina Hricková, Martina Kmoníčková, Václava Antušková. Národní *galerie* v Praze, 2017. [online]. [cit. 2019-06-18].
URL: https://www.ngprague.cz/userfiles/filemanager/files/specializovaná_databáze_pigmentů_a_barviv_90dpi.pdf.
- [63] M. Hložek, T. Trojek, R. Prokeš, V. Linhart. Mediaeval metal threads and their identification using micro-XRF scanning, confocal XRF, and X-ray micro-radiography. *Radiation Physics and Chemistry*. 2019, 155, 299-303.
- [64] M. Hložek, T. Trojek, R. Prokeš, B. Komoróczy. Recent or Roman enamel? Resolution of dating of the unique find from Mušov – Burgstall using techniques of X-ray fluorescence analysis. *Radiation Physics and Chemistry*. 2020, 167, 108254.
- [65] J. Lipscher. ColourLex: Paintings. Pigments. Methods. Educational Materials. [online]. [cit. 2019-07-29]. URL: <https://colourlex.com>.
- [66] The Color of Art Site Map – Pigments, Paints and Formulas. [online]. [cit. 2019-07-29]. URL: <http://www.artiscreation.com>.