

บทที่ 2

ทฤษฎี

ตามทฤษฎี fundamental parameter ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มรังสีเอกซ์เรืองแสงกับความเข้มข้นของธาตุในสารตัวอย่าง สำหรับกรณีที่สารตัวอย่างหนาไม่จำกัดและไม่คิด enhancement effect สามารถเขียนได้ด้วยสมการ (ทองเจือ 1988)

$$I_i = Q_i \cdot \frac{C_i}{\mu_s^*(E_i)} \quad (1)$$

เมื่อ

- I_i คือ ความเข้มรังสีเอกซ์เรืองแสงของธาตุ i
 Q_i คือ ค่าคงที่ขึ้นกับชุดการทดลอง ความเข้มรังสีเอกซ์ตกกระทบและชนิดของธาตุ i
 C_i คือ ความเข้มข้นของธาตุ i

$$\mu_s^*(E_i) = \sum_j C_j \mu_j^*(E_i)$$

และ

$$\mu_j^*(E_i) = \mu_j(E_0) \csc \phi_0 + \mu_j(E_i) \csc \phi_1$$

โดยที่

$\mu_j(E_0), \mu_j(E_i)$ คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวลของธาตุ j ที่พลังงาน E_0, E_i ตามลำดับ

และ

ϕ_0, ϕ_1 คือ มุมตกกระทบและมุมเปล่งรังสีเรืองแสงเทียบกับผิวหน้าสารตัวอย่าง

สมการ (1) เป็นสมการแม่บทที่ใช้ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นธาตุในสารตัวอย่าง ความเข้มรังสีเอกซ์เรืองแสงพลังงานเฉพาะตัว I_i ได้จากการตรวจวัด $n_i(E_i)$ คำนวณจากตาราง McMaster (1969) Q_i ได้จากการตรวจวัดสารมาตรฐาน แต่อย่างไรก็ตาม สมการ (1) มีความยุ่งยากในทางปฏิบัติคือ กรณีของสารตัวอย่างที่มีองค์ประกอบบางส่วนเป็นธาตุเบา หรือที่เรียกว่า dark matrix รังสีเอกซ์เฉพาะตัวไม่สามารถตรวจวัดได้ ทำให้การวิเคราะห์เชิงคณิตศาสตร์ไม่สามารถกระทำได้ เพราะมีจำนวนตัวแปรหรือความเข้มข้นธาตุมากกว่าจำนวนสมการ

การแก้ไขปัญหาดังกล่าวแนวทางหนึ่งที่ถูกนำเสนอคือ การนำรังสีกระเจิง ซึ่งมีความสัมพันธ์กับองค์ประกอบของสารตัวอย่างช่วยในการวิเคราะห์สารตัวอย่าง

2.1 การกระเจิงของรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์ที่มีพลังงานมากพอเมื่อตกกระทบสารตัวอย่าง นอกจากจะถูกดูดกลืนเนื่องจากปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก เกิดรังสีเอกซ์เรืองแสงพลังงานเฉพาะตัวแล้วยังมี อันตรกิริยากับอิเล็กตรอนในอะตอมของธาตุในสารตัวอย่าง แล้วเกิดการกระเจิงของรังสี

การกระเจิงของรังสีแบ่งออกได้เป็น 2 แบบคือ การกระเจิงแบบโคฮีเรนต์ หรือเรย์เล่ (Coherent หรือ Rayleigh scattering) ซึ่งพลังงานของรังสีกระเจิงจะมีค่าเท่ากับพลังงานของรังสีตกกระทบ และการกระเจิงแบบอินโคฮีเรนต์หรือคอมป์ตัน (Incoherent หรือ Compton scattering) ซึ่งพลังงานของรังสีกระเจิงมีค่าน้อยกว่าพลังงานของรังสีตกกระทบ

ความเข้มของรังสีกระเจิงทั้งสองแบบขึ้นอยู่กับพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ ชนิดของธาตุและมุมกระเจิง J. H. Hubbell et al (1975) ได้ศึกษาและรวบรวมข้อมูลเกี่ยวกับรังสีกระเจิงไว้ในตารางที่เรียกว่า Hubbell data

2.1.1 การกระเจิงแบบโคฮีเรนต์

เป็นที่ทราบกันดีว่า Differential cross-section ของการกระเจิงแบบโคฮีเรนต์ จากอะตอมหนึ่ง มีสูตรว่า

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_e^2 [F(x, Z)]^2 (1 + \cos^2 \phi) \quad (2)$$

เมื่อ

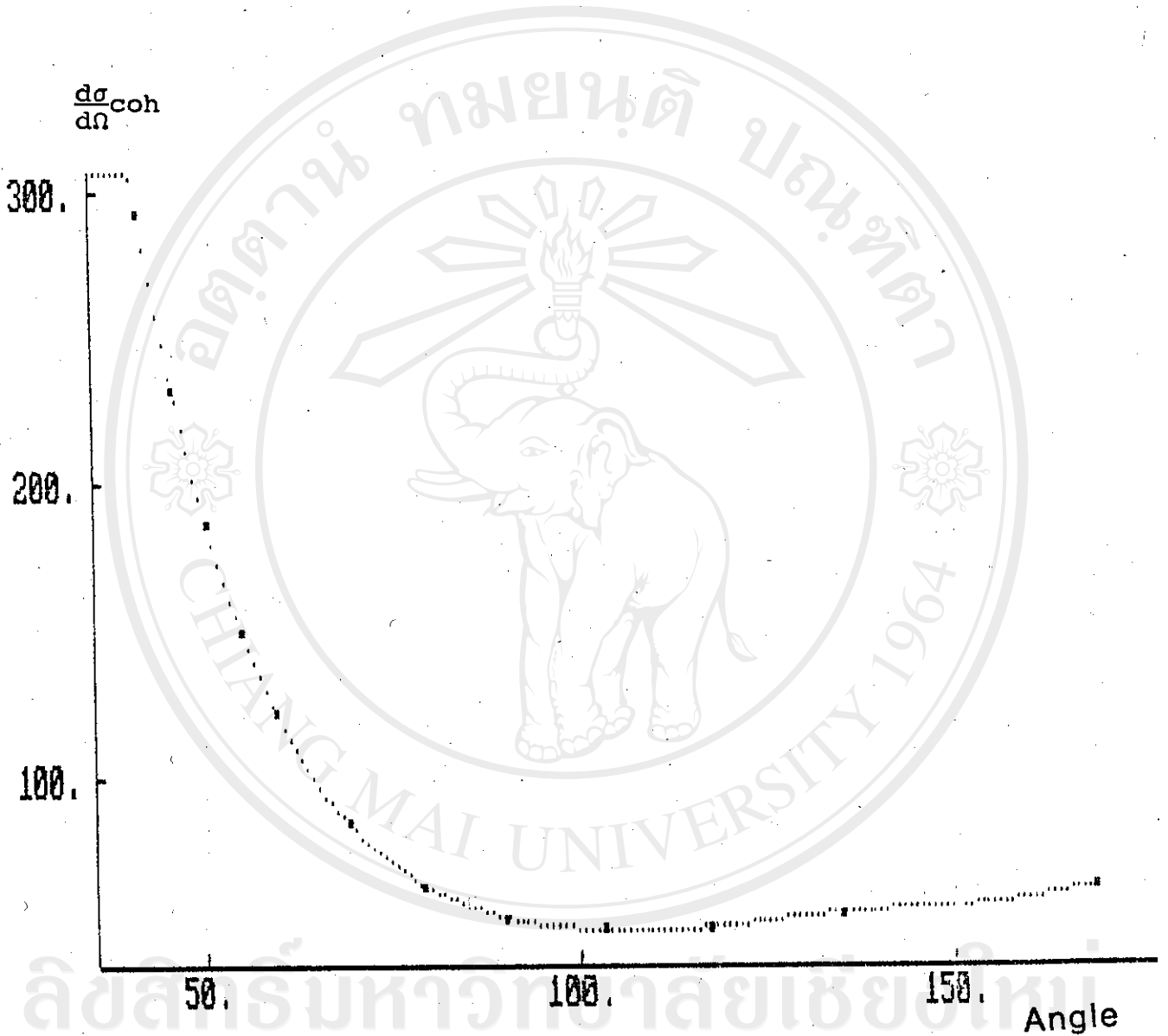
r_e คือ classical electron radius ($r_e^2 = 7.94 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$)
 Ω คือ มุมตัน (solid angle)

ปริมาณ differential cross-section ของการกระเจิงแบบโคฮีเรนต์ แปรตามฟังก์ชัน $F(x, Z)$ ที่เรียกว่า atomic form factor โดยเป็นสัดส่วนกับ $[F(x, Z)]^2$ ซึ่งขึ้นกับขนาดเลขอะตอมของธาตุ (Z) ในสารตัวอย่าง และปริมาณ x เมื่อ x มีความสัมพันธ์กับมุมกระเจิง ϕ และความยาวคลื่น λ ตามสมการ

$$x = \frac{\sin(\phi/2)}{\lambda} \quad (3)$$

เนื่องจากชุดการทดลองที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้ ได้อาศัยรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุ Mo เป็นรังสีตกกระทบ (secondary target) โดยมีมุมกระเจิงเท่ากับ 90° ดังนั้น ค่า differential cross-section ที่เกี่ยวข้องจึงอาศัยการ interpolation จากตารางข้อมูลของ Hubbell โดยการ fit ข้อมูลดังกล่าวด้วย Legendre polynomial

สำหรับตัวอย่างการ fit Coherent differential cross-section ของธาตุ แสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ตัวอย่างแสดงการฟิตและ interpolate ที่มุมกระเจิง 90° ของ Coherent differential cross-section ของธาตุ Cu พลังงานของรังสีเอกซ์เท่ากับ 17.44 keV

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 Copyright © by Chiang Mai University
 All rights reserved

ในทางปฏิบัติ ค่าที่นิยมใช้ในการศึกษารังสีกระเจิงทางทฤษฎีคือ ค่าสัมประสิทธิ์การกระเจิงเชิงมวล (mass scattering coefficient) ซึ่งได้จากการคูณ differential cross-section ด้วยอัตราส่วนระหว่างเลขอะโวคาโดกับมวลอะตอมของธาตุ ดังสมการ

$$\mu_i^{\text{coh}} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}} \cdot \frac{N_0}{M_i} \quad (4)$$

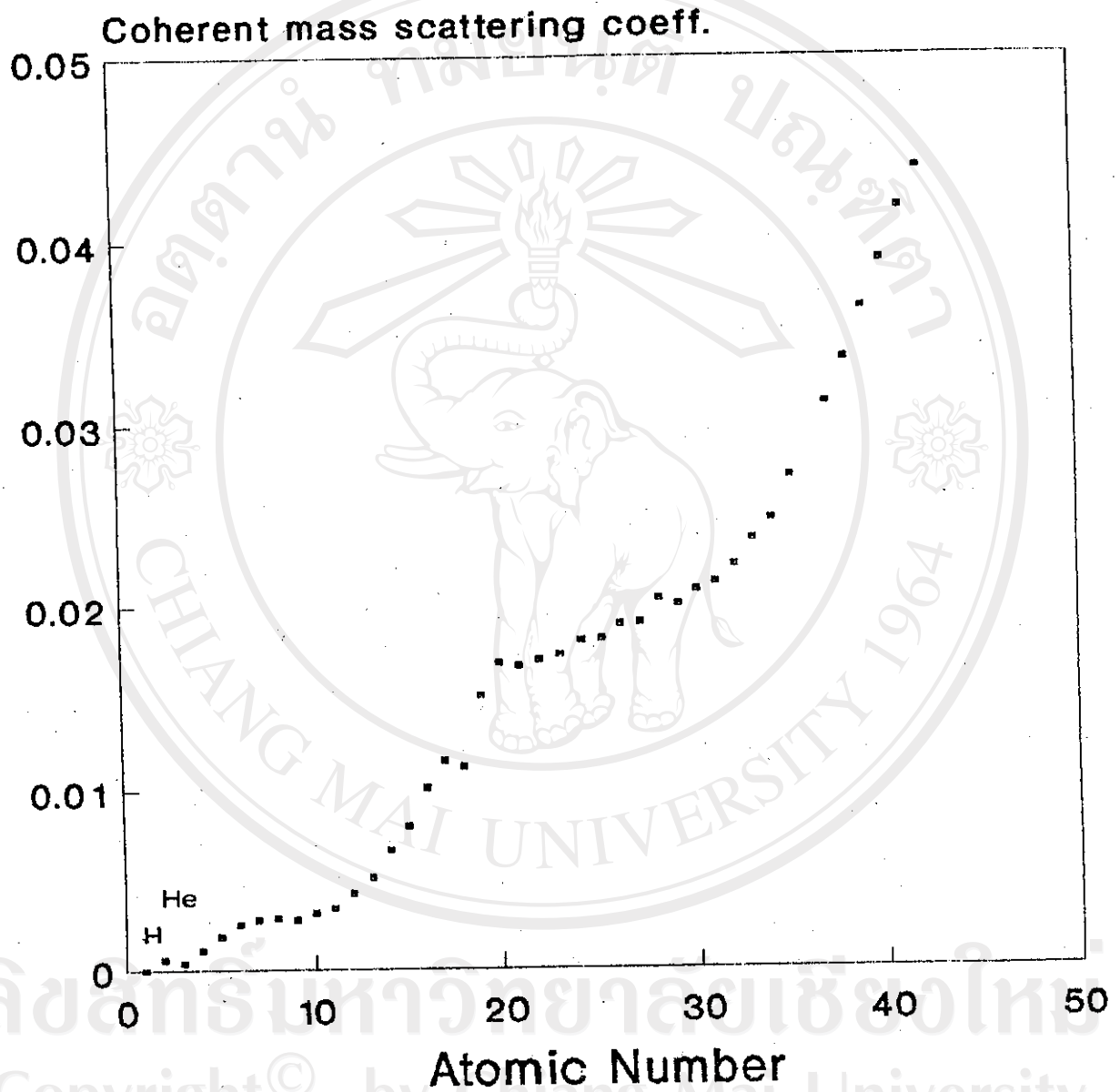
เมื่อ

μ_i^{coh} คือ Coherent mass scattering coefficient ของธาตุ i

N_0 คือ Avogadro number ($N_0 = 6.02 \times 10^{23}$ atoms/mole)

M_i คือ atomic mass ของธาตุ i

ผลการหาค่า differential cross-section แล้วคำนวณสัมประสิทธิ์การกระเจิงเชิงมวลแบบโคฮีเรนต์ (Coherent mass scattering coefficient) ของธาตุ แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การกระเจิงเชิงมวลแบบโคฮีเรนต์กับเลขอะตอม (Z) ของธาตุ พลังงานของรังสีเอกซ์เท่ากับ 17.44 keV

2.1.2 การกระเจิงแบบอินโคฮีเรนท์

การกระเจิงแบบอินโคฮีเรนท์ พลังงานของรังสีกระเจิงแบบอินโคฮีเรนท์มีความสัมพันธ์กับพลังงานตกกระทบ E_0 และมุมกระเจิง ϕ ดังสมการ

$$E_{inc} = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{511} (1 + \cos \phi)} \quad (5)$$

ส่วน differential cross-section ของการกระเจิงแบบอินโคฮีเรนท์จากอะตอมมีค่าตามสมการ

$$\frac{d\sigma_{inc}}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_e^2 S(x, Z) H(\alpha, \phi) \quad (6)$$

differential cross-section ของการกระเจิงแบบอินโคฮีเรนท์แปรตามฟังก์ชัน $S(x, Z)$ ที่เรียกว่า Incoherent scattering function ขึ้นกับขนาดของเลขอะตอม (Z) และปริมาณ x เช่นเดียวกับการกระเจิงแบบโคฮีเรนท์ (สมการ (3)) $H(\alpha, \phi)$ มีความสัมพันธ์กับพลังงานตกกระทบ E_0 และมุมกระเจิง ϕ ตามสมการ

$$H(\alpha, \phi) = \left[1 + \alpha(1 - \cos \phi) \right]^{-2} \left[1 + \cos^2 \phi + \frac{\alpha^2 (1 - \cos \phi)^2}{1 + \alpha(1 + \cos \phi)} \right] \quad (7)$$

เมื่อ

$$\alpha = \frac{h\nu}{m_0 c^2} = \frac{E_0}{511} \quad (\text{keV}) \quad (8)$$

ในทำนองเดียวกันกับกรณีเงื่อนไขของการกระเจิงแบบโคฮีเรนต์ ค่า differential cross-section ของการกระเจิงแบบอินโคฮีเรนต์ ที่จะนำไปใช้ศึกษาต้องอาศัยการ interpolation ที่มุมกระเจิงเท่ากับ 90° จากตารางข้อมูลของ Hubbell

และค่าสัมประสิทธิ์การกระเจิงเชิงมวลของการกระเจิงแบบอินโคฮีเรนต์ มีความสัมพันธ์กับ differential cross-section ตามสมการ

$$\mu_i^{inc} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{inc} \frac{N_0}{M_i} \quad (9)$$

เมื่อ

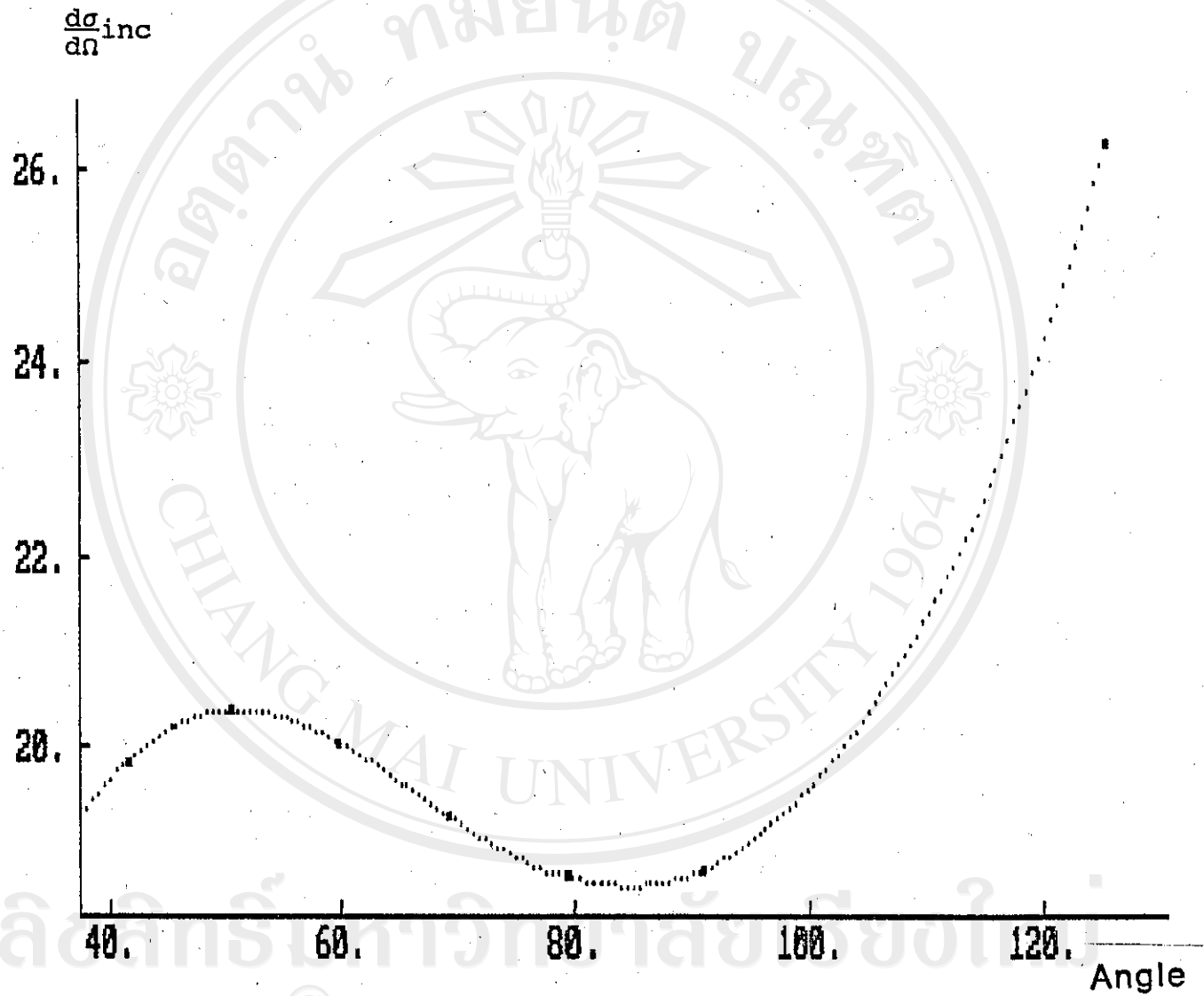
μ_i^{inc} คือ Incoherent mass scattering coefficient ของธาตุ i

ตัวอย่างการพิต Incoherent differential cross-section ของธาตุ ด้วย Legendre polynomial แสดงดังรูปที่ 2.3 ส่วนรูปที่ 2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การกระเจิงเชิงมวลแบบอินโคฮีเรนต์กับเลขอะตอมของธาตุต่างๆ ที่ได้จากการคำนวณตามสมการ(9)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

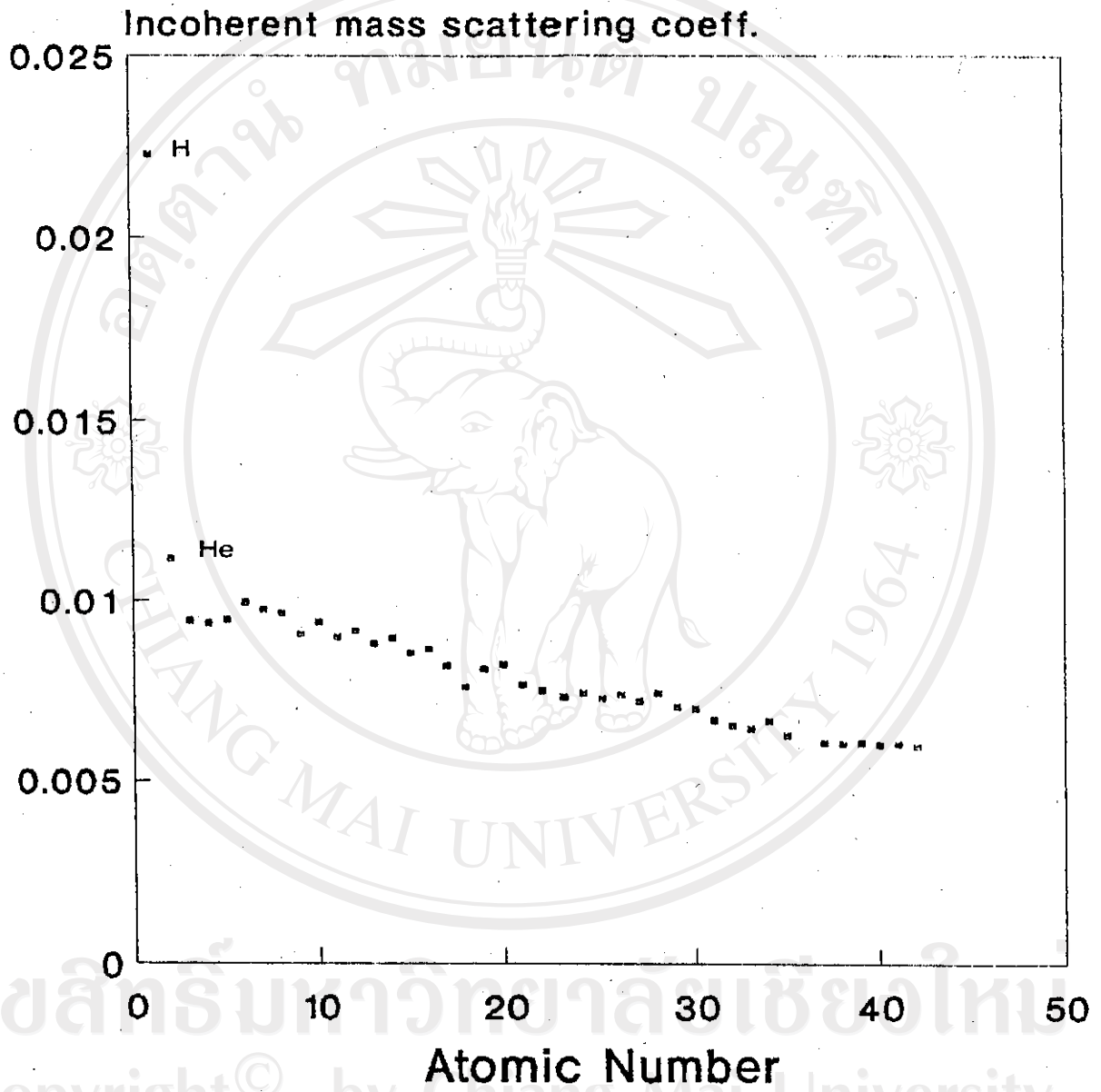
All rights reserved



รูปที่ 2.3 ตัวอย่างแสดงการฟิตและ interpolate ที่มุมกระเจิง 90° ของ Incoherent differential cross-section ของธาตุ Cu พลังงานของรังสีเอกซ์เท่ากับ 17.44 keV

Copyright © by Chiang Mai University

All Rights Reserved



รูปที่ 2.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การกระเจิงเชิงมวลแบบอินโคฮีเรนท์กับเลขอะตอม (Z) ของธาตุ พลังงานของรังสีเอกซ์เท่ากับ 17.44 keV

2.1.3 ความเข้มรังสีกระเจิง

ความเข้มรังสีกระเจิงแบบโคฮีเรนต์ I_{coh} และความเข้มรังสีกระเจิงแบบอินโคฮีเรนต์ I_{inc} มีความสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์การกระเจิงเชิงมวลและสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวลของสารตัวอย่าง ดังสมการ

$$I_{coh} = Q_{coh} \cdot \frac{\mu_s^{coh}}{\mu_s^*(E_{coh})} \quad (10)$$

และ

$$I_{inc} = Q_{inc} \cdot \frac{\mu_s^{inc}}{\mu_s^*(E_{inc})} \quad (11)$$

เมื่อ

- Q_{coh} คือ ค่าคงที่ของการกระเจิงแบบโคฮีเรนต์
 Q_{inc} คือ ค่าคงที่ของการกระเจิงแบบอินโคฮีเรนต์
 μ_s^{coh} คือ สัมประสิทธิ์การกระเจิงเชิงมวลแบบโคฮีเรนต์ของสารตัวอย่าง
 μ_s^{inc} คือ สัมประสิทธิ์การกระเจิงเชิงมวลแบบอินโคฮีเรนต์ของสารตัวอย่าง

$$\mu_s^*(E_{coh}) = \mu_s(E_{coh}) \csc \varphi_0 + \mu_s(E_{coh}) \csc \varphi_1$$

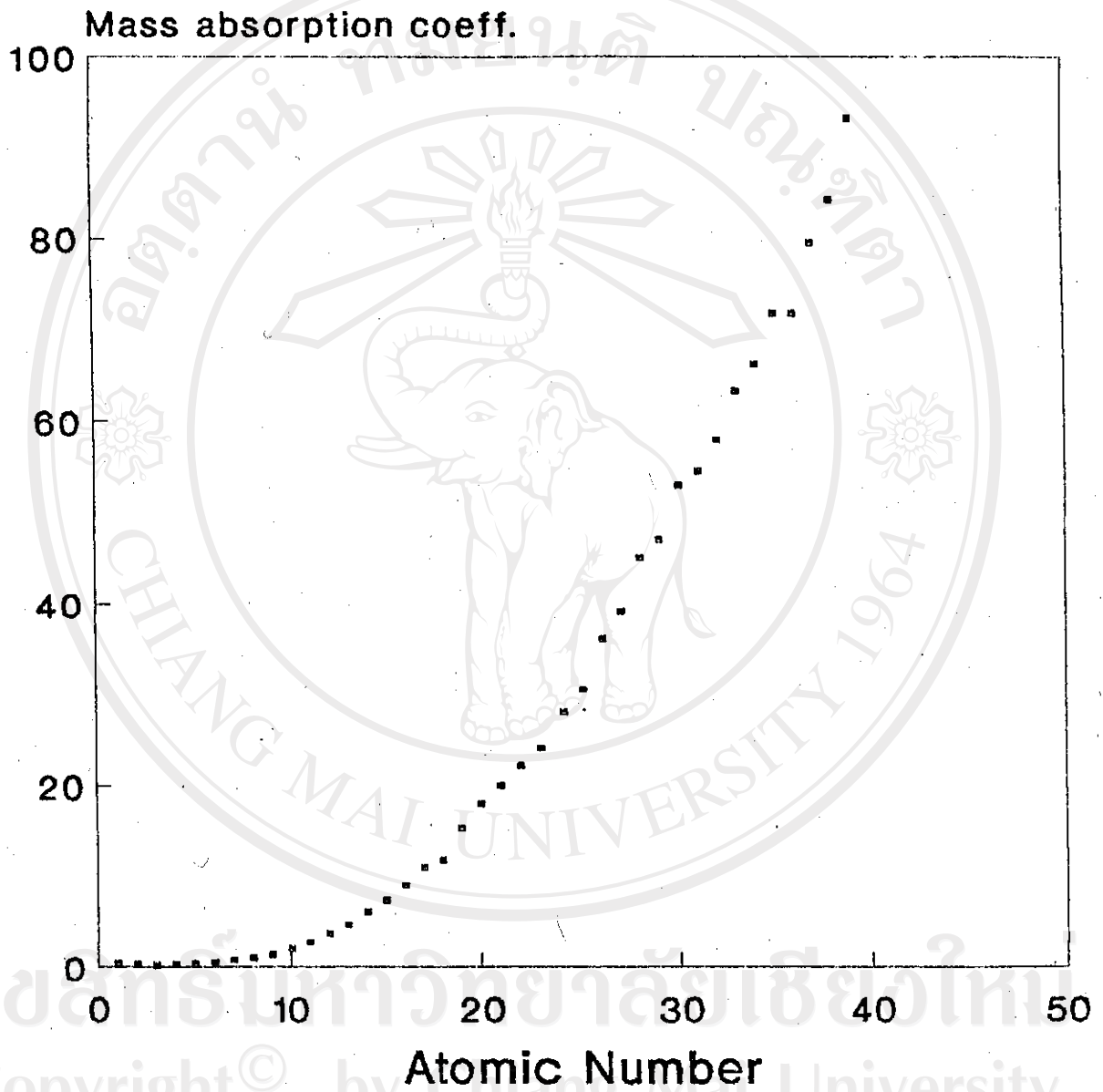
$$\mu_s^*(E_{inc}) = \mu_s(E_{coh}) \csc \varphi_0 + \mu_s(E_{inc}) \csc \varphi_1$$

Q_{coh} และ Q_{inc} เป็นค่าคงที่ขึ้นอยู่กับชุดการทดลองและความเข้มของรังสีตกกระทบ สามารถหาได้จากการทดลอง โดยอาศัยการตรวจวัดสารตัวอย่างมาตรฐานที่ทราบองค์ประกอบ

2.2 การแทนธาตุเบาด้วยธาตุตัวแทน

ถ้า n แทนจำนวนธาตุที่ตรวจวัดรังสีเอกซ์ เรืองแสงพลังงานเฉพาะตัวได้ m แทนจำนวน dark matrix ในสารตัวอย่างแล้ว $n+m$ คือจำนวนธาตุทั้งหมดของสารตัวอย่าง แต่จากสมการ (1), (10) และ (11) จะเห็นว่าในทางปฏิบัติ นั้น มีจำนวนสมการที่เป็นไปได้มากที่สุดเพียง $n+2$ สมการ ในขณะที่มีจำนวนตัวแปรหรือค่า c_i 's อยู่ $n+m$ ตัว ซึ่งมากกว่าจำนวนสมการ การวิเคราะห์เชิงคณิตศาสตร์จึงจำเป็นต้องจำกัดจำนวนตัวแปรให้น้อยลงเท่ากับจำนวนสมการ กล่าวคือ มีจำนวนตัวแปรเท่ากับ $n+2$ ตัวเช่นกัน ดังนั้นจึงกำหนดให้ dark matrix สามารถแทนได้ด้วยธาตุเบาที่เหมาะสมเพียง 2 ธาตุ โดยมีเงื่อนไขว่าธาตุตัวแทนดังกล่าวนี้จะต้อง มีคุณสมบัติการดูดกลืนและการกระเจิงรังสีเอกซ์เหมือน dark matrix ดั้งเดิม

ความเป็นไปได้ของข้อสมมุติฐานดังกล่าว อาศัยหลักความจริงที่ว่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวลของธาตุเบาไม่เปลี่ยนแปลงมากนักกับเลขอะตอม ดังรูปที่ 2.5 ในทำนองเดียวกับค่าสัมประสิทธิ์การกระเจิงเชิงมวลแบบอินโคฮีเรนท์สัมพันธ์กับเลขอะตอม (รูปที่ 2.4) แม้ว่าสัมประสิทธิ์การกระเจิงเชิงมวลแบบโคฮีเรนท์จะไม่เป็นเช่นนั้น (รูปที่ 2.2) แต่อย่างไรก็ตามความเข้มรังสีกระเจิงแบบโคฮีเรนท์ที่ได้มาจากธาตุเบา มีสัดส่วนน้อยเมื่อเทียบกับความเข้มรังสีกระเจิงแบบโคฮีเรนท์ที่ได้มาจากธาตุที่มีเลขอะตอมสูง



รูปที่ 2.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวลกับเลขอะตอม (Z) ของธาตุ พลังงานรังสีเอกซ์เท่ากับ 17.44 keV

2.3 การวิเคราะห์

จากสมการ (1) เมื่อหารตลอดด้วยค่า Q_i และคูณตลอดด้วยค่า $\mu_i^*(E_i)$ จะได้ว่า

$$\frac{I_i \cdot \mu_i^*(E_i)}{Q_i} = R_i = C_i \cdot \frac{\mu_i^*(E_i)}{\mu_s^*(E_i)} \quad (12)$$

หรือ

$$C_i = R_i \cdot \frac{\mu_s^*(E_i)}{\mu_i^*(E_i)} \quad (13)$$

เงื่อนไข Normalization

กำหนดให้ $\sum_i C_i = 1$ หรือ $C_i + \sum_{j \neq i} C_j = 1$

พิจารณา

$$\frac{\mu_s^*(E_i)}{\mu_i^*(E_i)} = \frac{\sum_i C_i \mu_i^*(E_i)}{\mu_i^*(E_i)}$$

$$= \frac{1}{\mu_i^*(E_i)} \left[C_i \mu_i^*(E_i) + \sum_{j \neq i} C_j \mu_j^*(E_i) \right]$$

$$= C_i + \left(\frac{1}{\mu_i^*(E_i)} \right) \cdot \sum_{j \neq i} C_j \mu_j^*(E_i)$$

$$= \left(1 - \sum_{j \neq i} C_j \right) + \left(\frac{1}{\mu_i^*(E_i)} \right) \cdot \sum_{j \neq i} C_j \mu_j^*(E_i)$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University

All rights reserved

$$= 1 + \sum_{j \neq i} \left[\frac{\mu_j^*(E_i) - 1}{\mu_i^*(E_i)} \right] C_j$$

$$= 1 + \sum_{j \neq i} \beta_{ij}(E_i) C_j$$

เมื่อ

$$\beta_{ij}(E_i) = \frac{\mu_j^*(E_i) - 1}{\mu_i^*(E_i)}$$

แทนค่าในสมการ (13) จะได้

$$R_i = \frac{C_i}{1 + \sum_{j \neq i} \beta_{ij}(E_i) C_j} \quad (14)$$

ส่วนสมการ (10) และ (11) สามารถจัดเทอมใหม่ได้ว่า

$$\frac{I_{coh}}{Q_{coh}} = R_{coh} = \frac{\sum_j C_j \mu_j^{coh}(E_{coh})}{\sum_j C_j \mu_j^*(E_{coh})} \quad (15)$$

$$\frac{I_{inc}}{Q_{inc}} = R_{inc} = \frac{\sum_j C_j \mu_j^{inc}(E_{inc})}{\sum_j C_j \mu_j^*(E_{inc})} \quad (16)$$

เมื่อ

E_{coh} , E_{inc} คือ พลังงานโคฮีเรนท์ และอินโคฮีเรนท์ของ $Mo(K_\alpha)$ ตามลำดับ

และ

$$\mu_j^*(E_i) = \mu_j(E_0) \csc \varphi_0 + \mu_j(E_i) \csc \varphi_1$$

$$\mu_j^*(E_{\text{coh}}) = \mu_j(E_{\text{coh}}) \csc \varphi_0 + \mu_j(E_{\text{coh}}) \csc \varphi_1$$

$$\mu_j^*(E_{\text{inc}}) = \mu_j(E_{\text{coh}}) \csc \varphi_0 + \mu_j(E_{\text{inc}}) \csc \varphi_1$$

กระจายสมการ(14) เพื่อเขียนในรูปของเมตริกซ์ โดยที่จำนวนธาตุในสารตัวอย่างประกอบด้วยธาตุที่ตรวจวัดรังสีเอกซ์เรืองแสงได้ และ dark matrix นั่นคือ กำหนดให้มีจำนวน unknown เท่ากับ $n+1$ สมการ เพราะฉะนั้นจะได้ว่า

$$\begin{bmatrix} 1 & -R_1\beta_{12}(E_1) & -R_1\beta_{13}(E_1) & \dots & 0 \\ -R_2\beta_{21}(E_2) & 1 & -R_2\beta_{23}(E_2) & \dots & 0 \\ -R_3\beta_{31}(E_3) & -R_3\beta_{32}(E_3) & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -R_n\beta_{n1}(E_n) & -R_n\beta_{n2}(E_n) & -R_n\beta_{n3}(E_n) & \dots & 1 \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \\ C_n \\ C_{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ \vdots \\ R_n \\ 1 \end{bmatrix} \quad (17)$$

เมื่อ

$$C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_n + C_{n+1} = 1$$

Copyright © by Chiang Mai University

All rights reserved

สมการ(17) เป็นสมการที่ใช้ในการทดลองสำหรับการวิเคราะห์ความเข้มข้นของธาตุในสารตัวอย่าง โดยที่ c_1 ถึง c_n คือความเข้มข้นของธาตุที่ตรวจวัดรังสีเอกซ์เรืองแสงพลังงานเฉพาะตัวได้ c_{n+1} คือ ความเข้มข้นของ dark matrix ปริมาณ R_{i0} , R_{coh} และ R_{inc} ได้จากการตรวจวัด สัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวลคำนวณจากตาราง McMaster สัมประสิทธิ์การกระเจิงเชิงมวลคำนวณจากตารางข้อมูลของ Hubbell(หัวข้อ 2.1.1 และ 2.1.2)

จากสมการ(17) ความเข้มข้นของ dark matrix จะถูกทดลองใช้คู่ธาตุตัวแทน 2 ธาตุที่มีสัดส่วนของแต่ละธาตุต่าง ๆ กัน ที่ให้ผลการดูดกลืนและการกระเจิงรังสีสอดคล้องกับความเข้มข้นของรังสีกระเจิงที่ตรวจวัดได้เพื่อนำไปคำนวณความเข้มข้นของธาตุในสารตัวอย่างอีกครั้ง โดยผู้ที่ดีที่สุดใช้การพิจารณาจาก least chi-square ตามสมการ

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n+1} \left[\frac{R_{is} - R_{i0}}{R_{i0}} \right]^2 \quad (18)$$

เมื่อ

R_{i0} คือ ค่าความเข้มรังสีที่ได้จากการตรวจวัด

R_{is} คือ ค่าความเข้มรังสีที่ได้จากการคำนวณ