Versuchsprotokoll zum Versuch Nr. 602

Röntgenemission und -absorption

Johannes Kollek johannes.kollek@udo.edu Jean-Marco Alameddine jean-marco.alameddine@udo.edu

Durchführung: 26.04.2016

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie							
	1.1	Erzeugung der Röntgenstrahlung	. 3					
	1.2	Absorption von Röntgenstrahlung	. 4					
	1.3	Analyse des Röntenspektrums über die Bragg-Reflexion						
2	Fehl	errechnung	6					
3	Aufbau und Durchführung 7							
	3.1	Aufbau	. 7					
	3.2	Durchführung	. 8					
		3.2.1 Überprüfung der Bragg Bedingung	. 8					
		3.2.2 Emissionsspektrum der Kupfer-Röntgen-Röhre	. 8					
		3.2.3 Absorptionsspektren	. 8					
4	Auswertung							
	4.1	Überprüfung der Bragg Bedingung	. 9					
	4.2	Emissionsspektrum der Kupfer-Röntgen-Röhre	. 9					
		4.2.1 Analyse der Peaks und Grenzwellenlänge	. 9					
		4.2.2 Bestimmung der Abschirmkonstanten für Kupfer	. 11					
		4.2.3 Bestimmung der Halbwertsbreite	. 11					
	4.3	Analyse der Absorbtionsspektren	. 12					
	4.4	Bestimmung der Rydbergkonstante aus dem Moseleyschen Gesetz	. 14					
	4.5	Bestimmung der Abschirmkonstante von Wismut	. 15					
5	Disk	cussion	17					
Li	Literatur							

1 Theorie

1.1 Erzeugung der Röntgenstrahlung

Für die Erzeugung von Röntgenstrahlung können verschiedene Methoden verwendet werden. Im vorliegenden Versuchsaufbau wird die Strahlung mithilfe beschleunigter Elektronen erzeugt, welche an einem Glühdraht durch den glühelektrischen Effekt erzeugt werden. Die Elektronen werden beschleunigt und auf eine Anode aus einem bestimmten Material geschossen, wodurch auf zwei verschiedene Arten Röntgenstrahlung entsteht. Zunächst entsteht die sogenannte Bremsstrahlung, bei denen die kinetische Energie der Elektronen durch die Ablenkung bzw. Abbremsung in Röntgenstrahlung mit der minimalen Wellenlänge

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{e_0 U} \tag{1}$$

umgewandelt wird. Da die kinetische Energie der Elektronen nicht immer vollständig in Röntgenstrahlung umgewandelt wird, handelt es sich bei der Bremsstrahlung um ein kontinuirliches Spektrum, welches durch die Wahl der Beschleunigungsspannung begrenzt wird.

Des Weiteren entsteht die durch das Anodenmaterial bestimmte charakteristische Strahlung. Diese entsteht, wenn das beschleunigte Elektron das Atom ionisiert. Hierbei muss ein Elektron aus einer äußeren Schale die Leerstelle in einer inneren Schale auffüllen, so dass bei diesem Übergang Strahlung emittiert wird. Aufgrund der diskreten Energieniveaus ergeben sich auch diskrete Frequenzen der Röntgenstrahlung, welche dem Wert

$$hf = E_{\rm m} - E_{\rm n} \tag{2}$$

entsprechen. Die verwendete Notation ist es dabei, die entstehenden Linien im Röntgenspektrum beispielsweise mit K_{α} zu bezeichnen, wobei K die Schale benennt, in der der Übergang endet, und der Index die Anzahl der gesprungenen Schalen. Die Bindungsenergien werden dabei im Allgemeinen durch die Formel

$$E_n = -R_\infty z_{\text{eff}}^2 \frac{1}{n^2} \tag{3}$$

für die Bindungsenergie eines Elektrons der n-ten Schale beschrieben. Hierbei ist R_{∞} die Rydbergenergie und $z_{\rm eff}=z-\sigma$ die effektive Kernladung mit der für das jeweilige Elektron im Atom charakteristischen Abschirmkonstante σ . Zudem erlaubt diese Formel eine Bestimmung der Abschirmkonstante σ bei bekannten Energien.

Neben der Hauptquantenzahl n besitzen die Elektronen noch weitere Quantenzahlen, resultierend aus dem Elektronenspin und dem Bahndrehimpuls, so dass eine weitere, feinere Aufspaltung der Linien möglich ist. Die Energien dieser Feinstruktur lassen sich mithilfe der Sommerfeldschen Feinstrukturformel nach

$$E_{\rm n,j} = -R_{\infty} \left(\frac{z_{\rm eff,1}^2}{n^2} + \alpha^2 \frac{z_{\rm eff,2}^4}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2} - \frac{3}{4n}} \right) \right) \tag{4}$$

berechnen, wobei j der Gesamtdrehimpuls des Elektrons und α die Sommerfelsche Feinsturkturkonstante ist.

¹Beispielsweise $\alpha = 1$, $\beta = 2$, usw.

1.2 Absorption von Röntgenstrahlung

Bei dem Auftreffen von Röntgenstrahlung auf einen Absorber wird Röntgenstrahlung absorbiert, wobei hier ähnlich wie bei der Erzeugung von Röntgenstrahlung für das Material charakteristische diskrete Phänomene auftreten. Bei Energien von bis zu ca. 1 MeV treten vornehmlich Effekte auf, die aus dem Comptoneffekt sowie dem Photoeffekt resultieren. Hier nimmt die Fähigkeit zur Absorption, beschrieben durch den Absorptionskoeffizient, mit sinkender Wellenlänge der Röntgenstrahlung ab. Bei diskreten Werten treten jedoch Sprünge auf, welche stattfinden, wenn die Energie der Röntgenstrahlung die Bindungsenergie eines Elektrons der nächsten inneren Schale im Absorbermaterial übersteigt. Hierbei treten Absorptionskanten für die Wellenlängen

$$\lambda_{\rm abs} = \frac{hc}{E_{\rm n} - E_{\infty}} \tag{5}$$

auf. Hierbei beschreibt h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Schallgeschwindigkeit, für Röntgenstrahlung also Lichtgeschwindigkeit, und $E_{\rm n}-E_{\infty}$ beschreibt die Bindungsenergie des Elektrons.

Im vorliegenden Versuch kann die Abschirmkonstante $\sigma_{\rm L}$ nach der Formel

$$\sigma_L = Z - \left(\frac{4}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta E_L}{R_\infty}} - \frac{5\Delta E_L}{R_\infty}\right)^{0.5} \left(1 + \frac{19}{32} \alpha^2 \frac{\Delta E_L}{R_\infty}\right)^{0.5} \tag{6}$$

bestimmt werden, wobei Z die Ordnungszahl und $\Delta E_{\rm L} = E_{\rm L,~II} - E_{\rm L,~III}$ die Energiedifferenz zwischen zwei L-Kanten ist. Die $L_{\rm I}$ kante kann im vorliegenden Versuch wegen zu geringer Auflösung der Messapperatur nicht berücksichtigt werden.

1.3 Analyse des Röntenspektrums über die Bragg-Reflexion

Um das Röntgenspektrum hinsichtlich seiner Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge untersuchen zu können, wird ein Kristall mit gegebener Gitterkonstanten d verwendet. Die in einem bestimmten Winkel θ auf den Kristall auftreffende Strahlung wird, wie in Abbildung 1 dargestellt, am Gitter gebeugt, sodass hier ein Intensitätsmaximum entsteht.

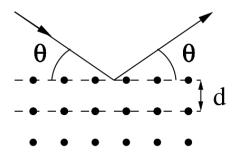


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Bragg-Reflexion.[3]

Für den Glanzwinkel $\theta_{\rm glanz}(\lambda)$ tritt konstruktive Interferenz auf, so dass die Strahlung hier verstärkt wird. Die Wellenlänge zum zugehörigen Winkel lässt sich aus der Bragg-Bedingung

zu

$$\lambda = \frac{2d\sin\Theta}{n} \tag{7}$$

bestimmen, wobei \boldsymbol{n} die Ordnung des Maximums beschreibt.

2 Fehlerrechnung

Im folgenden Kapitel werden die wichtigsten Formeln der Fehlerrechnung aufgelistet, welche für die folgende Versuchsauswertung benötigt werden. Der Mittelwert berechnet sich zu

$$\overline{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} x_i \tag{8}$$

Der Fehler des Mittelwertes berechnet sich zu

$$\Delta \overline{x} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^{N} (x_i - \overline{x})^2} \ . \tag{9}$$

Die Schätzung der Standardabweichung berechnet sich zu

$$\Delta x = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} (x_i - \overline{x})^2} \ . \tag{10}$$

Für die Fehlerrechnung wird bei allen folgenden Rechnungen das Gaußsche Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\Delta x_1\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\Delta x_2\right)^2 + \ldots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\Delta x_n\right)^2} \tag{11}$$

für eine Funktion $f(x_1,x_2,\ldots,x_n)$, bei der die Größen x_1,x_2,\ldots,x_n voneinander unabhängig sind, verwendet.

Bei der linearen Regressionsrechnung gilt mit den Parametern m und b und der Ausgleichsgerade y = mx + b der Zusammenhang:

$$m = \frac{\overline{xy} - \overline{x} \cdot \overline{y}}{\overline{x^2} - \overline{x}^2} \qquad b = \overline{y} - m\overline{x} . \tag{12}$$

Dabei sind x_i und y_i linear abhängige Messgrößen. Der Fehler dieser Parameter errechnet sich zudem zu

$$\sigma_m^2 = \frac{\sigma^2}{n(\overline{x^2} - \overline{x}^2)} \qquad \qquad \sigma_b^2 = \frac{\sigma^2 \overline{x^2}}{n(\overline{x^2} - \overline{x}^2)} \tag{13}$$

3 Aufbau und Durchführung

3.1 Aufbau

Bei diesem Versuch wird ein Röntgengerät, dargestellt in Abbildung 2, verwendet.

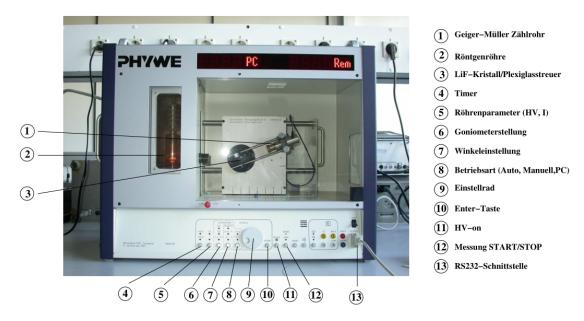


Abbildung 2: Röntgengerät. [3]

Es besteht grundsätzlich aus einer Kupfer-Röntgen-Röhre, welche auf einen um sich selbst rotierbaren LiF-Kristall gerichtet ist. Auf einer Kreisbahn um den Kristall kann wiederrum ein auf jenen gerichtetes Geiger-Müller-Zählerrohr bewegt werden. Diese drei Hauptkomponenten sind mit einem Computer verbunden und über eine dafür entwickelte Software steuerbar. Dabei können die Strom- und Spannungszufuhr der Röntgen-Röhre, sowie einzeln und simultan, beispielsweise im 2:1 Modus (das Zählrohr hat den doppelten Winkel des Kristalls), die Winkelläufe des Kristalls und Zählrohrs festgelegt und variiert werden. Zusätzlich können der Winkelzuwachs und die Integrationszeit, also die Zeit in der jeder Winkel gehalten werden soll, eingestellt werden.

Die Software nimmt die Zählrate in Abhängigkeit des Winkels des Kristalls auf. Für die Messung der Absorptionsspektren können vor das Geiger-Müller-Zählrohr Blenden mit verschiedenen Absorbern geschraubt werden. Es ist zu beachten, das Röntgengerät nur im geschlossenen Zustand laufen zu lassen.

3.2 Durchführung

Bei jeder Untersuchung wird die Beschleunigungsspannung der Röntgenröhre auf $U_{\rm B}=35\,{\rm kV},$ sowie deren Stromstärke auf $I=1\,{\rm mA}$ gestellt.

3.2.1 Überprüfung der Bragg Bedingung

Um die Bragg Bedingung zu prüfen, wird zunächst der LiF-Kristall auf einen festen Winkel 14° relativ zur Strahllinie gestellt. Das Zählrohr fährt den Winkelbereich von von 26° bis 30° in 0,1°-Schritten mit einer Integrationszeit von 20 s ab.

3.2.2 Emissionsspektrum der Kupfer-Röntgen-Röhre

Zum Messen des Emissionsspektrums und auch für folgende Messungen wird die Messmethode auf den 2:1 Koppel-Modus umgestellt. Die Drehung des Kristalls soll von 4° bis 26° stattfinden, diesmal jedoch in 0,2°-Schritten mit einer Integrationszeit von 5 s.

3.2.3 Absorptionsspektren

Bevor Absorptionsspektren aufgenommen werden können, wird die Öffnung des Zählrohrs mit dem entsprechenden Absorber versehen. Die Messung erfolgt erneut in $0,1^{\circ}$ -Schritten mit einer Integrationszeit von $20\,\mathrm{s}$. Dabei wird versucht, den Teil des Spektrums aufzunehmen, in der die K-Kante zu sehen ist. Dies wird für Germanium, Strontium und Zirkonium getan. Bei der letzten Messung mit Wismut wird ein Spektrum aufgenommen, welches die ersten drei L-Kanten beinhaltet, von denen allerdings nur die L_{II^-} und L_{I} -Kante aufgelöst werden können.

4 Auswertung

4.1 Überprüfung der Bragg Bedingung

Um die ausreichende Kalibrierung des Gerätes festzustellen, wird zunächst die in der Durchführung beschriebene Kontrolle der Bragg-Bedingung durchgeführt. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 3 dargestellt. Der Peak ist in etwa gleichmäßig um den erwarteten Winkel von

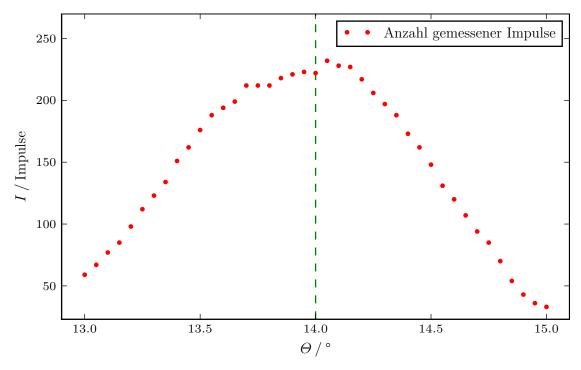


Abbildung 3: Messwerte zur Prüfung der Bragg Bedingung.

 $\Theta = 14^{\circ}$ zentriert.

4.2 Emissionsspektrum der Kupfer-Röntgen-Röhre

4.2.1 Analyse der Peaks und Grenzwellenlänge

Wie in der Durchführung beschrieben wird das Emissionsspektrum der Röntgenröhre durchlaufen. Das gemessene Röntgenspektrum ist in Abbildung 4 angegeben. Als Peaks des Spektrums lassen sich die Winkel

$$\begin{split} \Theta_{K_{\alpha}} &= 22.2^{\circ} \\ \Theta_{K_{\beta}} &= 19.9^{\circ} \end{split}$$

ablesen und als die jeweiligen Linien identifizieren. Nach Formel (7) bestimmen sich die dazugehörigen Energien zu

$$\begin{split} E_{K_{\alpha}} &= 8{,}15\,\mathrm{keV} & E_{K_{\alpha},\mathrm{lit}} = 8{,}05\,\mathrm{keV} \\ E_{K_{\beta}} &= 9{,}05\,\mathrm{keV} & E_{K_{\beta},\mathrm{lit}} = 8{,}90\,\mathrm{keV}. \end{split}$$

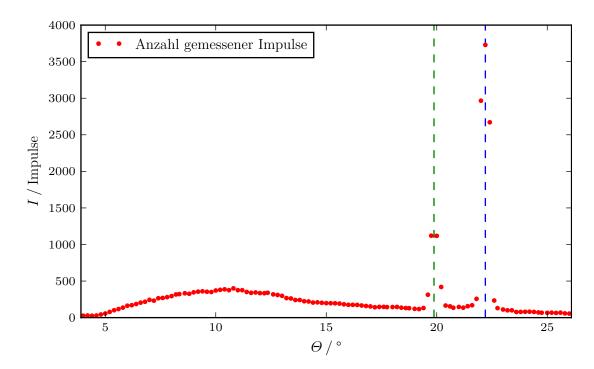


Abbildung 4: Emissionsspektrum der Kupfer-Anode.

Zudem sind jeweils die dazugehörigen Literaturwerte [2] angegeben.

Zur Untersuchung des Bremsbergs bzw. zur Bestimmung der maximalen Energie des Bremsspektrums wird das Emissionsspektrum für den Grenzbereich ein weiteres mal mit einer höheren Auflösung gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5 graphisch dargestellt. Der auftretende Grenzwinkel beträgt

$$\Theta_{\rm grenz} = 4.7^{\circ}$$

was sich mit Hilfe von Formel (7) zu einer minimalen Wellenlänge von

$$\lambda_{\min} = 33.0 \, \mathrm{pm}$$

beziehungsweise einer maximalen Energie von

$$E_{\text{max}} = 37.6 \,\text{keV}$$

umrechnen lässt. Aufgrund der genutzten Beschleunigungsspannung von $U_{\rm B}=35\,{\rm V}$ wird nach Formel (1) eine theoretische minimale Wellenlänge von

$$\lambda_{\rm min,t}=35{,}4\,\rm pm$$

beziehungsweise eine maximalen Energie von

$$E_{\rm max.t} = 35.0 \,\mathrm{keV}$$

erwartet.

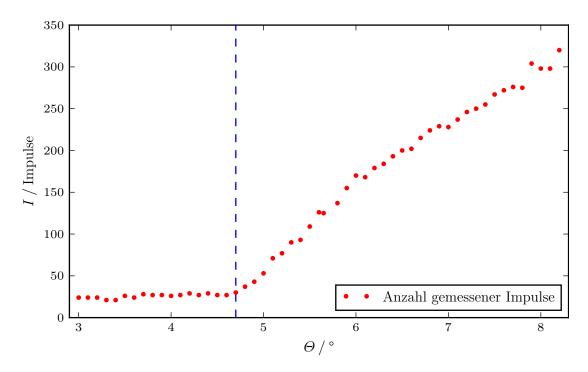


Abbildung 5: Emissionsspektrum der Kupfer-Anode (Maximale Kante).

4.2.2 Bestimmung der Abschirmkonstanten für Kupfer

Aus den Energien $E_{K_{\alpha}}$ und $E_{K_{\beta}}$ lassen sich aus Formel (3) die Abschirmkonstanten σ_K bestimmen. Für $sigma_1$ wird verwendet, dass die Absorptionskanten hier in etwa mit der Bindungsenergie des Elektrons übereinstimmt. Die Abschirmkonstante wird somit nach Formel (3) ermittelt. Für $sigma_2$ wird die Abschirmkonstante aus der Beziehung $E_{k_{\alpha}}=E_2-E_1$, für $sigma_3$ aus der Beziehung $E_{k_{\beta}}=E_3-E_1$ gewonnen. Es ergeben sich somit die Abschirmkonstanten

$\sigma_1 = 3{,}20$	$\sigma_{1,\mathrm{lit}}=3{,}31$
$\sigma_2=12{,}67$	$\sigma_{2,\mathrm{lit}}=12{,}45$
$\sigma_3 = 27,39$	$\sigma_{3, { m lit}} = 21,96$

sowie im Vergleich dazu die dazugehörigen Literaturwerte, welche mithilfe der Literaturwerte [2] für die Energien errechnet werden.

4.2.3 Bestimmung der Halbwertsbreite

Zur Bestimmung der Halbwertsbreite werden die Messwerte an den jeweligen Peaks genauer betrachtet.

Aufgrund der zu geringen Auflösung der Messung wird das Verhalten des Graphen zwischen dem Anfang und der Mitte des Peaks sowie der Mitte und dem Ende des Peaks jeweils als linear angenommen. Anhand dieser linearen Näherung werden die Winkel bestimmt, an denen die Hälfte des Peaks erreicht wird und die dazugehörige Energie bestimmt. Es ergeben sich hieraus

$\Theta/^{\circ}$	I / Impulse	(9/°	I / Impulse
19.4	131	•	21.6	169
19.6	313	:	21.8	257
19.8	1120	:	22.0	2966
20.0	1118	:	22.2	3729
20.2	419	:	22.4	2671
20.4	165	2	22.6	324
20.6	154	2	22.8	130

Tabelle 1: Messdaten zur Frequenzabhängigen Amplituden und Phasenverschiebungsbestimmung.

für den ersten Peak Auflösungswerte von

$$\begin{split} \Delta\Theta_1 &= 0{,}50^{\circ} \\ \Delta E_1 &= 0{,}22\,\mathrm{keV} \end{split}$$

und für den zweiten Peak Auflösungswerte von

$$\begin{split} \Delta\Theta_2 &= 0{,}60^{\circ} \\ \Delta E_2 &= 0{,}21\,\mathrm{keV}. \end{split}$$

4.3 Analyse der Absorbtionsspektren

Für die Elemente Germanium (Z=32), Zirkonium (Z=40) und Strontium (Z=38) werden wie in der Durchführung angegeben die Absorbtionsspektren aufgenommen. In den Abbildungen 6, 7 und 8 sind die Messungen jeweils graphisch dargestellt, wobei in blau die Linie eingezeichnet wird, an der die K-Kante abgelesen wird.

Anhand von Formel (1) ergeben sich für die Energieübergänge die Werte

$$\begin{split} E_{\rm Ge} &= 11{,}34\,{\rm keV}, \\ E_{\rm Zr} &= 18{,}46\,{\rm keV}, \\ E_{\rm Sr} &= 16{,}66\,{\rm keV}. \end{split}$$

Hieraus ergeben sich nach Formel (3) die Abschirmzahlen

$$\begin{split} \sigma_{\mathrm{Ge}} &= 1{,}38,\\ \sigma_{\mathrm{Zr}} &= 0{,}93,\\ \sigma_{\mathrm{Sr}} &= 0{,}89. \end{split}$$

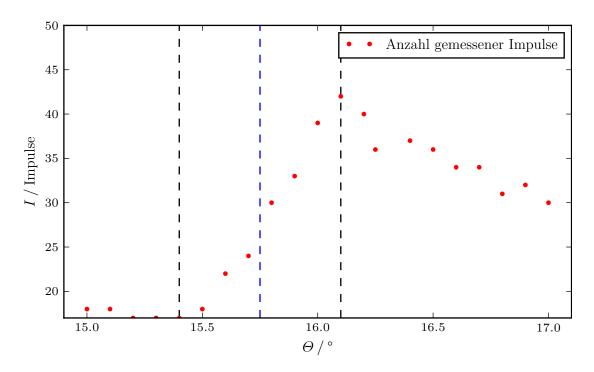
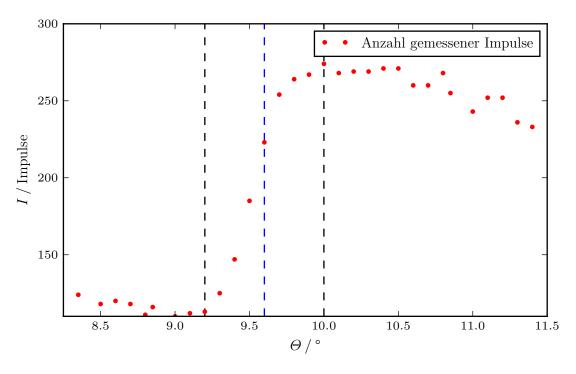


Abbildung 6: Absorbtionsspektrum von Germanium (K-Kante).



 ${\bf Abbildung~7:~Absorbtions spektrum~von~Zirkonium~(K-Kante)}.$

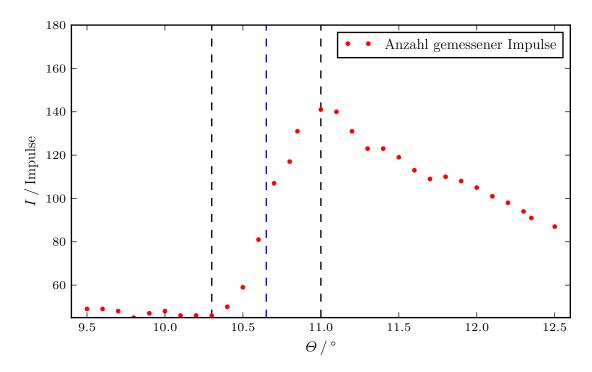


Abbildung 8: Absorbtionsspektrum von Strontium (K-Kante).

Die Literaturwerte, welche anhand der Energien der K-Kante aus der Literatur [2] berechnet werden, sind

$$\sigma_{\rm Ge, \ lit} = 31,04,$$

 $\sigma_{\rm Zr, \ lit} = 38,78,$
 $\sigma_{\rm Sr, \ lit} = 36,85.$

4.4 Bestimmung der Rydbergkonstante aus dem Moseleyschen Gesetz

Die Rydbergkonstante kann mithilfe des Moseleyschen Gesetzes (3) bestimmt werden. Hierzu wird der Wert von $Z_{\rm eff}$ gegen die Wurzel der dazugehören Energie des K_{α} Übergangs abgetragen. Diese Werte werden mithilfe von Numpy in Python linear gefittet, das Ergebnis ist in Abbildung 9 angegeben. Hieraus kann zunächst auf die Rydbergenergie von

$$R_y = (16{,}125\,262\,02 \pm 0{,}000\,000\,05)\,\mathrm{eV},$$

und darauf unverzüglich auf die Rydbergkonstante von

$$R_{\infty} = (13\,005\,901,04\pm0,04)\,\mathrm{m}^{-1},$$

geschlossen werden.

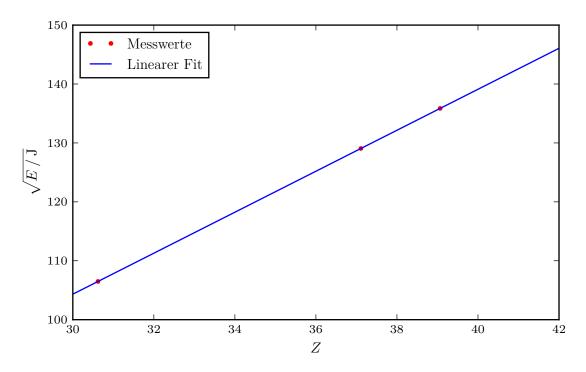


Abbildung 9: Bestimmung der Rydbergkonstante.

4.5 Bestimmung der Abschirmkonstante von Wismut

Für das Element Wismut lässt sich die Abschirmkonstante aufgrund der höheren Kernladungszahl nach Formel (6) bestimmt werden. Hierzu wird das Absorbtionsspektrum im Bereich der L-Kanten betrachtet, das Ergebnis ist in Abbildung 10 angegeben. Aus dem Spektrum kann man die Kanten für die Winkel

$$\Theta_{\mathrm{Wi},1} = 11,2^{\circ},$$

$$\Theta_{\mathrm{Wi},2} = 13.2^{\circ}$$

entnehmen. Hieraus folgt eine Energiedifferenz von

$$\Delta E_{\rm L} = 2367,6 \,{\rm eV}.$$

Aus der angegebenen Formel folgt hiermit für die Abschirmkonstante von Wismut

$$\sigma_{Wi} = 3.03.$$

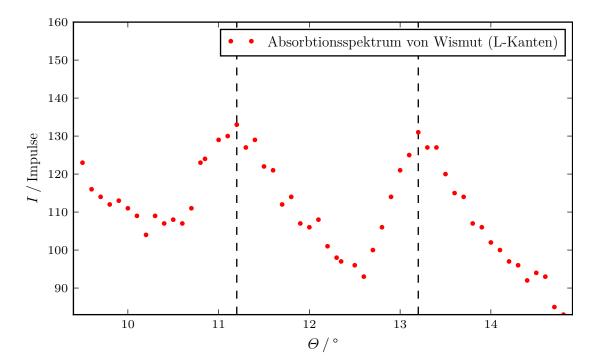


Abbildung 10: Absorbtionsspektrum von Wismut.

5 Diskussion

Bei der Analyse des Emissionsspektrums der Röntgenröhre fällt auf, dass sich Abweichungen von jeweils

$$\Delta E_{K_{\alpha}} = 1.2\,\%$$

$$\Delta E_{K_{\beta}} = 1.7\,\%$$

ergeben haben, wobei es sich jeweils um Abweichungen der Messenergien nach oben handelt. Außerdem weicht der Wert der maximalen Energie, bei einer angenommenen Beschleunigungsspannung von $35\,\mathrm{kV}$ um

$$\Delta E_{\rm max} = 7.3 \%$$

ab. Diese konstanten Messfehler in eine Richtung, welche sich auch bei der Analyse der Absorptionsspektren ergeben, lassen einen systematischen Messfehler wahrscheinlich erscheinen. Bei der Bestimmung der Abschirmkonstanten von Kupfer ergab sich eine relative Abweichung von

$$\begin{split} \Delta\sigma_{\mathrm{K}_{\alpha}} &= 3.2\,\%, \\ \Delta\sigma_{\mathrm{K}_{\beta}} &= 1.8\,\%. \end{split}$$

Hier liegen die bestimmten Werte für σ unterhalb der Literaturwerte, was wiederum auf einen systematischen Fehler hinweist.

Ebenso fehlerbehaftet ist die bestimmte Rydbergkonstante, welche vom Literaturwert [1] mit

$$\Delta R_{\infty} = 18.5 \%$$

abweicht. Zu den bereits genannten Einflüssen durch systematische Messfehler trägt hier auch die geringe Anzahl an Messwerten für die lineare Ausgleichsrechnung zum Fehler bei.

Literatur

- [1] CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants. Nov. 2015. URL: http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html.
- [2] Illinois Institute of Technology Periodic Table. Mai 2016. URL: http://www.csrri.iit.edu/periodic-table.html.
- [3] TU Dortmund Fachbereich Physik : Anfängerpraktikum Anleitung zu Versuch Nr. 602. http://129.217.224.2/HOMEPAGE/PHYSIKER/BACHELOR/AP/SKRIPT/RoentgenAbs.pdf. Apr. 2016.