

**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Adam Chalúpek

**Momentový problém a entropie v
molekulové fyzice**

Ústav teoretické fyziky

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Přemysl Koloreňč,
Ph.D.

Studijní program: Fyzika (B0533A110001)

Praha 2025

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Název práce: Momentový problém a entropie v molekulové fyzice

Autor: Adam Chalúpek

Ústav: Ústav teoretické fyziky

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Přemysl Kolorenč, Ph.D., Ústav teoretické fyziky

Abstrakt: V inverznom momentovom probléme je neznáma funkcia $\Gamma(E)$ rekonštruovaná z jej spektrálnych momentov. Tie sú v našom prípade počítané ab initio z diskkrétnej aproximácie kontinua metódou Fano-ADC. V literatúre sa k riešeniu momentového problému používa Stieltjes imaging, ktorý berieme ako referenčnú metódu. Táto práca skúma alternatívne metódy, založené na princípe maximalizácie entropie. Implementovali sme 2 takéto metódy, jednu pracujúcu s bázou inverzných polynómov, druhú zasa s Chebyshevovými polynómami. Vlastnosti implementovaných metód detailne analyzujeme na štyroch konkrétnych príkladoch Augerovho-Maitnerovej rozpadu. Na záver práce sa venujeme porovaniu metód, prichádzame tiež k záveru, že metóda pracujúca s Chebyshevovými polynómami je kompatibilná s referenčnou metódou ako aj s experimentálnymi dátami. Hlavnou nevýhodou implementovaných metód je výpočetný čas, poskytujú však spojitú reprezentáciu $\Gamma(E)$ na rozdiel od diskkrétnej v prípade Stieltjes imaging.

Klíčová slova: momentová teória, entropia, metastabilné stavy, rozpadová šírka

Title: Problem of moments and entropy in molecular physics

Author: Adam Chalúpek

Institute: Institute of Theoretical Physics

Supervisor: doc. RNDr. Přemysl Kolorenč, Ph.D., Institute of Theoretical Physics

Abstract: In the inverse moment problem, the unknown function $\Gamma(E)$ is reconstructed from its spectral moments. In our case, these moments are calculated ab initio from a discrete approximation of the continuum using the Fano-ADC method. In the literature, the Stieltjes imaging method is commonly used to solve the moment problem, and we take this method as a reference. The aim of this work is to explore the potential of alternative methods based on the principle of entropy maximization. We implemented two such methods, one employing a basis of inverse polynomials and the other using Chebyshev polynomials. The properties of the implemented methods are analyzed in detail on four specific examples of Auger-Meitner decay. At the end of the work, we compare the implemented methods, concluding that the method based on Chebyshev polynomials is compatible with both the reference method and experimental data. The main disadvantage of the implemented methods is their computational time; however, they provide a continuous representation of $\Gamma(E)$ in contrast to the discrete representation obtained using Stieltjes imaging.

Keywords: moment theory, entropy, metastable state, decay width

Obsah

1	Fyzikálny úvod	5
1.1	Úvod	5
1.2	Formulácia úlohy pre strednú dobu života	5
1.3	Stieltjes imaging	6
2	Matematická formulácia a popis algoritmu	8
2.1	Momentový problém	8
2.2	Diskretizácia a kvadratura	9
2.3	Inverzná metóda	10
2.4	Chebyshevova metóda	11
3	Výsledky	13
3.1	Testovanie	13
3.2	Výpočet	14
3.3	Ukážková analýza výsledkov pre metán	15
3.3.1	Chebyshevova metóda	15
3.4	Inverzná metóda	22
3.5	Analýza výsledkov pre neón	28
3.5.1	Chebyshevova metóda	28
3.5.2	Inverzná metóda	31
3.6	Porovnanie metód	33
4	Diskusia	40
	Literatura	41
	Zoznam obrázkov	42
	Zoznam tabuliek	44
	Zoznam použitých skratiek	45

1 Fyzikálny úvod

1.1 Úvod

Ionizácia vnútorných vrstiev atómov a molekúl vytvára vysoko excitované stavy, ktoré sú metastabilné. Tieto stavy relaxujú prevažne autoionizačným procesom, typicky sa jedná o dvoj elektronový proces, ako napr. Augerov-Meitnerovej efekt. Vo Fanovom formalizme [1] je atóm v excitovanom stave reprezentovaný kvadraticky integrabilnou funkciou, tzv. diskretný stav. Následne, elektrón z vyššej orbitály zaplní vakanciu, pričom môže iný elektrón, taktiež z vyšších orbitálov, opustiť atóm. Augerov-Meitnerovej proces dominuje prevažne v atónoch s malým nukleónovým číslom, ako rastie nukleónové číslo, zvyšuje sa deexcitácia sprevádzaná vyžiarovaním fotónu, tzv. rádiatívny rozpad. Augerova elektrónová spektroskopia je široko používaná metóda, pomocou ktorej sa dá určiť chemické zloženie vzorky.

V tejto práci sa budeme venovať výpočtu strednej doby života metastabilných stavov. Pri riešení úlohy budeme vychádzať z Fanovho formalizmu. Ďalej úlohu pretransformujeme na inverzný momentový problém, ktorý budeme riešiť pomocou maximalizácie entropie, čo je hlavným predmetom tejto práce.

1.2 Formulácia úlohy pre strednú dobu života

Uvažujme presné riešenie bezčasovej Schrödingerovej rovnice

$$H|\psi(E)\rangle = E|\psi(E)\rangle, \quad (1.1)$$

kde H označuje hamiltonián atómu resp. molekuly. Budeme pracovať vo Fanovom formalizme [1], presné riešenie rozložíme na diskretný stav $|\phi_d\rangle$ a stavy kontinua $|\chi(\epsilon)\rangle$

$$|\psi(E)\rangle = a(E)|\phi_d\rangle + \int d\epsilon b(E, \epsilon)|\chi(\epsilon)\rangle. \quad (1.2)$$

Ak tento ansatz dosadíme späť do 1.1, získame predpis pre koeficient $a(E)$ [2]:

$$|a(E)|^2 = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma(E)}{(E - E_d - \Delta(E))^2 + \Gamma(E)^2/4}, \quad (1.3)$$

kde $\Delta(E)$ je posun energie spôsobený interakciou diskretného stavu s kontinuumom a $\Gamma(E)$ predstavuje rozpadovú šírku závislú na energii, ktorá je daná

$$\Gamma(E) = 2\pi |\langle \phi_d | H | \chi(E) \rangle|^2. \quad (1.4)$$

Uvažujme, že máme systém pripravený v diskretnom stave, teda

$$|\phi(t=0)\rangle = |\phi_d\rangle = \int dE a(E) |\psi(E)\rangle \quad (1.5)$$

Ak vyriešime časovú Schrödingerovu rovnicu pre takto pripravený stav,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi(t)\rangle = H |\phi(t)\rangle, \quad (1.6)$$

získame časový vývoj, ktorý sa dá v rámci lokálnej komplexnej aproximácii(LCP) vyjadriť ako

$$|\langle \phi_d | \phi(t) \rangle|^2 \propto \exp\left(-\frac{\Gamma(E_d)}{\hbar} t\right) \quad (1.7)$$

kde E_d reprezentuje energiu metastabilného stavu, pre ktorú platí

$$E_d = \langle \phi_d | H | \phi_d \rangle. \quad (1.8)$$

Pre strednú dobu života diskretného stavu $|\phi_d\rangle$ teda platí [3]

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma(E_d)}. \quad (1.9)$$

K určení strednej doby života diskretného stavu τ potrebuje určiť rozpadovú šírku $\Gamma(E_d)$.

Pomocou Fano-ADC metódy [4] získavame diskretnú reprezentáciu kontinua. Kontinuom rozumieme vlastné funkcie hamiltoniánu 1.1 na Hilbertovom priestore, z ktorého bol odstránený diskretný stav odpovedajúci študovanému metastabilnému stavu. Prechádzame teda od stavov kontinua $\{E, |\chi(E)\rangle\}$, pre ktoré platí $\langle \chi(E') | \chi(E) \rangle = \delta(E' - E)$ k aproximatívnej bázi $\{\epsilon_i, |\chi_i\rangle\}_{i=1}^N$. Stav $|\chi_i\rangle$ sú ortogonálne, teda platí $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$. Stav $|\chi_i\rangle$ nemožno použiť priamo na výpočet rozpadovej šírky $\Gamma(\epsilon_i)$ z dôvodu normalizácie ako aj z dôvodu nesplnenia okrajových rozptylových podmienok. V takomto prípade použijeme $|\chi_i\rangle$ na výpočet momentov rozpadovej šírky $\Gamma(E)$.

Zvolme bázu $\{q_k(x)\}_{k=0}^M$ pre $x \in [E_{min}, E_{max}]$. Potom definujeme momenty rozpadovej šírky $\Gamma(E)$ ako

$$\mu_k \equiv \int q_k(E) \Gamma(E) dE \approx 2\pi \sum_{i=1}^N q_k(\epsilon_i) \langle \phi_d | H | \chi_i \rangle \langle \chi_i | H | \phi_d \rangle \quad k \in 0, 1..M \quad (1.10)$$

kde na pravej strane dostávame približnú hodnotu momentov, ktoré sme schopní spočítať pomocou diskretizovanej bázy. Následne budeme riešiť úlohu rekonštrukcie neznámej funkcie $\Gamma(E)$ z jej spektrálnych momentov 1.10, tzv. inverzný momentový problém. Po jeho vyriešení získame hľadanú rozpadovú šírku $\Gamma(E)$ ako funkciu energie. O momentovom probléme si povieme viac v nasledujúcej kapitole.

1.3 Stieltjes imaging

Štandardná metóda, ktorá sa používa na riešenie inverzného momentového problému v tomto kontexte, je Stieltjes imaging, ktorú budeme brať ako referenčnú metódu. Na vstupe dostaneme dáta vo forme $\{\epsilon_i, \gamma_i\}_{i=1}^N$, kde γ_i je kvadrát maticového elementu, definovaný ako

$$\gamma_i = 2\pi |\langle \phi_d | H_I | \chi_i \rangle|^2. \quad (1.11)$$

Energie ϵ_i budú posunuté tak, aby $\epsilon = 0$ odpovedala energii E_d . [5] Stieltjes imaging, skrátene SI, pracuje s inverznými momentami, teda bázou $\{g_k(x) = (x)^{-k}\}_{k=0}^M$. Pre k -ty moment vstupujúci do SI platí

$$S_{-k} = \int E^{-k} \Gamma(E) dE \approx \sum_i (\epsilon_i)^{-k} \gamma_i. \quad (1.12)$$

SI rádu n , používa prvých $2n$ momentov k nájdeniu n bodového integračného pravidla (Gaussova kvadratura) s neznámou $\Gamma(E)$

$$\int \Gamma(E)f(E) dE \approx \sum_{i=1}^n w_i^n f(E_i^n) \quad (1.13)$$

kde $f(E)$ je hladká testovacia funkcia. Táto kvadratura nám dáva aproximáciu kumulatívnej distribučnej funkcie

$$F(E) = \int_{E_{min}}^E \Gamma(E') dE' \approx \sum_{i=1}^q w_i^n \quad \text{pre } E_q^n < E \leq E_{q+1}^n. \quad (1.14)$$

Nakoniec získame diskretnú reprezentáciu $\Gamma(E)$ v $n - 1$ bodoch pomocou Stieltjeovej derivácie

$$\Gamma^n(E_q) = \frac{1}{2} \frac{w_{q+1}^n + w_q^n}{E_{q+1}^n - E_q^n} \quad (1.15)$$

kde $E_q = \frac{1}{2} (E_{q+1}^n - E_q^n)$.

Predmetom tejto práce bude navrhnúť a implementovať alternatívnu metódu k Stieltjes imaging, pričom budeme vychádzať z článkov [6] a [7]. Inverzný momentový problém budeme riešiť pomocou maximalizácie entropie. Celkovo budú implementované 2 metódy, jedna bude pracovať s bázou inverzných polynómov, druhá zasa s Chebyshevovými polynómami. Správnosť implementácie overíme na rozpade iontov nasledujúcich častíc: Ne, Ar, Kr a CH₄. V tabulke 1.1 sú zhrnuté základné charakteristiky týchto procesov, v stĺpci vakancia je bližšie špecifikovaný orbitál počiatocnej vakencie, E_{kin} označujeme charakteristickú energiu Augerovho elektrónu a E_d označuje energiu metastabilného stavu. Posledný stĺpec Γ reprezentuje experimentálne hodnoty rozpadovej šírky.

vakancia	E_{kin} [eV]	E_d [eV]	Γ [meV]
Ne 1s	788.7	870	257 ± 6 [8]
Ar 2p	198.23	249.85	125 ± 5 [9]
Kr 3d	49.84	96.33	88 ± 4 [10]
CH ₄ C1s	245.57	291.33	95 ± 5 [11]

Tabuľka 1.1 Základné charakteristiky študovaných procesov, postupne špecifikácia pôvodnej vakencie, kinetická energia Augerovho elektrónu E_{kin} , energia metastabilného stavu E_d a experimentálna hodnota rozpadovej šírky Γ .

2 Matematická formulácia a popis algoritmu

2.1 Momentový problém

Inverzný momentový problém spočíva v rekonštrukcii neznámej funkcie z jej konečného počtu momentov. Tento problém nemá jednoznačné riešenie, keďže existujú celé triedy funkcií, ktoré majú konečný počet zhodných momentov. Z tejto triedy funkcií vyberieme takú, ktorá maximalizuje entropiu. Takto získané riešenie bude čo najvšeobecnejšie, nebude zahŕňať žiadnu inú informáciu okrem vstupných momentov.

Uvažujme nezápornú funkciu $p(x)$ na intervale $[a, b]$ a bázu polynómov $Q = \{q_n(x)\}_{n=0}^N$ taktiež na $[a, b]$. Potom definujeme k -ty moment funkcie $p(x)$ nasledovne:

$$m_k = \int_a^b p(x)q_k(x) dx \quad (2.1)$$

Ďalej uvažujme, že funkcia $p(x)$ je navyše normalizovaná, teda $m_0 = 1$. Potom definujeme Shannonovu entropiu funkcie $p(x)$ nasledovne:

$$S(p) = - \int_a^b p(x) \ln(p(x)) dx \quad (2.2)$$

Takto definovaná entropia nemá fyzikálny rozmer. Ak by sme použili \log_2 , dostali by sme entropiu v bitoch, v našom prípade používame \ln teda entropia je v jednotkách nat .

Predpokladajme, že poznáme prvých $M + 1$ momentov neznámej funkcie $p(x)$. Momenty $p(x)$ nazvime vstupné, budeme ich značiť ako m_k . Naviac predpokladáme, že funkcia $p(x)$ je nezáporná a normalizovaná na 1. Našou úlohou bude nájsť takú funkciu $f(x)$, ktorej prvých $M + 1$ momentov μ_k bude zhodných s m_k a zároveň bude maximalizovať entropiu. Problém maximalizácie entropie budeme riešiť štandardnou metódou Lagrangeových multiplikátorov. Uvažujme teda lagrangian v tvare

$$L(f) = -S(f) - \sum_{k=0}^M \eta_k \left(\int_a^b f(x)q_k(x) dx - m_k \right) \quad (2.3)$$

Prevedme variáciu voči f :

$$\frac{\delta L}{\delta f} = \int_a^b (1 + \ln(f(x))) dx - \sum_{k=0}^M \eta_k \int_a^b q_k(x) dx \quad (2.4)$$

$$= \int_a^b \left(1 + \ln(f(x)) - \sum_{k=0}^M \eta_k q_k(x) \right) dx = 0 \quad (2.5)$$

Z čoho už dostávame tvar pre hľadanú funkciu:

$$f(x) = \exp \left(-1 + \sum_{k=0}^M \eta_k q_k(x) \right) \quad (2.6)$$

Zostáva už len nájsť taký vektor $\boldsymbol{\eta}$ aby boli splnené podmienky na vstupné momenty, teda $\mu_k = m_k$.

2.2 Diskretizácia a kvadratura

V predošlej sekcii sme získali ansatz riešenia, ktorý bude maximalizovať entropiu. V tejto sekcii sa pozrieme na to, ako budeme hľadať $\boldsymbol{\eta}$, teda konvergovať k exaktnému riešeniu (riešenie spĺňajúce podmienky na momenty presne). Budeme vychádzať z článku [7], kedy preformulujeme úlohu na algoritmus, ktorý budeme následne riešiť numericky. Ako prvé zavedme kvadratúru.

Gauss-Legendreova kvadratura, n bodov x_i a n váh w_i , predstavuje spôsob, akým sme schopní numericky určiť hodnotu integrálu, konkrétne:

$$\int_{-1}^1 f(x) dx \approx \sum_{i=1}^n w_i f(x_i), \quad (2.7)$$

kde x_i je i -tý koreň Legendreovho polynómu stupňa n $P_n(x)$ (so štandardnou normalizáciou $P_n(1) = 1$) a $w_i = \frac{2}{(1-x_i^2)(P_n'(x_i))^2}$.

Zvolme teda N -bodovú kvadratúru na $[a, b]$ (získame lineárnou transformáciou z $[-1, 1]$ na $[a, b]$), teda máme x_j a w_j . Pomocou takto definovanej kvadratúry sme schopní prepísať vzťahy z predošlej sekcii nasledovne:

$$\tilde{f}(x_j) = \tilde{f}_j = w_j \exp\left(-1 + \sum_{k=0}^M \eta_k q_k(x_j)\right) = w_j \exp\left(-1 + \sum_{k=0}^M \eta_k a_{kj}\right) \quad (2.8)$$

$$\mu_k = \sum_{j=1}^N w_j f(x_j) q_k(x_j) = \sum_{j=1}^N \tilde{f}_j a_{kj}, \quad (2.9)$$

kde sme zaviedli nové premenné $\tilde{f}_j = w_j f_j$ a $a_{kj} = q_k(x_j)$. Hodnoty $\boldsymbol{\eta}$ budeme hľadať iteratívne, l bude číslovať iterácie. Potom $\boldsymbol{\eta}^l$ resp. \tilde{f}_j^l budú hodnoty parametrov $\boldsymbol{\eta}$ resp. \tilde{f}_j v iterácii l . V nulte iterácii, $l = 0$, nastavíme začiatočnú hodnotu $\boldsymbol{\eta}^0$. Ďalej postupujeme nasledovne:

1. Zavedme $k = l \bmod (M + 1)$ (pracujeme s prvými $M + 1$ momentami).
2. Snažíme sa splniť podmienku pre k -tý moment, pričom meníme hodnotu len k -tého multiplikátoru (η_k)

$$\mu_k = \sum_{j=1}^N \tilde{f}_j^l a_{kj} \quad (2.10)$$

$$= \sum_{j=1}^N w_j \exp\left(-1 + \sum_{i=0}^M \eta_i^l a_{ij}\right) a_{kj} \quad (2.11)$$

$$= \sum_{j=1}^N w_j \left(\exp\left(-1 + \sum_{i=0}^M \eta_i^{l-1} a_{ij}\right)\right) \exp(\epsilon_k a_{kj}) a_{kj} \quad (2.12)$$

$$= \sum_{j=1}^N \tilde{f}_j^{l-1} (\exp(\epsilon_k a_{kj})) a_{kj}, \quad (2.13)$$

$$(2.14)$$

kde $\epsilon_k = \eta_k^l - \eta_k^{l-1}$ je oprava k -tého multiplikátoru v l -tej iterácii.

3. Numericky riešime rovnicu

$$\mu_k = \sum_{j=1}^N \tilde{f}_j^{l-1} \exp(\epsilon_k a_{kj}) a_{kj} \quad (2.15)$$

pre ϵ_k .

4. Hodnotu η_i^l získame nasledovne:

$$\eta_i^l = \begin{cases} \eta_i^{l-1} + \epsilon_k & \text{ak } i = k \\ \eta_i^{l-1} & \text{inak.} \end{cases} \quad (2.16)$$

5. Pokiaľ nedosiahneme žiadanú presnosť (neskôr zavedieme metriky), pokračujeme v iteráciách. Zvýšime hodnotu $l = l + 1$ a opakujeme kroky 1 až 5.

Ako bolo už zmienené, konštrukcia algoritmu vychádza z článku [7], pričom hlavným rozdielom je riešenie rovnice 2.15. V spomínanom článku je riešená len aproximatívne, v našom prístupe použijeme toto približné riešenie ako štartovací bod pre Newtonovu metódu, ktorou hľadáme riešenie čo najpresnejšie.

V nasledujúcich sekciách sa budeme venovať konkrétnym realizáciám algoritmu, ktoré sú charakterizované voľbou bázy $\{q_n(y)\}_n^N$ a priestorom resp. intervalom, na ktorom sú definované $y \in Y$. Pomocou vhodnej transformácie transformujeme vstupné dáta z X na Y , na ktorom prebieha rekonštrukcia. Nakoniec, pomocou inverznej transformácie získame riešenie na priestore X . Kvôli lepšej stabilite a definícii entropie normalizujeme vstupné momenty tak, aby $m_0 = 1$.

2.3 Inverzná metóda

Voľme bázu polynómov ako $Q = \{x^n\}_{n=0}^N$. Momenty funkcie $f(x)$, ktorá je definovaná pre $x \in [a, b]$ sú dané

$$m_k = \int_a^b f(x) x^k dx. \quad (2.17)$$

Takto definované momenty môžu mať pre veľké b problém s veľkým nárastom, ako zväčšujeme k . To má za následok rádové rozdiely v magnitúde momentov, čo prináša nepresnosť a potenciálne nestabilitu výpočtu. Kvôli zjednodušeniu, rozšírime funkciu $f(x)$ do nekonečna nulou, teda

$$f(x) = \begin{cases} f(x) & x \in [a, b] \\ 0 & x > b. \end{cases} \quad (2.18)$$

Uvažujme nasledujúce transformácie

$$x' = x - a + 1 \quad y = \frac{1}{x'}. \quad (2.19)$$

Pomocou týchto transformácií sme schopní prechádzať medzi reciprokým priestorom $y \in [0, 1]$ a priamym $x \in [a, b]$. Na reciprokom priestore nemáme problém s

rastom momentov, preto bude rekonštrukcia prebiehať práve na tomto priestore. Musíme sa však pozrieť, ako spočítat správne vstupné momenty.

$$m_k = \int_0^1 g(y) y^k dy = \int y = \frac{1}{x'}, g\left(\frac{1}{x'}\right) = h(x') \int = \quad (2.20)$$

$$= \int_1^\infty h(x') x'^{-k-2} dx' = \int x' = x - a + 1 \int = \quad (2.21)$$

$$= \int_a^\infty h(x') (x - a + 1)^{-k-2} dx = \int h(x') = f(x) \int = \quad (2.22)$$

$$= \int_a^\infty f(x) (x - a + 1)^{-k-2} dx = \quad (2.23)$$

$$= \int_a^b f(x) (x - a + 1)^{-k-2} dx. \quad (2.24)$$

Na základe fyzikálnych úvah by sme chceli, aby zrekonštruovaná funkcia klesala do nuly na pravom okraji, resp. $f(x \rightarrow b) \rightarrow 0$. Ak sa pozrieme na tvar ansatzu 2.6, vidíme, že danú vlastnosť nie sme schopní dosiahnuť. To sa pokúsime napraviť v prípade inverzných momentov pridaním m_{-1} . Rekonštrukcia prebieha na reciprokom priestore, v exponenciále nám teda pribudne člen $\eta_{-1}y^{-1}$. Budeme vyžadovať, aby $\eta_{-1} < 0$, čím zaistíme exponenciálny útlm pre $x \rightarrow b$, resp. $y \rightarrow 0$.

Na záver zhrňme modifikácie algoritmu. Rekonštrukcia bude prebiehať na $y \in [0,1]$, na ktorý sa dostaneme pomocou transformácií 2.19, ako bázu budeme používať $Q = \{y^n\}_{n=-1}^M$. Tieto transformácie ovplyvnia výpočet vstupných momentov. Na integráciu budeme používať Gauss-Legendreovu kvadratúru. Budeme pracovať aj s -1. momentom, s dodatočnou podmienkou $\eta_{-1} < 0$. Tento člen má pre nás význam, zaistí, že $f(x) \rightarrow 0$ pre $x \rightarrow b$. Žiadané riešenia na pôvodnom priestore získame ako $f(x) = g(y(x))$ pre $x \in [a,b]$. Výpočet s touto bázou budeme nazývať inverzný alebo Inverzná metóda, skrátene IM.

2.4 Chebyshevova metóda

Chebyshevove polynómy $Q = \{T_n(y)\}_{n=0}^N$, kde $T_n(y) = \cos(n \arccos(y))$; $y \in [-1,1]$, tvoria systém ortogonálnych polynómov s váhovou funkciou $w(y) = \frac{1}{\sqrt{1-y^2}}$. Váhovú funkciu však nebudeme uvažovať, kvôli divergencii na okrajoch intervalu. Stratíme tým ortogonalitu, no aj bez nej má Chebyshevova báza niekoľko výhod oproti klasickej báze $Q = \{x^n\}_{n=0}^N$. Jedná sa o viac lineárne nezávislú a ohraničenú bázu, čo nám umožní lepšie extrahovať užitočnú informáciu z momentov. Na výpočet momentov budeme potrebovať lineárnu transformáciu:

$$x = \frac{a+b}{2} + y \frac{b-a}{2} \quad y = \frac{2x - (a+b)}{b-a}. \quad (2.25)$$

Vstupné momenty získame ako

$$m_k = \int_a^b T(y(x)) f(x) dx = \int y = y(x) \int = \quad (2.26)$$

$$= \frac{2}{b-a} \int_{-1}^1 T(y) f(x(y)) dy. \quad (2.27)$$

Momenty funkcie môžeme chápať ako skalárny súčin na priestore funkcií daný integrálom (s váhovou funkciou $w(x)$). Ak uvažujeme systém ortonormálnych

polynómov ako bázu $Q = \{q_n(x)\}_{n=0}^{\infty}$, vieme $f(x)$ rozložiť ako

$$f(x) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i q_i(x) \quad (2.28)$$

$$c_k = \int_a^b f(x) q_k(x) w(x) dx \quad (2.29)$$

Je teda možné robiť priamo rozklad do Chebyshevových polynómov (po ich normalizácii). My však nebudeme sledovať túto cestu, takto získané riešenie by nemaximalizovalo entropiu, taktiež by nebola zaručená nezápornosť zrekonštruovanej funkcie, ktorú vyžadujeme. Zaujímá nás, ako zrealizovať algoritmus popísaný v časti 2.2.

Na záver znova zhrnieme modifikácie pôvodného algoritmu. Rekonštrukcia bude prebiehať na priestore $y \in [-1,1]$, na ktorý sa transformujeme pomocou 2.25. Budeme pracovať s bazou Chebyshevových polynómov, riešenia na pôvodnom priestore získame ako $f(x) = g(y(x))$ pre $x \in [a,b]$, kde $g(y)$ je zrekonštruovaná funkcia na priestore Y . Na výpočet integrálov budeme používať Gauss-Legendreovu kvadratúru ako v prípade inverzných momentov. Výpočet s Chebyshevovými polynómami budeme nazývať Chebysheva metóda alebo CM.

3 Výsledky

V tejto kapitole sa budeme venovať testovaniu implementovaných metód, aplikáciám na realistické dáta a porovnávaniu metód. Na testovanie budeme používať analytické funkcie, realistické dáta budú pochádzať z ab initio výpočtov získaných pomocou metódy Fano-ADC. S výnimkou záverečnej sekcie 3.6 sa budeme venovať čisto matematickým aspektom metód, preto v grafoch neuvádzame jednotky a v oboch prípadoch hovoríme o rekonštrukcii funkcie $f(x)$.

3.1 Testovanie

Predtým ako sa pustíme do analýzy výsledkov pre dáta vygenerované pre reálne fyzikálne systémy, je potrebné overiť správnu implementáciu algoritmu. Tú budeme testovať na analytických funkciách v tvare anstazu 2.6, ktoré zadáme pomocou vstupných parametrov η_k . Takáto voľba testovacích funkcií umožní priame porovnanie vstupných a výstupných parametrov. Počas testovania simulujeme celý proces výpočtu, teda z testovacích funkcií generujeme súbory, ktoré vstupujú do algoritmu rovnakým spôsobom ako reálne dáta. Výpočet skončí, ak dosiahneme relatívnu chybu zrekonštruovaných momentov menšiu ako 10^{-14} pre všetky momenty.

Výsledky pre obe metódy sú zhrnuté v tabuľkách 3.1 a 3.2, ktoré majú nasledovnú štruktúru. Prvý riadok označuje index vektoru $\boldsymbol{\eta}$, v ďalšom riadku nájdeme vstupné hodnoty príslušnej η_k , ktoré definujú testovaciu funkciu. Na ďalších riadkoch nájdeme postupne číslo iterácie, ktoré nasledujú relatívne chyby pre jednotlivé η_k v danej iterácii. Z tabuliek vidíme, že inverzné momenty potrebovali rádovo viac iterácií na dosiahnutie rovnakej presnosti v momentoch. Rozdielom v metódach a detailnejšej analýze sa budeme venovať v následných sekciách. Nateraz nám stačí, že obe metódy sú schopné pomerne presne zreprodukovať vstupné η_k .

-	1	2	3	4	5	6
vstupná hodnota	-1	2	-3	4	-5	6
1000	8.3 [-3]	2.4 [-3]	3.2 [-3]	1.8 [-3]	4.2 [-4]	1.1 [-3]
2000	2.8 [-5]	1.5 [-5]	9.7 [-7]	5.6 [-6]	5.3 [-6]	2.0 [-6]
3000	5.3 [-8]	2.1 [-9]	2.2 [-8]	2.8 [-8]	2.4 [-8]	1.4 [-8]
4000	1.5 [-8]	1.4 [-8]	1.4 [-8]	1.4 [-8]	1.4 [-8]	1.4 [-8]
4794	1.5 [-8]	1.5 [-8]	1.4 [-8]	1.4 [-8]	1.4 [-8]	1.4 [-8]

Tabuľka 3.1 Testovanie implementácie CM. Na prvom riadku je index vektoru $\boldsymbol{\eta}$, o riadok nižšie je vstupná hodnota η_k pre daný index k . Ďalšie riadky hovoria o relatívnej chybe η_k v danej iterácii (prvý stĺpec)

-	-1	0	1	2
vstupná hodnota	-2	6	-2	-14
200000	6.1 [-3]	1.5 [-2]	1.2 [-1]	1.2 [-2]
400000	2.2 [-5]	5.8 [-5]	4.2 [-4]	4.6 [-5]
600000	8.3 [-8]	2.2 [-7]	1.6 [-6]	1.7 [-7]
800000	2.6 [-10]	6.8 [-10]	4.9 [-9]	5.3 [-10]
926140	3.6 [-11]	9.9 [-11]	7.5 [-10]	8.5 [-11]

Tabuľka 3.2 Testovanie implementácie IM. Na prvom riadku je index vektoru η , o riadok nižšie je vstupná hodnota η_k pre daný index k . Ďalšie riadky hovoria o relatívnej chybe η_k v danej iterácii (prvý stĺpec)

3.2 Výpočet

Riešením rozumieme zrekonštruovanú funkciu, ktorá je určená η . Rovnako ako funkcia, aj jej momenty či entropia budú plne popísané η . Riešenie, ktoré sme získali pomocou IM, budeme značiť IR, podobne riešenia získané CM označme CR. M bude označovať maximálny stupeň polynómu, ktorý uvažujeme, pre CR s daným M platí $|\eta| = M + 1$, pre IR zasa $|\eta| = M + 2$.

Úlohu riešime v slabej formulácii, očakávame konvergenciu pre integrálne veličiny, kde zrekonštruované funkcie vstupujú ako hustota pravdepodobnosti, bodovú konvergenciu funkcií samotných neočakávame. Rovnako neexistuje správna voľba M , kvôli numerickej stabilite a kvalite vstupných dát neplatí, že riešenie s najvyšším M je nutne správne. Voľba príliš malého M môže spôsobiť nedostatočnú flexibilitu výslednej funkcie. Oveľa väčším problémom je informácia získaná z momentov, ktorá nemusí dostatočne určiť hľadanú funkciu. Z týchto dôvodov budeme priemerovať riešenia cez interval $M \in [M_{min}, M_{max}]$. Priemerovaním myslíme konkrétne

$$f(x) = \frac{1}{M_{max} - M_{min} + 1} \sum_{M=M_{min}}^{M_{max}} f^{(M)}(x), \quad (3.1)$$

kde $f^{(M)}(x)$ reprezentuje riešenie s rôznym M . Štatistickú odchýlku definujeme ako

$$\sigma(x) = \sqrt{\frac{1}{M_{max} - M_{min} + 1} \sum_{M=M_{min}}^{M_{max}} (f(x) - f^{(M)}(x))^2}, \quad (3.2)$$

sme teda schopní určiť presnosť alebo hodnovernosť výsledku. Výpočty budeme spúšťať nasledovne: pre CM bude $3 \leq M \leq 30$, pre IM zasa $2 \leq M \leq 29$. Tieto výsledky budeme vyhodnocovať, teda stanovíme interval $[M_{min}, M_{max}]$, z ktorého dostaneme finálnu funkciu. Stanovenie intervalu bude hlavným predmetom analýzy výsledkov.

Problém riešime iteratívne, je potrebné zaviesť spôsob, ktorým budeme merať presnosť riešenia v danej iterácii. Majme riešenie s daným M , iterácie značme n , potom definujeme relatívnu chybu k -teho momentu v iterácii n ako

$$\delta_k^n = \frac{|\mu_k^n - m_k|}{m_k}. \quad (3.3)$$

Ďalej definujeme relatívnu váženú chybu riešenia ν ako:

$$\nu^n = \frac{\sum_{k=0}^M |\eta_k^n \delta_k^n|}{\sum_{k=0}^M |\eta_k^n|}, \quad (3.4)$$

a nakoniec definujeme veľkosť väzobného členu v lagrangiáne ρ ako:

$$\rho^n = \sqrt{\sum_{k=1}^M (\eta_k^n (\mu_k^n - m_k))^2}. \quad (3.5)$$

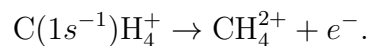
Chyby ν a ρ budeme nazývať metrikami, pre exaktné riešenie budú obe dávať 0. Obe metriky zohľadňujú $\boldsymbol{\eta}$, s rozdielom, že ρ zohľadňuje aj veľkosť $\boldsymbol{\eta}$, ν zohľadňuje relatívnu veľkosť medzi komponentami $\boldsymbol{\eta}$. Inými slovami ρ uprednostňuje riešenia s menšími komponentami $\boldsymbol{\eta}$. Tento rozdiel sa môže prejaviť napríklad, ak existuje gradient a $\boldsymbol{\eta}$ rastie postupne v tomto smere. ρ bude dávať stále väčšiu chybu, ak nebude δ klesať rýchlejšie. ν by v tomto prípade nerástla vôbec, za predpokladu, že δ nerastie. A priori nevieme povedať, ktorá metrika je lepšia, resp. vypovedá lepšie o podobnosti alebo kvalite funkcií, preto budeme zo začiatku pracovať s oboma.

Zavedme triedy tolerancie t_n , pričom riešenie považujeme za skonvergované v danej tolerancii, ak zvolená metrika klesne pod 10^{-n} . Pre obe metriky začneme s toleranciou t_2 , pre ρ metriku budeme počítat len do tolerancie t_4 (z dôvodu horšej konvergencie), pre ν budeme počítat do t_5 .

Výpočty začneme pre t_2 s $M = 2$ pre IM resp. $M = 3$ pre CM. Ako štartovací vektor $\boldsymbol{\eta}^0$ volíme nulový vektor, v prípade IM ešte pozmeníme $\eta_{-1}^0 = -1$ (vyžadujeme, aby táto komponenta bola záporná). Nájdeme riešenie pre M , teda $\boldsymbol{\eta}$, ktorý zoberieme ako východzí vektor pre výpočet s $M' = M + 1$, pričom na koniec vektoru $\boldsymbol{\eta}$ pridáme 0. Takýmto postupom dosiahneme všetky riešenia až po $M = 29$ resp. $M = 30$. Pre vyššie tolerancie vychádzame z predošlej tolerancie, teda pokračujeme v danom výpočte. Ako maximálny počet iterácií volíme 1,5 milióna, ak dosiahneme toleranciu v nižšej iterácii, skončíme skôr.

3.3 Ukážková analýza výsledkov pre metán

V tejto časti sa budeme venovať metánu, teda Augerovmu rozpadu

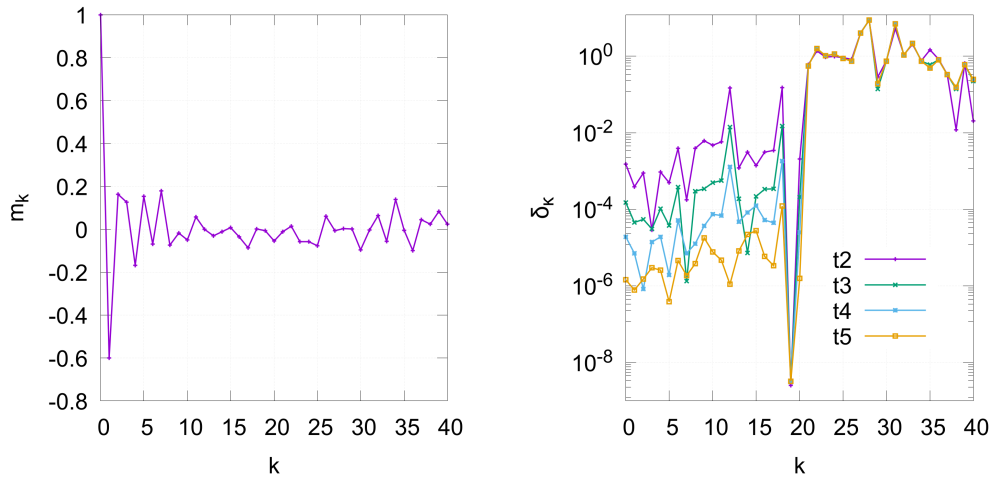


Budeme pracovať s oboma metódami a metrikami, začneme s CM, následne sa presunieme na IM. Analýzu začneme diskusiou ohľadom vstupných momentov, pozrieme sa na správanie entropie medzi riešeniami s rôznymi M . Naším hlavným cieľom bude stanovenie intervalu $[M_{min}, M_{max}]$ cez ktorý budeme priemerovať.

3.3.1 Chebyshevova metóda

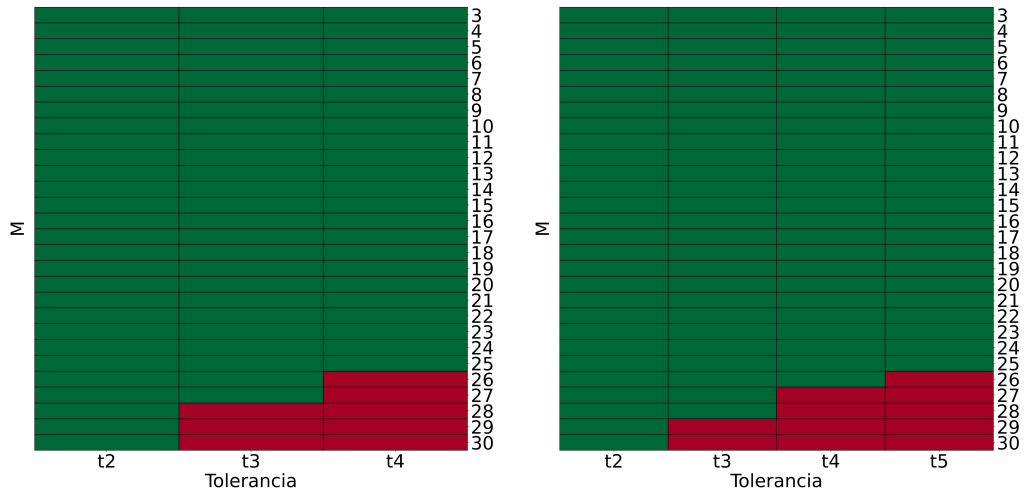
Na obrázku 3.1 vľavo vidíme vstupné momenty, vypočítané z ab initio dát získaných metódou FanoADC, publikované v [12]. Pozorujeme oscilácie momentov, rovnako vidíme, že ich magnitúda neklesá. Toto znamená, že každý moment bude niesť nejakú informáciu a teda nebudeme schopní dosiahnuť konvergenciu v M . Ak

by magnitúda klesala, teoreticky existuje také M' , že pre $M > M'$ by momenty boli efektívne nulové a neprinášali žiadnu novú informáciu. Na pravom grafe vidíme závislosť relatívnej chyby momentov δ_k pre riešenie s $M = 20$. Vidíme, že pre $m \leq 20$ a toleranciu t_5 je relatívna chyba momentov menšia ako 10^{-4} . Naopak, momenty pre $m > 20$, ktoré do výpočtu explicitne nevstupujú, je ich hodnota určená s relatívnou chybou až 1 a viac. Toto pozorovanie potvrdzuje, že informácia obsiahnutá v momentoch s $m > M$ je vďaka slabej lineárnej závislosti báze nezávislá na hodnotách momentov s $m \leq M$ a entropický prístup túto informáciu nijak nepredpokladá. Neskôr uvidíme, že v prípade inverzných momentov je situácia diametrálne odlišná.



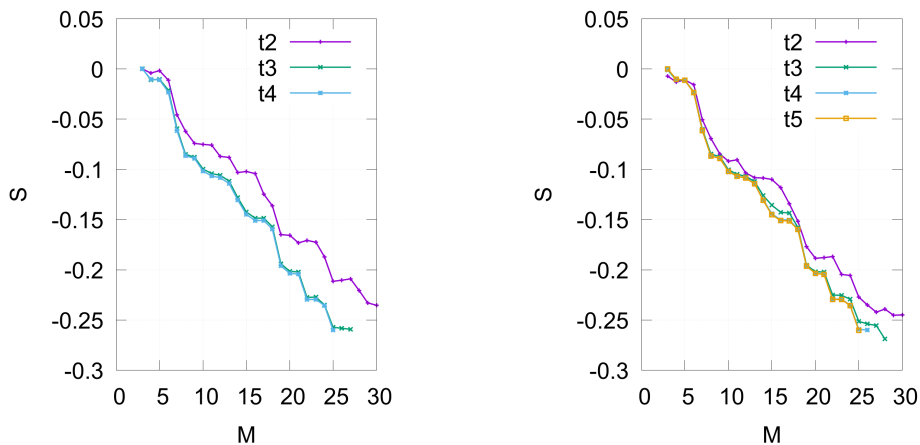
Obr. 3.1 Vľavo vidíme hodnotu vstupných chebyshevových momentov pre metán, ktoré boli počítané z dát získaných metódou Fano-ADC, publikované v [12]. Na pravom grafe je znázornená relatívna chyba k -teho zrekonštruovaného momentu pre CR s $M = 20$ pre rôzne tolerancie a metriku ν .

Analýzu začneme na obrázku 3.2, kde vidíme, pre ktoré momenty bola dosiahnutá požadovaná tolerancia. Budeme sa držať konvencie, kedy obrázok zodpovedajúci ρ metrike bude vľavo a pre ν metriku bude obrázok vpravo. Pre obe metriky dostávame podobný výsledok, ako rastie počet momentov a klesá tolerancia, klesá aj naša úspešnosť v dosahovaní danej tolerancie. Získavame tiež základný obraz toho, čo sme schopní spočítať, prípadne cez čo sme schopní priemerovať.



Obr. 3.2 Na osi x sú zobrazené triedy tolerancie, os y predstavuje M . Zelenou farbou je znázornené, že pre dané M a toleranciu sme dosiahli riešenie skonvergované s chybou menšou, ako je daná tolerancia. Červenou farbou indikujeme, že chyba riešenia je väčšia ako daná tolerancia aj po 1,5 milióna iterácií. Riešenia sú počítané pre metán, vpravo je chyba v metrike ρ , vľavo zasa ν .

Na obrázku 3.3 vidíme entropiu v závislosti na tolerancii a M . Tieto grafy sú veľmi užitočné, vieme z nich povedať, do akej tolerancie má zmysel počítať a tiež dostávame náznak intervalu $[M_{min}, M_{max}]$. Začnime s toleranciou. Ako postupne znižujeme chybu nášho riešenia, očakávame, že sa entropia ustáli. Tento efekt je dobre pozorovateľný na 3.3. Vľavo, ρ metrika, vidíme priblíženie entropií medzi t3 a t4, vpravo vidíme takmer identickú entropiu pre t4 a t5. Riešenia s najvyššou toleranciou budeme brať ako referenčné, neskôr sa vrátíme k otázke, aká najvyššia tolerancia je postačujúca.



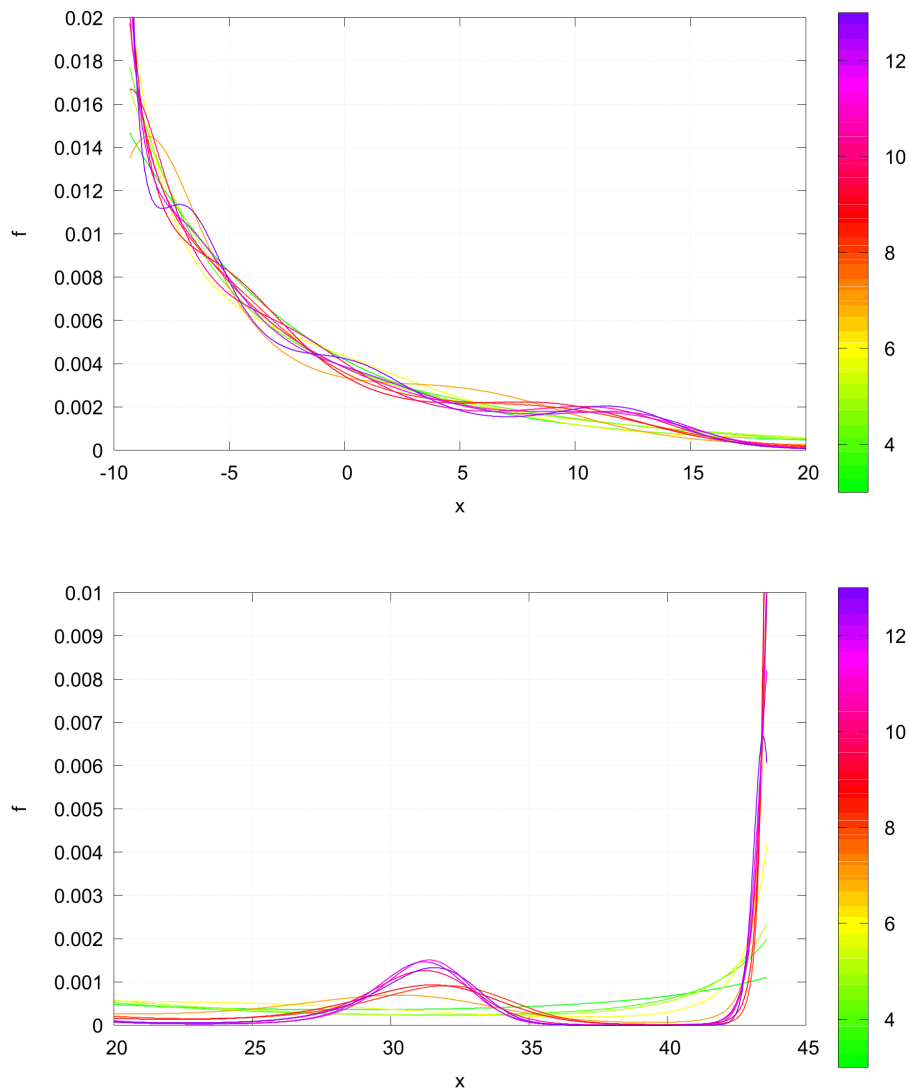
Obr. 3.3 Entropia S , spočítaná pre CR s rôznym M a toleranciou. Vpravo vidíme metriku ν , vľavo zasa ρ .

Pre konkrétnu toleranciu a metriku by mala entropia klesať, ako zvyšujeme M . Kladieme čoraz viac podmienok na funkciu, teda funkcia by mala byť konkrétnejšia resp. obsahovať viac informácií, teda mala by mať nižšiu entropiu. Toto je pravda

typicky u CM, kde vstupné momenty nesú nezávislú informáciu. Nárast entropie môže byť spojený s nedostatočnou presnosťou výpočtu resp. toleranciou, každopádne takéto riešenia vyhodnocujeme ako neplatné. Budeme sa teda zaoberať riešeniami, kde pozorujeme pokles entropie, rozlišujeme 3 prípady podľa toho, ako prudký je.

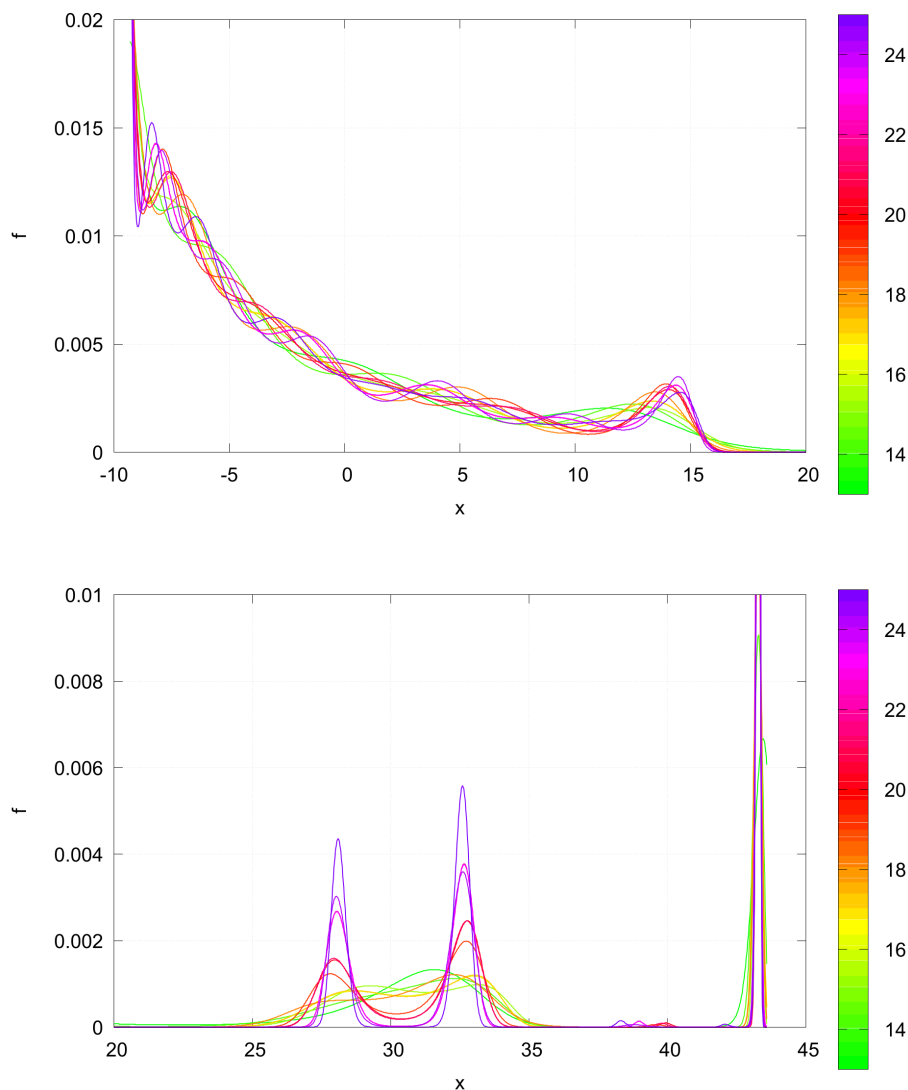
Prvým typom je skok v entropii, ktorý vypovedá o kvalitatívnej zmene medzi funkciami, či už nové lokálne maximum/minimum alebo nová lokálna štruktúra funkcie. Ďalej ustálenie entropie, opačný extrém, očakávame kvalitatívne podobné funkcie. Ako posledné rozlišujeme postupný pokles, čo je niečo medzi skokom a ustálenou entropiou a vypovedá o postupných zmenách medzi funkciami. Poďme si demonštrovať toto správanie entropie konkrétne na funkciách. Na 3.4 a 3.5 sú zobrazené postupne $f^{(M)}(x)$ pre metriku ν a toleranciu t_5 . Kvôli lepšiemu rozlíšeniu sme rozdelili grafy na 2, na hornom vidíme hodnoty pre $x < 20$, dole zasa pre $x > 20$.

Na obrázku 3.4 vidíme vykreslené funkcie s $M = 3$ až $M = 13$. Začnime s ustálenou entropiou pre $M = 3,4,5,6$, pozorujeme podobné funkcie. Pre $M = 7$, oranžová farba, vidíme skok v entropii, pozorujeme zmenu správania na oboch grafoch, najmä na spodnom grafe, kedy sa nám objavuje náznak lokálneho maxima okolo $x = 30$. Ak ďalej zvyšujeme M , pozorujeme postupné presúvanie lokálneho maxima k hodnote $x = 32$. Na hornom grafe zasa pozorujeme oscilácie okolo pomyselných stredných hodnôt.



Obr. 3.4 CR pre metán získané pomocou pre hodnoty $3 \leq M \leq 13$, rozlíšené farebnou škálou. Osa x je pre prehľadnosť rozdelená na dva intervaly. Pracujeme s metrikou ν a toleranciou $t5$.

Na obrázku 3.5 vidíme funkcie pre $M = 13$ až $M = 25$. Na spodnom grafe pozorujeme prechod od jedného lokálneho maxima ku dvom. Ako hranicu medzi týmto prechodom môžeme brať riešenie s $M = 18$ (oranžová farba). Na vrchnom grafe vidíme čoraz väčšie oscilácie, pravdepodobne spôsobené tým, že časť flexibility sa spotrebúva na pravom okraji funkcie (pre $x > 20$). Štruktúry vznikajúce na pravej časti funkcie sú nefyzikálne, spôsobené horšou kvalitou vstupných dát pre vyššie energie.

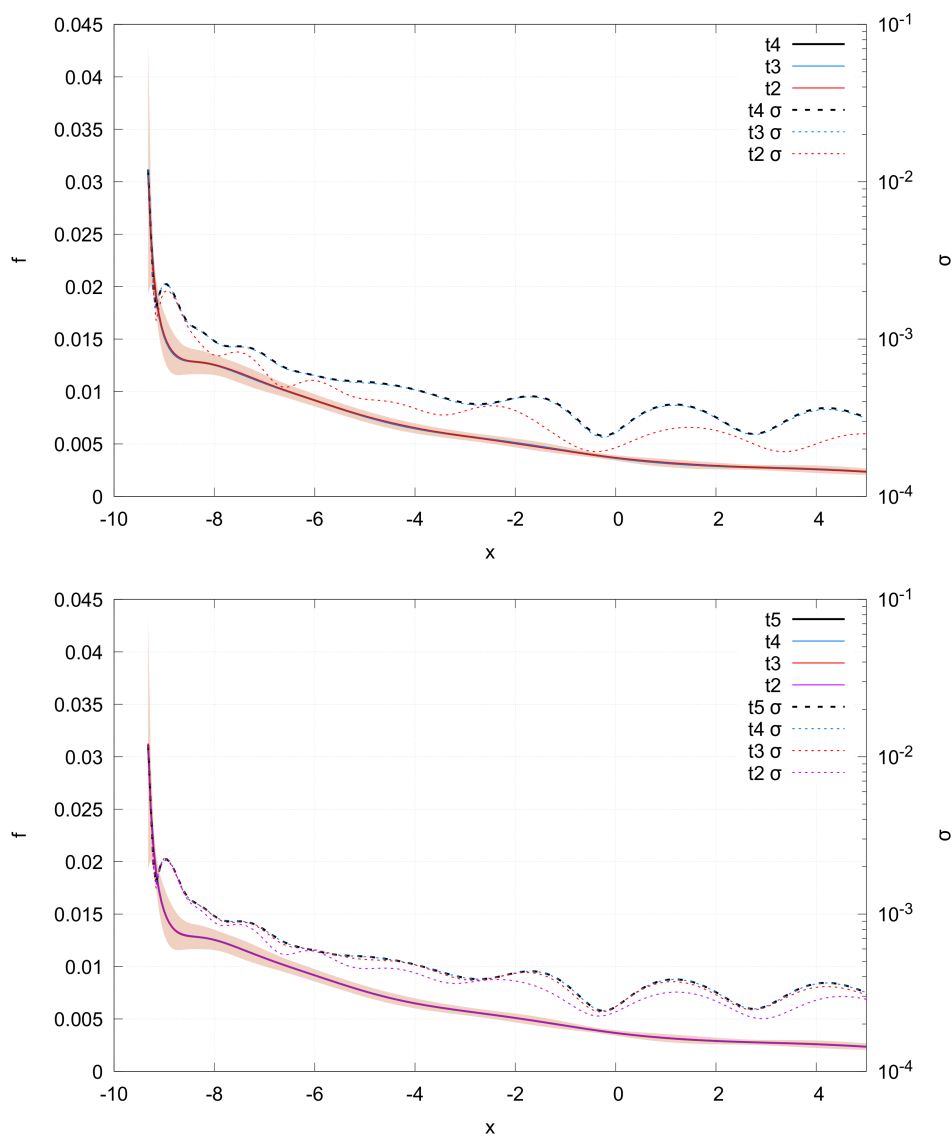


Obr. 3.5 CR pre metán získané pomocou pre hodnoty $13 \leq M \leq 25$, rozlíšené farebnou škálou. Osa x je pre prehľadnosť rozdelená na dva intervaly. Pracujeme s metrikou ν a toleranciou t_5 .

Máme niekoľko možností, ako zvoliť interval $[M_{min}, M_{max}]$ pre priemerovanie podľa rovnice (3.1). Kandidáti na M_{min} sú $M = 3$ a $M = 8$. Rozdiel medzi nimi je v lokálnom maxime pre $x = 20$. Pre M_{max} máme zasa $M = 18$ a $M = 25$, rozdielom sú opäť štruktúry pre $x > 20$. Dostávame teda celkovo 4 intervaly, argument pre intervaly menšej dĺžky je, že funkcie sú kvalitatívne a kvantitatívne viac podobné. Na druhej strane je ťažké stanoviť hranice intervalu. Rovnako dáva zmysel zobrať hocijaký interval, kde funkcie rozumne oscilujú okolo strednej hodnoty. Rozptyl σ v bode $x = 0$ sa bude typicky zväčšovať s narastajúcim počtom funkcií n , cez ktoré priemerujeme, avšak štatistická chyba, $s = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ môže klesať. Vyhodnocovať σ alebo s v jednom bode nie je ideálne vzhľadom k slabej formulácii úlohy, avšak poskytuje to akúsi nápovedu. Po spracovaní všetkých 4 intervalov sme prišli k záveru, že najmenšia štatistická chyba je pre interval $[8-25]$, avšak oproti intervalu $[3-25]$ sa líši až na druhej platnej cifre, teda prakticky sú chyby rovnaké. Stredná hodnota $f(0)$ sa pre tieto intervaly líši o 0,5 % , čo je v rámci

štatistickej chyby.

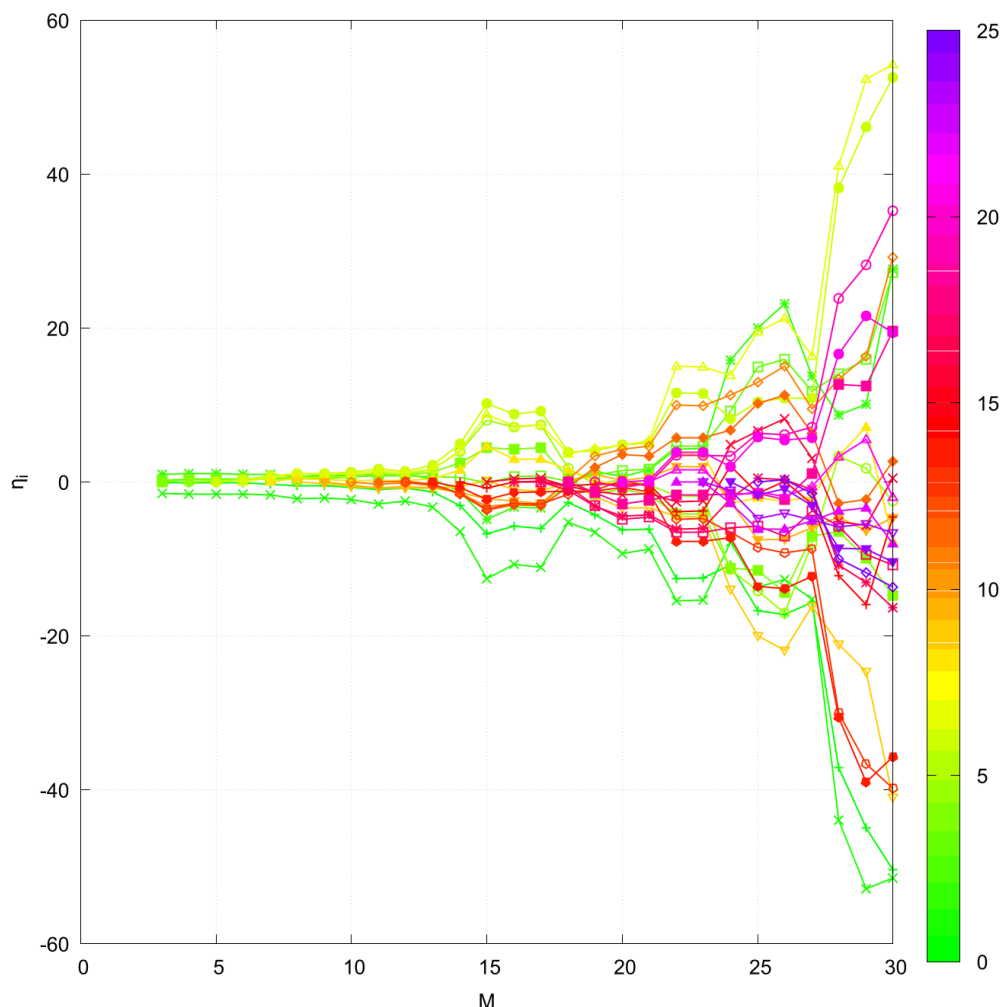
Ďalej budeme teda pracovať s intervalom [8-25], spriemerovaním určíme $f(x)$ pre rôzne tolerancie. Na grafoch 3.6 vidíme výsledné funkcie spolu so σ , hore pre metriku ρ , dole pre ν . Vidíme, že riešenia pre rôzne tolerancie ležia v chybovom intervale riešenia s najnižšou toleranciou, dokonca sú si tak blízko, že nejdú rozoznať. Obe metriky dávajú prakticky rovnaké riešenia $f(x)$ (nelíšia sa viac ako 0,7 %), teda u CM budeme ďalej analyzovať riešenia v metrike ν . $f(0)$ sa medzi t5 a ostatnými toleranciami nelíši viac ako 0,7 %. Prichádzame teda k záveru, že postačujúca je presnosť t2 a interval [8-25] sa javí ako najlepší.



Obr. 3.6 Výsledné funkcie po priemerovaní CR pre metán cez interval [8-25] pre rôzne tolerancie, spolu s chybovým intervalom (os vpravo). Na hornom grafe zobrazené riešenia pre metán a metriku ρ , dole zasa ν

Na záver sa pozrime ešte na hodnoty η_k ako funkciu maximálneho stupňa polynómu M , obrázok 3.7. Budeme sa pozerat na riešenia s toleranciou t5 v metrike ν . Pre $15 \leq M \leq 18$ pozorujeme prechod od jedného k dvom lokálnym maximám. Je teda typicky možné sledovať zmeny vo funkciách, avšak my sa

chceme zamerať na pravý okraj obrázku, teda na riešenia s $M > 20$. Pozorujeme nárast η , rovnako ako aj výrazné zmeny pre blízke M . Toto je problematické z dôvodu nášho ansatzu 2.6, kde v exponenciále máme rozdiel veľkých čísel, čo znižuje presnosť a numerickú stabilitu. Aj z tohto dôvodu počítame pre CM do $M = 30$, isté vyššie nemá veľmi zmysel.

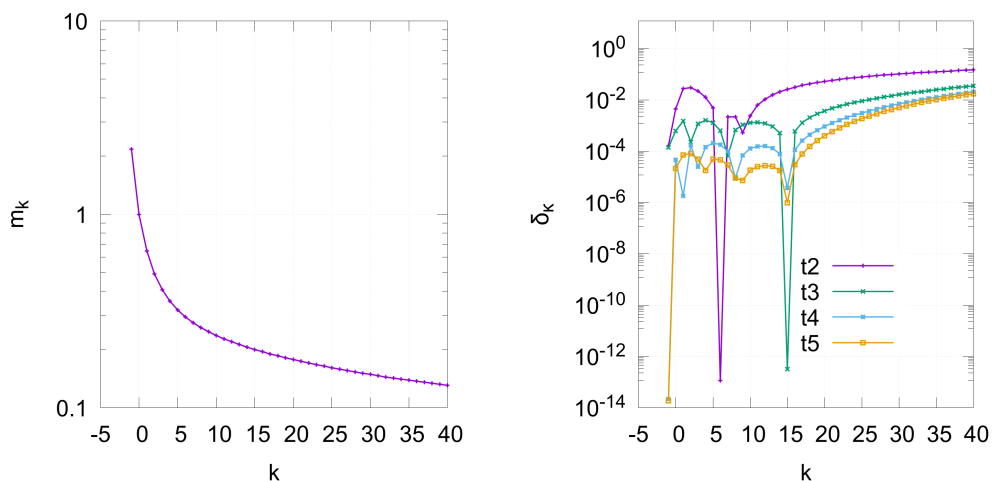


Obr. 3.7 Hodnoty komponenty η_k pre CR pre metán s rôznym M , rozlíšené farebnou škálou. Pracujeme s metrikou ν a toleranciou $t5$.

3.4 Inverzná metóda

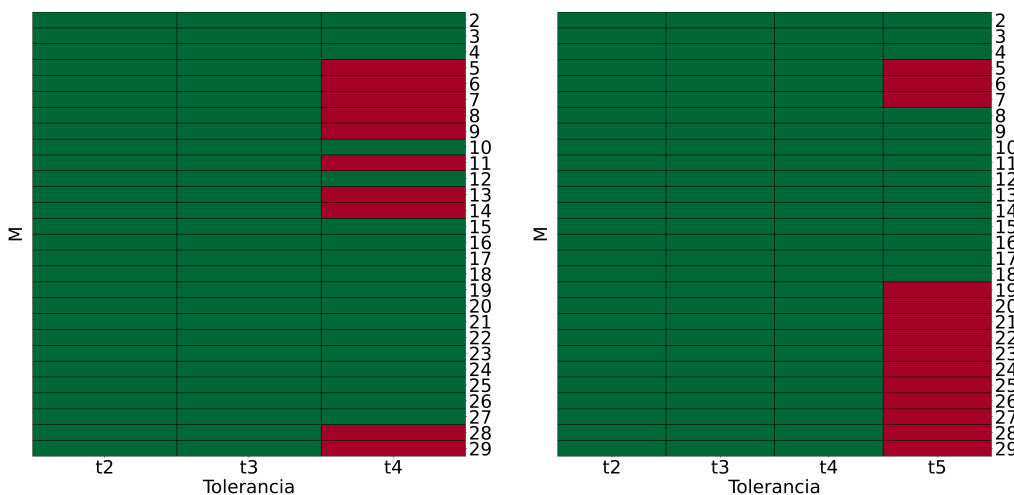
Rovnako ako pre CM, začneme diskusiou ohľadom vstupných momentov, obrázok 3.8. Momenty boli počítané z rovnakých dát ako pre CM 3.1, publikované v [12]. Na pravom grafe vidíme relatívnu chybu momentov pre riešenie s $M = 15$ pre rôzne tolerancie. Rovnako ako u chebyshevových momentov, je chyba momentov s $m \leq 15$ pre $t5$ menšia ako 10^{-4} . Rozdiel oproti CM je v reprezentácii vyšších momentov, ktorá pre pri IM pomerne dobrá, s relatívnou chybou menšou ako 10^{-2} pre $15 < m \leq 35$. Tento rozdiel je spôsobený silnou lineárnou závislosťou bázy. Budeme teda hovoriť, že inverzné momenty sú na sebe závislé. Toto je podporené

pozorovaním, že ako znižujeme toleranciu, teda zlepšujeme predikciu momentov pre $m \leq 15$, zlepšuje sa aj predikcia momentov pre $m > 15$.



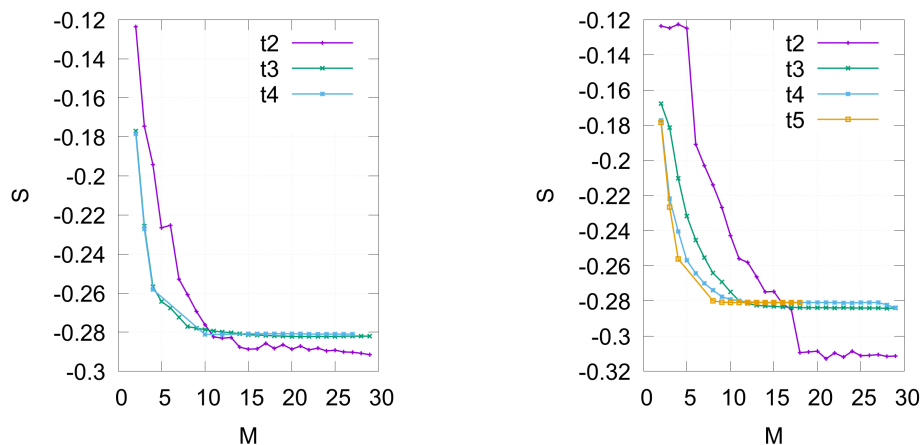
Obr. 3.8 Vľavo vidíme hodnotu vstupných inverzných momentov pre metán, ktoré boli počítané z dát získaných metódou Fano-ADC, publikované v [12]. Na pravom grafe je znázornená relatívna chyba k -teho zrekonštruovaného momentu pre CR s $M = 15$ pre rôzne tolerancie a metriku ν .

Na obrázku 3.9 vidíme, pre aké tolerancie a M sme dosiahli skonvergované riešenie vzhľadom k danej tolerancii. Ak porovnávame tento obrázok s rovnakým obrázkom pre CM, vidíme, že máme menšiu úspešnosť v dosahovaní požadovanej tolerancie.



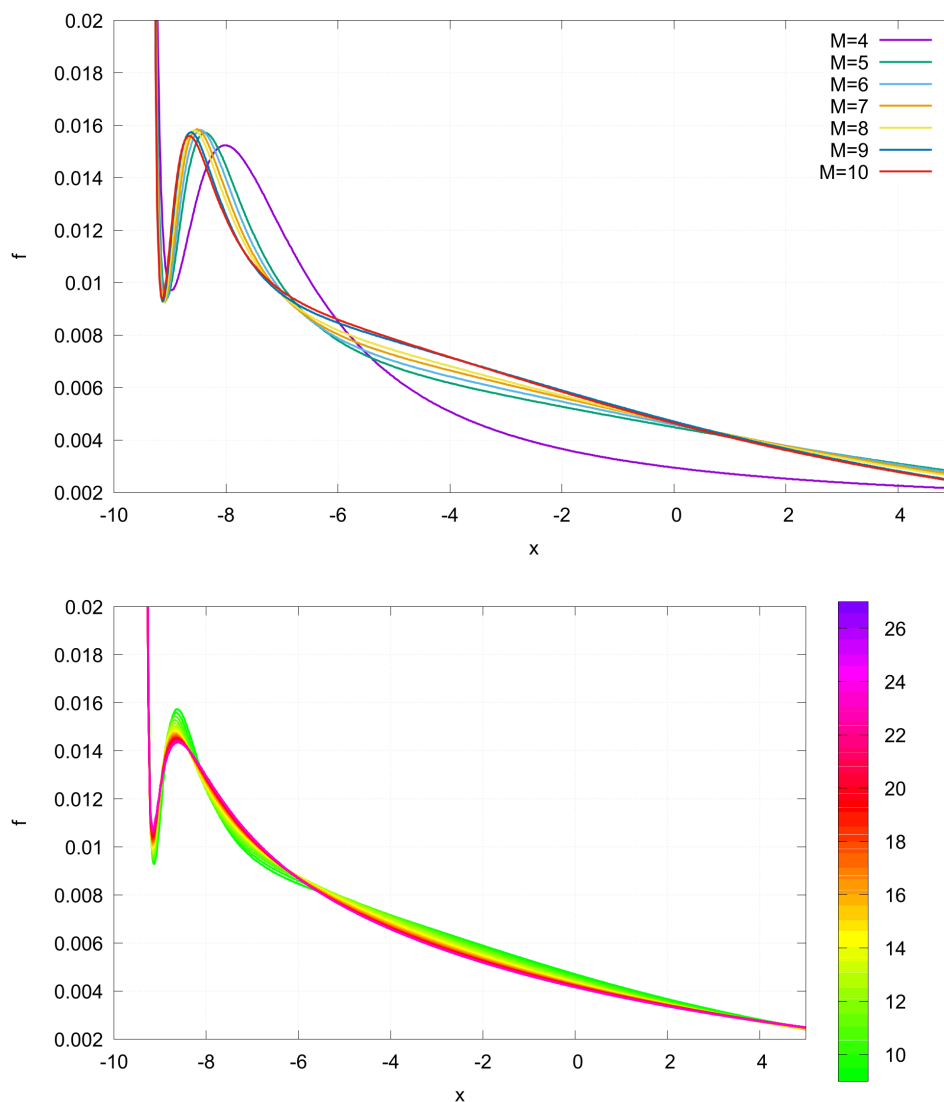
Obr. 3.9 Oblasť dosiahnutej konvergencie pre rôzne tolerancie a hodnoty M , rovnako ako pre obrázok 3.2. Počítané pre metán, vpravo je zobrazená metrika ν , vľavo zasa ρ .

Ako ďalšie sa pozrime na entropiu, 3.10, ktorá sa správa odlišne od CM. Pre $M \geq 10$ pozorujeme pre nižšie tolerancie ustálenie entropie. Toto správanie pozorujeme pre obe metriky a chápeme ho tak, že riešenia od istého M obsahujú všetku informáciu, ktorú sme schopní získať (vzhľadom na presnosť výpočtov). Zatiaľ nebudeme robiť závery o postačujúcej tolerancii, pozrieme sa najskôr na interval, cez ktorý budeme priemerovať.



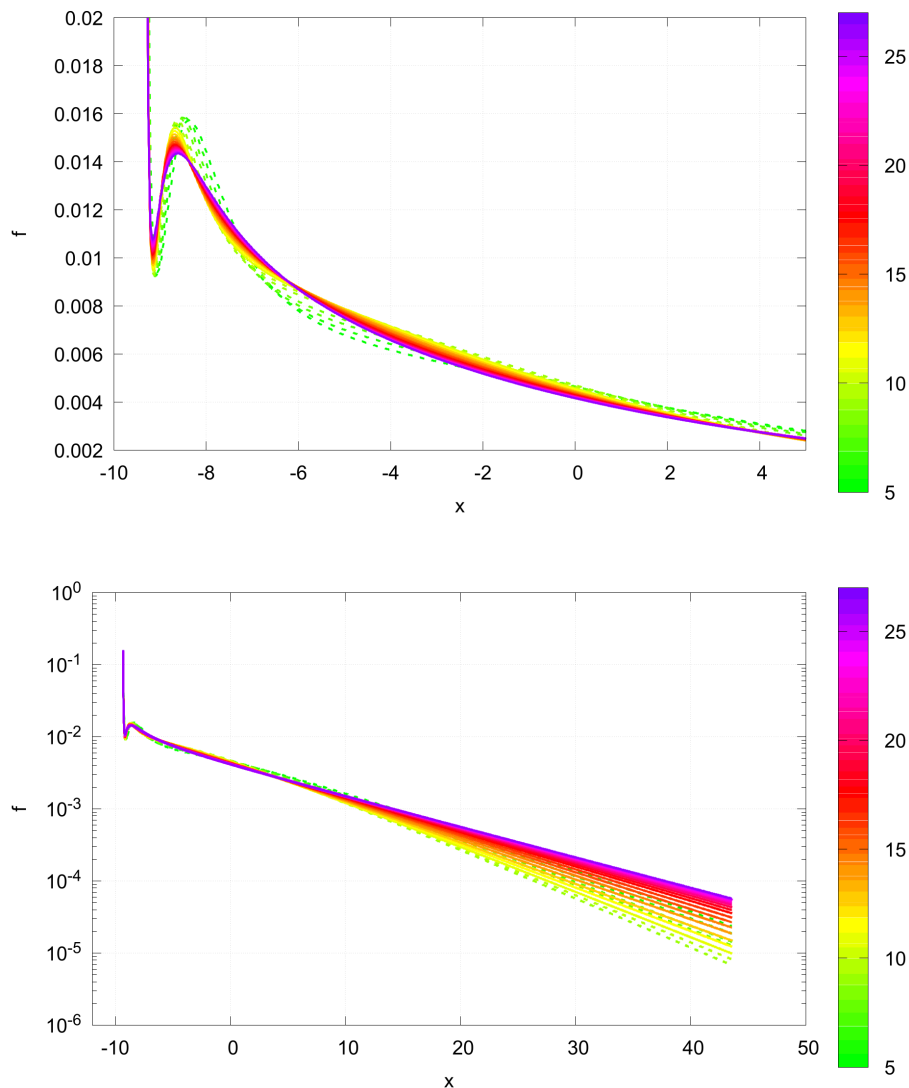
Obr. 3.10 Entropia S , spočítaná pre IR s rôznym M a tolerancie. Vpravo vidíme metriku ν , vľavo zasa ρ .

Na obrázku 3.11 sú zobrazené riešenia s rôznym M , konkrétne sa pozeráme na riešenia pre metriku ν a toleranciu $t4$. Na hornom grafe vidíme riešenia s $M = 4$ až $M = 10$, na základe tvaru funkcie vylúčime riešenia s $M < 5$. Na spodnom grafe nájdeme funkcie pre $M = 9$ až $M = 27$. Nachádzame sa v oblasti ustálenej entropie. Na rozdiel od CM, kedy pozorujeme oscilácie okolo strednej hodnoty, u IM pozorujeme trend. Priemerovanie má však stále zmysel, neexistuje správna voľba M ($f^{(M)}$ závisia na M).



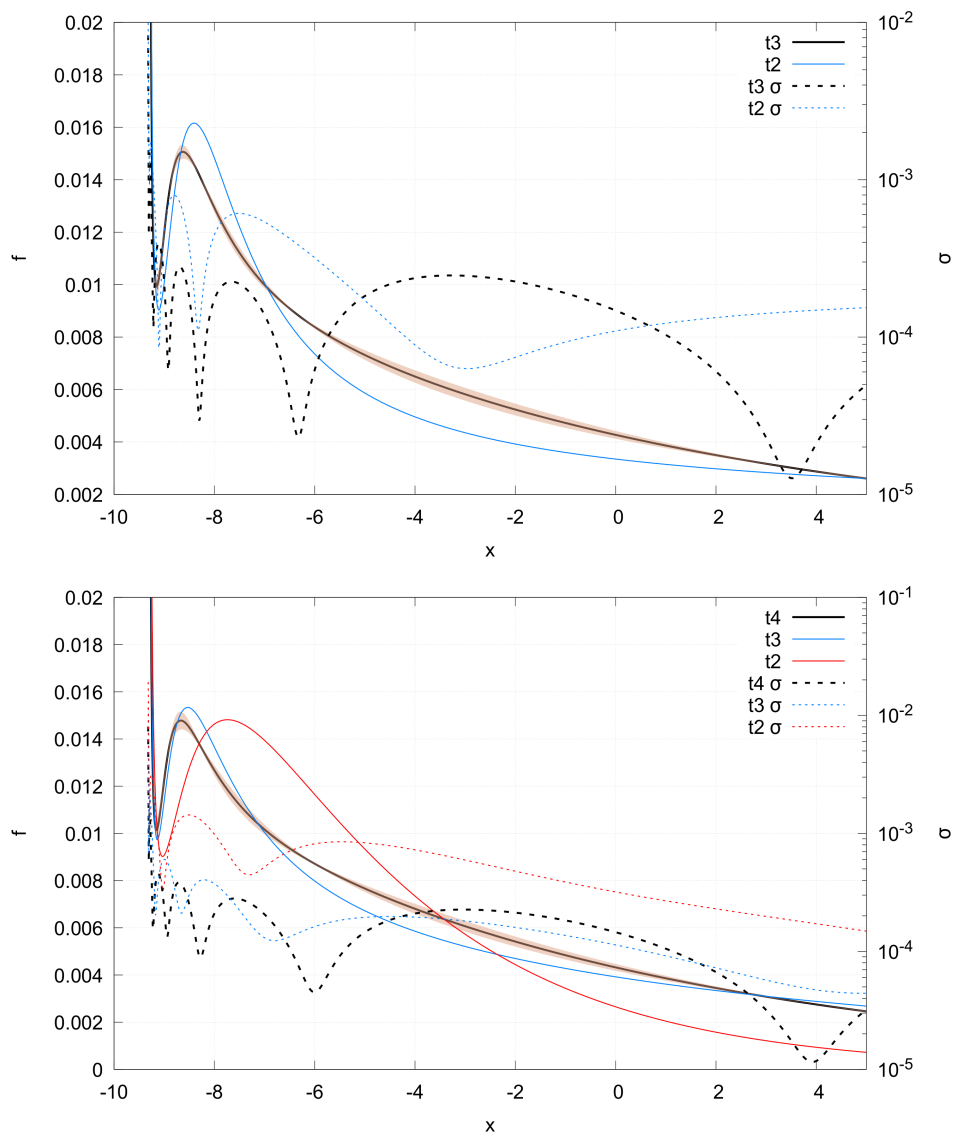
Obr. 3.11 IR pre metán s toleranciou t_4 a metrikou ν . Na hornom grafe zobrazené riešenia pre $4 \leq M \leq 10$. Na spodnom grafe zobrazujeme riešenia pre $13 \leq M \leq 25$, rozlíšené farebnou škálou. Osu x pre prehľadnosť zobrazujeme len pre $x < 5$.

Pozrime sa ešte na rozdiel medzi funkciami pre všetky relevantné M , 3.12. Prerušovanou čiarou sú vykreslené funkcie s $M \leq 9$, plnou čiarou ostatné. Na grafe hore vidíme, že pre oblasť ustálenej entropie dostávame oveľa bližšie funkcie ako pre nižšie M . Na spodnom obrázku demonštrujeme fakt, že započítavame -1 moment a teda dostávame exponenciálny útlm pre vysoké x . Naskytujú sa 2 možnosti priemerovania, cez [5-27] a [10-27]. Znova použijeme argument s najmenšou štatistickou chybou, ktorá je lepšia pre [10-27] (znova až na druhej platnej cifre). Rozdiel v strednej hodnote je 0,8 %, teda prakticky nezávisí, ktorý interval sme zvolili.



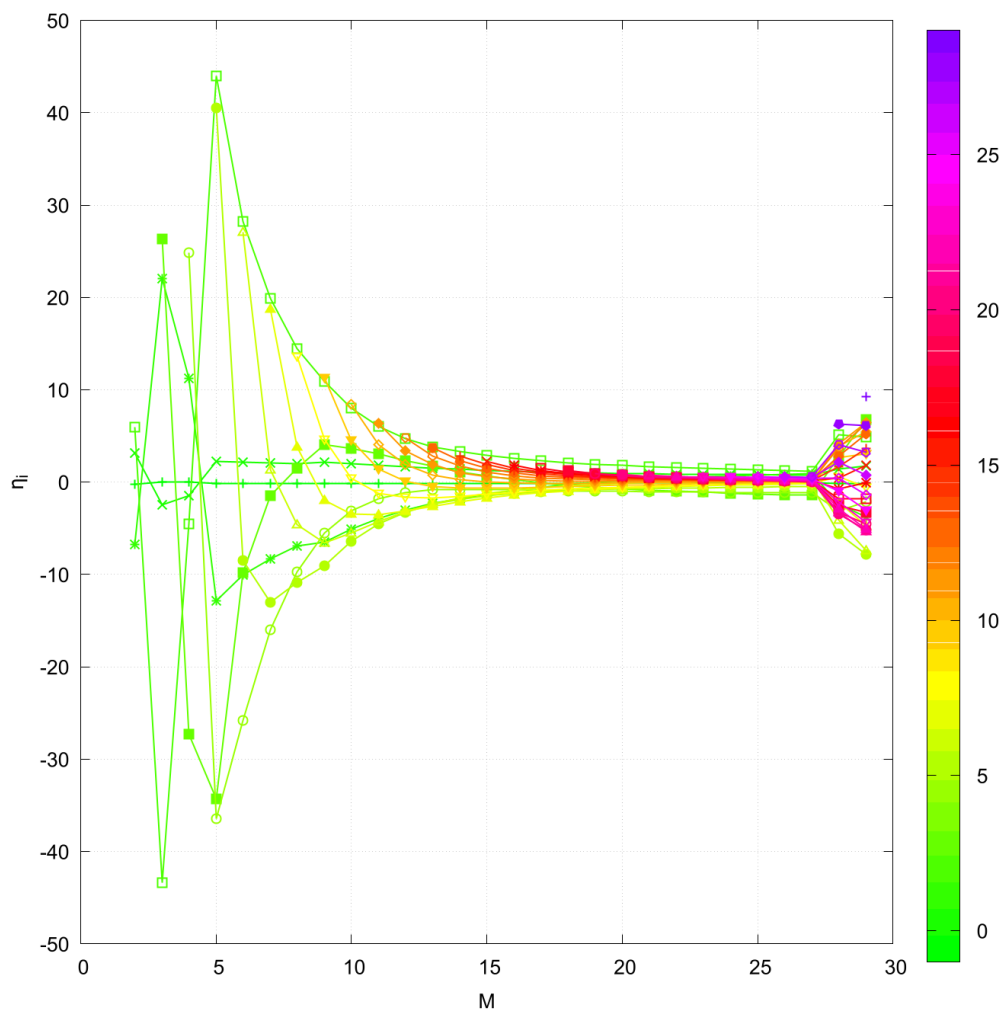
Obr. 3.12 IR pre metán s toleranciou t_4 a metriku ν . Zobrazujeme riešenia pre $5 \leq M \leq 27$, ktoré sú farebne rozlíšené. Navyac rozlišujeme riešenia s $M < 10$ prerušovanou čiarou. Na hornom obrázku zobrazujeme osu x pre prehľadnosť pre $x < 5$. Spodný graf je v logaritmickej škále.

Na obrázku 3.13 vidíme spriemerované funkcie. Chybový interval je pre IM veľmi malý, riešenia pre nižšie tolerance neležia v tomto intervale. Na hornom grafe vidíme výsledky pre metriku ρ , spodný graf odpovedá metrike ν . Rozdiel medzi riešeniami v bode $x = 0$ s najnižšou toleranciou v danej metrike je 1,3 %. Je to o niečo väčší rozdiel ako u CM, avšak pre ρ metriku sme dosiahli len toleranciu t_3 . Budeme teda pracovať v ν metrike pre obe metódy (dokážeme sa dostať do vyššej tolerancie), nakoľko sú výsledky takmer rovnaké a analýza neprináša nič nové.



Obr. 3.13 Výsledné funkcie po priemerovaní IR pre metán cez interval [10-27] pre rôzne tolerancie, spolu s chybovým intervalom (os vpravo). Na hornom grafe vidíme výsledky pre metriku ρ , dole zasa ν .

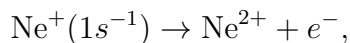
Na záver sa pozrime ešte na hodnoty η_k ako funkciu maximálneho stupňa polynómu M , obrázok 3.14. Zobrazujeme toleranciu t_4 v metriке ν . Na grafe je veľmi dobre pozorovateľná konvergencia riešení. Taktiež vidíme náznak numerickej nestability metódy pre $M > 27$, týmto podkladáme voľbu $M < 30$ pre IM.



Obr. 3.14 Hodnoty komponenty η_k pre IR s rôznym M pre metriku ν a toleranciu t_4 , rozlíšené farebnou škálou.

3.5 Analýza výsledkov pre neón

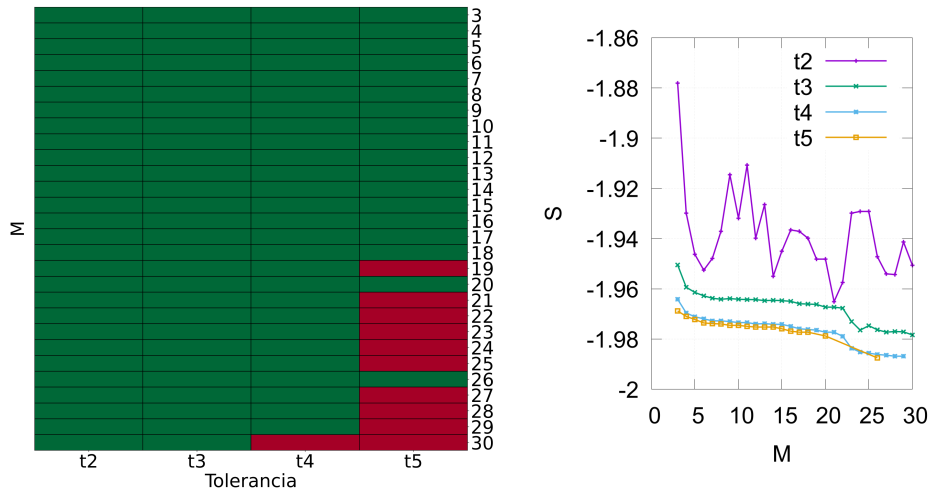
Z analýzy výsledkov pre metán sa môže zdať, že IM sa správa lepšie ako CM. Preto si v krátkosti ukážeme ešte výsledky pre Neón,



kde uvidíme zlyhanie IM.

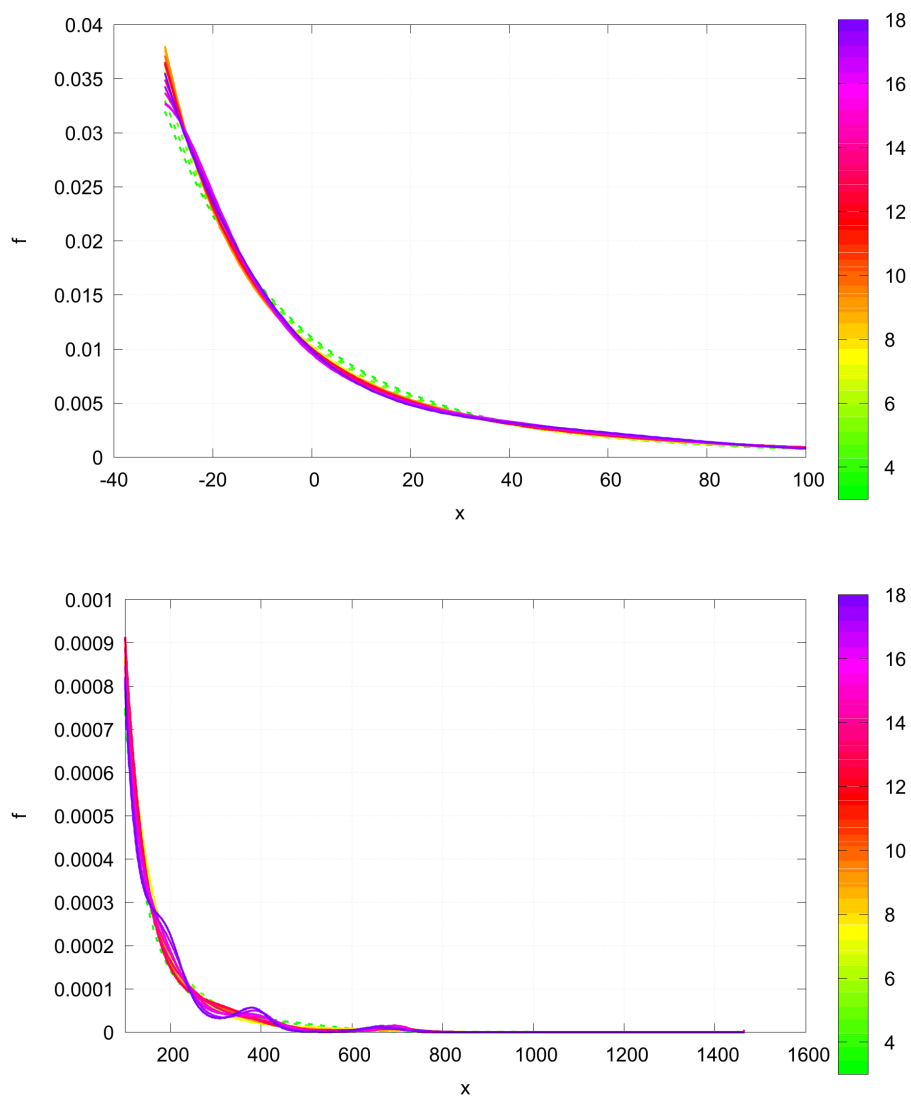
3.5.1 Chebyshevova metóda

Znova vychádzame z ab initio dát získaných pomocou FanoADC, prevzaté z [12]. Znova začneme s oblasťou dosiahnutej konvergencie a entropiou, obrázok 3.15, ktorý okomentujeme len v krátkosti. Pri pohľade na entropiu vidíme, že medzi toleranciami t_4 a t_5 sa mení viac ako v prípade metánu 3.3. Budeme teda pracovať s toleranciou t_5 a napriek tomu, že pre ňu máme výrazne menej skonvergovaných riešení ako pre toleranciu t_4 .



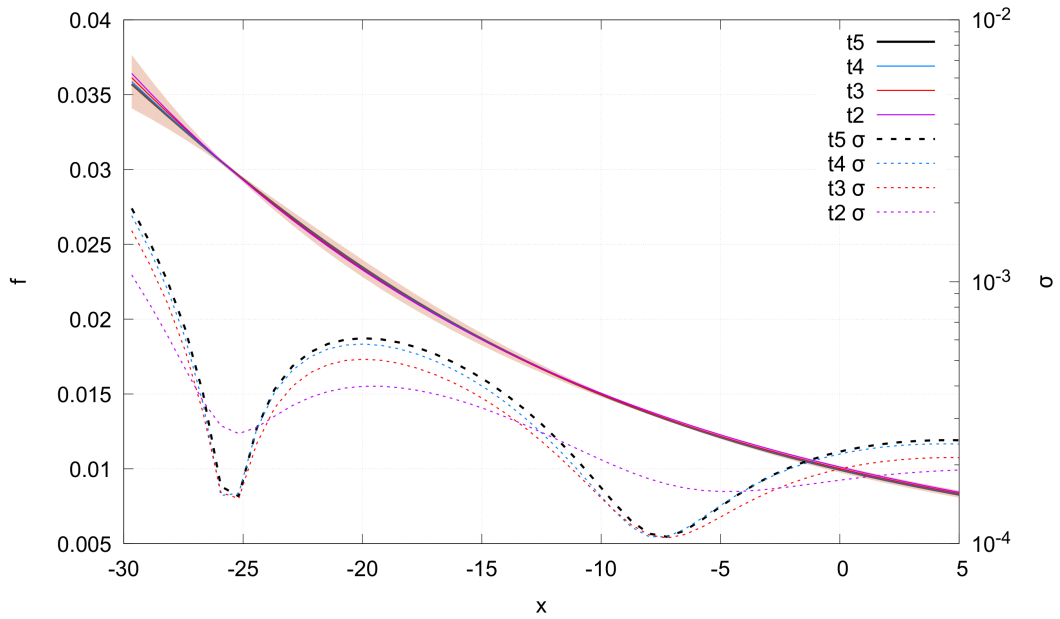
Obr. 3.15 Vľavo, oblasť dosiahnutej konverencie pre rôzne tolerancie a hodnoty M , podobne ako pre obrázok 3.2. Vpravo je zobrazená entropia pre CR pre rôzne M a tolerancie. Zobrazujeme výsledky pre neón a metriku ν

Na obrázku 3.16 vidíme $f^{(M)}$ pre t5, kde rozlišujeme riešenia s $M < 8$ pomocou prerušovanej čiary. Kvôli lepšej prehľadnosti sme znova rozdelili funkcie na 2 intervaly, na hornom grafe sú zobrazené do $x < 100$, na spodnom grafe sú zobrazené zvyšné hodnoty. Pre funkcie s $M \geq 8$ dostávame veľmi stabilnú predpoveď, funkcie s $M < 8$ sú mierne mimo. Kandidáti na minimum sú $M = 3$ a $M = 8$. Znova použijeme argument so štatistickou chybou, na základe vyberieme interval $[8,18]$, pre $[3,18]$ dostávame rádovo väčšiu chybu.



Obr. 3.16 CR pre neón s toleranciou t_4 a metrikou ν . Zobrazujeme riešenia pre $3 \leq M \leq 18$, ktoré sú farebne rozlíšené. Navyiac odlišujeme riešenia s $M < 8$ prerušovanou čiarou. Osu x pre prehľadnosť rozdelená na dva intervaly.

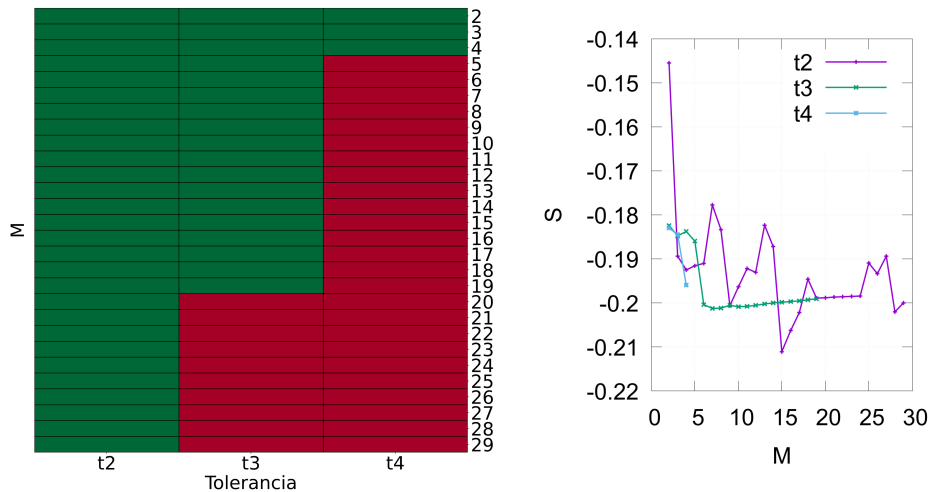
Na obrázku 3.17, vidíme finálne riešenie po priemerovaní pre všetky tolerancie. Graf je kvalitatívne podobný s tým pre metán 3.6, kedy funkcie ležia v chybovom intervale najvyššej tolerancie a rozdiely medzi nimi sú také malé, že sa takmer nedajú odlíšiť.



Obr. 3.17 Výsledné funkcie po priemerovaní CR cez interval [8-25] pre rôzne tolerancie, spolu s chybovým intervalom (os vpravo). Počítané pre neón a metriku ν

3.5.2 Inverzná metóda

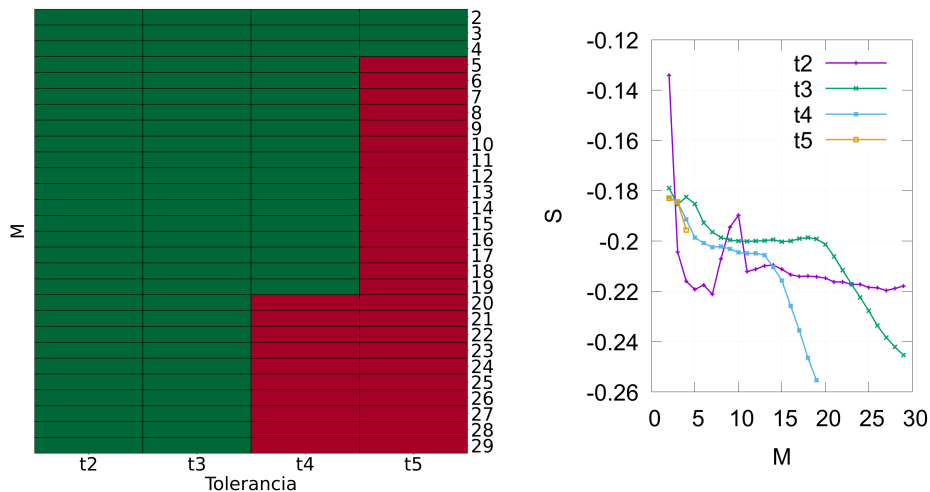
Podme sa teda pozrieť na IM. Začnime s ρ metriku, 3.18. Vidíme, že sme mali problém skonvergovať riešenia, ak sa pozrieme na entropiu, prídeme k záveru, že t2 je nedostatočná, pre t3 entropia rastie. Toto vyhodnocujeme ako úplné zlyhanie metódy.



Obr. 3.18 Vľavo, oblasť dosiahnutej konvergencie pre rôzne tolerancie a hodnoty M , podobne ako pre obrázok 3.2. Vpravo je zobrazená entropia pre IR, pre rôzne M a tolerancie v metrike ρ , počítané pre neón.

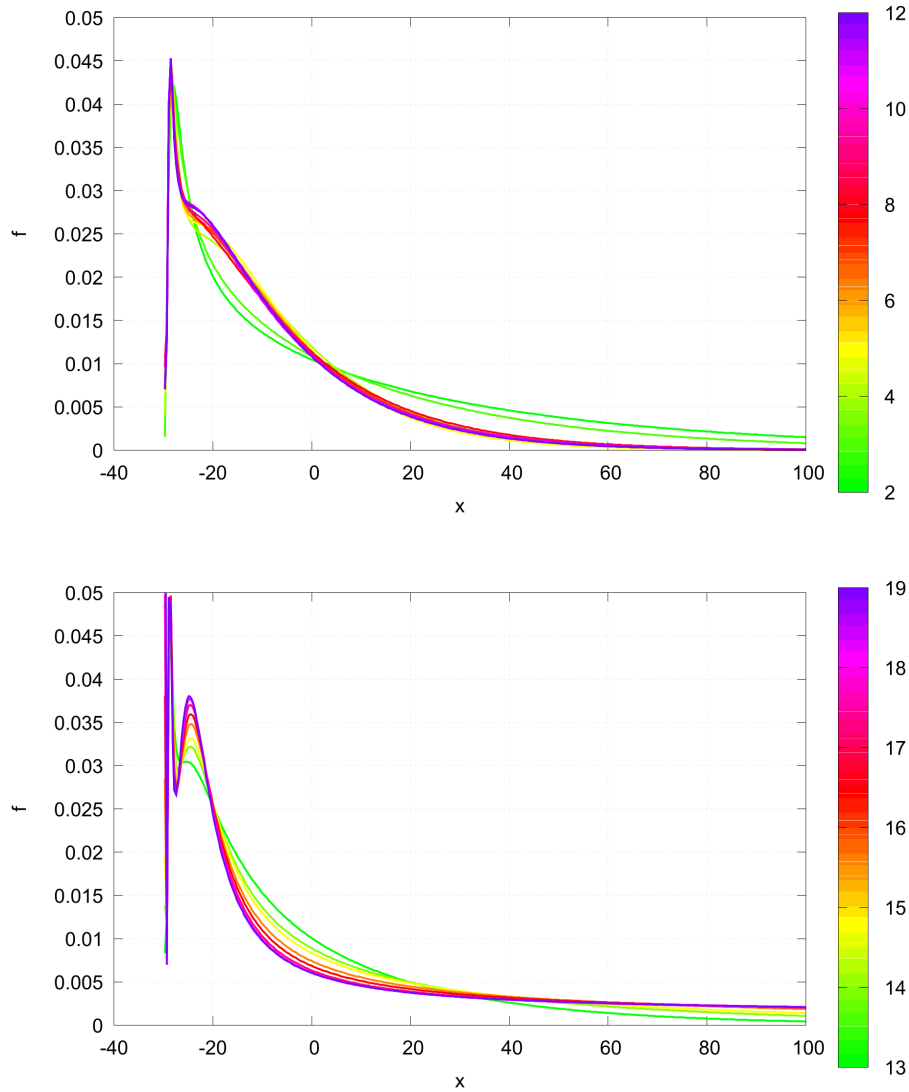
Skúsme sa pozrieť na ν metriku, 3.19. Ako prvé vidíme, že sa nám podarilo dosiahnuť toleranciu pre viac prípadov, graf vľavo. Ak sa presunieme na entropiu, graf vpravo, vidíme pomerne rozdielny priebeh. Oblasť skonvergovanej entropie je pre t3 väčšia ako pre t4, ako sme znížili toleranciu, získali sme novú informáciu o

funkciách. Otázna je kvalita informácie získanej v nižších toleranciách, môže sa jednať o numerický šum. Kvôli rozdielnym hodnotám entropie pre rôzne tolerancie, budeme teda pracovať v najvyššej, pre ktorú sme dosiahli rozumne veľa riešení, teda t_4 .



Obr. 3.19 Vpravo, oblasť dosiahnutej konvergencie pre rôzne tolerancie a hodnoty M , podobne ako pre obrázok 3.2. Vľavo je zobrazená entropia pre IR, pre rôzne M a tolerancie v metrike ν , počítané pre neón.

Na obrázku 3.20 vidíme postupne zobrazené $f^{(M)}(x)$, na hornom grafe je zobrazená oblasť ustálenej entropie, teda riešenia s $M < 13$, na dolnom grafe sú zobrazené funkcie pre oblasť prudkého poklesu entropie, teda $13 \leq M < 18$. Ak sa zameriame na oblasť ustálenej entropie, vidíme pomerne stabilnú predpoveď po vylúčení 2 riešení s najnižším M (vykreslené prerušovanou čiarou). Pre oblasť prudko klesajúcej entropie pozorujeme meniace sa funkcie. Priemerovanie dáva zmysel pre oblasť ustálenej entropie, avšak treba mať na pamäti, že sme nedosiahli dostatočne nízku toleranciu. Je možné, že pre nižšie tolerancie sa oblasť ustálenia bude znižovať a budeme pozorovať len prudkú zmenu entropie. Rovnako nie je jasné, či informácia, ktorú sme získali pri nižšej tolerancii, nie je chybná, vzhľadom na presnosť vstupných dát. Budeme teda priemerovať cez interval $[5, 12]$, ale s vedomím o menšej hodnovernosti výsledkov.



Obr. 3.20 IR pre neón s toleranciou t_4 v metrike ν , rozlíšené farebnou škálou. Na hornom grafe sú zobrazené IR s $2 \leq M \leq 12$, riešenie s $M = 2,3$ sú zobrazené prerušovanou čiarou. Na spodnom grafe vidíme IR s $13 \leq M \leq 19$.

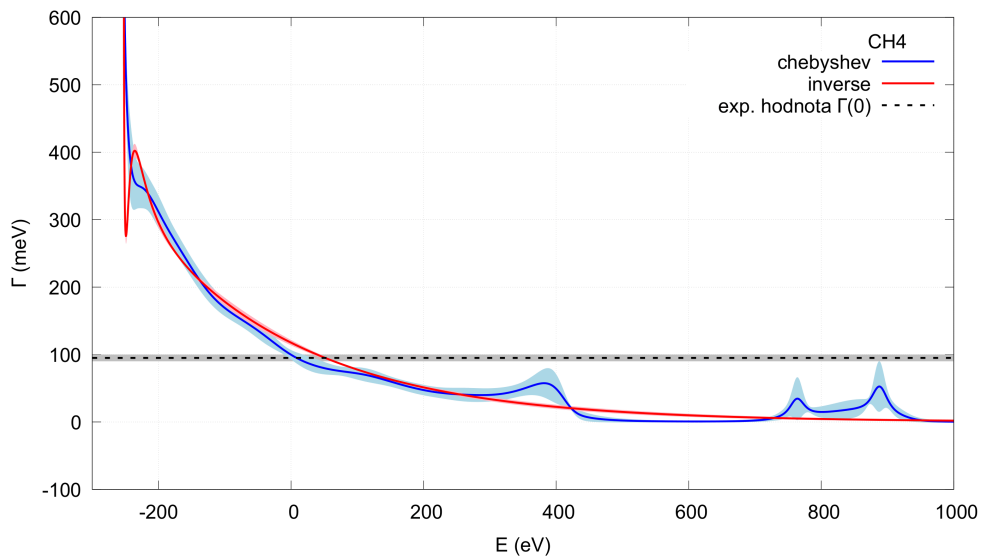
3.6 Porovnanie metód

V tejto kapitole budeme porovnávať nami implementované metódy, CM a IM medzi sebou, taktiež voči referenčnej metóde Stjeltjes imaging, ktorú budeme v krátkosti značiť SI.

Ako prvé, budeme porovnávať kvalitatívny rozdiel medzi IM a CM. Hlavným rozdielom medzi CM a IM sú momenty, dané bázou a transformáciou medzi vstupnými dátami a definičným oborom bázových funkcií. CM pracuje s transformáciou 2.25, ktorá je lineárna. Z tohto dôvodu do momentov prispieva každý podinterval $[E_{min}, E_{max}]$ rovnako, teda v momentoch je obsiahnuté rovnaké množstvo informácie o fyzikálne zaujímavej oblasti okolo bodu $x = 0$, ako aj pre rovnako veľký interval v oblasti vysokých energií, ktorý je fyzikálne nezaujímavý. Táto vlastnosť je problematická z dôvodu, že vstupné dáta sú menej kvalitné pre vyššie energie.

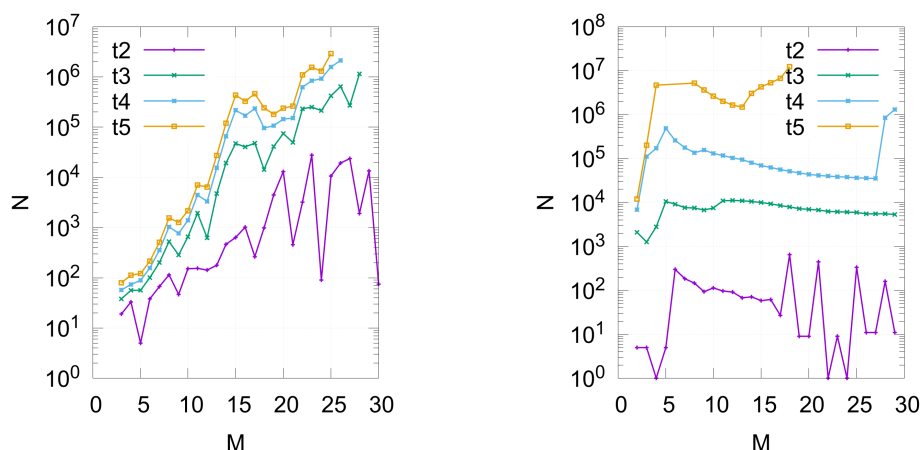
Tým zanášame chybu do vstupných momentov, čo v kombinácii s rovnomerným sústredením na každý podinterval energií má za následok nefyzikálne štruktúry pre vysoké energie. Tieto štruktúry spotrebúvajú časť flexibility, čo má za následok horšie správanie vo fyzikálne relevantnej oblasti. Flexibilitou rozumieme schopnosť aproximovať hľadanú funkciu na základe vstupných momentov, danú počtom parametrov riešenia, teda $|\boldsymbol{\eta}|$. Ak sa pozrieme na výpočet inverzných momentov, rovnica 2.20 zistíme, že metóda sa zameriava najmä na oblasť nízkych energií. Pre $E > E_{min}$ je funkčná hodnota tlačaná dole členom $(E - E_{min} + 1)^{-k-2}$, teda do momentov prispieva najmä oblasť nízkych energií. Čo sa týka flexibility, IM sa sústreďuje prevažne na oblasť nízkych energií, znova vďaka transformácii 2.20. Problematická je závislosť bázy a momentov, čo prináša nepresnosť a nestabilitu. Obe metódy majú svoje výhody a nevýhody, poďme sa pozrieť, ako sa to prejaví na výsledných funkciách.

Na obrázku 3.21 vidíme výslednú $\Gamma(E)$ pre metán. Zobrazujeme výsledné funkcie pre obe metódy, rovnako aj experimentálnu hodnotu s chybovým intervalom. Rozdiel vo flexibilitate metód je dobre pozorovateľný v oblasti nízkych energií. Tento rozdiel je viditeľný ešte lepšie na obrázku 3.12, kedy aj pre malé M dostávame kvalitatívne podobnú funkciu. Ak sa zameriame na oblasť vyšších energií, u IM pozorujeme exponenciálny pokles. Pre CM sa prejavujú diskutované efekty, pozorujeme nefyzikálne štruktúry, avšak medzi nimi je $\Gamma(E)$ efektívne nulová, čo je dobré správanie. Napriek tomu, že IM sa správa kvalitatívne lepšie v tomto prípade, pri pohľade na $\Gamma(0)$, prichádzame k záveru, že CM je presnejšia.



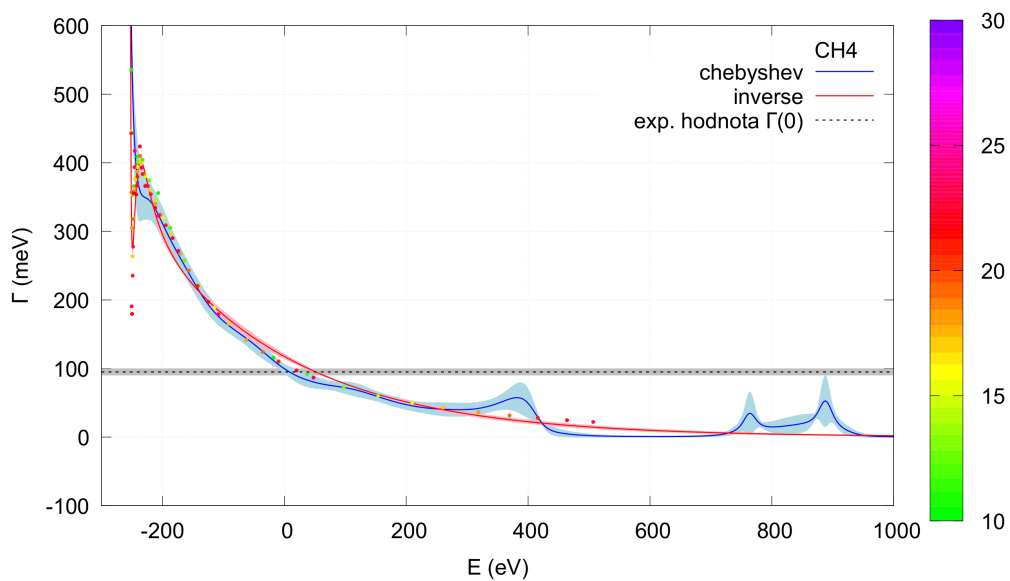
Obr. 3.21 $\Gamma(E)$ pre metán získaná pomocou IM a CM, pre porovnanie je nakreslená experimentálna hodnota $\Gamma(0)$.

Jeden z najdôležitejších vlastností každej metódy je výpočetný čas. Na obrázku 3.22 je zobrazený počet iterácií potrebných na dosiahnutie danej tolerancie. Vľavo vidíme hodnoty pre CM, vpravo zasa IM. Dĺžka výpočtu je prvá nevýhoda implementovaných metód oproti SI, ktorá prebehne skoro instantne. Pri CM a IM sa pohybujeme v rádovo v 10 miliónoch iterácií celkovo, resp. niekoľko hodín výpočtov.



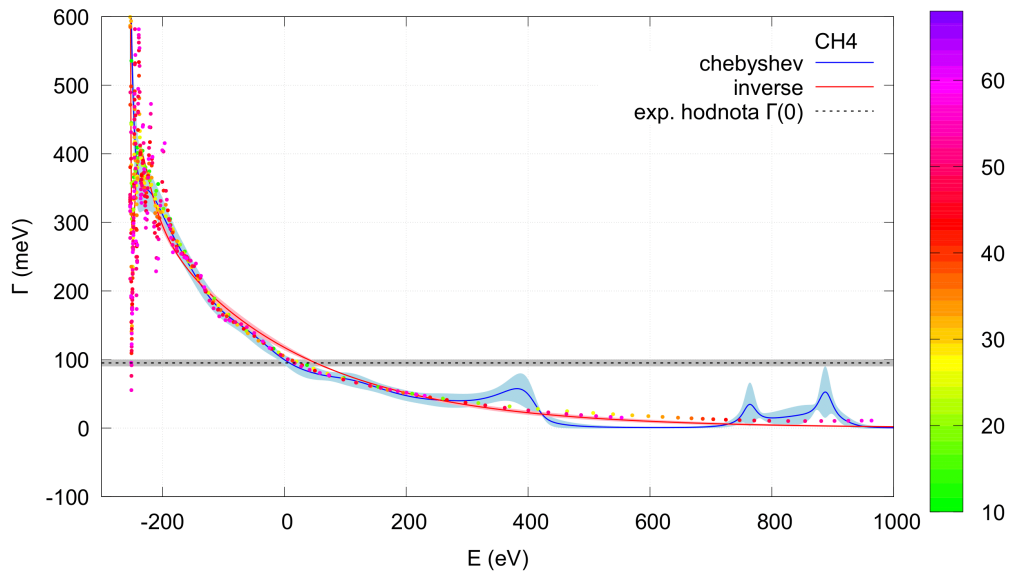
Obr. 3.22 Celkový počet iterácií potrebných na dosiahnutie danej tolerancie v závislosti na M . Vľavo zobrazené pre CM, vpravo pre IM. Oba grafy sú pre rekonštrukciu metánu

SI dáva diskretnú reprezentáciu $\Gamma(E)$, narozdiel od CM a IM, ktorých výsledkom je spojitá funkcia. Toto je hlavná výhoda a prínos metód voči SI, ktorá dáva reprezentáciu $\Gamma(E)$ v pár bodoch (pre SI v rádoch 5 až 15 máme celkovo 114 bodov). Porovnanie všetkých metód pre metán nájdeme na obrázku 3.23, SI body sú zobrazené farebne podľa rádu n , z ktorého boli počítané. SI berieme do rádu 15 vrátane, teda prvých 30 momentov, čo je porovnateľný počet momentov, ako používame pri CM a IM. Už sme diskutovali, že IM je viacej zameraná na oblasť malých energií, vidíme, že túto oblasť reprezentuje podobne ako SI. Avšak, ako narastá energia, zhoda medzi metódami klesá. Narozdiel od IM, pre CM dostávame dobrú zhodu so SI, kedy SI leží v chybovom intervale, pre fyzikálne relevantnú oblasť.



Obr. 3.23 $\Gamma(E)$ pre metán získaná pomocou IM, CM, a SI až do rekonštrukcie z 30 momentov, rozlíšená farebnou škálou. Pre porovnanie je nakreslená aj experimentálna hodnota $\Gamma(0)$.

Ďalšou vlastnosťou CM, ktorú sme pozorovali, je rozkmitanie riešenia pre vyššie momenty. Podobný rozkmit pozorujeme aj pre SI, obrázok 3.24, kde sú zobrazené výsledky pre metán získané CM, IM a SI, ktoré sú farebne rozlíšené podľa počtu vstupných momentov. Tentokrát zobrazujeme SI až do rádu 34, aby sme demonštrovali rozkmit s rastúcim rádom metódy. IM nevykazuje významné oscilácie, pozorovali sme skôr trend. Pôvod oscilácií nie je úplne jasný, ide o kombináciu nepresností vstupných momentov a numerickú nestabilitu spojenú s vyšším počtom momentov.

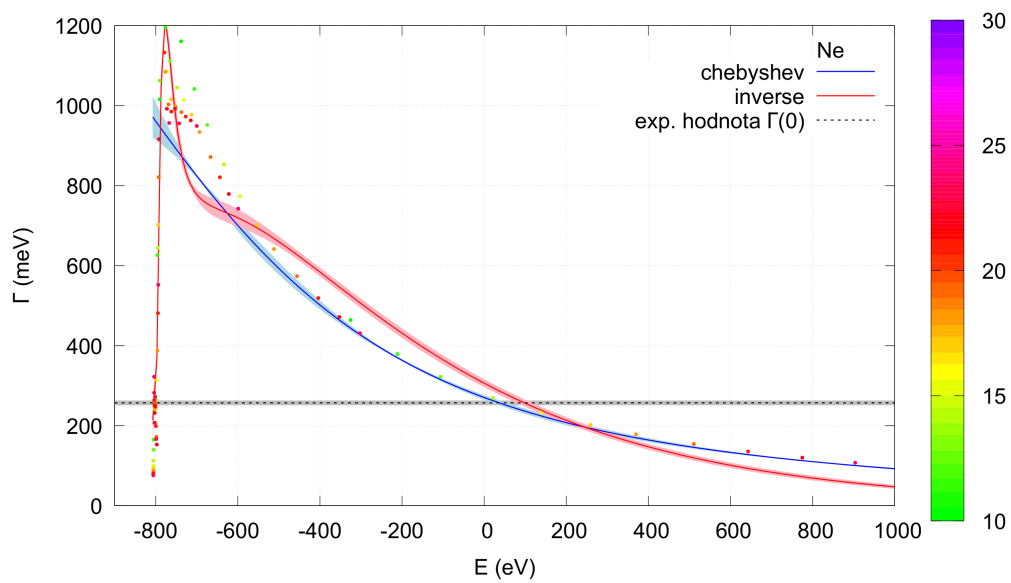


Obr. 3.24 $\Gamma(E)$ pre metán získaná pomocou IM, CM, a SI až do rekonštrukcie z 68 momentov, rozlíšená farebnou škálou. Pre porovnanie je nakreslená aj experimentálna hodnota $\Gamma(0)$.

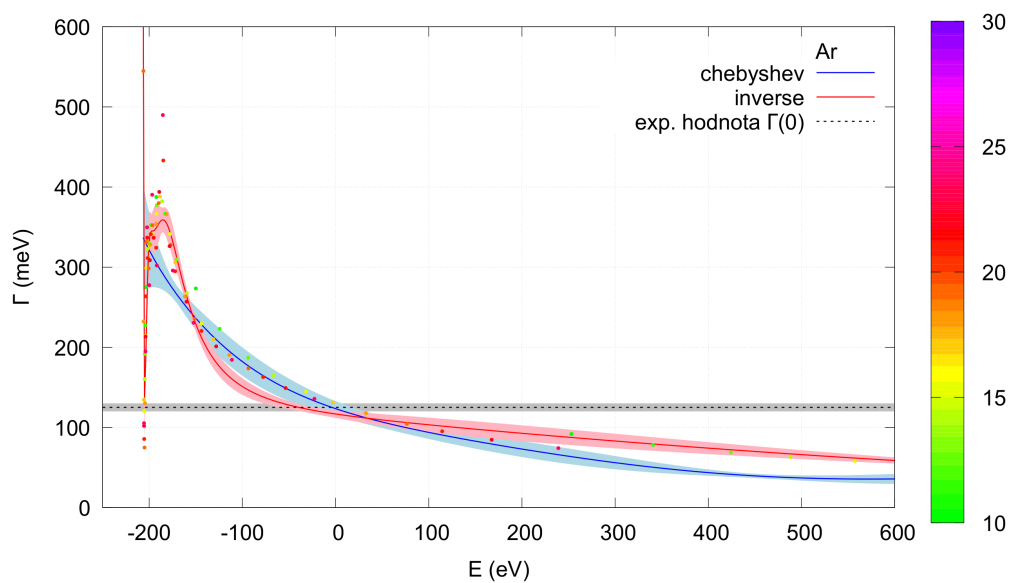
Podme sa pozrieť na finálne riešenia získané pomocou CM a IM (aj so štandardnou chybou) pre všetky študované rozpady. Rovnako zobrazíme experimentálnu hodnotu s jej chybou a riešenia získané pre SI do rádu 15 resp. pre maximálne 30 momentov na vstupe. Výsledky budeme prezentovať len pre fyzikálne relevantnú oblasť. Pre úplnosť uvádzame interval $[M_{min}, M_{max}]$ a toleranciu, z ktorých sme získali finálne riešenia. Tieto hodnoty sú v tabuľke 3.3. Na obrázkoch 3.25, 3.26 a 3.27 vidíme postupne porovnanie $\Gamma(E)$ získanej rôznymi metódami pre rozpady neónu, argónu a kryptónu.

vzorka	CM interval	CM tolerancia	IM interval	IM tolerancia
Ne	8-18	t5	4-12	t4
Ar	8-16	t5	6-25	t4
Kr	8-18	t5	10-16	t5
CH ₄	8-25	t5	10-27	t4

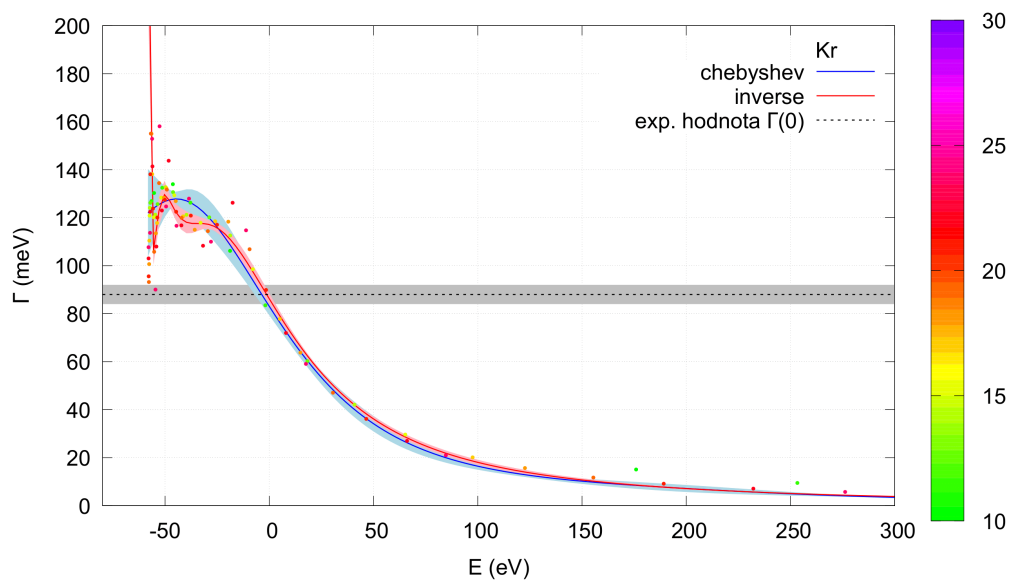
Tabuľka 3.3 Súhrn intervalov a tolerancií cez ktoré boli priemerované riešenia za účelom stanovenia $\Gamma(E)$



Obr. 3.25 $\Gamma(E)$ pre neón získaná pomocou IM, CM, a SI až do rekonštrukcie z 30 momentov, rozlíšená farebnou škálou. Pre porovnanie je nakreslená aj experimentálna hodnota $\Gamma(0)$.



Obr. 3.26 $\Gamma(E)$ pre argón získaná pomocou IM, CM, a SI až do rekonštrukcie z 30 momentov, rozlíšená farebnou škálou. Pre porovnanie je nakreslená aj experimentálna hodnota $\Gamma(0)$.



Obr. 3.27 $\Gamma(E)$ pre kryptón získaná pomocou IM, CM, a SI až do rekonštrukcie z 30 momentov, rozlíšená farebnou škálou. Pre porovnanie je nakreslená aj experimentálna hodnota $\Gamma(0)$.

4 Diskusia

Cieľom tejto práce bolo preskúmať možnosti entropickej metódy za účelom riešenia inverzného momentového problému spojeného s výpočtom rozpadových širok metódou Fano-ADC. Boli implementované 2 metódy, Chebyshevova (CM) a Inverzná (IM), ktoré boli úspešne otestované na analytických funkciách. Následne boli vyhodnotené dáta pre reálne fyzikálne systémy, pre ktoré bola určená rozpadová šírka. Negatívnou vlastnosťou oboch metód je, že zrekonštruované funkcie nekonvergujú bodovo s rastúcim M . Toto správanie je spôsobené slabou formuláciou úlohy. Ukázali sme však, že problém je možné minimalizovať priemerovaním cez dostatočne veľký interval zrekonštruovaných funkcií. Priemerovanie zmenší závislosť rozpadovej šírky na M a vedie k numericky stabilnému riešeniu, ktoré je v prípade CM kvalitatívne a kvantitatívne kompatibilné so SI a fyzikálnymi predpokladmi. V prípade IM máme lepšiu zhodu s SI oproti CM v oblasti nízkych energií, avšak ako rastie energia, zhoda klesá. Výhodou oboch implementovaných metód je spojitá reprezentácia $\Gamma(e)$ oproti diskkrétnej reprezentácií získanej pomocou SI. V tabuľke 4.1 sú zhrnuté hodnoty $\Gamma(0)$ pre všetky štyri študované systémy, uvádzame experimentálne hodnoty, hodnotu získanú referenčnou metódou SI a potom výsledky získané pomocou nami implementovaných metód.

	Experiment	SI	CM	IM
Ne	257 ± 6 [12]	275 ± 4 [12]	270 ± 6	306 ± 10
Ar	125 ± 5 [4]	125 ± 3 [4]	123 ± 9	116 ± 5
Kr	88 ± 4 [4]	94 ± 2 [4]	83 ± 4	90 ± 2
CH ₄	95 ± 5 [12]	106 ± 3 [12]	99 ± 7	117 ± 4

Tabuľka 4.1 Porovnanie $\Gamma(0)$ pre experiment, referenčnú metódu SI, CM a IM

Práca by sa dala ďalej rozvíjať metódou, ktorá by kombinovala žiadané vlastnosti CM a IM. Konkrétne by sme chceli použiť bázu Chebyshevových polynómov, ale namiesto lineárnej transformácie by sme pracovali s inverznou transformáciou. Dosiahli by sme tým metódu, ktorej momenty nesú navzájom nezávislú informáciu a sústreďujú sa na oblasť malých energií. Potenciálne by sme odstránili nefyzikálne štruktúry pre vysoké energie a mali by sme správnu asymptotiku.

Literatura

1. FANO, U. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. *Phys. Rev.* 1961, roč. 124, s. 1866–1878. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRev.124.1866.
2. KOLORENČ, Přemysl. *Ab initio calculations of molecular double Auger decay rates*. 2024. Dostupné z arXiv: 2407.07426 [physics.chem-ph].
3. KOLORENČ, Přemysl. *Ab initio calculations of molecular double Auger decay rates*. 2024. Dostupné z arXiv: 2407.07426 [physics.chem-ph].
4. KOLORENČ, P.; AVERBUKH, V. Fano-ADC(2,2) method for electronic decay rates. *The Journal of Chemical Physics*. 2020, roč. 152, č. 21. ISSN 1089-7690. Dostupné z DOI: 10.1063/5.0007912.
5. KOLORENC, Premysl. Supplemental Material. 2024. Dostupné z DOI: 10.60893/figshare.jcp.27229785.v1.
6. MEAD, Lawrence; PAPANICOLAOU, N. Maximum entropy in the problem of moments. *Journal of Mathematical Physics*. 1984, roč. 25. Dostupné z DOI: 10.1063/1.526446.
7. BANDYOPADHYAY, K.; BHATTACHARYA, A. K.; BISWAS, Parthapratim; DRABOLD, D. A. Maximum entropy and the problem of moments: A stable algorithm. *Physical Review E*. 2005, roč. 71, č. 5. ISSN 1550-2376. Dostupné z DOI: 10.1103/physreve.71.057701.
8. MÜLLER, Alfred; BERNHARDT, D.; BOROVIK JR, Alexander; BUHR, Ticia; HELLHUND, Jonas; HOLSTE, Kristof; KILCOYNE, David; KLUMPP, Stephan; MARTINS, Michael; RICZ, S.; SELTMANN, Joern; VIEFHAUS, J.; SCHIPPERS, S. Photoionization of Ne + ions and Ne atoms near the K edge. *Journal of Physics: Conference Series*. 2017, roč. 875, s. 022044. Dostupné z DOI: 10.1088/1742-6596/875/3/022044.
9. ZENG, J L; LIU, P F; XIANG, W J; YUAN, J M. 2013, roč. 46, č. 21, s. 215002. Dostupné z DOI: 10.1088/0953-4075/46/21/215002.
10. JURVANSUU, M.; KIVIMÄKI, A.; AKSELA, S. Inherent lifetime widths of Ar $2p^{-1}$, Kr $3d^{-1}$, Xe $3d^{-1}$, and Xe $4d^{-1}$ states. *Phys. Rev. A*. 2001, roč. 64, s. 012502. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevA.64.012502.
11. CARROLL, Thomas X.; BØRVE, Knut J.; SÆTHRE, Leif J.; BOZEK, John D.; KUKK, Edwin; HAHNE, Jeffrey A.; THOMAS, T. Darrah. Carbon 1s photoelectron spectroscopy of CF₄ and CO: Search for chemical effects on the carbon 1s hole-state lifetime. *The Journal of Chemical Physics*. 2002, roč. 116, č. 23, s. 10221–10228. ISSN 0021-9606. Dostupné z DOI: 10.1063/1.1476933.
12. KOLORENČ, Přemysl. *Ab initio calculations of molecular double Auger decay rates*. *The Journal of Chemical Physics*. 2024, roč. 161, č. 17, s. 174102. ISSN 0021-9606. Dostupné z DOI: 10.1063/5.0225485.

Zoznam obrázkov

3.1	Vľavo vidíme hodnotu vstupných chebyshevových momentov pre metán, ktoré boli počítané z dát získaných metódou Fano-ADC, publikované v [12]. Na pravom grafe je znázornená relatívna chyba k -teho zrekonštruovaného momentu pre CR s $M = 20$ pre rôzne tolerancie a metriku ν	16
3.2	Na osi x sú zobrazené triedy tolerancie, os y predstavuje M . Zelenou farbou je znázornené, že pre dané M a toleranciu sme dosiahli riešenie skonvergované s chybou menšou, ako je daná tolerancia. Červenou farbou indikujeme, že chyba riešenia je väčšia ako daná tolerancia aj po 1,5 milióno iterácii. Riešenia sú počítané pre metán, vpravo je chyba v metrike ρ , vľavo zasa ν	17
3.3	Entropia S , spočítaná pre CR s rôznym M a toleranciou. Vpravo vidíme metriku ν , vľavo zasa ρ	17
3.4	CR pre metán získané pomocou pre hodnoty $3 \leq M \leq 13$, rozlíšené farebnou škálou. Osa x je pre prehľadnosť rozdelená na dva intervaly. Pracujeme s metrikou ν a toleranciou $t5$	19
3.5	CR pre metán získané pomocou pre hodnoty $13 \leq M \leq 25$, rozlíšené farebnou škálou. Osa x je pre prehľadnosť rozdelená na dva intervaly. Pracujeme s metrikou ν a toleranciou $t5$	20
3.6	Výsledné funkcie po priemerovaní CR pre metán cez interval [8-25] pre rôzne tolerancie, spolu s chybovým intervalom (os vpravo). Na hornom grafe zobrazené riešenia pre metán a metriku ρ , dole zasa ν	21
3.7	Hodnoty komponenty η_k pre CR pre metán s rôznym M , rozlíšené farebnou škálou. Pracujeme s metrikou ν a toleranciou $t5$	22
3.8	Vľavo vidíme hodnotu vstupných inverzných momentov pre metán, ktoré boli počítané z dát získaných metódou Fano-ADC, publikované v [12]. Na pravom grafe je znázornená relatívna chyba k -teho zrekonštruovaného momentu pre CR s $M = 15$ pre rôzne tolerancie a metriku ν	23
3.9	Oblasť dosiahnutej konvergencie pre rôzne tolerancie a hodnoty M , rovnako ako pre obrázok 3.2. Počítané pre metán, vpravo je zobrazená metrika ν , vľavo zasa ρ	23
3.10	Entropia S , spočítaná pre IR s rôznym M a tolerancie. Vpravo vidíme metriku ν , vľavo zasa ρ	24
3.11	IR pre metán s toleranciou $t4$ a metrikou ν . Na hornom grafe zobrazené riešenia pre $4 \leq M \leq 10$. Na spodnom grafe zobrazujeme riešenia pre $13 \leq M \leq 25$, rozlíšené farebnou škálou. Osa x pre prehľadnosť zobrazujeme len pre $x < 5$	25
3.12	IR pre metán s toleranciou $t4$ a metrikou ν . Zobrazujeme riešenia pre $5 \leq M \leq 27$, ktoré sú farebne rozlíšené. Navyiac rozlišujeme riešenia s $M < 10$ prerušovanou čiarou. Na hornom obrázku zobrazujeme osu x pre prehľadnosť pre $x < 5$. Spodný graf je v logaritmickej škále.	26

3.13	Výsledné funkcie po priemerovaní IR pre metán cez interval [10-27] pre rôzne tolerancie, spolu s chybovým intervalom (os vpravo). Na hornom grafe vidíme výsledky pre metriku ρ , dole zasa ν	27
3.14	Hodnoty komponenty η_k pre IR s rôznym M pre metriku ν a toleranciu t_4 , rozlíšené farebnou škálou.	28
3.15	Vľavo, oblasť dosiahnutej konvergenzie pre rôzne tolerancie a hodnoty M , podobne ako pre obrázok 3.2. Vpravo je zobrazená entropia pre CR pre rôzne M a tolerancie. Zobrazujeme výsledky pre neón a metriku ν	29
3.16	CR pre neón s toleranciou t_4 a metriku ν . Zobrazujeme riešenia pre $3 \leq M \leq 18$, ktoré sú farebne rozlíšené. Navyiac odlišujeme riešenia s $M < 8$ prerušovanou čiarou. Osu x pre prehľadnosť rozdelená na dva intervaly.	30
3.17	Výsledné funkcie po priemerovaní CR cez interval [8-25] pre rôzne tolerancie, spolu s chybovým intervalom (os vpravo). Počítané pre neón a metriku ν	31
3.18	Vľavo, oblasť dosiahnutej konvergenzie pre rôzne tolerancie a hodnoty M , podobne ako pre obrázok 3.2. Vpravo je zobrazená entropia pre IR, pre rôzne M a tolerancie v metrike ρ , počítané pre neón.	31
3.19	Vpravo, oblasť dosiahnutej konvergenzie pre rôzne tolerancie a hodnoty M , podobne ako pre obrázok 3.2. Vľavo je zobrazená entropia pre IR, pre rôzne M a tolerancie v metrike ν , počítané pre neón.	32
3.20	IR pre neón s toleranciou t_4 v metrike ν , rozlíšené farebnou škálou. Na hornom grafe sú zobrazené IR s $2 \leq M \leq 12$, riešenie s $M = 2,3$ sú zobrazené prerušovanou čiarou. Na spodnom grafe vidíme IR s $13 \leq M \leq 19$	33
3.21	$\Gamma(E)$ pre metán získaná pomocou IM a CM, pre porovnanie je nakreslená experimentálna hodnota $\Gamma(0)$	34
3.22	Celkový počet iterácií potrebných na dosiahnutie danej tolerancie v závislosti na M . Vľavo zobrazené pre CM, vpravo pre IM. Oba grafy sú pre rekonštrukciu metánu	35
3.23	$\Gamma(E)$ pre metán získaná pomocou IM, CM, a SI až do rekonštrukcie z 30 momentov, rozlíšená farebnou škálou. Pre porovnanie je nakreslená aj experimentálna hodnota $\Gamma(0)$	36
3.24	$\Gamma(E)$ pre metán získaná pomocou IM, CM, a SI až do rekonštrukcie z 68 momentov, rozlíšená farebnou škálou. Pre porovnanie je nakreslená aj experimentálna hodnota $\Gamma(0)$	37
3.25	$\Gamma(E)$ pre neón získaná pomocou IM, CM, a SI až do rekonštrukcie z 30 momentov, rozlíšená farebnou škálou. Pre porovnanie je nakreslená aj experimentálna hodnota $\Gamma(0)$	38
3.26	$\Gamma(E)$ pre argón získaná pomocou IM, CM, a SI až do rekonštrukcie z 30 momentov, rozlíšená farebnou škálou. Pre porovnanie je nakreslená aj experimentálna hodnota $\Gamma(0)$	38
3.27	$\Gamma(E)$ pre kryptón získaná pomocou IM, CM, a SI až do rekonštrukcie z 30 momentov, rozlíšená farebnou škálou. Pre porovnanie je nakreslená aj experimentálna hodnota $\Gamma(0)$	39

Zoznam tabuliek

1.1	Základné charakteristiky študovaných procesov, postupne špecifikácia pôvodnej vakancie, kinetická energia Augerovho elektrónu E_{kin} , energia metastabilného stavu E_d a experimentálna hodnota rozpadovej šírky Γ	7
3.1	Testovanie implementácie CM. Na prvom riadku je index vektoru η , o riadok nižšie je vstupná hodnota η_k pre daný index k . Ďalšie riadky hovoria o relatívnej chybe η_k v danej iterácii (prvý stĺpec)	13
3.2	Testovanie implementácie IM. Na prvom riadku je index vektoru η , o riadok nižšie je vstupná hodnota η_k pre daný index k . Ďalšie riadky hovoria o relatívnej chybe η_k v danej iterácii (prvý stĺpec)	14
3.3	Súhrn intervalov a tolerancií cez ktoré boli priemerované riešenia za účelom stanovenia $\Gamma(E)$	37
4.1	Porovnanie $\Gamma(0)$ pre experiment, referenčnú metódu SI, CM a IM	40

Zoznam použitých skratiek

SI	Stieltjes imaging
CM	Chebyshevova metóda
CR	Chebyshevove riešenie
IM	Inverzná metóda
IR	Inverzné riešenie