

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Bc. Pavel Košťál

Metoda iontového zobrazování v experimentech s klastry v molekulových paprcích

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Michal Fárník, Ph.D., DSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Praha 2015

Předně bych chtěl poděkovat vedoucímu této práce, Michalu Fárníkovi, který zaštilil moje působení v jeho laboratoři. Rád bych mu touto cestou poděkoval v první řadě za jeho odborné vedení, které se odrazilo v této diplomové práci. Dále bych chtěl poděkovat Radku Plašilovi za konzultaci k této diplomové práci, Pavlu Klapkovi za jazykovou korekturu, Juražovi Fedorovi za nemalou inspiraci pro psaní programů a diplomové práce, Jaroslavu Kočišekovi za trpělivé odpovídání na mé zvědavé otázky, Peteru Rubovičovi za odbornou konzultaci. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat svojí mámě a otčímovi, kteří mě při studiu podporovali. A nemohu zapomenout na parťáka Kristu čili Bonnie. Tato diplomová práce vznikla za finanční podpory Grantové Agentury ČR v rámci grantových projektů číslo 14-08937S, 14-14082S a 15-12386S.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval 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 v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 5. května 2015

Podpis autora

Název práce: Metoda iontového zobrazování v experimentech s klastry v molekulových paprscích

Autor: Bc. Pavel Košťál

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Michal Fárník, Ph.D., DSc., Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, v.v.i., AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Tel.+420-2-6605-3206, Fax:+420-28658-2307, michal.farnik@jh-inst.cas.cz

Konzultant: Doc. RNDr. Radek Plašil, Ph.D., Univerzita Karlova Praha, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra fyziky povrchů a plazmatu, V Holešovičkách 2, Praha 8, Tel.+420-22191-2224, Fax:+420-28468-5095, radek.plasil@mff.cuni.cz

Abstrakt: V rámci této diplomové práce jsem se seznámil s metodou iontového zobrazení v experimentu s molekulovým paprskem. Vytvořil jsem program na sběr dat. Podstatným rysem tohoto programu je, že dokáže pracovat se třemi různými nezávislými CCD kamerami, které jsou v laboratoři k dispozici na různých experimentálních zařízeních. Další výhodou je, že dokáže filtrovat měřená data. Dále jsem vytvořil dvě simulace experimentu. První z nich je simulace VMI a druhá ukazuje efekty nedokonalosti geometrie aparatury na naměřených datech. Poslední program je používán pro konverzi dat mezi naměřenými výsledky a vyhodnocovacími programy. Výše uvedené programy jsem otestoval v měřeních disociace HBr molekuly při 243 nm.

Klíčová slova: Fotodisociace, molekulové paprsky, iontové zobrazování, programy na ovládání CCD kamery

Title: Ion imaging method in molecular beam photodissociation experiments

Author: Bc. Pavel Košťál

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Mgr. Michal Fárník, Ph.D., DSc., J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the ASCR, v. v. i., Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Tel.+420-2-6605-3206, Fax:+420-28658-2307, michal.farnik@jh-inst.cas.cz

Abstract: During my master thesis I became familiar with ion imaging and velocity map imaging (VMI) techniques in experiments with molecular beam. My major contribution was writing a computer program for data acquisition and pre-analysis. The program features initial filtering of the data, improving significantly signal to noise ratio. Non-trivial effort was required to make the program compatible with three different CCD cameras implemented on different experiments in the laboratory. I have also simulated ion trajectories in VMI and wrote a program code to simulate VMI image distortions due to imperfections in apparatus geometry. These programs will be useful in aligning and tuning the apparatus. Finally, I wrote a program for data manipulation and conversion to formats compatible with various data analysis programs available in the laboratory. All the above programs I have tested by measurements of 243 nm photodissociation of HBr molecules.

Keywords: Photodissociation, molecular beams, ion imaging technique, CCD camera control programs

Obsah

Úvod	3
1 Studium fotodisociace v molekulových paprscích	5
1.1 Generování molekulového paprsku	5
1.2 Fotodisociace	7
1.3 VMI - Velocity Map Imaging	10
1.4 AIM - Apparatus for imaging	11
2 Interpretace výsledků	13
2.1 Metody rekonstrukce obrázků	13
2.1.1 Abelova transformace	13
2.1.2 Hankelova transformace	14
2.1.3 Metoda BASEX	15
2.2 Vyhodnocení image	18
3 Experimentální výsledky	23
4 Programy	29
4.1 Kamera	29
4.2 Problém formátů dat	32
4.3 VMI Model	35
4.4 Nedokonalost geometrie	37
Závěr	45
Seznam použité literatury	47
Seznam tabulek	49
Seznam použitých zkratk	51
Přílohy	53
.1 Kamera - Manuál	53
.2 KoKos - Manuál	62
.3 Ostatní	63

Úvod

Metoda iontového zobrazování byla navržena v roce 1986 Chandlerem a Houstonem [1]. Tato metoda zásadně ovlivnila obor molekulové dynamiky, který se zaměřuje na studium elementárních fyzikálních a chemických procesů na úrovni jednotlivých molekul. Jedním z těchto procesů je fotodisociace, kdy se molekula rozpadá na fragmenty působením UV fotonu. Při studiu fotodisociace se měří kinetická energie produktů. Ze znalosti rozdělení kinetických energií se dá odvodit, v jakém kvantovém stavu byly produkty fotodisociace a jakým mechanismem reakce proběhla.

Měření rozdělení kinetických energií produktů chemické reakce se dá provést v Time Of Flight (TOF) spektrometru, hemisférickými analyzátoři a právě novou metodou iontového zobrazení, která významně změnila molekulovou dynamiku. V roce 1997 byla metoda iontového zobrazování vylepšena Eppinkem a Parkeřem k zobrazování rychlostních map (VMI) [2]. Tato metoda umožňuje současné měření velikosti i směru rychlosti produktů chemických reakcí, jejich hmotnost a také dokáže určit jejich kvantový stav.

Metoda iontového zobrazování dokáže odhalit některé efekty, které se dříve zjistit nedaly a tím poskytla unikátní nástroj ke studiu molekulové dynamiky. Jako příklad úspěchu a výhod této metody můžou sloužit nesčetné publikace v prestižních časopisech jako jsou Nature, Science a další [3], [4] [5] [6] [7] [8].

V naší laboratoři se zabýváme reakcemi, které souvisejí s atmosférickou chemií a fyzikou, například reakcemi vedoucími k tvorbě ozónové díry. Hlavní roli v těchto reakcích hraje světlo. Proto je důkladně studována fotodisociace atmosfericky relevantních molekul například halogenvodíků. Ve výškách, kde se nachází ozónová vrstva, dochází k účinné fotodisociaci na krystalkách ledu za nízké teploty. Toto prostředí můžeme simulovat pomocí takzvaných klastrů. Klastř je shluk několika částic, od několika jednotek až po řád miliónů, které jsou vázány slabou van der Waalsovou vazbou a slouží jako termální lázeň. Tím můžeme studovat fotodisociaci molekul za nízkých teplot okolo 100 K.

1. Studium fotodisociace v molekulových paprscích

1.1 Generování molekulového paprsku

Molekulový paprsek se připravuje pomocí supersonické expanze plynu do vakua přes trysku o průměru d [9]. Plyn má na začátku Maxwell - Boltzmannovo rozdělení rychlostí:

$$\rho(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv, \quad (1.1)$$

kde se nejpravděpodobnější rychlost určí pomocí derivace

$$\frac{\partial \rho(v)}{\partial v} = 0. \quad (1.2)$$

Po vyřešení dostaneme:

$$v_{prav} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}. \quad (1.3)$$

Nechť jsou splněny následující dva předpoklady. Průměr trysky je mnohem větší než střední volná dráha mezi srážkami molekul, tj. $d \gg \lambda$, a expanzní tlak plynu v trysce p_0 je minimálně dvakrát větší než tlak ve vakuové aparatuře za tryskou p_b , tj. $\frac{p_b}{p_0} < 2$. Pak během expanze dochází k velkému množství srážek, což vede k dosažení lokální rovnováhy podél proudnice plynu. Proto jsou částice plynu urychlovány směrem k ústí trysky. V tomto místě částice získávají lokální nadzvukové rychlosti. Ve vakuu pak mají částice nadzvukovou, tzv. supersonickou rychlost. Tento proces se dá popsat jako adiabatický isoentropický proces, během něhož se původní entalpie plynu h_0 proměňuje v kinetickou energii usměrněného toku molekul:

$$h_0 = c_p T_0 = h + \frac{1}{2} m v^2 = c_p T + \frac{1}{2} m v^2. \quad (1.4)$$

Po supersonické expanzi se změní tvar rychlostního rozdělení částic. Obě dříve zmíněné rozdělení rychlostí jsou načrtnuta na obrázku číslo (1.1). Posun nejpravděpodobnější rychlosti a zúžení rozdělovací funkce je způsobeno častými vzájemnými srážkami částic, což vede k urychlení částic na přibližně stejnou rychlost ve směru expanze. Šířka rozdělení se obvykle bere FWHM (Full Width at Half Maximum = šířka v polovině amplitudy maxima). Statistické rozdělení rychlostí molekul ve směru rychlosti proudění v_{\parallel} a kolmo na ni v_{\perp} , zbytkové vibrační a rotační vzbuzení molekul je charakterizováno zbytkovou entalpií h , resp. teplotou T . Expanze dosáhne maximální rychlosti, když je vnitřní vzbuzení molekul nulové. Po supersonické expanzi se nejpravděpodobnější rychlost posune následujícím způsobem [10]

$$v = v_{prav} = \sqrt{\frac{2k_B T_0}{m} \cdot \frac{\gamma}{\gamma - 1}} = v_{prav} \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}, \quad (1.5)$$

pro ideální plyn $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$.

Po supersonické expanzi si molekuly udrží jistý zbytek tepelné rychlosti

$$\alpha = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}, \quad (1.6)$$

která odpovídá výsledné konečné teplotě T , kde k_B je Boltzmannova konstanta a m je hmotnost částic. Kvalita expanze může být charakterizována pomocí, tzv. *Speed ratio*

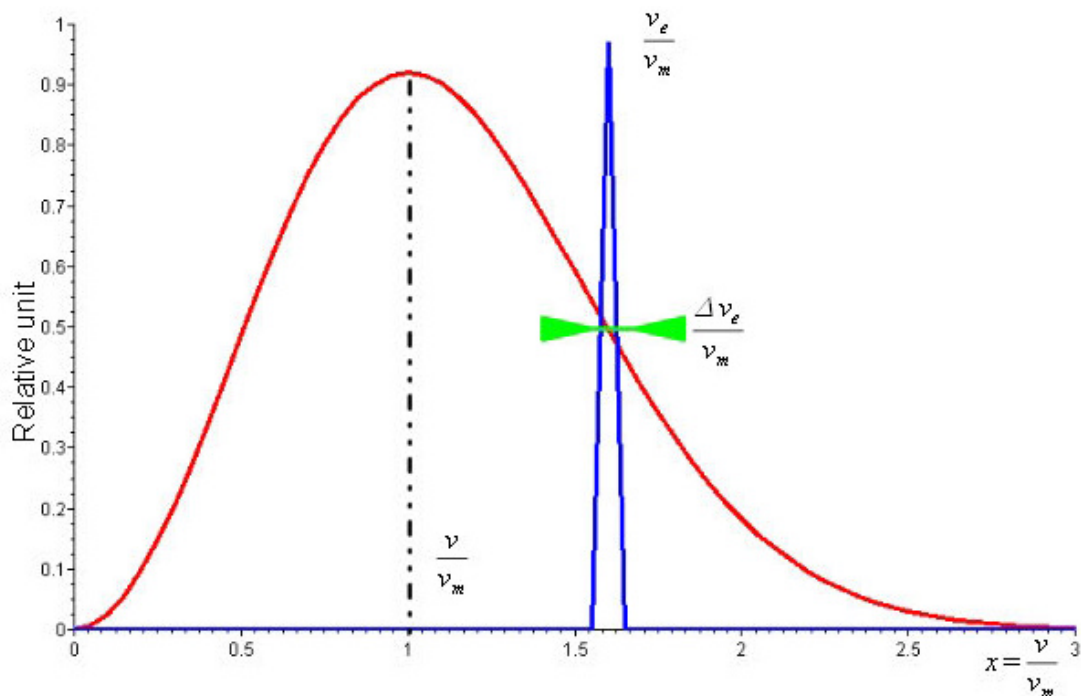
$$S = \frac{v}{\alpha}, \quad (1.7)$$

kde v je rychlost částic a α je ze vztahu (1.6). Může být ukázáno [9], že speed ratio lze experimentálně určit jako

$$S \approx 2\sqrt{\ln(2)} \frac{v_e}{\Delta v_e}, \quad (1.8)$$

kde v_e je experimentálně určená rychlost molekul a Δv_e je šířka v polovině výšky (FWHM) naměřeného rozdělení rychlostí. Typicky speed ratio vychází mezi hodnotami 10 a 100. Tepelná rychlost molekul je o jeden až o dva řády menší než usměrněná rychlost paprsku. Ze vztahů (1.6), (1.7) a (1.8) dostáváme vztah pro výpočet teploty paprsku:

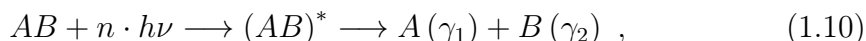
$$T = \frac{v^2}{S^2} \cdot \frac{m}{2k_B}. \quad (1.9)$$



Obrázek 1.1: Maxwell - Boltzmannovo rozdělení rychlostí (červená) a rozdělení po supersonické expanzi (modrá) [11]

1.2 Fotodisociace

Fotodisociace je proces, během kterého se po absorpci jednoho nebo více fotonů molekula rozpadne, disociuje, na fragmenty. K disociaci molekuly dojde pouze za předpokladu, že energie absorbovaných fotonů je větší než energie některé vazby. Energii vazby se říká vazebná energie D_0 . V této podkapitole se budeme zabývat jednoduchým příkladem fotodisociace dvouatomové molekuly AB , který probíhá dle následujícího schématu:



kde A , B jsou atomy, ze kterých je molekula AB složena, n je počet absorbovaných fotonů, h je Planckova konstanta, ν je frekvence fotonů, γ_1 resp. γ_2 je vnitřní stav atomu A resp. B .

Absorpcí n fotonů o frekvenci ν molekula AB přijme energii $n \cdot h\nu$. Následně molekula AB přejde do vyššího energetického stavu $(AB)^*$. Tento stav není vázaný a molekula AB se rozpadne na produkty A , jehož vnitřní stav je γ_1 , a B s vnitřním stavem γ_2 .

Následující vztah popisuje, jaká je energetická bilance při procesu fotodisociace:

$$E_{int}(AB) + n \cdot h\nu = D_0(AB) + E_{int}(A) + E_{kin}(A) + E_{int}(B) + E_{kin}(B) . \quad (1.11)$$

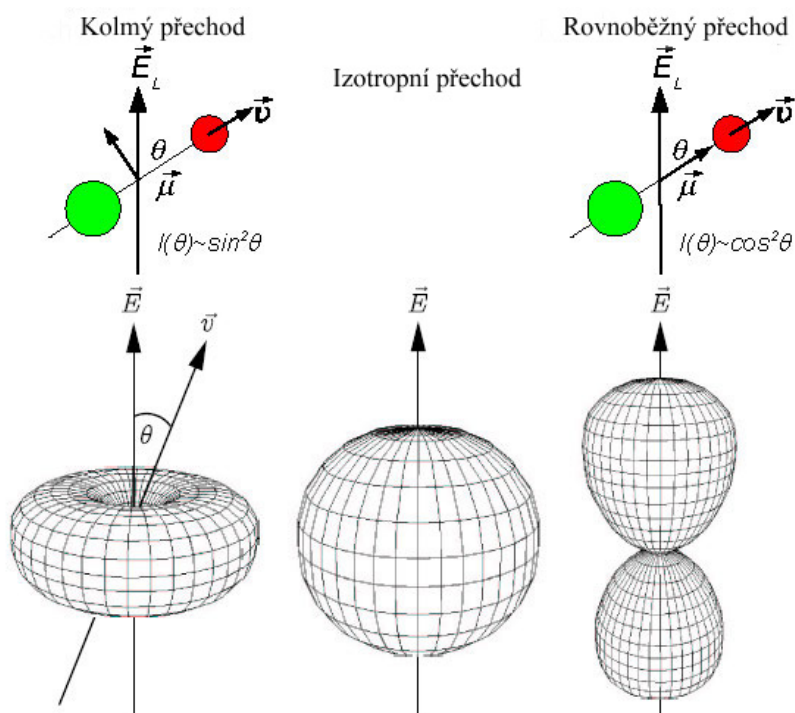
Na počátku máme vstupní energii, která se skládá z vnitřní energie molekuly AB $E_{int}(AB)$ a z energie dodané n fotony o frekvenci ν , tj. $n \cdot h\nu$. Část této energie je nutně využita na disociaci molekuly AB na fragmenty A , B . Zbylá část energie se uloží jednak do kinetických energií jednotlivých fragmentů a do jejich elektronických vybuzení. Takže když budeme fotodisociovat statisticky významný soubor molekul AB , dostaneme rozdělení kinetických energií fragmentů A a B , tj. $E_{kin}(A)$ a $E_{kin}(B)$, s ohledem na to, v jakém počátečním kvantovém stavu byla molekula AB před fotodisociací a v jakém kvantovém stavu skončí fragmenty A a B .

Po fotodisociaci fragmenty nemají pouze rozdělení kinetických energií, ale proces fotodisociace je charakterizován i úhlovým rozdělením, které udává pravděpodobnost směru pohybu fragmentu po fotodisociaci. Úhlové rozdělení $I(\theta)$ je dáno korelací vektorů $\vec{E}_L - \vec{\mu} - \vec{v}$, kde \vec{E}_L je vektor elektrického pole lineárně polarizovaného laserového pulzu, $\vec{\mu}$ je přechodový dipólový moment pro excitaci, který je závislý na laserovém pulzu, a \vec{v} je relativní rychlost fragmentů. Pro dvojjatomové molekuly může $\vec{\mu}$ být buď kolmý nebo rovnoběžný k ose molekuly. Pokud je fotodisociace rychlý proces ve srovnání s rotací molekuly, tj. $\tau_{dis} \ll \tau_{rot}$, vektor relativní rychlosti fragmentů \vec{v} leží v ose molekuly. Může být ukázáno, že výsledné prostorové úhlové rozdělení je dáno předpisem

$$I(\theta) = \frac{\sigma_0}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (1.12)$$

kde θ je úhel mezi vektorem elektrického pole lineárně polarizovaného laserového pulzu \vec{E}_L , σ_0 je účinný průřez fotodisociace a $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$ je Legendreův polynom druhého řádu. Anisotropní parametr β se pohybuje v intervalu hodnot mezi -1 , která odpovídá kolmému přechodu, a $+2$, která odpovídá rovnoběžnému

přechodu. Kolmý přechod nastává v případě, že vektor elektrického pole lineárně polarizovaného laserového pulzu \vec{E}_L je kolmý na přechodový dipólový moment $\vec{\mu}$, tj. $\vec{E}_L \perp \vec{\mu}$. Naopak rovnoběžný přechod nastává za předpokladu, kdy vektor \vec{E}_L je rovnoběžný s přechodovým dipólovým momentem $\vec{\mu}$, tj. $\vec{E}_L \parallel \vec{\mu}$. V obecném případě fotodisociace se úhlové rozdělení nachází mezi těmito dvěma extrémy. Schématicky je znázorněna na obrázku číslo 1.2. V horní části obrázku je znázorněná korelace vektorů $\vec{E}_L - \vec{\mu} - \vec{v}$. V dolní části obrázku jsou vykresleny dva extrémní případy úhlového rozdělení, které odpovídají kolmému ($\beta = -1$, $I(\theta) \propto \sin^2(\theta)$) a rovnoběžnému přechodu ($\beta = -2$, $I(\theta) \propto \cos^2(\theta)$), což jsou oba extrémy, které mohou nastat, a izotropní rozdělení odpovídající $\beta = 0$.



Obrázek 1.2: Úhlové rozdělení (převzato z [10])

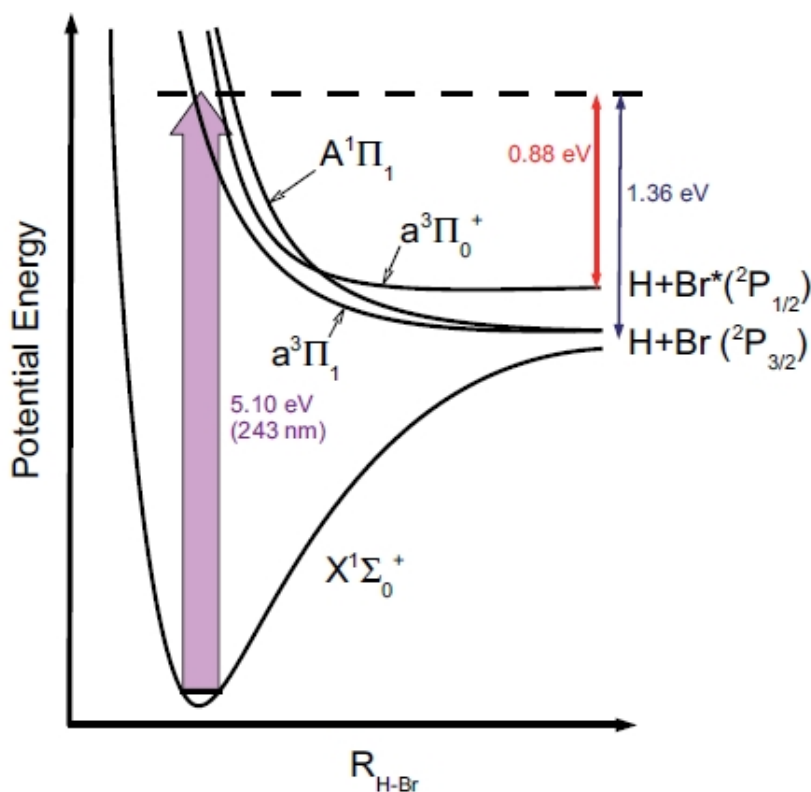
Zde uvedu příklad fotodisociace dobře známé molekuly HBr, na které nejdříve vysvětlím proces fotodisociace, a později popíši způsob vyhodnocení naměřených dat, a jak z nich získat úhlové rozdělení a rozdělení kinetických rychlostí. V tomto případě se jedná o jednofotonový proces, tj. $n = 1$, byl použit laser o vlnové délce $\nu = 243$ nm, což nám dává energii 5,1 eV. Disociační energie HBr je $D_0(HBr) = 3,745$ eV. Měříme kinetickou energii H fragmentu. Kinetickou energii Br fragmentu můžeme určit díky zákonu zachování hybnosti a energie [12]. Z toho plyne vztah

$$E_{kin}(H) = E_{tot} \cdot \frac{m_{Br}}{m_{Br} + m_H} . \quad (1.13)$$

Z molekuly HBr se disociuje atom Br buď do základního stavu $^2P_{3/2}$, nebo do excitovaného stavu $^2P_{1/2}$ s vnitřní energií $E_{int}(Br) = 0,475$ eV. Díky elektronické excitaci atomu Br je atom H uvolněn s menší kinetickou energií než v případě, kdy atom Br je v základním stavu. Počáteční vnitřní excitace HBr molekuly $E_{int}(HBr)$ je uvolněna jako kinetická energie H fragmentu. Takže při použití la-

seru o vlnové délce 243 nm fotodisociace z vibrační hladiny $\nu = 0$ základního elektronického stavu budou uvolněny H atomy s kinetickou energií $E_{kin}(H) = 1,34$ eV a s kinetickou energií $E_{kin}(H) = 0,87$ eV, což koresponduje s tvorbou Br atomů v základním či excitovaném stavu. Celková energie $E_{tot} = 1,36$ eV a $E_{tot} = 0,88$ eV je uvolněna během fotodisociace do kinetické energie H a Br fragmentů.

Na obrázku číslo 1.3 jsou schematicky znázorněny potenciálové křivky, které jsou uplatňovány při fotodisociaci HBr. Nachází se zde tyto stavy: základní stav $X^1\Sigma_0^+$ a repulzivní excitované elektronové stavy $A^1\Pi_1$, $a^3\Pi_1$ a $a^3\Pi_1^+$. Stavy $A^1\Pi_1$ a $a^3\Pi_1$ korelují v disociativním limitu s atomem Br v základním stavu $^2P_{3/2}$, zatímco potenciálová křivka stavu $a^3\Pi_1^+$ vede ke spin-orbitálně excitovanému stavu $Br^*(^2P_{1/2})$. Excitace $X^1\Sigma_0^+ \rightarrow a^3\Pi_0^+$ je paralelní přechod, zatímco přechody na stavy $A^1\Pi_1$ a $a^3\Pi_1$ jsou kolmé. Při použití laserového pulzu o vlnové délce 243 nm probíhá fotodisociace HBr do základního stavu Br přes excitaci do stavu $A^1\Pi_1$, jedná se o kolmý přechod, a do elektronově excitovaného stavu Br^* , který může být populovaný paralelním přechodem přes stav $a^3\Pi_0^+$.



Obrázek 1.3: HBr - fotodisociace (převzato z [10])

Již při kinetické energii vodíkového fragmentu okolo 1 eV, kterou běžně dosahují, má zásadní vliv na měření image Dopplerův jev. Fragmenty fotodisociace jsou fotoionizovány rezonančně. Tudíž k fotoionizaci dochází pouze při specifické vlnové délce. Avšak pohybující se částice „vidí“ rozdílnou vlnovou délku laserového paprsku, než kterou laserový paprsek má. Fragmenty letící proti laserovému paprsku „vidí“ kratší vlnovou délku a fragmenty letící ve směru laserového pa-

prsku „vidí“ delší vlnovou délku, než kterou laserový paprsek má. Vlnová délka z pohledu pohybujících částic se mění dle následujícího vztahu:

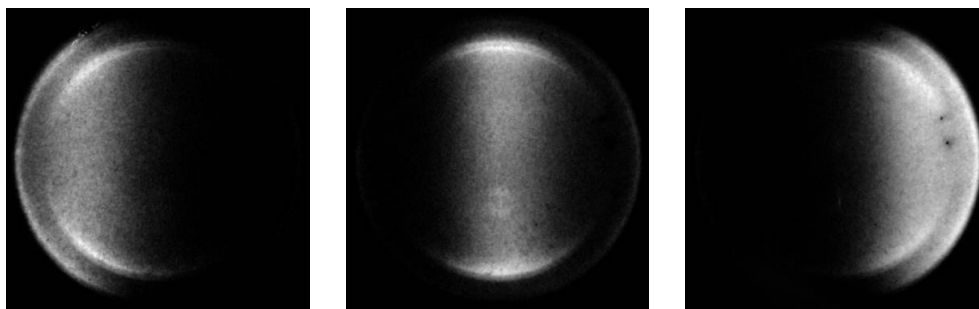
$$\nu = \nu_0 \cdot \left(1 \pm \frac{v}{c}\right), \quad (1.14)$$

kde ν_0 frekvence laseru, v je rychlost částic, které chceme fotoionizovat a c je rychlost světla ve vakuu.

Změna pozorované vlnové délky ku skutečné vlnové délce je popsána vztahem

$$\Delta\nu_D = \nu_0 \frac{v}{c}. \quad (1.15)$$

Pro energii $E_k \approx 1$ eV má vodíkový fragment rychlost $v \approx 1,4 \times 10^4$ m s⁻¹ a z toho vyplývá, že korekční člen v rovnici (1.14) má přibližně hodnotu $\frac{v}{c} \approx 1,4 \times 10^{-5}$, což při použití laserového pulsu o vlnové délce $\lambda = 243$ nm dle vztahu (1.15) znamená změnu pozorované vlnové délky o $\Delta\nu_D = 1,9$ cm⁻¹. Laserový pulz má šířku pásma $\Delta\nu_L = 0,05$ cm⁻¹. Protože $\Delta\nu_L \ll \Delta\nu_D$ nemůžeme naměřit celý image HBr najednou. Při měření dostáváme postupně image, které jsou na obrázcích (1.4), (1.5) a (1.6), kdy byla vlnová délka laserového pulzu postupně laděna.

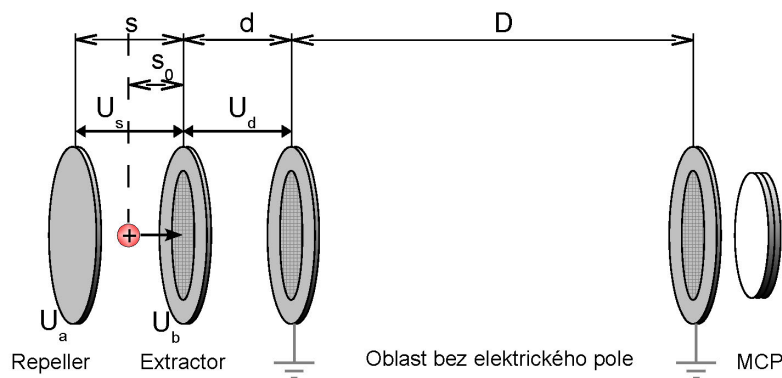


Obrázek 1.4: Když je $\lambda = 243,0755$ nm Obrázek 1.5: Když je $\lambda = 243,0829$ nm Obrázek 1.6: Když je $\lambda = 243,0903$ nm

1.3 VMI - Velocity Map Imaging

Velocity Map Imaging (VMI) se stal užitečnou technikou pro studium dynamiky chemických reakcí v mnoha laboratořích [13], [14]. Metoda VMI je analogická k TOF hmotnostnímu spektrometru, jehož schéma je na obrázku číslo 1.7, kde s_0 je vzdálenost místa vzniku zionizovaných fragmentů od Extractoru, s je vzdálenost mezi Repellerem a Extractorem, d je vzdálenost mezi Extractorem a zemnicí elektrodou, vzdálenost D je velikost oblasti bez elektrického pole, tj. kde již ionty nejsou ovlivňovány elektrickým polem, U_s je napětí na Repelleru a U_d je napětí na Extractoru.

Vhodnou volbou napětí na elektrodách, které jsou označovány jako Repeller a Extractor, můžeme dosáhnout toho, že ionty se stejnou hmotností a vektorem rychlosti, které vznikly v různých místech mezi elektrodami, doletí na stejné místo na detektoru. Aby toto nastalo, musí být splněna tak zvaná fokusační podmínka [15]. Jako detektor je použita multikanálová destička, která je pozičně senzitivní, takže po dopadu iontu známe jeho polohu dopadu. Je nutné, aby

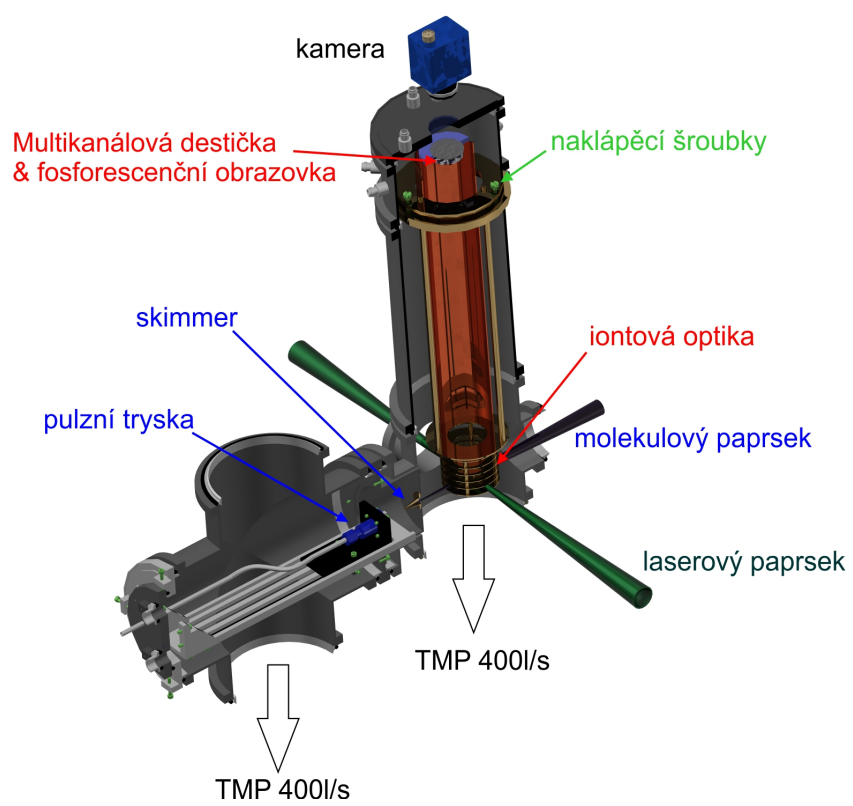


Obrázek 1.7: Schéma TOF (převzato z [10])

multikanálová destička byla pozičně senzitivní z důvodu, že nechceme měřit celkový proud. Za multikanálovou destičkou máme scintilační obrazovkou, na které kamerou sledujeme, kam ionty dopadají.

1.4 AIM - Apparatus for imaging

Tato aparatura je určená pro imaging, kombinuje pulzní zdroj molekulárního paprsku s velocity map imaging (VMI). AIM byl postaven k testování VMI před její implementací na hlavní aparatuře. V současné době je nezávisle používán ke studiu dynamiky fotodisociace molekul v ortogonální VMI konfiguraci. Schéma AIMu je na obrázku číslo 1.8. Aparatura je složena ze dvou nezávislých vakuových komor. První z nich je zdrojová komora, ve které je formován molekulární paprsek, druhá je pak VMI komora, ve které je studována fotodisociace. Obě tyto komory jsou oddělené skimmerem, který slouží na usměrnění molekulárního paprsku mezi dvěma diferencially čerpanými komorami.

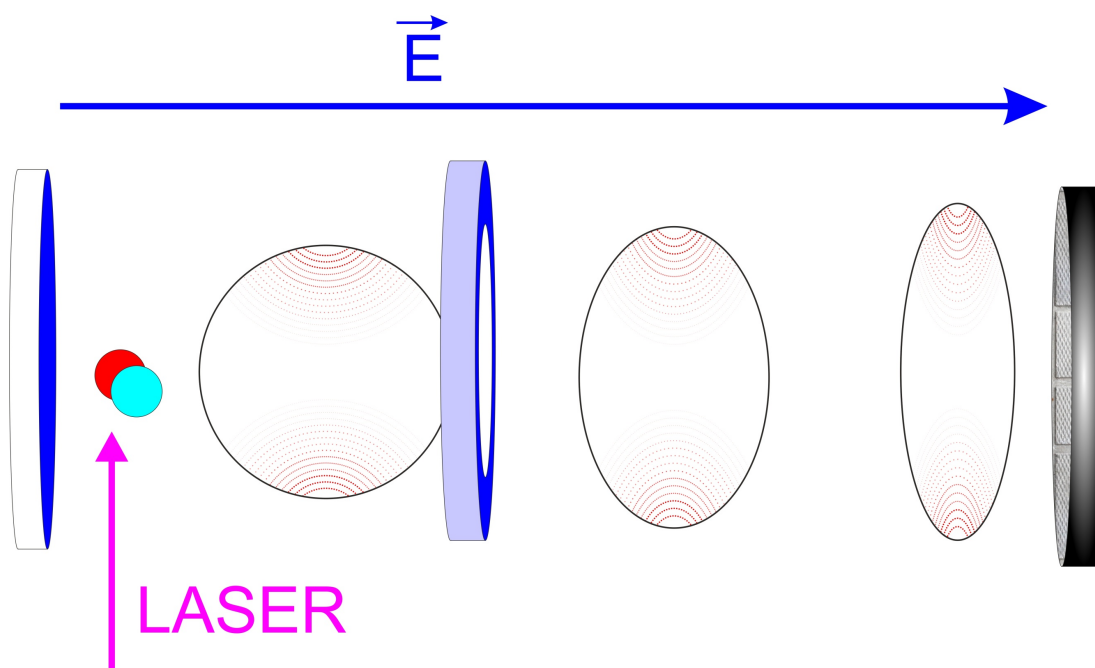


Obrázek 1.8: Schéma aparatury AIM (převzato z [16])

2. Interpretace výsledků

2.1 Metody rekonstrukce obrázků

Metodou VMI dostáváme 2D průmět 3D rozdělení rychlosti fragmentů z procesu fotodisociace, který je vidět například na obrázku číslo 3.1. Soubor částic je fotodisociován na fragmenty. Jeden zvolený fragment je následně fotoionizován. Poté vytvoří tzv. „Newtonovu sféru“. Jeden z její možných tvarů je vidět na obrázku číslo 2.1. Newtonova sféra určuje, jaké bude rozdělení rychlostí fragmentů po fotodisociaci. Rychlost je definována jako vektor, který má směr a velikost. Newtonova sféra popisuje s jakou pravděpodobností se částice rozletí do různých směrů od místa fotodisociace. To je popsáno úhlovým rozdělením zmíněným v podkapitole 1.2. Úhlové rozdělení je charakterizované vztahem (1.12). Velikost rychlosti, tj. velikost Newtonovy sféry je dána velikostí rychlosti fragmentů, která závisí na jejich kinetické energii, kterou získají při fotodisociaci. Po fotoionizaci jsou fragmenty okamžitě vtahovány do detektoru. Tímto dostáváme 2D průměr Newtonovy sféry. Ale k vyhodnocení potřebujeme získat plošný řez 3D rozdělením. K tomu se používají níže popsané metody rekonstrukce.



Obrázek 2.1: Schéma image

2.1.1 Abelova transformace

Z důvodu geometrie aparatury (viz podkapitola 1.4) můžeme předpokládat, že rozdělení rychlostí fragmentů před projekcí na detektor bylo válcově symetrické [15]. Proto můžeme k rekonstrukci 3D rozdělení použít zpětnou Abelovu transformaci. Můžeme stanovit rychlostní rozdělení zionizovaných fragmentů z procesu fotodisociace v kartézských souřadnicích v místě fotodisociace jako $i(x, y, z)$, kde

z je osa symetrie a ve směru osy y je extrakční elektrické pole, které urychluje ionty směrem k detektoru. Předpokládáme-li, že iontová optika je nastavena tak, že všechny ionty dorazí do detektoru, tak měřené rozdělení rychlostí na detektoru můžeme zapsat jako

$$p(x, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} i(x, y, z) dy . \quad (2.1)$$

Když vezmeme v úvahu pouze jeden řádek image, řekněme $f(x, z_0)$, tak dostaneme

$$f(x) = p(x, z_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(x, y) dy = 2 \int_0^{+\infty} s(x, y) dy , \quad (2.2)$$

kde $s(x, y) = i(x, y, z_0)$ je řez 3D rozdělení kolmé k ose symetrie v bodě z_0 . Předpokládejme, že funkce $s(x, y)$ je válcově symetrická. Takže výraz (2.2) v polárních souřadnicích přejde do tvaru:

$$f(x) = 2 \int_x^{+\infty} \frac{s(r)r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr . \quad (2.3)$$

Jednoduchou výměnou souřadnic $r^2 = x^2 + y^2$ dostaneme Abelovu transformaci, která se často používá ve zpracování naměřených dat, která jsou kruhově symetrická. Inverzní transformace pro rekonstrukci původního signálu $s(r)$ z naměřených dat $f(x)$ je odvozena za použití Fourierova teorému transformace konvoluce. Takže inverzní Abelova transformace je

$$s(r) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\frac{df}{dx}}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx . \quad (2.4)$$

Tento vztah může být použit pro rekonstrukci původního rozdělení. Ale řešení tohoto vztahu (2.4) je obtížné pro singularitu v bodě $r^2 = x^2$ a také protože derivace v integrandu vede ke značnému šumu.

2.1.2 Hankelova transformace

Kvůli šumu se v datech často projevuje míra nesymetrie. Jednou z metod pro určení inverze byla navržena následující transformace, která odstraňuje některé problémy. Nejdříve na vztah číslo (2.2) aplikujeme Fourierovu transformaci:

$$F\{f(x)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} s(\sqrt{x^2 + y^2}) e^{2\pi i x q} dx dy . \quad (2.5)$$

Definice nultého řádu Besselovy funkce prvního druhu je

$$J_0(z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-iz \cos(\vartheta)} d\vartheta . \quad (2.6)$$

Přechodem do polárních souřadnic a dosazením do rovnice (2.5) dostaneme

$$F \{f(x)\} = 2\pi \int_0^{\infty} r s(r) J_0(2\pi r q) dr . \quad (2.7)$$

Čímž jsme dostali nultý řád Hankelovy transformace signálu $s(r)$. Inverzi dostaneme Hankelovou transformací Fourierovsky transformované projekci intenzity:

$$s(r) = H [F \{f(x)\}] = 2\pi \int_0^{+\infty} q J_0(2\pi r q) \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-2\pi x q} dx \right\} dq . \quad (2.8)$$

Výhodou vztahu (2.8) je, že doplní hranici integrace, díky které můžeme signál filtrovat a vyhladit. Další výhoda je zjevná pro případ, kdy $f(x)$ je bezchybná projekce reálného a válcově symetrického objektu umístěného v bodě $x = 0$, jeho Fourierova transformace je také reálná a sudá funkce. Tato vlastnost může být užitečná pro kontrolu, zda je každý řádek obrázku symetrický dle osy symetrie, či může opravit mírné skosení vstupních dat. Ačkoliv Hankelova transformace neodstraní veškerý šum, tak ho alespoň značně omezí.

2.1.3 Metoda BASEX

Další metodou rekonstrukce 3D rozdělení rychlostí je iterativní přístup. Nejdříve se na základě dodaného image, kterým je 2D průmět, vygeneruje 3D zkušební rozdělení rychlostí fragmentů. Toto zkušební rozdělení je popsáno množinou bázevých funkcí. To se promítne na plochu a jeho srovnáním s originálním 2D rozdělením se upraví zkušební 3D rozdělení. Počet iterací závisí buď na zadaném počtu iterací nebo na požadované chybě mezi originálním 2D rozdělením a projekcí zkušebního 3D rozdělení.

Válcovou symetrii 3D rozdělení rychlostí, které chceme zrekonstruovat, můžeme popsat funkcí závislou na dvou souřadnicích, tj. $I = I(r, z)$, kde z je osa symetrie. Projekce této funkce do plochy detektoru (x, z) je popsána Abelovým integrálem:

$$P(x, z) = 2 \int_{|x|}^{+\infty} \frac{r I(r, z)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr . \quad (2.9)$$

V experimentu je tato projekce promítána na CCD čip, který má rozměry $N_x \times N_z$ pixelů, což vede ke zdigitalizované projekční funkci

$$\mathbf{P}_{ij} = 2 \int h(x - x_i, z - z_i) dx dz \int_{|x|}^{+\infty} \frac{r I(r, z)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr , \quad (2.10)$$

kde $h(x, z)$ popisuje rozložení pixelů na CCD čipu.

Nyní provedeme rekonstrukci 3D rozdělení rychlostí.

K tomu použijeme množinu bázevých funkcí $\{f_k(r, z)\}$ pro $(k = 0, \dots, K - 1)$ a množinu funkcí $\{\mathbf{G}_k\}$, která obsahuje obrazy funkcí $f_k(r, z)$. Obrazy funkcí jsou

dány vztahem:

$$\mathbf{G}_{kij} = 2 \int h(x - x_i, z - z_i) dx dz \int_{|x|}^{+\infty} \frac{r f_k(r, z)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr . \quad (2.11)$$

Jestliže tato množina bázových funkcí je vhodná pro výpočet \mathbf{P} a pokud tyto bázové funkce jsou Abelovsky transformovatelné, tak můžeme 3D rozdělení rychlostí a jeho projekci popsat pomocí fitu těmito bázovými funkcemi. Odpovídající koeficienty fitu jsou popsány následovně:

$$I(r, z) = \sum_{k=0}^{K-1} C_k f_k(r, z) , \quad (2.12)$$

$$\mathbf{P}_{ij} = \sum_{k=0}^{K-1} C_k \mathbf{G}_{kij} , \quad (2.13)$$

kde $\mathbf{C} = (C_0, \dots, C_{K-1})$ je vektor koeficientů a $\mathbf{G} = (\mathbf{G}_0, \dots, \mathbf{G}_{K-1})$ je matice obrazové báze. Hledané koeficienty mohou být nalezeny pomocí Tichonovovy regularizační metody [17]:

$$\mathbf{C} = \mathbf{P} \mathbf{G}^T (\mathbf{G} \mathbf{G}^T + q^2 \mathbf{I})^{-1} , \quad (2.14)$$

kde \mathbf{I} je jednotková matice, q je regularizační parametr, v ideálním případě je počet bázových funkcí roven počtu pixelů, tj. $K = N_x \times N_z$. Ovšem pro typický CCD čip by se počet bázových funkcí pohyboval v řádu $10^5 - 10^6$, což by znamenalo, že by výpočet inverze byl numericky velmi náročný. Ovšem se zdá, že problém je možné řešit pomocí separace proměnných, takže se vztah (2.12) dá přepsat do tvaru

$$I(r, z) = \sum_{k=0}^{K_x-1} \sum_{m=0}^{K_z-1} C_{km} \rho_k(r) \zeta_m(z) , \quad (2.15)$$

$$\mathbf{P}_{ij} = \sum_{k=0}^{K_x-1} \sum_{m=0}^{K_z-1} C_{km} \mathbf{X}_{ki} \mathbf{Z}_{mj} , \quad (2.16)$$

nebo v maticovém tvaru $\mathbf{P} = \mathbf{X}^T \mathbf{C} \mathbf{Z}$, kde

$$\mathbf{X}_{ki} = 2 \int h_x(x - x_i) dx \int_{|x|}^{+\infty} \frac{r \rho_k(r)}{\sqrt{r^2 - x^2}} , \quad (2.17)$$

$$\mathbf{Z}_{mj} = \int h_z(z - z_i) \zeta(z) dz . \quad (2.18)$$

Tato úprava vede ke snížení prvků množiny bázových funkcí na počet prvků obrazové množiny bázových funkcí, který je $K_x \times K_z$. Nyní koeficienty fitu dostaneme ze vztahu $\mathbf{C} = \mathbf{A} \mathbf{P} \mathbf{B}$, kde $\mathbf{A} = (\mathbf{X} \mathbf{X}^T + q_1^2 \mathbf{I})^{-1} \mathbf{X}$ a $\mathbf{B} = \mathbf{Z}^T (\mathbf{Z} \mathbf{Z}^T + q_2^2 \mathbf{I})^{-1}$. Protože matice \mathbf{A} a \mathbf{B} jsou nezávislé na matici \mathbf{P} , která odpovídá experimentálně naměřeným datům, můžeme je vypočítat jen jednou a opakovaně je použít k výpočtu matice \mathbf{C} .

Díky výše zmíněné separaci proměnných jsme dostali dvě množiny báзовých funkcí $\{\rho_k(r)\}$ a $\{\zeta_m(z)\}$. Jsou optimální, jestliže jejich projekce může být vyjádřena analyticky a jestliže jsou úplné ve smyslu, že jakákoliv matice projekce může být odvozena z těchto dvou množin báзовých funkcí. To umožní hladké a spojitě popsání projekce na detektoru. Na základě předchozích podmínek byly vybrány báзовé funkce v radiálním směru v tomto tvaru:

$$\rho_k(r) = \left(\frac{e}{k^2}\right)^{k^2} \left(\frac{r}{\sigma}\right)^{2k^2} e^{-\left(\frac{r}{\sigma}\right)^2} \quad (2.19)$$

pro $k = (0, \dots, K_x - 1)$, $K_x \leq \frac{(N_x + 1)}{2}$, kde σ je vzdálenost mezi pixely. Tyto funkce mají maximum v bodě $r = k\sigma$ a chovají se stejně jako Gaussova funkce, tj. $\rho_k(r) \approx e^{-2\left(\frac{r}{\sigma} - k\right)^2}$ pro dostatečně velké k .

Nyní je matice \mathbf{X} řešitelná. Dále předpokládejme, že funkce popisující rozložení pixelů na CCD čipu $h_x(x) = \delta(x)$:

$$\mathbf{X}_{ki} = 2\sigma\rho_k(x_i) \left[1 + \sum_{l=2}^{k^2} \left(\frac{x_i}{\sigma}\right)^{-2l} \prod_{m=l}^l \frac{(k^2 + 1 - m)(m - \frac{1}{2})}{m} \right]. \quad (2.20)$$

Báзовé funkce ve směru osy z jsou voleny stejně jako báзовé funkce v radiálním směru, tj. $\zeta_m(z) = \rho_m(z)$, což vede k $\mathbf{Z}_{mj} = \rho_m(z_j)$ pro $m = (0, \dots, K_z - 1)$, $K_z \leq \frac{N_z - 1}{2}$. V poslední verzi programu BASEX jsou použity dvě množiny báзовých funkcí:

1. „Pomalé“ funkce s parametry $\sigma = 2$, $K_x = K_z = 226$, $q_1^2 = 50$, $q_2^2 = 0$
2. „Ostré“ funkce s parametry $\sigma = 1$, $K_x = K_z = 251$, $q_1^2 = 50$, $q_2^2 = 0$

Po provedení inverze z rekonstruovaného image lze dostat jak úhlové rozdělení tak i rozdělení velikosti rychlostí. „Klasické“ rozdělení velikostí rychlostí se z rekonstruovaného rozdělení získá vztahem:

$$P(v) = \frac{1}{(P(v))_{\max}} \int_0^{\pi} I(v, \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta, \quad (2.21)$$

kde $v = r$ a ϑ je řešením $z = r \cos \vartheta$. A v diskrétní podobě má předchozí vztah tvar

$$P(v) = \frac{1}{(P(v))_{\max}} \sum_{n=0}^v I\left(v, \frac{n\pi}{2v}\right) v \sin\left(\frac{n\pi}{2v}\right), \quad (2.22)$$

kde $v = (1, \dots, v_{\max})$ a $I\left(v, \frac{n\pi}{2v}\right)$ je spočteno z rekonstruovaného image jako interpolace hodnot mezi čtyřmi sousedními pixely. Jako alternativu BASEX nabízí možnost výpočtu rozdělení rychlostí z koeficientů fitu pomocí následujícího vztahu

$$P(v) = \frac{1}{(P(v))_{\max}} \sum_{k=0}^{K_x-1} \sum_{m=0}^{K_x-1} C_{km} b_{km} \left(\frac{e}{k^2 + m^2}\right)^{k^2+m^2} v^{2(k^2+m^2+1)} e^{-v^2}, \quad (2.23)$$

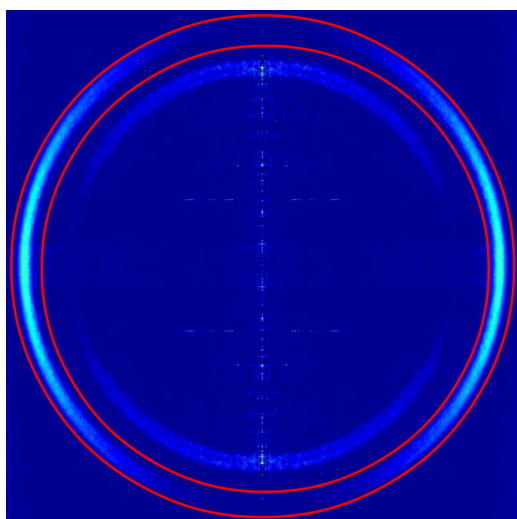
kde

$$b_{km} = \left[\frac{(k^2 + m^2)^{k^2+m^2}}{(k^2)^{k^2} (m^2)^{m^2}} \right] \int_{-1}^{+1} (1 - \tau^2)^{k^2} (\tau^2)^{m^2} d\tau. \quad (2.24)$$

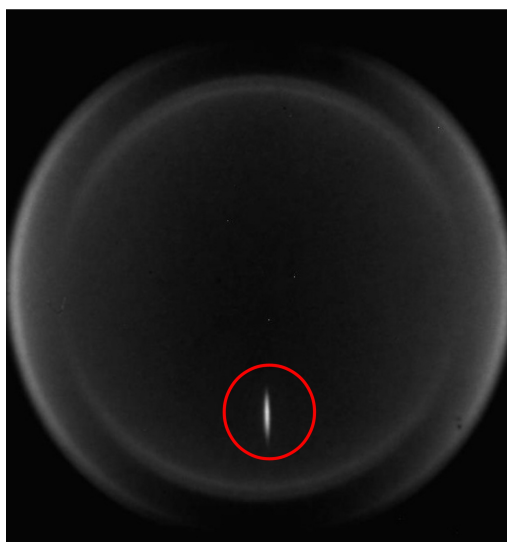
Popsané metody budou později srovnány.

2.2 Vyhodnocení image

Když naměříme image, můžeme z něj vyhodnotit několik informací o fotodisociaci. Nejdříve musíme provést rekonstrukci image například některou z metod popsanou v předchozí kapitole. Úhlové rozdělení získáme pomocí integrace intenzity od středu image k okraji pro úhly v intervalu $(0^\circ, 360^\circ)$. V případě více procesů musíme provést jednotlivé procesy od sebe oddělit, tj. integrovat intenzitu pouze v určitém mezikruží, příklad je na obrázku číslo 2.2.



Obrázek 2.2: Meze integrace při vyhodnocení úhlového rozdělení (v barevné škále ZHUE)



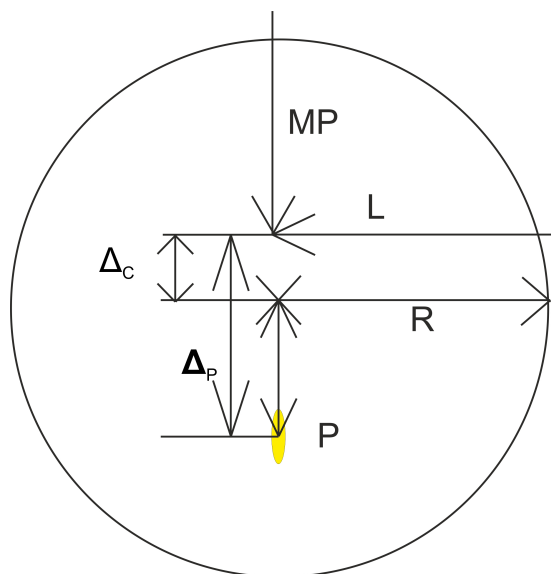
Obrázek 2.3: Fotoionizovaná molekula HBr^+ pocházející z molekulového paprsku (v barevné škále GRAY)

Dále můžeme z image získat rozdělení rychlostí. Tato dvě rozdělení jsou popsány v podkapitole číslo (1.2). Ze stejného image můžeme získat i rychlost molekulového paprsku. I když jsme se v našem modelovém případě soustředili na zionizované fragmenty vodíku H^+ z HBr , tak při použité vlnové délce laserového pulzu 243 nm se současně nerezonančně fotoionizuje i molekula HBr , kterou můžeme vidět na image (viz obrázek 2.3). Z rozměrů tohoto obrazce můžeme určit teplotu molekul HBr odpovídající kinetické energie v rovnoběžném a kolmém směru.

Ze stejného image, na který byla použita některá z výše popsaných transformací, se dá vyhodnotit i rozdělení kinetických energií, resp. rychlostí, vodíku H^+ . Toto rozdělení se získá integrací intenzity po soustředných kružnicích. Vzdálenost od středu určuje velikost kinetické energie, resp. rychlosti. Po provedení integrace dostaneme rozdělení intenzity v závislosti na vzdálenosti v pixelech od středu. Nyní potřebujeme nalézt vztah mezi vzdáleností od středu image měřenou v pixelech a velikostí rychlosti. Postup je popsán níže. Jak uvidíme, je vhodné z image odstranit stopu, kterou zanechal molekulární paprsek.

Napětí na elektrodách (viz schéma na obrázku číslo 4.9) je nastaveno tak, aby na detektor dolétaly ionty vodíku. Poloměr kroužků, které vytvoří ionty vodíků, je dán jejich rychlostí v_H a časem τ_H , za který doletí do detektoru, tj.

$$R = v_H \cdot \tau_H . \quad (2.25)$$



Obrázek 2.4: Schéma image, MP - Molekulový paprsek, L - Laser, R - Poloměr kroužků tvořené vodíkovými fragmenty, P - Poloha středu stopy molekulárního paprsku, Δ_C - Vzdálenost místa vzniku iontů a geometrického středu image, Δ_P - Vzdálenost místa vzniku iontů a středu stopy molekulárního paprsku, Δ - Vzdálenost geometrického středu image a středu stopy molekulárního paprsku

Vzdálenost, o kterou se v imagi musíme posunout, závisí na rychlosti molekulárního paprsku v , tj.

$$\Delta_C = v \cdot \tau_H . \quad (2.26)$$

Na základě rozdělení kinetické energie určíme kinetickou energii vodíkových iontů.

$$\text{KED} = \Delta E \quad \Rightarrow \quad E_{kin}(H) = \frac{mR}{M} \Delta E = \frac{1}{2} m_H v_H^2 . \quad (2.27)$$

Rychlost vodíkového iontů v_H je dána kinetickou energií ΔE , hmotností vodíku m_H a hmotností molekuly HBr M , ze které pozorovaný vodík pochází.

$$v_H = \sqrt{\frac{2\Delta E}{m_H}} \cdot \sqrt{\frac{M - m_H}{M}} . \quad (2.28)$$

Člen $\sqrt{\frac{M - m_H}{M}}$ pochází ze zákona zachování energie, který se uplatňuje ve chvíli, kdy dochází k fotodisociaci molekuly HBr. Část energie z fotodisociace je spotřebována na disociaci molekuly, část na změny vnitřních stavů obou vzniklých fragmentů a zbytek tvoří kinetickou energii vzniklých fragmentů, kterou si rozdělí v tomto poměru.

Dobu letu vodíkového fragmentu se dá z image dá určit takto:

$$\tau_H = \frac{R}{v_H} . \quad (2.29)$$

Při odečítání dat z image je třeba image naškálovat, tj. najít vztah mezi vzdáleností v pixelech a kinetickou energií, resp. rychlostí. Škálovací vztah je zřejmě

lineární, takže hledáme škálovací faktor α :

$$R \xrightarrow{\alpha} v_H , \quad (2.30)$$

$$\alpha = \frac{1}{\tau_H} , \quad (2.31)$$

$$v_H = \alpha R . \quad (2.32)$$

Pro výpočet rychlosti paprsku potřebujeme zjistit vzdálenost Δ , což je rozdíl vzdálenosti od vzniku iontů a středu image:

$$\Delta = \Delta_P - \Delta_C = v\tau_P - v\tau_H . \quad (2.33)$$

V elektrickém poli iont získá energii:

$$eU = \frac{1}{2}mv_{TOF}^2 \Rightarrow v_{TOF} \propto \frac{1}{\sqrt{m}} , \quad (2.34)$$

to znamená, že rychlost v TOF spektrometru je nepřímo úměrná odmocnině hmotnosti iontu, tj. čas doletu do detektoru je nepřímo úměrný rychlosti a přímo úměrný odmocnině z hmotnosti.

$$\tau_{TOF} \propto \frac{1}{v_{TOF}} \propto \sqrt{m} . \quad (2.35)$$

Z tohoto vidíme, že čas doletu vodíkového iontu do detektoru je přímo úměrný odmocnině jeho hmotnosti

$$\tau_H \propto \sqrt{m_H} , \quad (2.36)$$

respektive pro čas doletu iontu HBr^+

$$\tau_P \propto \sqrt{m_P} . \quad (2.37)$$

Z (2.36) a (2.37) vyplývá

$$\tau_P = \tau_H \sqrt{\frac{m_P}{m_H}} . \quad (2.38)$$

Dosazením do (2.33) dostáváme:

$$\Delta = v \cdot \left(\sqrt{\frac{m_P}{m_H}} - 1 \right) \tau_H = v \left(\sqrt{\frac{m_P}{m_H}} - 1 \right) \cdot \frac{R}{v_H} . \quad (2.39)$$

Z toho obdržíme výslední vztah pro určení rychlosti částic molekulového paprsku:

$$v = \Delta \cdot \underbrace{\frac{v_H}{R}}_{\alpha} \cdot \frac{1}{\left(\sqrt{\frac{m_P}{m_H}} - 1 \right)} , \quad (2.40)$$

kde $\frac{v_H}{R}$ je námi určený škálovací faktor z image ze vztahu (2.32), tj.

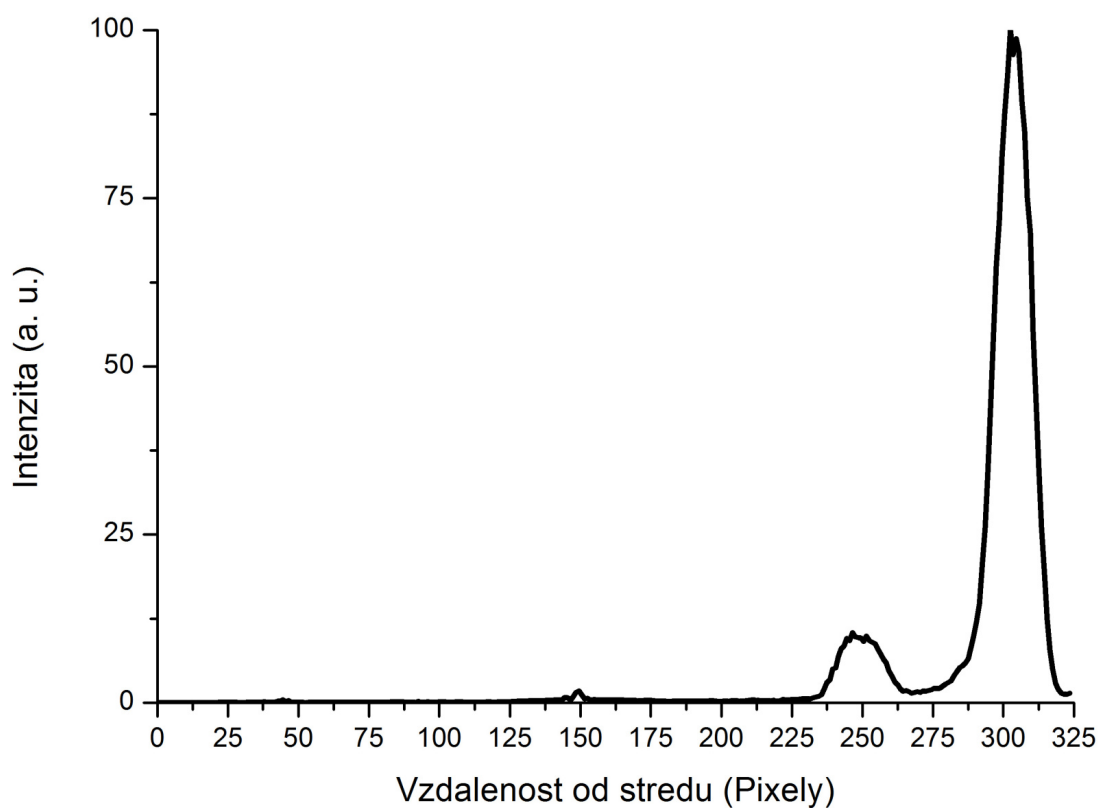
$$v = \Delta \cdot \alpha \cdot \frac{1}{\left(\sqrt{\frac{m_P}{m_H}} - 1 \right)} . \quad (2.41)$$

Nyní tento vztah (2.41) můžeme použít pro převod vzdálenosti v pixelech od středu image na rychlost paprsku v . Pro nalezení kalibračního faktoru α

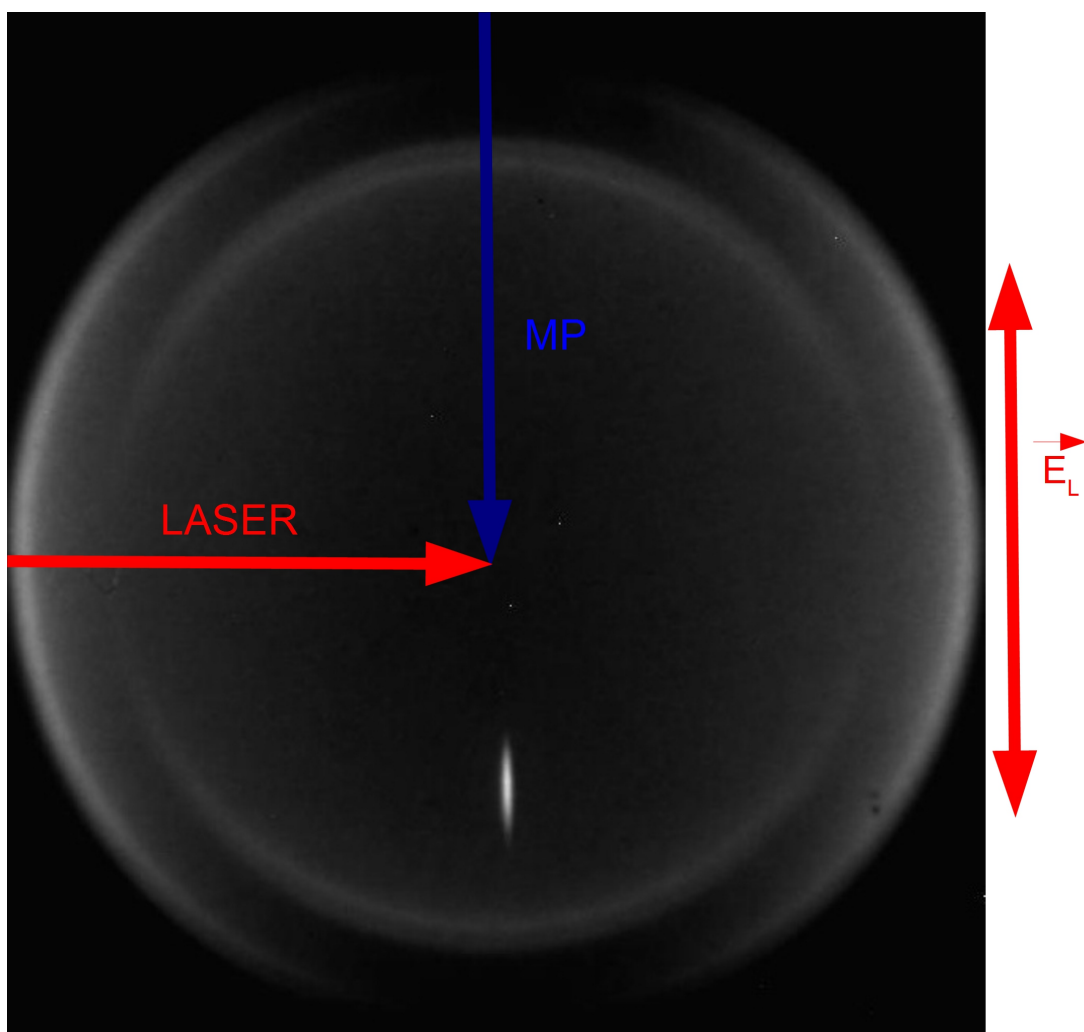
v rovnici (2.41) slouží kalibrační image. Nejdříve naměří dobře známou molekulu, u které známe její energetiku. Z ní získáme požadovaný kalibrační faktor α . A pak měříme již méně známou molekulu.

Například pro molekulu HBr disociovanou při vlnové délce 243,1 nm odpovídá rychlost vodíků, které korespondují s fragmentem Br v základním stavu, energii $E_{kin1} = 1,34$ eV a vodíky které korespondují s Br v excitovaném stavu budou mít kinetickou energii $E_{kin2} = 0,88$ eV (viz podkapitola 1.2). Tyto energie tedy odpovídají rychlostem $v_1 = 16080,44$ m s⁻¹ a $v_2 = 13031,27$ m s⁻¹. Kroužky odpovídající těmto procesům se v imagích objeví na pozicích $R_1 = 304$ a $R_2 = 249$ v pixelech. Z těchto údajů vypočteme převodní faktor $alfa = 52,61$. Naměřená data ke kalibraci jsou na obrázku 2.5. Samozřejmě, že tento převodní faktor musíme vždy změnit při změně napětí na elektrodách a VMI okalibrovat pro daná napětí změřením image známé molekuly (většinou používáme HBr).

Na obrázku číslo 2.6 je znázorněn směr, odkud přichází molekulový paprsek. Dále je znázorněn směr laserového pulzu a vektor jeho elektrického pole.



Obrázek 2.5: Data ke kalibraci



Obrázek 2.6: Konkrétní image, MP = Molekulový paprsek, \vec{E}_L - vektor elektrického pole lineárně polarizovaného laserového pulzu

3. Experimentální výsledky

Naměřil jsem image modelové molekuly HBr, vyhodnotil jsem ho třemi základními programy používanými v naší laboratoři. Prvním byl program „ImageMan“, který používá Abelovu transformaci popsanou v podkapitole číslo 2.1.1. Druhý program se jmenuje „DaVis“ a využívá Hankelovu transformaci, která je popsána v podkapitole číslo 2.1.2. Třetí program byl BASEX popsaný v podkapitole číslo 2.1.3. Rozdíly budou popsány níže. Podmínky měření jsou shrnuty v tabulkách (3.1), (3.3), (3.2).

Tabulka 3.1: Tlak

Expanzní tlak p_0	TOF komora	Zdrojová komora p_b
1,1 bar	$6,4 \cdot 10^{-4}$ Pa	$3 \cdot 10^{-4}$ Pa

Tabulka 3.2: Napětí

Extraktor	Repeller	Multikanálová destička	Fosforescenční obrazovka
2,253 kV	3,001 kV	1,400 kV	3,700 kV

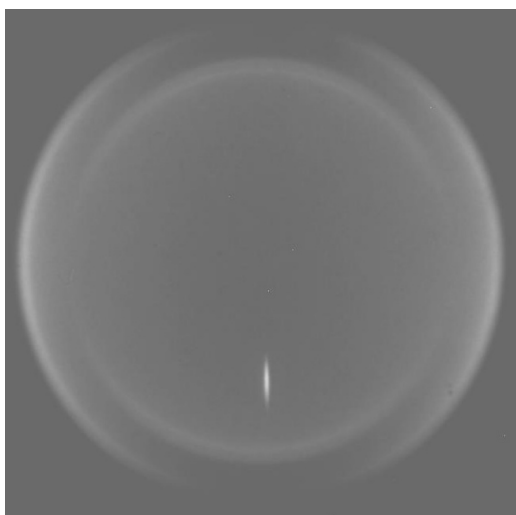
Tabulka 3.3: Laser

Energie	Délka pulzu	Dolní okraj skenovací meze	Horní okraj skenovací meze
3,1 mJ	7 ns	630,02 nm	630,19 nm

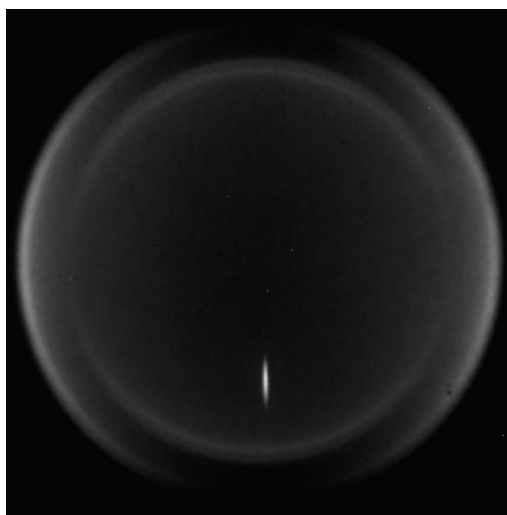
Nejdříve byl naměřen image pomocí původní programu „AvHist_UB“ napsaném v prostředí LabView[®]. Jednou z vlastností tohoto programu je, že data ukládá do 16 bitového tiff souboru, ale jeho hodnoty jsou zvětšeny o hodnotu 32000, kterou musíme odečíst. Na obrázku číslo 3.1 je zdrojový image. Image jsem nejdříve vyhodnotil pomocí programu „ImageManColor“. Na obrázku číslo 3.2 je image s již odečtenou konstantou 32000. Na něm je vidět krom kroužků způsobených dvěma procesy popsané v podkapitole číslo 1.2 i „skvrnu“, která pochází od zionizované molekuly HBr⁺. Na základě jejich rozměrů se dá určit rychlostí rozdělení molekulového paprsku v podélném i kolmém směru.

Na obrázku číslo 3.3 je vidět tzv. invertovaný image. Pro zvýraznění image jsem nyní použil barevnou mapu ZHUE. Šedivá škála barev v tomto případě neposkytuje takový kontrast. Tento image vznikl z obrázku číslo 3.2 za použití Abelovy transformace. Tento image byl dále použit pro další vyhodnocení ve stejném programu.

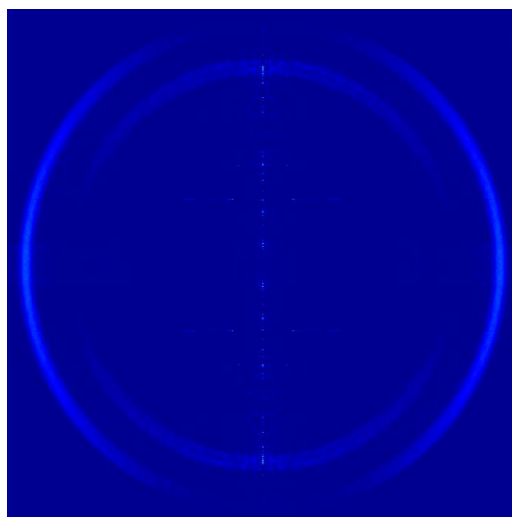
Nejdříve jsem z tohoto image vyhodnotil úhlové rozdělení popsané vztahem (1.12). Protože při použití laserového pulzu o vlnové délce 243 nm při fotodisociaci HBr dochází k dvěma přechodům, tak na imagi vidíme dva kroužky a proto dostaneme dvě úhlová rozdělení. Pro rychlejší vodíkové fragmenty dostáváme úhlové rozdělení (3.4), kde vyšel parametr $\beta = (-1.066 \pm 0.007)$. Z toho vidíme, že se jedná o kolmý přechod. V druhém případě vyšel parametr $\beta = (1.62 \pm 0.06)$. Z toho lze usoudit, že se jedná o rovnoběžný přechod.



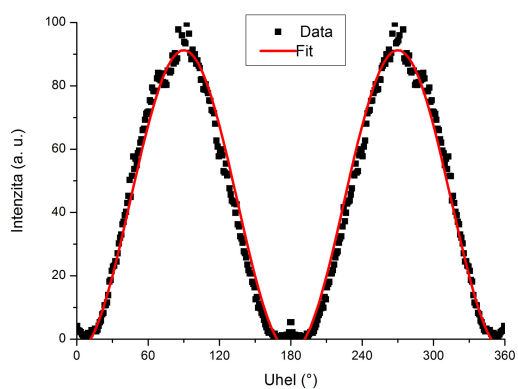
Obrázek 3.1: Zdrojový image



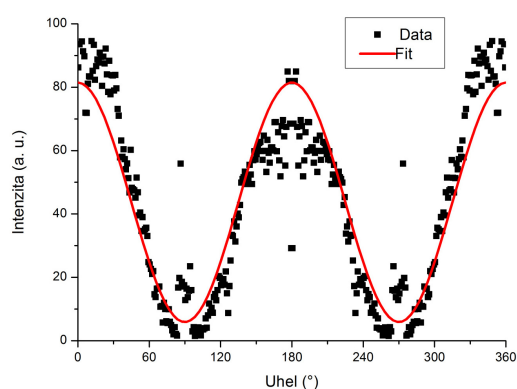
Obrázek 3.2: Odečtený image



Obrázek 3.3: Invertovaný image



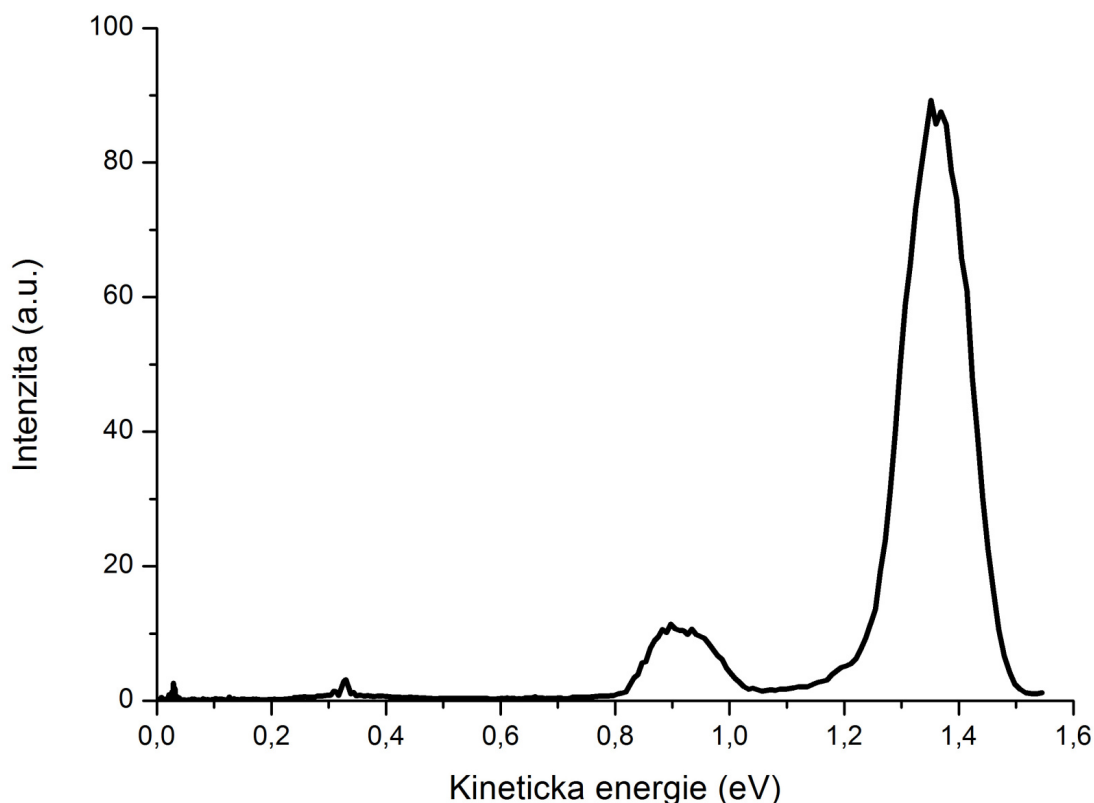
Obrázek 3.4: Úhlové rozdělení - vnější kroužek $\beta = (-1.066 \pm 0.007)$



Obrázek 3.5: Úhlové rozdělení - vnitřní kroužek $\beta = (1.62 \pm 0.06)$

Z téhož image, který je na obrázku číslo 3.2, dostaneme rozdělení kinetických energií vodíkových fragmentů. Nejdříve program provede integraci intenzity podél soustředných kružnicích. Vyjde nám závislost zintegrované intenzity pixe-

lů na vzdálenosti od středu kružnic. Proto poté musíme provést transformaci osy x , která je v pixelech, na škálu kinetické energie. Výsledek je vidět na obrázku číslo 3.6. U energie přibližně 0,3 eV je vidět malý peak, který odpovídá stopě od iontu HBr^+ . Tento peak nemá žádný fyzikální význam v rozdělení kinetických energií H fragmentů. Další peak při energii 0,9 eV odpovídá vodíkovému fragmentu pocházejícímu z rovnoběžného přechodu a následný při energii 1,35 eV byl uvolněn při kolmém přechodu.



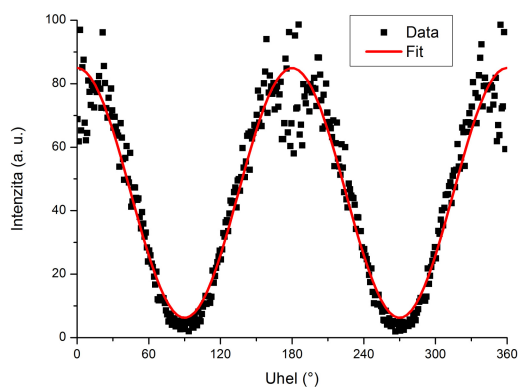
Obrázek 3.6: Rozdělení kinetických energií vodíkových iontů H^+ vyhodnocené Abelovou transformací

K dalšímu vyhodnocení úhlového rozdělení jsem použil Hankelovu transformaci. Zatímco pro rychlejší vodíkové fragmenty dostaneme přesnější úhlové rozdělení, jak je vidět na obrázku číslo 3.7. Pro rychlejší vodíkové fragmenty jsme dostali stejné úhlové rozdělení, které je na obrázku číslo 3.8.

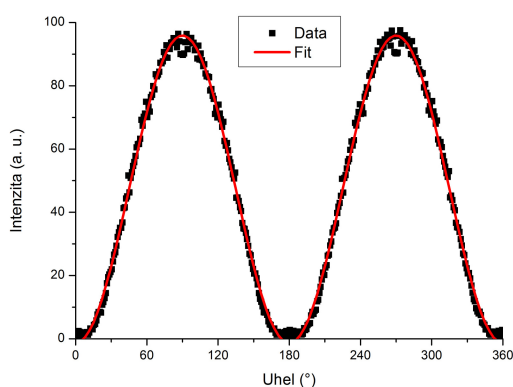
Na obrázku číslo 3.9 je rozdělení kinetických energií vodíkových fragmentů. Peak odpovídající vnějšímu kroužku souhlasí a poloha druhého peaku je na správném místě. Ve srovnání s rozdělení kinetických energií získaným Abelovou transformací, které je na obrázku číslo 3.6, je vidět přítomnost menšího šumu před prvním peakem.

Nakonec jsem provedl vyhodnocení úhlového rozdělení pomocí metody BASEX. Zatímco pro rychlejší vodíkové fragmenty dostaneme přesnější úhlové rozdělení, jak je vidět na obrázku číslo 3.11. Pro pomalejší vodíkové fragmenty jsme dostali daleko horší úhlové rozdělení, které je na obrázku číslo 3.12.

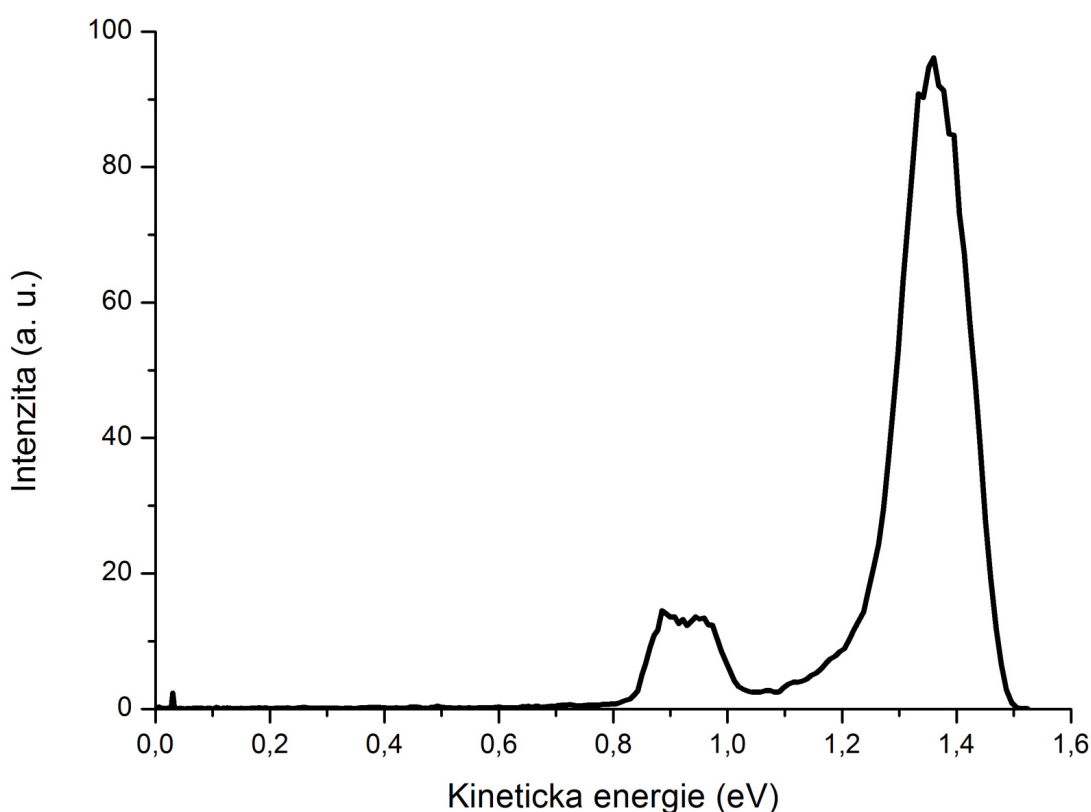
Na obrázku číslo 3.13 je rozdělení kinetických energií vodíkových fragmentů. Jak je vidět, dostáváme dobrou shodu s Abelovou transformací.



Obrázek 3.7: Úhlové rozdělení - vnější kroužek $\beta = (-1,02 \pm 0,01)$



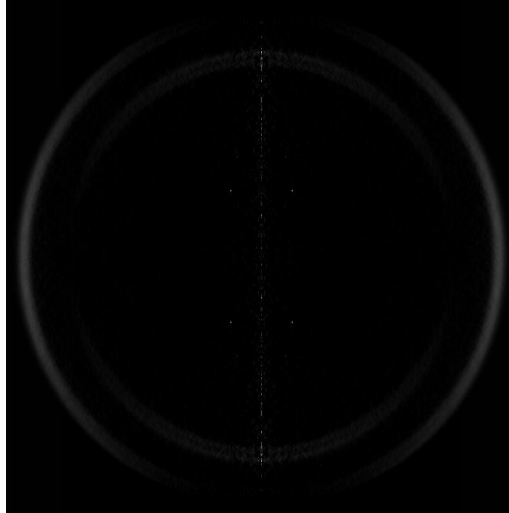
Obrázek 3.8: Úhlové rozdělení - vnitřní kroužek $\beta = (1,62 \pm 0,03)$



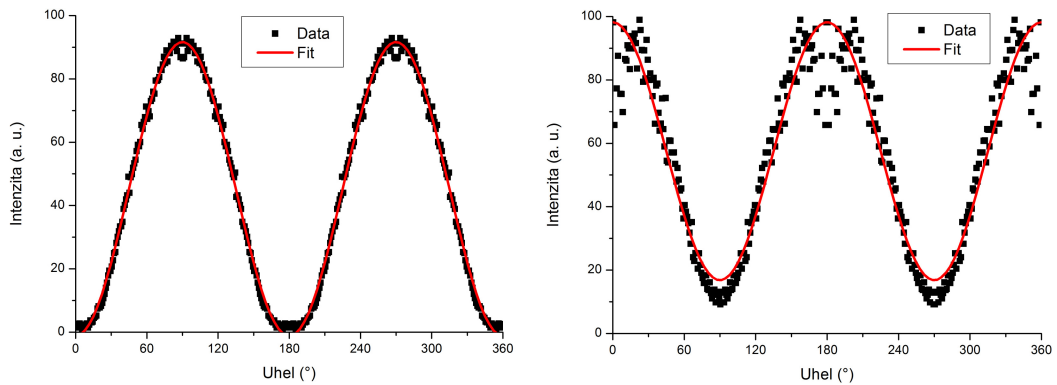
Obrázek 3.9: Rozdělení kinetických energií vodíkových iontů H^+ vyhodnocené Henkelovou transformací

Rychlost paprsku byla pomocí vztahu (2.41) určena na $v = 1195 \text{ m s}^{-1}$. V molekulovém paprsku v rovnoběžném směru bylo určeno Speed ratio 24,87 pomocí vztahu (1.8), teplota byla stanovena pomocí vztahu (1.9) na $T = 22,5 \text{ K}$, odpovídající rozdělení rychlostí je na obrázku číslo 3.14. Teplota molekulového paprsku v kolmém směru byla pomocí rovnice (1.9) určena $T = 0,71 \text{ K}$, odpovídající rozdělení rychlostí je na obrázku číslo 3.15.

Naměřená doba letu iontu vodíku H^+ z místa fotodisociace do detektoru je $\tau_H = 740 \text{ ns}$. Ze vztahu (2.38) by doba doletu iontu HBr měla být $\tau_{HBr} = 6660 \text{ ns}$. Experimentálně získaná hodnota je $\tau_{HBr} = 6530 \text{ ns}$.



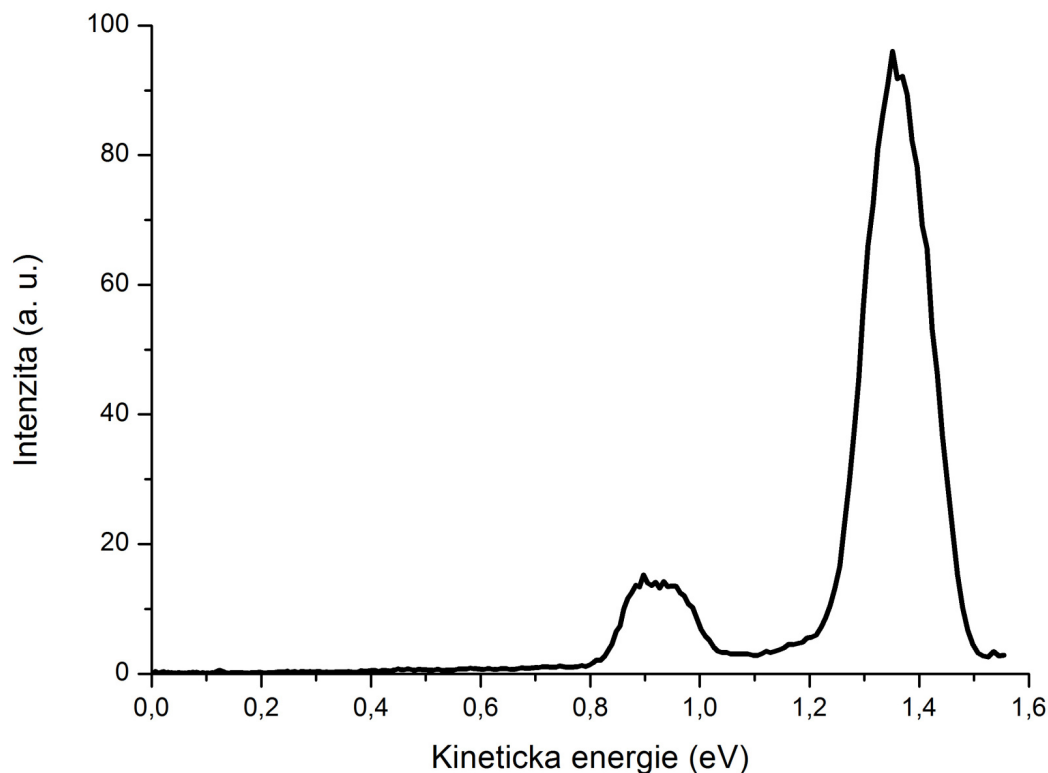
Obrázek 3.10: Basex - Rekonstrukce



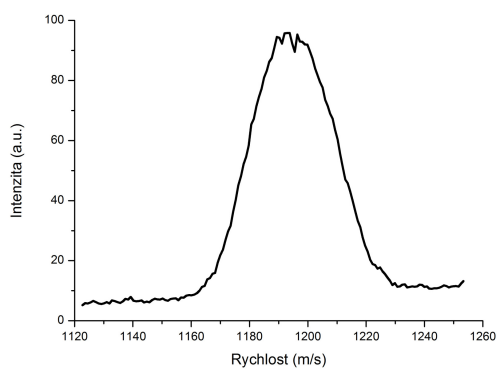
Obrázek 3.11: Úhlové rozdělení - vnější kroužek $\beta = (-1,020 \pm 0,003)$ Obrázek 3.12: Úhlové rozdělení - vnitřní kroužek $\beta = (1,23 \pm 0,03)$

Na obrázku číslo 3.10 je u vnitřního kroužku patrný takzvaný „Electron kick“, který je způsoben následujícím procesem. Při fotoionizaci se od částice odtrhne elektron, který se bude pohybovat určitou rychlostí dle zákona zachování hybnosti ve směru polarizace laserového pulzu. Ze stejného důvodu se bude iont pohybovat opačným směrem. Díky polarizaci laserového pulzu jsou možné jen dva (opačné) směry pohybu elektronu, resp. iontu. Ze vzájemné vzdálenosti rozštěpených větví vnitřního kroužku a zákona zachování energie a hybnosti můžeme určit jak rychlost odtržených elektronů, tak i vzájemnou rychlost iontů H^+ , kterou tímto získali. Dle image vychází $v_H = 545,07 \text{ m s}^{-1}$.

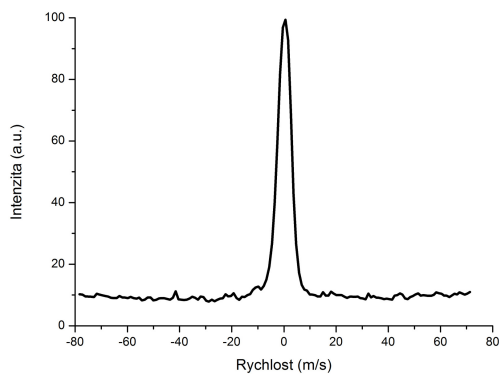
Atom vodíku je fotoionizován 2+1 REMPI (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization technique) procesem. Při použití laseru vlnové délce 243 nm atom vodíku přijme 15,3 eV. Po odečtení ionizační energie 13,53 eV zůstane 1,77 eV, které si rozdělí iont vodíku H^+ a elektron e^- . S využitím zákona zachování energie a hybnosti nám na základě výše zmíněného vychází rychlost vodíku $v_H = 432,74 \text{ m s}^{-1}$. Rozdílná rychlost, která nám z teoretického výpočtu vyšla, je způsobena například nepřesným odečtením maxim v dupletu. Rychlost na tomto (vnitřním) kroužku, kde se vytvořil duplet, je přibližně 10^4 m s^{-1} , takže rozdíl 133 m s^{-1} je cca 1%. Na základě srovnání výsledků vyhodnocených různými metodami lze usoudit ná-



Obrázek 3.13: Rozdělení kinetických energií vodíkových iontů H^+ vyhodnocené iterativní metodou



Obrázek 3.14: Rozdělení rychlostí molekulo-
lého paprsku - Rovnoběžné, $T = 22,5$ K



Obrázek 3.15: Rozdělení rychlostí molekulo-
lého paprsku - Kolmé, $T = 0,71$ K

sledující. Použití Abelovy a Hankelovy transformace dávají sice stejná úhlová rozdělení, ale Hankelova transformace dává menší odchylky. U rozdělení kinetických energií je z velké části odstraněn šum. U iterativní metody BASEX je nevýhodou její časová náročnost, dále u úhlového rozdělení dává rozdílné výsledky než při předchozích transformacích. Tyto výsledky se neshodují ani v rámci chyby. Vzhledem k tomu, že naměřený image vypadá správně, tak pravděpodobně chyba bude na straně špatného ovládání vyhodnocovacích programů. Pro spolehlivé použití dříve popsaných metod a programů je důležité se s nimi pořádně naučit pracovat, aby dávaly správné výsledky.

4. Programy

4.1 Kamera

V našem experimentu se nacházejí tři kamery určené pro sběr dat z imagingu. K těmto kamerám byl dodán ovládací software, který byl nedostačující. Proto jsem vytvořil program, který komunikuje s kamerami a průběžně zpracovává pořízené fotografie. Tento program se jmenuje „CaVeMan“ (Camera View Manager). Můj program průběžně od každé fotografie může odečítat mapu vadných pixelů, odstraňovat elektronický šum a složit několik fotografií do jedné. Výslednou fotografii pak uloží do 16-ti bitového šedivého tiff 6.0 souboru bez komprese a do textového souboru.

Pro odstranění elektronického šumu používám metodu nazvanou „eliminace sousedů“. Tato metoda je založená na tom, že pixely s elektronickým šumem, stejně jako vadné pixely, jsou osamocené na rozdíl od pixelů se signálem. Jinými slovy, iont dopadne na několik kanálků na multikanálové destičce. To na scintilační obrazovce vyvolá světelnou odezvu, která se zobrazí na několik pixelů ležících u sebe. Tím rozeznáme od sebe užitečný signál a šum. Šum se týká většinou jen jednoho pixelu. Takže jsem zvolil následující postup. Program prochází obrázek pixel po pixelu. U každého pixelu vytvoří pomyslný čtverec o rozměrech 3 x 3 pixely, kde uprostřed leží pixel, na kterém právě stojíme. Pak program prochází tento čtverec a počítá počet pixelů, které mají nenulovou hodnotu. Takže každý pixel může mít 0 až 8 nenulových sousedů. My pak klademe podmínku, kolik nenulových sousedů má každý pixel mít. Když daný pixel tuto podmínku nesplní, je jeho hodnota položena nule. Z důvodu úspory času program prochází sousedy pixelu až do chvíle, kdy napočítá požadovaný počet sousedů, tj. program nemusí zkontrolovat všech osm sousedů, zda jsou či nejsou nulové. Například při požadavku jednoho souseda program přestane procházet pomyslný čtverec v okamžiku, kdy najde prvního souseda. Při požadavku na více jak 4 sousedy se naopak kontroluje počet nulových pixelů, který zbývá do osmi.

Program v prvním kroku načte image z kamery, kde každý pixel má maximální hodnotu pixelu $2^{14} - 1$. V případě žádosti program aplikuje (odečte) mapu „Hot pixels“ popřípadě aplikuje vybranou eliminaci sousedů. Z tohoto procesu se vytvoří náhled, který se naškáluje na maximální hodnotu pixelu $2^{16} - 1$. Takže v případě kdy na image je pouze slabý signál, tak je signál vidět. V případě sumování je nenaškalovaný image (pouze) přičten k již dříve došlým a upraveným (po odečtení „Hot Pixels“ a eliminaci sousedů) imagům, které jsou ukládány do dočasného zásobníku s maximální hodnotou pixelu $2^{64} - 1$, který je před každým dalším sumováním vymazán. V průběhu sumování je vytvářen náhled již nasumovaných image. Tento náhled je také škálován na hodnotu $2^{16} - 1$. Zde je to hlavně z důvodu rozdílných velikostí paměti pro ukládání nasumovaných hodnot $2^{64} - 1$ a paměti pro zobrazování $2^{16} - 1$. Po dosažení daného počtu images či zastavení pomocí tlačítka „Stop Averaging“ je sumování ukončeno. V případě ukládání jsou uloženy dva soubory. Prvním je obrazový tiff soubor s maximální hodnotou pixelu $2^{16} - 1$. Tato hodnota byla zvolena kvůli vyhodnocovacímu programu „ImageMan“, který s vyšší hodnotou neumí pracovat. Tento soubor je škálován na hodnotu $2^{16} - 1$, protože při vyšším počtu sumovaných imagů nastává riziko přetečení této hodno-

ty. Původní maximum souboru je uloženo do názvu obrazového souboru. Druhým výstupem je textový soubor, který obsahuje nasčítané hodnoty. Tyto hodnoty při ukládání nebyly škálovány ani jinak zpracovávány.

Po spuštění programu a před spuštěním sběru obrázků se v paměti vytvoří dvě matice stejného rozměru, jakou je maximální rozměr image. První matice je určena pro aktuální image, maximální hodnota jejích prvků je $2^{16} - 1$. Druhá matice je pro nasumovaný image, maximální hodnota jejích prvků je $2^{64} - 1$. Po jejich vytvoření jsou do nich vepsány samé nuly. Pro zrychlení běhu programu jsou matice reprezentovány vektorem, jeho délka je určena součinem maximální šířky a maximální výšky image, tj. řádky původní matice jsou naskládány za sebe.

Práce s příchozími obrázky začíná kontrolou počtu již příšlých obrázků. Zkoumá se, zda nebyl překročen požadovaný počet obrázků, popř. zda je zadaný nulový počet obrázků. Nulový počet obrázků k sumování je nastaven v případě, kdy počet snímků k sumování předem neznáme, sumování pak musí být zastaveno manuálně stiskem tlačítka „Stop Averaging“. V případě splnění této podmínky se začínají zpracovávat obrázky na sumování.

V průběhu zpracování bude dobré znát minimum a maximum obrázků, toto je popsáno níže. V průběhu programu rozlišujeme dvě maxima a minima. První dvojice extrémů je vyhledávána v každém nově příchozím obrázku, tzv. lokální extrémů. Druhá dvojice extrémů se váže k nasumovanému obrázku, tzv. globální extrémů. Maximum jednotlivých nových obrázků se používá pro odhad maxima nasumovaného obrázku. Tyto extrémů se použijí pro přeškálování náhledu obrázků. Tím bude využit celý rozsah náhledů. Pomocí globálního extrémů je vypočtené „ratio“, což je poměr maxima pro program „ImageMa“ $2^{16} - 1$ a globálního maxima. Toto „ratio“ je uloženo do názvu programu. V případě načtení prvního obrázku je celkové maximum položeno nule a celkové minimum je položeno maximální hodnotě. To samé se děje s lokálním maximem a minimem po příchodu každého nového image.

V dalším kroku se zvýší o jedničku počet zpracovaných obrázků a zobrazí se na hlavním formuláři v textu „Count of frame: 1“. Nyní přichází rozdělení běhu programu do pěti nezávislých větví dle zvolené eliminace sousedů (popsané výše) či prostého sumování.

Pak přichází na řadu nastartování cyklů pro x -ovou a y -ovou souřadnici. Jejich hranice jsou shodné s hranicemi výřezu zadanými v hlavním formuláři. Na základě polohy na obrázku je vypočtena poloha ve vektorech, do kterých ukládáme obrázky. Načte se hodnota pixelu z pozice (x, y) , která se uloží do dočasné proměnné.

V těchto dvou cyklech je postupně procházen obrázek pixel po pixelu. Dle požadavků je každý pixel odfiltrován eliminací sousedů, odečtena mapa vadných pixelů, aplikován threshold, přičítán do celkové matice a jsou vytvářeny náhledy jak nasumovaného obrázku tak aktuálního obrázku. Nejdříve musíme zavést vektor s pravdivostními hodnotami, který nám pomůže se zapamatováním pixelů, které již byly přičteny. Několikanásobné přičtení by mohlo nastat zejména v případě použití eliminace $3 \times 3 - 8$ sousedů, kdy, na rozdíl od ostatních typů eliminace sousedů, při splnění podmínky je uložen celý 3×3 čtverec pixelů, protože se v obrázku nejspíše bude vyskytovat světlá plocha, ve které více pixelů bude mít kolem sebe osm sousedů, tím pádem by některé pixely mohly být přičteny několikrát, což je zdroj nepravého signálu. Takže nyní se do tohoto pravdivostního vektoru

na dříve vypočtenou polohu uloží hodnota „nepravda“.

Pak je zkontrolována volba použití mapy s vadnými pixely. Pokud je vybrána tato možnost, tak se od hodnoty v pomocné proměnné odečte hodnota z mapy (výsledek je opět uložen do dočasné proměnné, tj. původní hodnota pixelu je přepsána odečtenou hodnotou). V případě záporného výsledku se do této pomocné proměnné uloží nula, protože kamera nemůže dávat záporné hodnoty.

Poté proběhne kontrola, jestli hodnota pomocné proměnné je větší než treshold. Pokud je, tak její hodnota je zapsána do matice s aktuálním obrázkem. Pokud není, tak místo hodnoty je zapsána nula.

Nyní se zjišťuje, lépe řečeno shora odhaduje maximum nasumovaného obrázku. Tento postup byl zvolen z důvodu zrychlení běhu programu. Toto maximum slouží pro naškálování náhledu nasumovaného obrázku, takže nevádí, jestli hodnota bude o trochu větší, hlavně že tato hodnota nebude menší. Pokud by byla menší, došlo by k přetečení paměti a zhroucení programu. Tento odhad nasumovaného maxima se provádí pomocí součtu aktuální hodnoty dočasné proměnné a hodnoty (daného) pixelu již nasumovaného obrázku (z těchto součtů odpovídajících různým pixelům se pak vybere největší hodnota). V tuto chvíli totiž nevíme, jestli daný pixel, který je uložen v dočasné proměnné, projde eliminací či nikoliv. Skutečné maximum se určí až za chvíli při druhém průchodu matice s nasumovanou maticí. Takto se projede celý výřez image. Pixely mimo tento výřez jsou nulové. Nyní, když už máme načtené všechny požadované pixely, projdeme aktuální obrázek ještě jednou, aplikujeme na něj případné eliminaci sousedů a dle toho přičteme či nepřičteme pixel. V případě pouhého sumování je aktuální obrázek celý přičten (pixel po pixelu) k nasumovanému obrázku. V případě aplikace eliminace sousedů je obrázek pixel po pixelu procházen a je zkoušeno kritérium eliminace sousedů, jak je popsán v manuálu. Pokud pixel kritérium eliminace splní a na stejné pozici v pravdivostním vektoru je „nepravda“, je přičten na danou pozici do nasumované matice. Do vektoru s pravdivostními hodnotami je na danou polohu zapsána hodnota „pravda“, aby tento pixel nebyl přidán ještě jednou.

Jak program pochází aktuální obrázek z důvodu sumování či eliminace, tak současně tvoří naškálovaný náhled nasumovaného obrázku, hledá se minimum a maximum, které již je zcela konkrétní, protože již víme, který pixel přežil eliminaci. Ostatní body mimo námi vybraný výřez jsou nulové.

Po dokončení průchodu aktuálního obrázku se v hlavním formuláři zobrazí aktuální obrázek s vypsaným minimem, maximem a počtem světlých bodů, což je údaj o počtu nenulových pixelů. Na tento náhled jsou použity již dříve nastavené změny a zoom z ostatních záložek na hlavním formuláři. Na „Form2“ je vložen naškálovaný náhled nasumovaného obrázku.

Dále se vytvoří histogramy z těchto dodaných obrázků. Když se nesumuje, tak se pouze provádí zobrazení aktuálního obrázku, případné uložení mapy vadných pixelů. V tomto případě při sběru a zobrazení aktuálního obrázku, je stejně jak je výše popsáno, aplikován treshold a mapa vadných pixelů, zjištění maxima a minima.

Tento program je kompatibilní k použitým kamerám unibrain[®] FireWire-800 (viz obrázek číslo 36) a unibrain[®] Fire-i 702b (viz obrázek číslo 37), které jsou k PC připojena pomocí FireWire 1394b, a ke kameře uEye UI-2230SE-M-GL připojené USB (viz obrázek číslo 38).

Poslední funkční verze se nachází na ploše ve složce „Kamera - Final - RAW

-currently used“ ze dne 01. 04. 2015. Záloha se nachází ve stejné složce zabalené v RAR archívu, v názvu je uvedeno datum, kdy došlo k nahrazení staré verze novou.

K běhu programu jsou třeba tyto soubory:

1. „Features.Csharp.exe“ - spouštěcí soubor
2. „AxInterop.FireiXLib.dll“ - knihovna pro ovládání kamery Unibrain[®] Fire-i 800
3. „BitMiracle.LibTiff.NET.dll“ - knihovna pro práci se 16-ti bit tiff soubory
4. „Firei.dll“
5. „FireiX.dll“
6. „Firei.net.dll“ - knihovna pro ovládání kamery Unibrain[®] Fire-i 702b
7. „Interop.FireiXLib.dll“
8. „OLEAUT32.DLL“
9. „ScintillaNet.dll“
10. „user32.dll“ - knihovna pro zakázání zavírání okna křížkem
11. „uEyeDotNet.dll“ - knihovna pro ovládání kamery uEye UI-2230SE-M-GL
12. „ZedGraph.dll“ - knihovna pro vykreslování grafů
13. „HotPixel.txt“ - textový soubor, do kterého se ukládá mapa vadných pixelů kamery
14. „LastPath.txt“ - textový soubor s adresou, kam se uloží data

Na počítači, na kterém bude tento program využívám, musí být nainstalován minimálně .NET Framework 3.5. Manuál k programu je v příloze .1.

4.2 Problém formátů dat

Pro vyhodnocování dat se používají různé programy, například Basex [18], Davis [19], [20], Onion Peeling [21], [22], [23] a ImageMan, které byly napsány lidmi zabývající se metodou iontového zobrazení. Tyto programy potřebují zdrojová data v různých specifických formátech. Na druhé straně máme kamery, které ukládají zdrojová data v různých formátech. Problém je v nekompatibilitě těchto formátů. Data, které nám uloží kamera, nemohou být načteny všemi programy, kterými je chceme vyhodnotit. Tento problém řeší mnou napsaný konverzní program, který převádí data do formátu, který je požadovaný na vstupu vyhodnocovacích programů. Tento program se jmenuje „KoKos“ (Košťálův Konvertor). Program je rozdělen do třech hlavních částí - načítání dat, zpracování, uložení dat.

Nejdříve je soubor načten příslušnou procedurou dle uživatelem vybrané možnosti (16-ti bit tiff, Basex txt, Davis txt, asc). Data ze souboru jsou načítána

do matice s maximální hodnotou prvku $2^{64} - 1$. Každý formát má svojí specifickou strukturu, takže při volbě špatného formátu dojde k chybě. Nezáleží na tom, jestli v textovém souboru jsou celá čísla či desetinná čísla uložena s desetinnou tečkou či čárkou. Program je identifikuje sám. V průběhu načítání dat je nalezeno minimum a maximum obrázku. Pokud načtení proběhne v pořádku, tak dojde ke zpracování dat. V případě volby je provedena rotace obrázku o zvolený úhel, aplikován threshold a přeškálování na hodnotu $2^{16} - 1$. Tato hodnota byla zvolena kvůli vyhodnocovacímu programu ImageMan, který větší hodnotu nezvládne. V případě potřeby jsou provedeny eliminace sousedů.

V naší laboratoři se občas používají dva lasery. Jeden laser může být používán na fotodisociaci a druhý na fotoionizaci. Ale při vyhodnocování se předpokládá válcová symetrie, kde osa symetrie je určena fotodisociačním laserem. Proto musíme obrázek otočit o úhel daný geometrií. V tomto případě má úhel hodnotu $17,5^\circ$. Můj program dokáže image o tento úhel otočit. Dokáže image otočit o libovolný úhel. Je to opět volitelný úkon. Hodnota $17,5^\circ$ je dána jako výchozí, protože s ohledem na okolnosti se moc měnit nebude.

Při ukládání do jakéhokoliv formátu je z této matice odvozena druhá (dle postupu příslušící danému formátu a barevné mapy) matice, která je posléze uložena. Poté jsou načtená data načtena do vybraných formátů.

Po skončení programu je vytvořen ve složce „Backup“ textový soubor obsahující slovo „Logfile“, datum a čas jeho vytvoření. Do tohoto souboru jsou ukládány informace o průběhu každé hlavní části každé fotografie. Je v něm uvedeno, jestli každá část proběhla v pořádku, či jestli se nevyskytla chyba. Jestli se vyskytla chyba, je uvedena chybová hláška. V každé části se může vyskytnout chyba, která se zaznamená do textového souboru „Logfile“. Program je ošetřen tak, že se po výskytu chyby nezhroutí, ale pouze chybu zaznamená, nepřekonvertuje soubor, během něhož se chyba vyskytla, a pokračuje s dalším souborem.

K běhu programu jsou nezbytné tyto soubory:

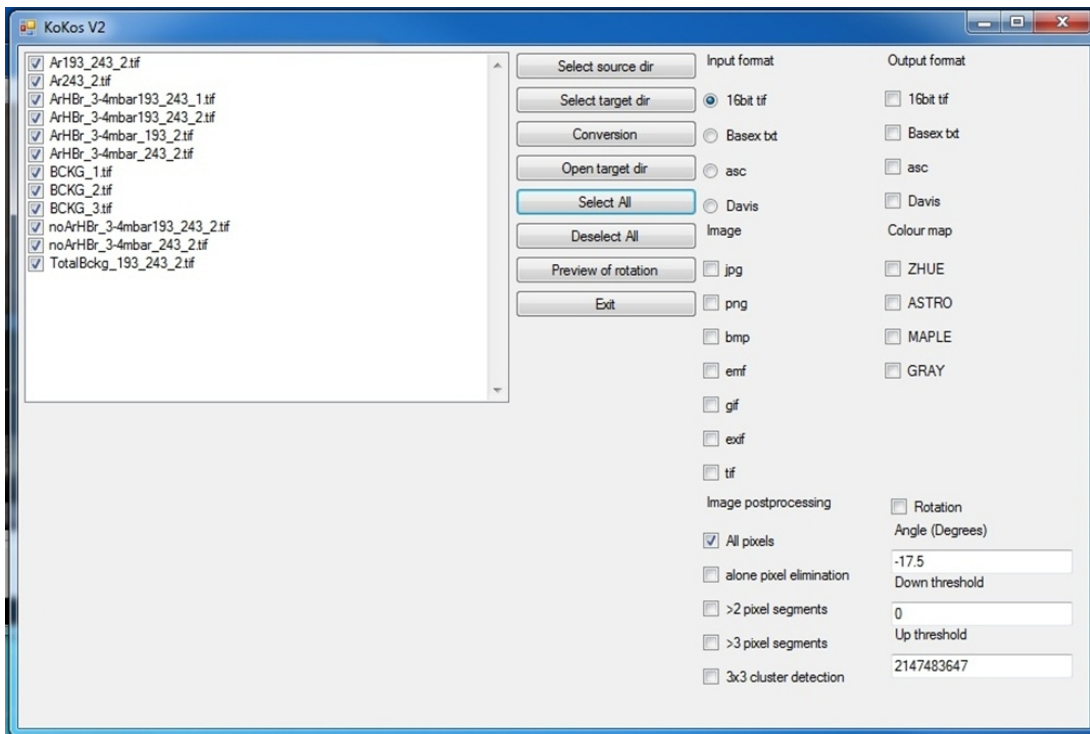
- „KoKos V2.exe“ - Spouštěcí soubor
- „BitMiracle.LibTiff.NET.dll“ - Pomocná knihovna pro načítání a ukládání 16-bit tiff souborů

Pomocné soubory:

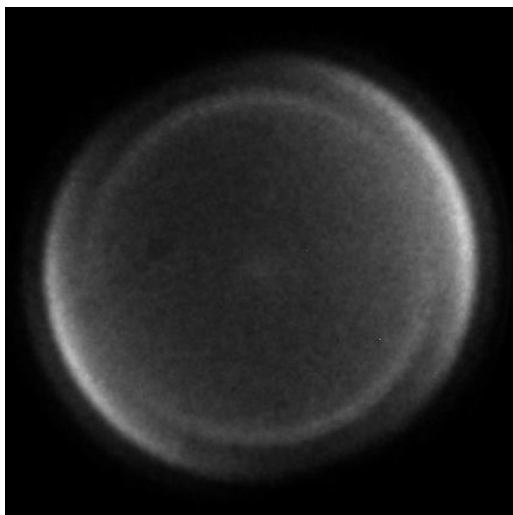
- „LastPathFrom.txt“ - Soubor, do kterého se ukládá poslední použitá cesta k adresáři, ze kterého se načítají zdrojová data
- „LastPathAil.txt“ - Soubor, do kterého se ukládá poslední použitá cesta k adresáři, do kterého se ukládají zpracovaná data
- „Backup Logfile. . .“ - adresáře „Backup“ se ukládají textové soubory s výpisem činností, které se provedly, a chyb, které se při zpracování vyskytly, například špatný formát načítaného souboru

V případě absence těchto souborů se tyto soubory automaticky vytvoří při spuštění programu.

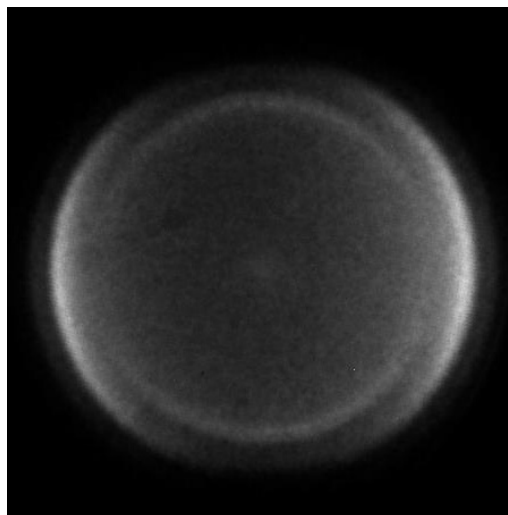
Image ve výstupním formátu jsou škálovány na maximum, tj. na $2^{16} - 1$, původní maximum je uloženo do názvu překonvertovaného souboru. Manuál k programu je v příloze .2.



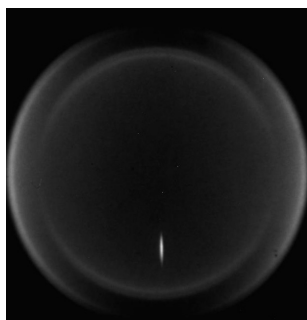
Obrázek 4.1: KoKos - interface



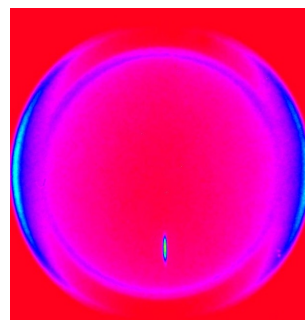
Obrázek 4.2: Před rotací



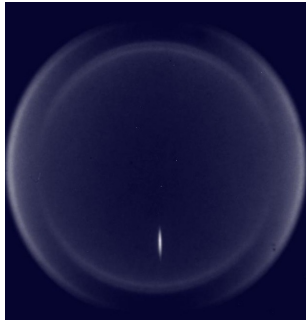
Obrázek 4.3: Po rotaci



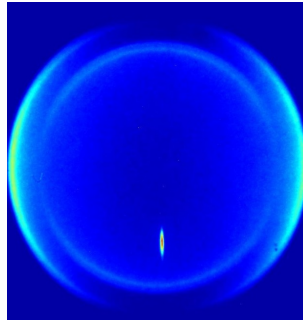
Obrázek 4.4: GRAY



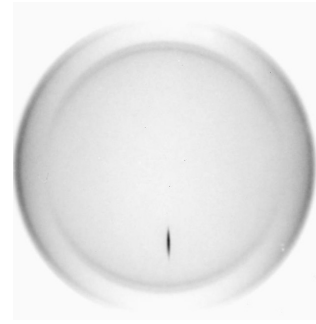
Obrázek 4.5: MAPLE



Obrázek 4.6: ASTRO



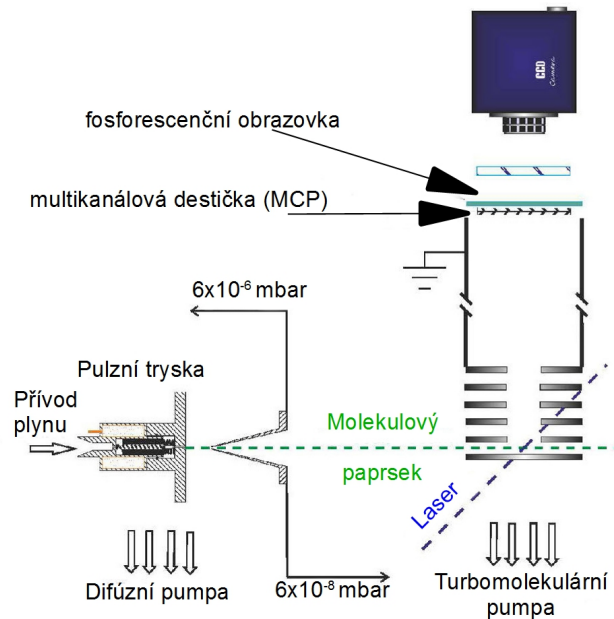
Obrázek 4.7: ZHUE



Obrázek 4.8: INVERT

4.3 VMI Model

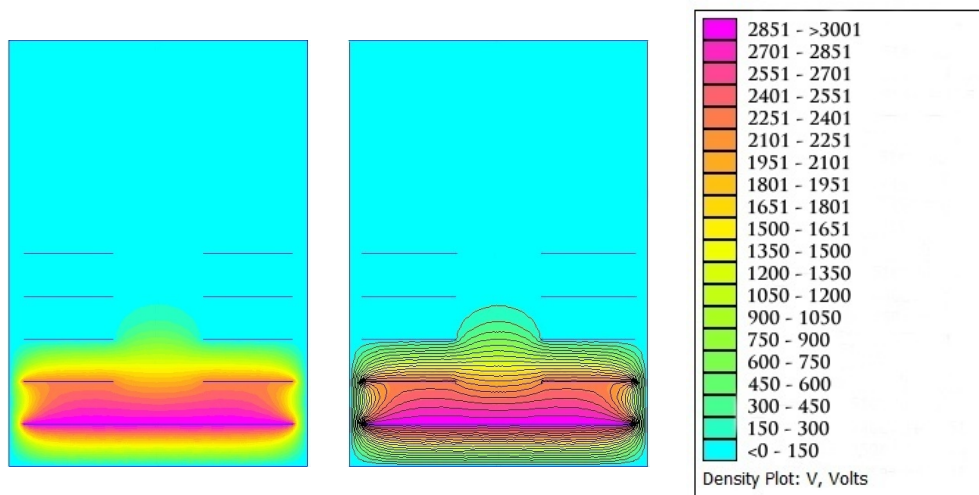
Byl vytvořen program ke studiu pohybu částic v aparatuře iontového zobrazování. Schéma je na obrázku číslo 4.9. Proces fotodisociace a následné fotoionizace probíhá mezi elektrodami nazývané jako extraktor a repeller. Napětí na těchto elektrodách regulujeme dle fokusační podmínky. Z čehož vyplývá, že nezáleží na poloze na ose R , kde ionty vznikají. Ionty se stejnou hmotností a stejným vektorem rychlosti by měly přiletět na stejné místo do detektoru. V našem programu budeme z daného místa vypouštět vždy jen jednu samostatnou nabitou částici. V tomto modelu jsem využil geometrie aparatury, která je válcově symetrická, což výpočet značně usnadní.



Obrázek 4.9: Schéma AIM (převzato z [24])

K výpočtu elektrického pole byl použit program FEMM [25]. Výsledné elektrické pole je znázorněno na obrázku číslo 4.10. Tento program dále umožňuje znázornění elektrických ekvipotenciál, které jsou znázorněny na obrázku číslo 4.11. Vypočtené elektrické pole bylo vyexportováno do textového souboru pomocí lua skriptu. V hlavičce tohoto souboru jsou uvedeny rozměry imagingu, tj. prostoru, ve kterém nás zajímá elektrické pole. Dále je v hlavičce uveden krok,

ve kterém je elektrické pole vzorkováno. Po hlavičce následuje matice o rozměru $n \times 4$. Kde n je počet řádků, který je určen rozměry imagingu a vzorkovacího kroku. V prvním a ve druhém sloupci jsou uvedeny souřadnice, ve třetím a ve čtvrtém sloupci jsou uvedeny příslušné intenzity elektrického pole.



Obrázek 4.10: Vypočítané elektrické pole, $U_{\text{Repeller}} = 3.001 \text{ kV}$, $U_{\text{Extractor}} = 2.253 \text{ kV}$
Obrázek 4.11: Vypočítané elektrické pole, ekvipotenciály, $U_{\text{Repeller}} = 3.001 \text{ kV}$, $U_{\text{Extractor}} = 2.253 \text{ kV}$
Obrázek 4.12: Legenda

Následující program, který jsem napsal, deterministicky spočítá trajektorii iontu s danou hmotností a rychlostí z místa, které se nalézá v polovině vzdálenosti mezi repelerem a extraktorem, druhá souřadnice je volena uživatelem. Pro výpočet trajektorie bylo vybíráno z těchto tří algoritmů:

1. Eulerův algoritmus: Poloha, rychlost a síla působící na částici spočítáme následujícím postupem:

$$\vec{r}_{i+1} = \vec{r}_i + \vec{v}_i \Delta t, \quad (4.1)$$

$$\vec{v}_{i+1} = \vec{v}_i + \frac{1}{m} \vec{F}_i \Delta t, \quad (4.2)$$

$$\vec{F}_{i+1} = e \vec{E}(\vec{r}_i). \quad (4.3)$$

Index i odpovídá času. Tento algoritmus je prvního řádu přesnosti v čase.

2. Verletův algoritmus druhého řádu přesnosti v čase

$$\vec{r}_{i+1} = \vec{r}_i + \vec{v}_i \Delta t + \frac{1}{2m} \vec{F}_i \Delta t^2, \quad (4.4)$$

$$\vec{F}_{i+1} = e \vec{E}(\vec{r}_i), \quad (4.5)$$

$$\vec{v}_{i+1} = \vec{v}_i + \frac{1}{2m} (\vec{F}_i + \vec{F}_{i+1}) \Delta t. \quad (4.6)$$

Tento algoritmus klade podmínku na sílu, která musí být nezávislá na rychlosti částic, což je v případě pohybu nabitě částice v elektrickém poli splněno viz rovnice (4.5). Jeho nevýhodou je časová asymetrie a z toho vyplývá, že nezachovává energii.

3. 4bodová metoda Runge-Kutta

$$k_1 = f(t_n, y_n) , \quad (4.7)$$

$$k_2 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_1\right) , \quad (4.8)$$

$$k_3 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_2\right) , \quad (4.9)$$

$$k_4 = f(t_n + h, y_n + hk_3) , \quad (4.10)$$

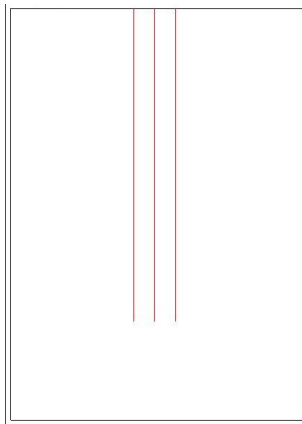
$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) . \quad (4.11)$$

V našem případě všechny tři algoritmy dávají velmi dobrou shodu a rozdíl v časové náročnosti není znatelný. V programu je použita 4bodová metoda Runge-Kutta

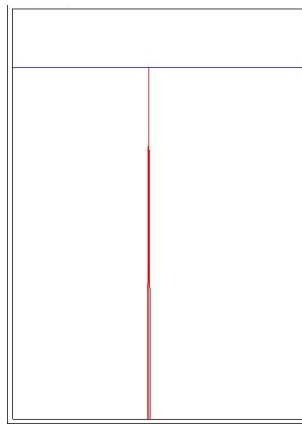
Program umožňuje k jedné zobrazené trajektorii přidat další trajektorie pro srovnání. Je možné načítat různá elektrická pole a srovnávat trajektorie iontů.

Na obrázku číslo 4.13 je zobrazena celá trajektorie iontů. Když je splněna fokusační podmínka vhodně nastavenými napětími na elektrodách, tak ionty o stejné hmotnosti a stejném vektoru rychlosti, které startují z různých míst (viz obrázek číslo 4.14) dolétnou na stejné místo na detektoru, jak je vidět na obrázku číslo 4.15. Což je smysl VMI [26], [27].

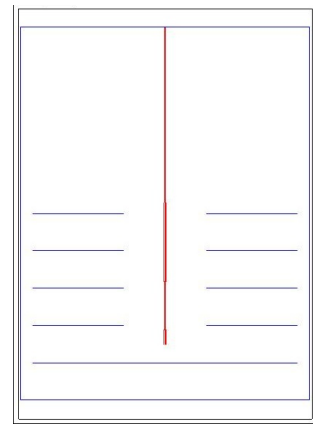
Díky této simulaci můžeme lépe nahlédnout na trajektorii iontů od fotodisociace k detektoru.



Obrázek 4.13: Začátek trajektorie - místa fotodisociace



Obrázek 4.14: Místo dopadu všech tří iontů na detektoru

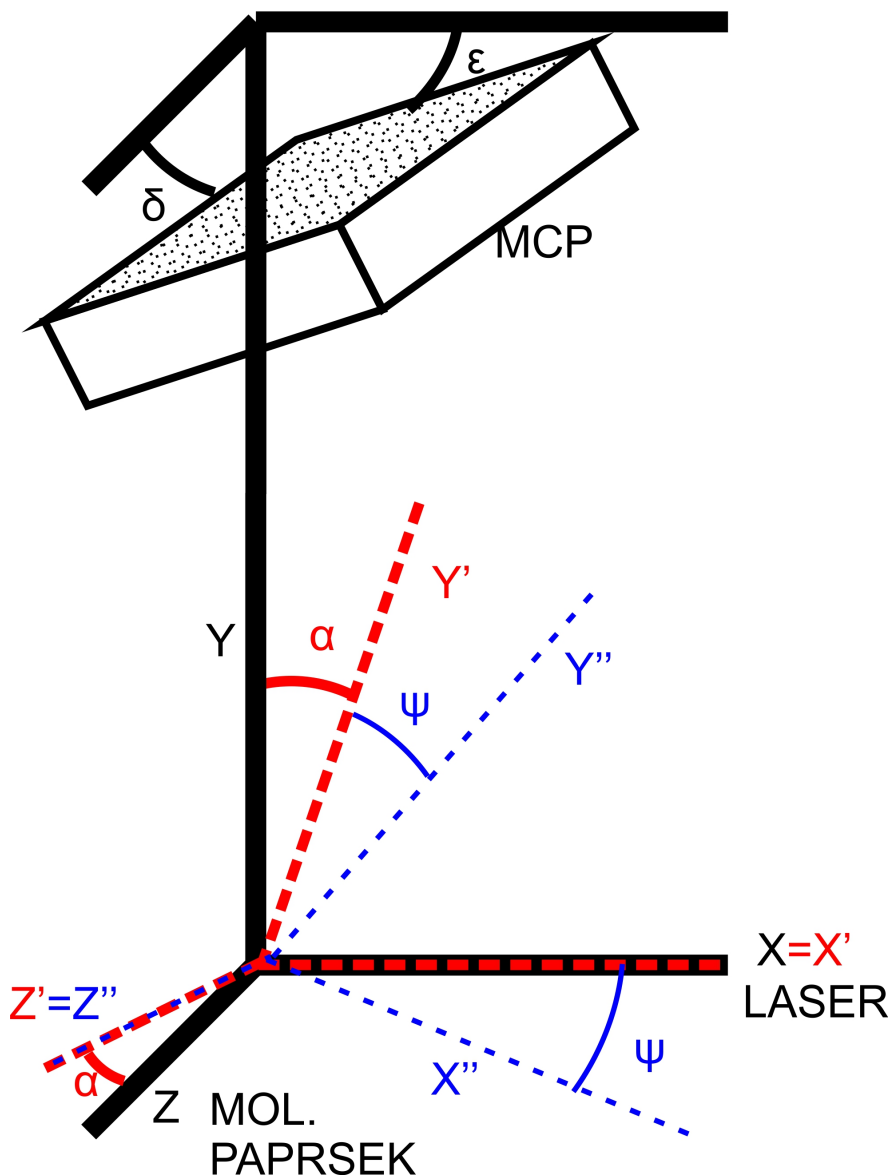


Obrázek 4.15: Celé trajektorie

4.4 Nedokonalost geometrie

Během vyhodnocování se předpokládá, že systém znázorněný na obrázku číslo 1.8 je ortogonální, tj. molekulární paprsek, laserový paprsek a směr k detektoru jsou navzájem kolmé. A také, že detektor je kolmo na směr elektrického pole. Této konfigurace je velmi obtížné dosáhnout. Jak je vidět na obrázku číslo 4.16, molekulární paprsek a laserový paprsek mohou být odchýleny o nějaký úhel α

respektive γ . Detektor může být odchýlen o úhel δ a ε . Toto jemné vychýlení má za následek změnu image, který dostaneme. Proto jsem vytvořil simulaci, která na základě zadaných úhlů α , γ , δ a ε vypočítá, jak bude vypadat image pro daný přechod při fotodisociaci molekuly charakterizovaný β -faktorem.



Obrázek 4.16: Schéma aparatury - definice úhlů α , γ , δ a ε pro pozdější odvození

Při této simulaci vyjdeme ze vztahu (1.12), kde člen $\frac{\sigma_0}{4\pi}$ položíme rovný jedné, protože zde nehraje klíčovou roli, takže máme výchozí rovnici:

$$I(\theta) = 1 + \frac{\beta}{2} (\cos^2(\theta) - 1) . \quad (4.12)$$

K výpočtu rotace o libovolný úhel ψ budeme potřebovat matici rotace kolem osy $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)^T$, kde $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1$. Množina všech takových matic tvoří speciální ortogonální grupu $SO(3)$ [28]. Tato matice je uvedena v příloze v rovnici (58), dá se přepsat do přehledného tvaru:

$$\mathbf{R}_n(\psi) = (1 - \cos(\psi)) \cdot \vec{n} \cdot \vec{n}^T + \cos(\psi) \cdot \mathbf{I} + \sin(\psi) \cdot \begin{pmatrix} 0 & -n_z & n_y \\ n_z & 0 & -n_x \\ -n_y & n_x & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.13)$$

kde \mathbf{I} je jednotková matice řádu 3, R_n je ortogonální matice.

Po rotaci kolem osy x , tj. podle vektoru $\vec{n} = (1, 0, 0)$, o úhel α dostáváme ze vztahu (4.13) matici:

$$\mathbf{R}_x(\alpha) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) \\ 0 & \sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{pmatrix}, \quad (4.14)$$

takže pro transformaci souřadnic dostáváme vztah v maticovém zápisu

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \mathbf{R}_x(\alpha) \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) \\ 0 & \sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (4.15)$$

Pro zpětnou transformaci souřadnic opět vycházíme ze vztahu (4.13) a dosažený úhel je $-\alpha$, čímž dostaneme matici

$$\mathbf{R}_x^T(\alpha) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\alpha) & \sin(\alpha) \\ 0 & -\sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{pmatrix}, \quad (4.16)$$

takže výslední vztah v maticovém zápisu je

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \mathbf{R}_x^T(\alpha) \cdot \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\alpha) & \sin(\alpha) \\ 0 & -\sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}. \quad (4.17)$$

Dále provedeme druhou rotaci již pootočené (čárkované) soustavy tentokrát ale kolem osy z' , tj.

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix}. \quad (4.18)$$

Po dosažení za pootočené souřadnice dostáváme vektor, kolem kterého rotujeme, ve tvaru

$$\vec{n}' = \begin{pmatrix} 0 \\ -\sin(\alpha) \\ \cos(\alpha) \end{pmatrix}. \quad (4.19)$$

Vidíme, že vektor \vec{n}' z rovnice (4.19) je normalizovaný, tj. $\|\vec{n}'\| = 1$. Po dosažení do vztahu (4.13) dostáváme matici druhé rotace $\mathbf{R}_{n'}(\psi)$

$$\begin{pmatrix} \cos(\psi) & -\cos(\alpha)\sin(\psi) & \sin(\alpha)\sin(\psi) \\ -\cos(\alpha)\sin(\psi) & \cos(\psi) + \sin^2(\alpha)(1 - \cos(\psi)) & -\sin(\alpha)\cos(\alpha)(1 - \cos(\psi)) \\ \sin(\alpha)\sin(\psi) & -\sin(\alpha)\cos(\alpha)(1 - \cos(\psi)) & \cos(\psi) + \cos^2(\alpha)(1 - \cos(\psi)) \end{pmatrix}. \quad (4.20)$$

Nyní jsme provedli dvě rotace, jejich složení provedeme vynásobením matic (4.14) a (4.20), tj.

$$\mathbf{R}(\alpha, \psi) = \begin{pmatrix} \cos(\psi) & -\cos(\alpha)\sin(\psi) & \sin(\alpha)\sin(\psi) \\ -\cos(\alpha)\sin(\psi) & \cos(\psi) + \sin^2(\alpha)(1 - \cos(\psi)) & -\sin(\alpha)\cos(\alpha)(1 - \cos(\psi)) \\ \sin(\alpha)\sin(\psi) & -\sin(\alpha)\cos(\alpha)(1 - \cos(\psi)) & \cos(\psi) + \cos^2(\alpha)(1 - \cos(\psi)) \end{pmatrix}. \quad (4.21)$$

Matici přechodu zpět dostaneme vynásobením $\mathbf{R}_x^T(\alpha) \cdot \mathbf{R}_{n'}^T(\psi)$

$$\mathbf{R}^\dagger(\alpha, \psi) = \begin{pmatrix} \cos(\psi) & \cos(\alpha)\sin(\psi) & \sin(\alpha)\sin(\psi) \\ -\sin(\psi) + 2\cos^2(\alpha)\sin(\psi) & \cos(\alpha)\cos(\psi) & -\sin(\alpha)\cos(\psi) \\ 2\sin(\alpha)\cos(\alpha)\sin(\psi) & \sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{pmatrix}. \quad (4.22)$$

Takže zde dostáváme vztah pro transformace souřadnic z původní soustavy souřadnic do dvojitě pootočené soustavy souřadnic:

$$\begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \mathbf{R}(\alpha, \psi) \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (4.23)$$

Tudíž zpětná transformace vypadá

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \mathbf{R}^T(-\alpha, -\psi) \cdot \begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix}. \quad (4.24)$$

Rozepsáním po složkách dostáváme

$$x'' = x \cos(\psi) + y [\sin(\psi) - 2\cos^2(\alpha)\sin(\psi)] + 2z \sin(\alpha)\cos(\alpha)\sin(\psi), \quad (4.25)$$

$$y'' = -x [\sin(\psi) + \cos^2(\alpha)\sin(\psi)] + y \cos(\alpha)\cos(\psi) - z \sin(\alpha)\cos(\psi), \quad (4.26)$$

$$z'' = x \sin(\alpha)\sin(\psi) + y \sin(\alpha)\cos(\psi) + z \cos(\alpha). \quad (4.27)$$

Rozepsané po složkách pro zpětnou transformaci

$$x = x'' \cos(\psi) + y'' \cos(\alpha)\sin(\psi) + z'' \sin(\alpha)\sin(\psi), \quad (4.28)$$

$$y = x'' [-\sin(\psi) + 2\cos^2(\alpha)\sin(\psi)] + y'' \cos(\alpha)\cos(\psi) - z'' \sin(\alpha)\cos(\psi), \quad (4.29)$$

$$z = 2x'' \sin(\alpha)\cos(\alpha)\sin(\psi) + y'' \sin(\alpha) + z'' \cos(\alpha). \quad (4.30)$$

Původní výraz (4.12) je ve sférických souřadnicích, takže pootočenou soustavu kartézských souřadnic (x'', y'', z'') z rovnic (4.25), (4.26), (4.27) musíme ztransformovat do sférických souřadnic, tj.

$$x'' = r \sin(\theta) \cos(\varphi), \quad (4.31)$$

$$y'' = r \sin(\theta) \sin(\varphi), \quad (4.32)$$

$$z'' = r \cos(\theta). \quad (4.33)$$

Zpětná transformace ze sférických do kartézských souřadnic vypadá následovně

$$r = \sqrt{x''^2 + y''^2 + z''^2}, \quad (4.34)$$

$$\theta = \operatorname{acos} \left(\frac{z''}{\sqrt{x''^2 + y''^2 + z''^2}} \right), \quad (4.35)$$

$$\varphi = \operatorname{atan2}(y'', x''). \quad (4.36)$$

Dosazením rovnic (4.34), (4.35), (4.36) do rovnice (4.12) dostáváme vztah platný pro pootočený souřadnicový systém:

$$I(x'', y'', z'') = 1 + \frac{\beta}{2} \left[3 \cos^2 \left(\operatorname{acos} \left(\frac{z''}{\sqrt{x''^2 + y''^2 + z''^2}} \right) - 1 \right) \right]. \quad (4.37)$$

S využitím transformace (4.23) dostáváme výsledný vztah

$$I(x, y, z) = 1 + \frac{\beta}{2} \left[3 \cos^2 \left(\operatorname{acos} \left(\frac{x \sin(\alpha) \sin(\psi) + y \sin(\alpha) \cos(\psi) + z \cos(\alpha)}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right) - 1 \right) \right]. \quad (4.38)$$

Nyní spočítáme, jak se Newtonova sféra popsaná transformovaným vztahem (4.38) promítne na plochu detektoru. Vyjdeme z předpokladu, že máme diracovu funkci na jednotkové sféře, takže přechod od $I(x, y, z)$ do $I(x, z)$ vypočteme následujícím postupem. Ale nejdříve však vyjádříme, jak se promítne plocha čtverce na detektoru na povrch koule:

$$\vec{dS}_{koule} = |dS_{koule}| \cdot \vec{r}, \quad (4.39)$$

$$\vec{dS}_{detektor} = |dS_{koule}| \cdot \vec{r} \cdot \vec{n}, \quad (4.40)$$

kde \vec{r} , resp. \vec{n} je jednotkový vektor kolmý na plochu koule resp. čtverce na detektoru.

$$\vec{r} = (\sin(\theta) \cos(\psi), \sin(\theta) \sin(\psi), \cos(\theta)), \quad (4.41)$$

$$\vec{n} = (0, 1, 0), \quad (4.42)$$

$$\vec{r} \cdot \vec{n} = \sin(\theta) \sin(\psi), \quad (4.43)$$

$$\vec{dS}_{koule} = \frac{\vec{dS}_{detektor}}{\sin(\theta) \sin(\psi)}, \quad (4.44)$$

$$I(\mathbf{x}, \mathbf{z}) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{S_{koule}} I(x, y, z) dS_{koule} dy = \frac{I(\mathbf{x}, y, \mathbf{z})}{\sin(\theta) \sin(\psi)}, \quad (4.45)$$

kde

$$y = \sqrt{1 - x^2 - z^2}, \quad (4.46)$$

pro x, z splňující podmínku $x^2 + z^2 \leq 1$, pro všechny ostatní x, z je $I(x, y, z) = 0$. Doposud jsme řešili situaci, kdy laserový paprsek a molekulární paprsek nejsou na sebe kolmé. Může ovšem také nastat situace, kdy detektor není kolmý na směr elektrického pole. Proto zavádíme další dva úhly δ a ε , které jsou vidět na obrázku číslo (4.16). Analogickým postupem s využitím rovnice (4.13) pro úhly δ a ε dostaneme následující matici rotace:

$$\mathbf{R}(\delta, \varepsilon) = \begin{pmatrix} \cos(\varepsilon) & -\cos(\delta) \sin(\varepsilon) & \sin(\delta) \sin(\varepsilon) \\ -\cos(\delta) \sin(\varepsilon) & \cos(\varepsilon) + \sin^2(\delta) (1 - \cos(\varepsilon)) & -\sin(\delta) \cos(\delta) (1 - \cos(\varepsilon)) \\ \sin(\delta) \sin(\varepsilon) & -\sin(\delta) \cos(\delta) (1 - \cos(\varepsilon)) & \cos(\varepsilon) + \cos^2(\delta) (1 - \cos(\varepsilon)) \end{pmatrix}. \quad (4.47)$$

Pro zpětnou transformaci dostáváme

$$\mathbf{R}^\dagger(\delta, \varepsilon) = \begin{pmatrix} \cos(\varepsilon) & \cos(\delta) \sin(\varepsilon) & \sin(\delta) \sin(\varepsilon) \\ -\sin(\varepsilon) + 2 \cos^2(\delta) \sin(\varepsilon) & \cos(\delta) \cos(\varepsilon) & -\sin(\delta) \cos(\varepsilon) \\ 2 \sin(\delta) \cos(\delta) \sin(\varepsilon) & \sin(\delta) & \cos(\delta) \end{pmatrix}. \quad (4.48)$$

Takže již máme potřebný transformační vztah

$$\begin{pmatrix} x^{**} \\ y^{**} \\ z^{**} \end{pmatrix} = \mathbf{R}(\delta, \varepsilon) \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (4.49)$$

Po rozepsání do složek

$$x^{**} = x \cos(\varepsilon) + y [\sin(\varepsilon) - 2 \cos^2(\delta) \sin(\varepsilon)] + 2z \sin(\delta) \cos(\delta) \sin(\varepsilon), \quad (4.50)$$

$$y^{**} = -x [\sin(\varepsilon) + \cos^2(\delta) \sin(\varepsilon)] + y \cos(\delta) \cos(\varepsilon) - z \sin(\delta) \cos(\varepsilon), \quad (4.51)$$

$$z^{**} = x \sin(\delta) \sin(\varepsilon) + y \sin(\delta) \cos(\varepsilon) + z \cos(\delta). \quad (4.52)$$

Po transformaci souřadnic spojených s detektorem se změní i vektor \vec{n} v rovnici (4.40), takže vztah (4.42) přejde na tvar

$$\vec{n} = (0, y^{**}, 0), \quad (4.53)$$

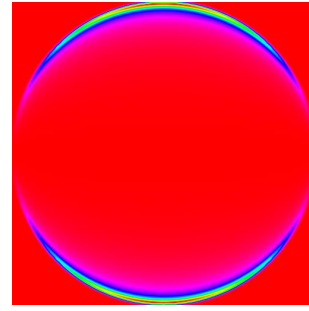
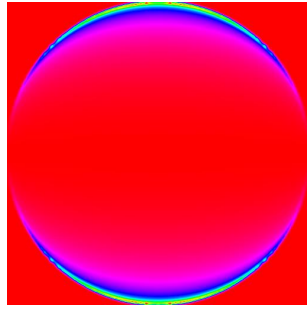
tím pádem vztah (4.44) již má konečnou podobu

$$\vec{dS}_{koule} = \frac{\vec{dS}_{detektor} \cdot y^{**}}{\sin(\theta) \sin(\psi)}. \quad (4.54)$$

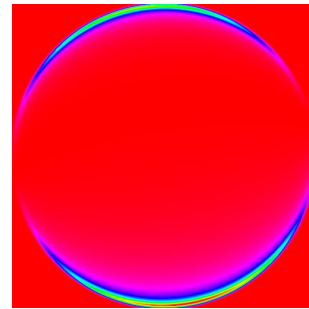
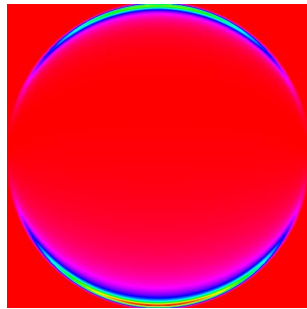
Po této poslední úpravě zbývá dosadit do (4.45) a vychází vztah

$$I(\mathbf{x}, \mathbf{z}) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{S_{koule}} I(x, y, z) dS_{koule} dy = \frac{I(\mathbf{x}^{**}, y^{**}, \mathbf{z}^{**}) \cdot y^{**}}{\sin(\theta) \sin(\psi)}. \quad (4.55)$$

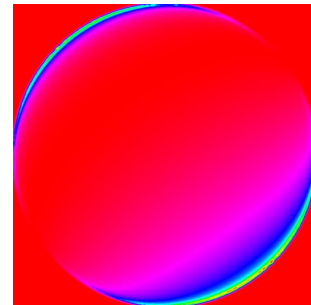
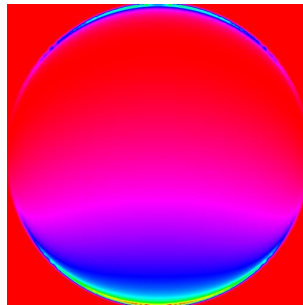
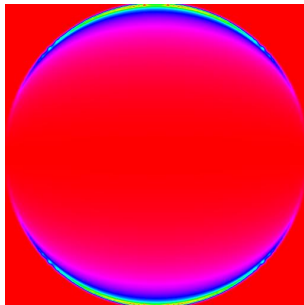
Simulační program používá rovnici (4.55), která popisuje projekci úhlového rozdělení (4.12) pootočeného o úhly α a ψ . Protože detektor, tj. i image, je dvou-rozměrný, tak máme k dispozici souřadnice x a z , takže je dále použit vztah (4.29) pro dopočet souřadnice y ležící na povrchu koule, kde intenzita $I(x, y, z)$ je nenulová. Do vztahu (4.55) se dosazují transformované souřadnice, ovšem k dispozici máme původní souřadnice, takže k simulaci použijeme ještě vztahy (4.25), (4.26), (4.27), (4.50), (4.51) a (4.52).



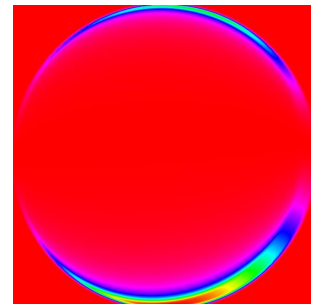
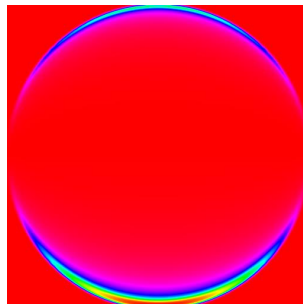
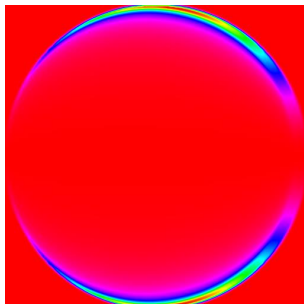
Obrázek 4.17: $\beta = 2, \alpha = 0^\circ, \gamma = 0^\circ$, Obrázek 4.18: $\beta = 2, \alpha = 0^\circ, \gamma = 22,5^\circ$,
 $\delta = 0^\circ, \varepsilon = 0^\circ$ $\delta = 0^\circ, \varepsilon = 0^\circ$



Obrázek 4.19: $\beta = 2, \alpha = 22,5^\circ, \gamma = 0^\circ$, Obrázek 4.20: $\beta = 2, \alpha = 22,5^\circ$,
 $\delta = 0^\circ, \varepsilon = 0^\circ$ $\gamma = 22,5^\circ, \delta = 0^\circ, \varepsilon = 0^\circ$



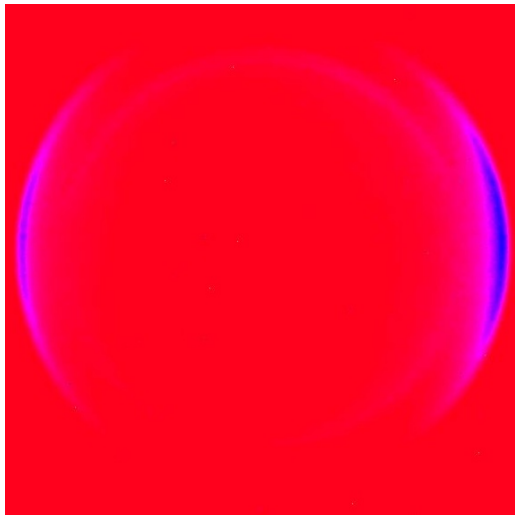
Obrázek 4.21: $\beta = 2, \alpha = 0^\circ, \gamma = 45^\circ, \delta = 0^\circ, \varepsilon = 0^\circ$, Obrázek 4.22: $\beta = 2, \alpha = 45^\circ, \gamma = 0^\circ, \delta = 0^\circ, \varepsilon = 0^\circ$,
Obrázek 4.23: $\beta = 2, \alpha = 45^\circ, \gamma = 45^\circ, \delta = 0^\circ, \varepsilon = 0^\circ$



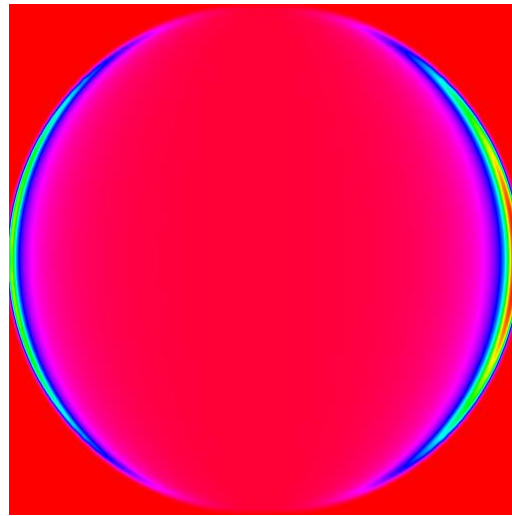
Obrázek 4.24: $\beta = 2, \alpha = 0^\circ, \gamma = 0^\circ, \delta = 0^\circ, \varepsilon = 10^\circ$, Obrázek 4.25: $\beta = 2, \alpha = 0^\circ, \gamma = 0^\circ, \delta = 10^\circ, \varepsilon = 0^\circ$,
Obrázek 4.26: $\beta = 2, \alpha = 0^\circ, \gamma = 0^\circ, \delta = 10^\circ, \varepsilon = 10^\circ$

Nyní pro srovnání na obrázku 4.27 je naměřený image fotodisociace HBr

a na obrázku 4.28 je image, který byl vygenerovaný výše popsaným simulačním programem. Ze srovnání plyne následující. Zdá se, že s jistou pravděpodobností deformace image vznikly díky naklonění detektoru o úhel $\varepsilon = 3^\circ$.



Obrázek 4.27: Naměřený image HBr



Obrázek 4.28: Nasimulovaný image s parametry: $\beta = -1$, $\alpha = 0^\circ$, $\gamma = 0^\circ$, $\delta = 0^\circ$, $\varepsilon = 3^\circ$

Závěr

Cíle diplomové práce byly splněny.

Napsal jsem program jménem „CaVeMan“, pro měření dat z VMI experimentu ve formě obrázku (imagu). Tento program je kompatibilní se všechny třemi kamerami, které jsou používány na různých experimentech v naší laboratoři. Krom základního načítání obrazů z kamer dokáže efektivně v průběhu měření předběžně zpracovat obraz a to tím, že z velké části odstraňuje elektronický šum kamery. V praxi se ukázalo, že tento program vykazuje lepší poměr signálu k šumu než standartně dodávané programy ke kamerám. Po odladění spolehlivosti a doplnění možností specifických pro naše měření tak vznikl dokonalejší nástroj než standartně dodávané programy.

Měřicí program pro sběr dat jsem doplnil samostatným programem jménem „KoKos“, který je určen pro převod dat mezi různými nekompatibilními formáty mezi výstupními formáty z kamery a výstupnímu/vstupními formáty několika různých vyhodnocovacích programů. A také umožňuje manipulaci s daty ještě před jejich vyhodnocováním. Například podstatným rysem je možnost natočení imagů neboť disociační laserový paprsek nemůže z experimentálních důvodů vždy kolmý na molekulový paprsek a to vyžaduje natočení osy válcové symetrie imagů. Provedl jsem testovací měření s fotodisociací molekuly HBr na aparatuře AIM. S naměřenými výsledky jsem provedl srovnávací vyhodnocení s dostupnými vyhodnocovacími programy.

Pokud geometrie aparatury není ideální (molekulové a laserové paprsky a osa detektoru nejsou vzájemně kolmé), vzniknou na výsledném imagi deformace. Proto jsem vytvořil program jménem „Gule“, který simuluje deformace image způsobené nepřesně nastavenou geometrií aparatury. Dle obrázků se zdá, že největší vliv na deformaci image má naklonění detektoru. Zatímco vychýlení molekulového paprsku či laseru nemá na výsledný image takový vliv. Srovnání simulovaných imagů s měřenými umožňuje přesnější nastavení geometrie aparatury, které je jinak velmi složité, protože například natáčení detektoru nelze provádět za měření imagů. Lze tedy naměřit image a pomocí simulace zjistit, který parametr geometrie a jakým způsobem změnit po ukončení měření a otevření aparatury.

Pro studium trajektorií iontů v aparatuře AIM byl vytvořen VMI model. Který slouží pro lepší porozumění pohybu iontů a jejich trajektorií v aparatuře.

Všechny programy byly pečlivě testovány hlavně zobrazováním dobře známé molekuly HBr. Protože se dobře osvědčily, tak byly dále použity pro měření a vyhodnocení dalších molekul, na kterých jsem se ale nepodílel. Mnou vytvořené programové vybavení pro nedávno implementovanou metodu VMI bude nadále v laboratoři sloužit k měření, manipulaci a vyhodnocování VMI dat na obou experimentálních aparaturách v laboratoři postavených.

Seznam použité literatury

- [1] CHANDLER D. W., HOUSTON P. L.: *Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization*. The Journal of Chemical Physics, vol. 87, pp. 1445, 1987.
- [2] PARKER D. H., EPPINK A. T. J. B.: *Photoelectron and photofragment velocity map imaging of state-selected molecular oxygen dissociation/ionization dynamics*. The Journal of Chemical Physics, vol. 107, pp. 2357-2362, 1997.
- [3] SARMA G., MARINAKIS S., TER MEULEN J.J., PARKER D.H., MCKENDRICK K.G.: *Velocity-Map Imaging of Hydroxyl: Inelastic scattering with Helium and Argon*. Nature Chemistry, (2012).
- [4] KIRSTE M., WANG X., SCHEWE H. C., MEIJER G., LIU K., VAN DER AVOIRD A., JANSSEN L.M.C., GUBBELS K., GROENENBOOM G. C., VAN DE MEERAKKER S. Y. T.: *Quantum-state resolved bimolecular collisions of velocity-controlled OH with NO radicals*. Science 338, 1060 (2012).
- [5] STAEDTER D., THIRE N., BAYNARD E., SAMARTZIS P. C., BLANCHET V.: *268 nm photodissociation of ClN₃: a femtosecond velocity-map imaging study*. PCCP 16 540-52 (2014).
- [6] WORNER H. J., BERTRAND J. B., FABRE B., HIGUET J., RUF H., DUBROUIL A., PATCHKOVSKII S., SPANNER M., MAIRESSE Y., BLANCHET V., MÉVEL E., CONSTANT E., CORKUM P. B., VILLENEUVE D. M.: *Conical Intersection Dynamics in NO₂ Probed by Homodyne High-Harmonic Spectroscopy*. Science 334, 208 (2011).
- [7] GARDINER S.H., KARSILI T.N.V., LIPCUIC M.L., WILMAN E., ASHFOLD M.N.R., VALLANCE C.: *Fragmentation dynamics of the ethyl bromide and ethyl iodide cations: A velocity map imaging study*. Phys. Chem. Chem. Phys. (2014), 16, 2167-78.
- [8] KARSILI T.N.V., WENGE A.M., MURDOCK D., HARRIS S.J., HARVEY J.N., DIXON R.N., ASHFOLD M.N.R.: *O-H bond fission in 4-substituted phenols: S₁ state predissociation viewed in a Hammett-like framework*. Chem. Sci. (2013), 4, 2434-46
- [9] PAULY, H.: *Molecule and Cluster Beams*. Springer, Berlin, 2000. ISBN: 3-540-66945-0.
- [10] FARNIK, M.: *Molecular dynamics in free clusters and nanoparticles studied in molecular beams*. ICT Prague Press, Prague, 2011. ISBN: 978-80-7080-781-1.
- [11] KOŠTÁL P.: *Vyhodnocování fotodisociačního experimentu v molekulových paprscích pomocí Monte-Carlo simulace spekter*. Prague, 2013, Bakalářská práce
- [12] POTERYA V., LENGYEL J., PYSANENKO A., SVRKOVÁ P., FÁRNÍK M.: *Imaging of hydrogen halides photochemistry on argon and ice nanoparticles*. The Journal of Chemical Physics 141, 074309 (2014)

- [13] ASHFOLD M. N. R., NAHLER N. H., ORR-EWING A. J., VIEUXMAIRE O. P. J., TOOMES R. L., KITSOPOULOS T. N., GARCIA I. A., CHESTAKOV D. A., SHIOU-MIN WU, PARKER D. H.: *Imaging the dynamics of gas phase reactions*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006
- [14] FEDOR J., KOČIŠEK J., POTERYA V., VOTAVA O., PYSANENKO A., LIPCIUC M. L., KITSOPOULOS T. N., FÁRNÍK M.: *Velocity map imaging of HBr photodissociation in large rare gas clusters*. The Journal of Chemical Physics 134, 154303 (2011)
- [15] WHITAKER, Benjamin: *Imaging in molecular dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2003. ISBN: 0-521-81059-0.
- [16] KOČIŠEK J.: *Implementation of ion imaging technique in experiments with free molecules, clusters and nanoparticles*. Prague, 2013, Disertační práce
- [17] TIKHONOV, A. N.: *Soviet Math. Dokl.* 4, 1035 (1963)
- [18] DRIBINSKI V., OSSADTCHI A., MANDELSHTAM V., REISLER H., *Rev. Sci. Instrum.*, in press (2002).
- [19] PRESS W. H., FLANNERY B. P., TEUKOLSKY S. A., VETTERLING W. T.: *Numerical Recipes in C*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [20] CANDEL S. M., *Comput. Phys. Comm.* 23, 343 (1981).
- [21] BORDAS C., PAULIG F., HELM H., HUESTIS D. L., *Rev. Sci. Instr.* 67, 2257 (1996).
- [22] WINTERHALTER J., MAIER D., HORNERKAMP J., SCHYJA V., Helm H., *J. Chem. Phys.* 110, 11187 (1999).
- [23] MANZHOS S., LOOCK H.-P., *Comp. Phys. Commun.*, in press (2002).
- [24] FEDOR J., KOČIŠEK J., POTERYA V., VOTAVA O., PYSANENKO A., LIPCIUC M. L., KITSOPOULOS T. N., FÁRNÍK M.: *Supplemental material for „Velocity map imaging of HBr photodissociation in large rare gas clusters“*. JCP 134 (2011) 15154303
- [25] FEMM: <http://www.femm.info/wiki/HomePage> dne 03. 11. 2014
- [26] EPPINK A. T. J. B. and PARKER D. H.: *Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen*. *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997) 3477
- [27] GEBHARDT, C. R., RAKITZIS T. P., SAMARTZIS P. C., KITSOPOULOS T. N.: *Slice imaging: A new approach to ion imaging and velocity mapping*. *Rev. Sci. Instrum.* 72 (2001) 3848
- [28] WIKIPEDIE: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Oto%C4%8Den%C3%AD> dne 02. 03. 2015

Seznam tabulek

3.1	Tlak	23
3.2	Napětí	23
3.3	Laser	23

Seznam použitých zkratek

Zkratka	Význam
TOF	Time of flight
AIM	Apparatus for IMaging
VMI	Velocity Map Imaging
BASEX	BAsis Set EXpansions
REMPI	Resonance Enhanced Multiphoton Ionization technique
CaVeMan	Camera View Manager
KoKos	Košálův Konvertor

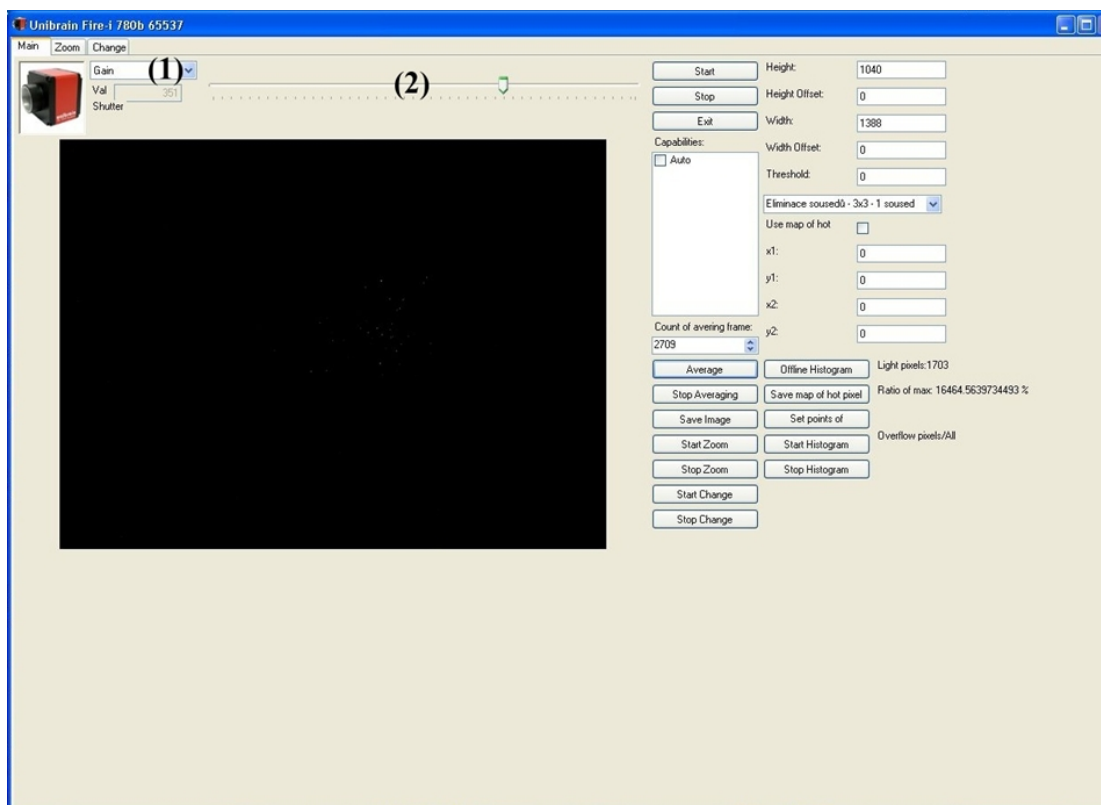
Přílohy

.1 Kamera - Manuál

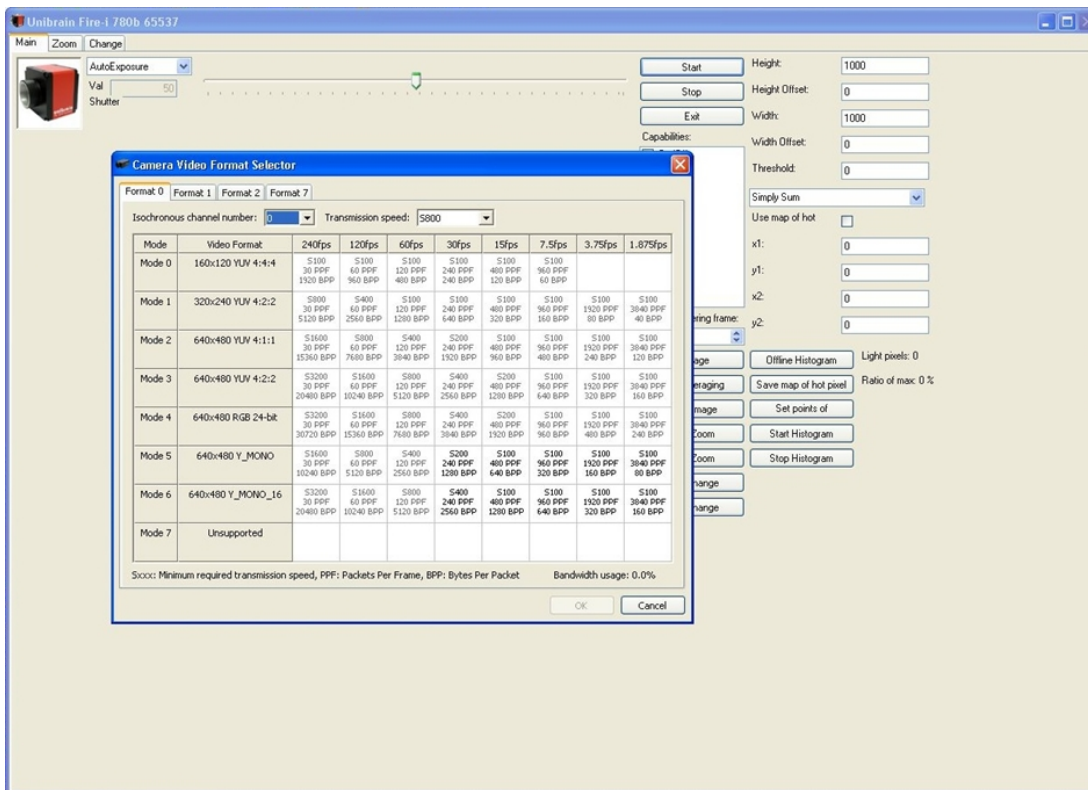
1. Spustit soubor „Features.Csharp.exe“. Zobrazí se formulář na obrázku číslo 29.
2. Pro nastartování kamery stiskneme tlačítko „Start“. Objeví se formulář na obrázku číslo 30.
3. Zde vybereme záložku „Format 7“. Viz obrázek číslo 30.
4. V této záložce nastavíme „Color Coding“ na hodnotu „Y_MONO“ a „Packet size“ na hodnotu „512“. Viz obrázek číslo 31.
5. Po stisknutí tlačítka „OK“ kamera začne sbírat obrázky.
6. Nastavení základních vlastností kamery jako je například „Gain“ či „Shutter“ se nejdříve vyberou v rozbalovací nabídce (1), po té je možné nastavit hodnotu na posuvné škále (2).
7. Poté lze přejít k sumování imagů. Před tím je třeba vybrat metodu sumování. Je na výběr z pěti možností:
 - (a) „Simply Sum“ – Image jsou sčítány pixel po pixelu bez žádné další operace.
 - (b) „Eliminace sousedů – $3 \times 3 - 1$ soused“ – je metoda, která má dvě části. V první části se načte nový image, který je překontrolován pixel po pixelu. Každý pixel se zvolí jako střed čtverce o velikosti 3×3 pixelů. V tomto čtverci se poté zjišťuje, kolik dalších nenulových pixelů se v něm nachází. Pokud kromě středního, nenulového pixelu se ve čtverci nachází alespoň jeden další, nenulový pixel, potom se středový pixel přičte k předchozím imagům.
 - (c) „Eliminace sousedů – $3 \times 3 - 2$ susedi“ – stejná metoda jako v bodě 7b, ale minimum pro přičtení jsou 2 susedi.
 - (d) „Eliminace sousedů – $3 \times 3 - 3$ susedi“ – stejná metoda jako v bodě 7b, ale minimum pro přičtení jsou 3 susedi.
 - (e) „Eliminace sousedů – $3 \times 3 - 8$ susedů“ – tato metoda vychází z metody v bodě 7b, vytvoření 3×3 čtverce je stejné, ale minimum počtu nenulových susedů pro přičtení je 8 susedů a přičítá se celý 3×3 čtverec.
8. Dále můžeme nastavit počet imagů, které budeme chtít sečíst.
 - (a) Pokud zadáme hodnotu „0“, tak program bude sečítat image, dokud ho nezastavíme tlačítkem „Stop Averaging“ na formuláři „Form2“ viz obrázek číslo 35 či na hlavním formuláři.

- (b) Nebo můžeme zadat jinou hodnotu, po jejímž dosáhnutí se sčítání imagů automaticky zastaví.
9. Pro zrychlení chodu programu můžeme z celého image vybrat pouze obdélník zájmu. Jeho rozměry zadáme do kolonek „Height“ a „Width“ a bod, od kterého má být brán, zadáme do kolonek „Height Offset“ a „Width Offset“. Obdélník je z tohoto bodu veden zleva doprava a ze shora dolů.
 10. Aktuální image lze uložit tlačítkem „Save Image“.
 11. Jestliže chceme si obrázek zvětšit, stiskneme tlačítko „Start Zoom“, poté přepneme na formulář „Zoom“, kde lze nastavit zoom a poposunout obrázek. Pro optimální chod programu je doporučeno po skončení využívání funkce „Zoom“ kliknout na tlačítko „Stop Zoom“, aby program tolik nevytěžoval výpočetní kapacitu počítače.
 12. Pro nastavení jasu a kontrastu při zoomování lze kliknout na tlačítko „Start Change“, pak přepneme do formuláře „Change“, kde lze tyto změny nastavit a rovnou vidět viz obrázek číslo 34. Ze stejného důvodu jako v bodě 11 je doporučeno po dokončení nastavení změn stisknout tlačítko „Stop Change“.
 13. Každá kamera obsahuje vadné pixely s vysokou intenzitou, přestože na daných pixelech není žádný signál. Pro jejich zmapování a uložení do paměti stiskneme tlačítko „Save map of hot pixel“.
 14. K použití mapy vadných pixelů při sumování imagů zaškrtneme checkbox s titulkem „Use map of hot“.
 15. K dispozici jsou i histogramy třech významných křivek.
 - (a) Histogram po vertikále
 - (b) Histogram po horizontále
 - (c) Histogram po úsečce
 16. Vertikálu a horizontálu z bodů 15a, 15b určíme kliknutím na libovolný bod v obrázku. Z tohoto bodu jsou vedeny dvě výše zmíněné.
 17. Počáteční a koncový bod křivky z bodu 15c určíme následovně:
 - (a) Klikneme na tlačítko „Set points off“
 - (b) Klikneme na bod v obrázku, který chceme, aby byl počátečním
 - (c) Klikneme na bod v obrázku, který chceme, aby byl konečným
 - (d) Již je určena úsečka, na které je sledován histogram
 18. Grafy pro histogramy se zobrazí ve chvíli, kdy jsou určeny vertikála a horizontála či úsečka z bodu 14.
 19. Sledování histogramu lze zastavit tlačítkem „Stop Histogram“.
 20. Sledování histogramu lze opět spustit tlačítkem „Start Histogram“.

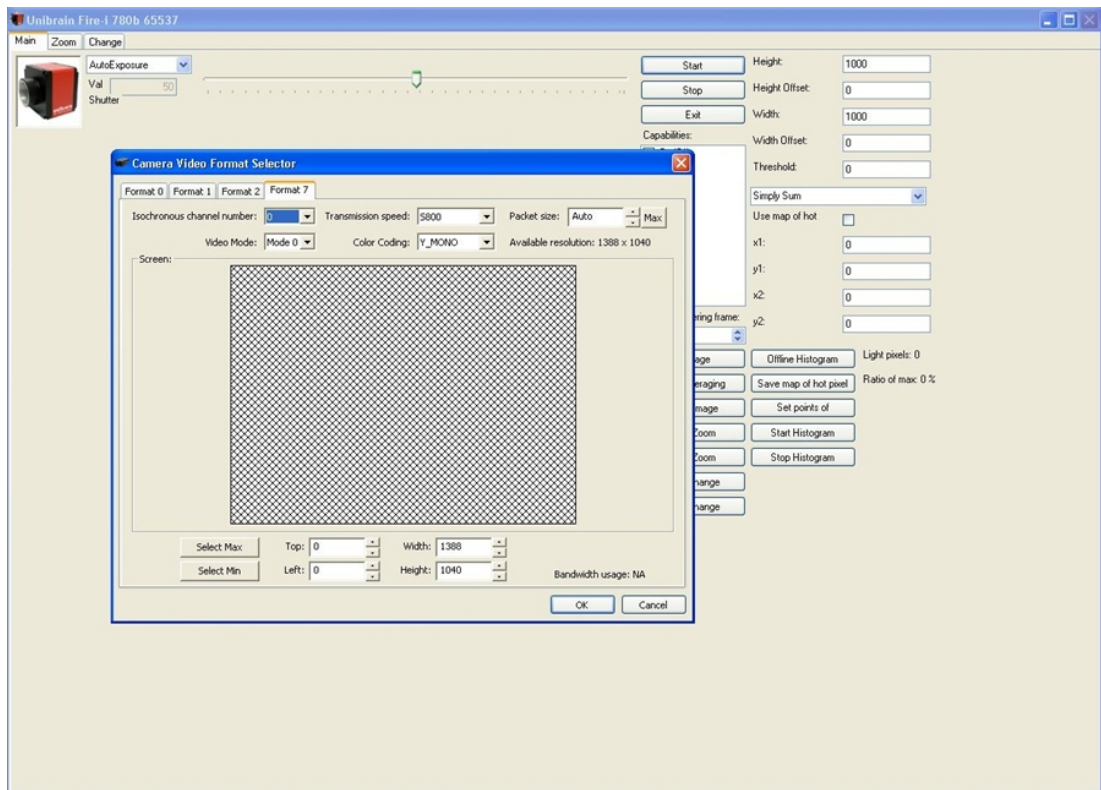
21. Pro zobrazení histogramu ve formuláři s imagem, který se sumuje, klikneme na libovolný bod v imagi. Tím se vybere příslušná vertikála a horizontála, kde se sleduje histogram.
22. Sledování histogramu na formuláři s imagem, který se sumuje, lze zastavit tlačítkem „Stop Histogram“.
23. Sledování histogramu na formuláři s imagem, který se sumuje, lze opět spustit tlačítkem „Start Histogram“.
24. V popisku „Count of frames: ...“ je informace, kolik imagů je již sečteno.
25. Sumování můžeme ručně zastavit tlačítkem „Stop Averaging“.
26. Okno s imagem, který se sumuje, zavřeme tlačítkem „Exit“ a tím se zastaví i sumování.
27. Nasumvaný image lze uložit tlačítkem „Save image“. Uloží se textový soubor, ve kterém jsou uložena původní nasumovaná data, a tif obrázek, ve kterém jsou data naškálovaná na maximum obrázku, protože tento tif obrázek může obsahovat maximální hodnotu $2^{16}-1$, ale v textovém souboru toto maximum není.



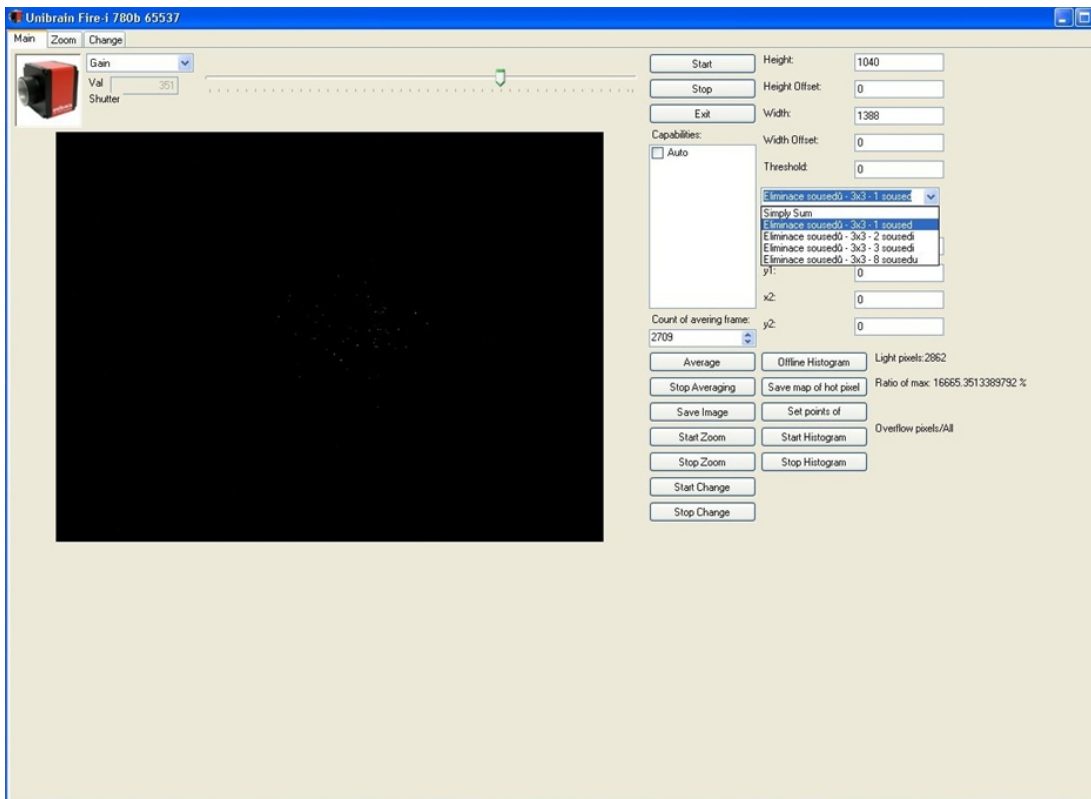
Obrázek 29: Úvodní formulář



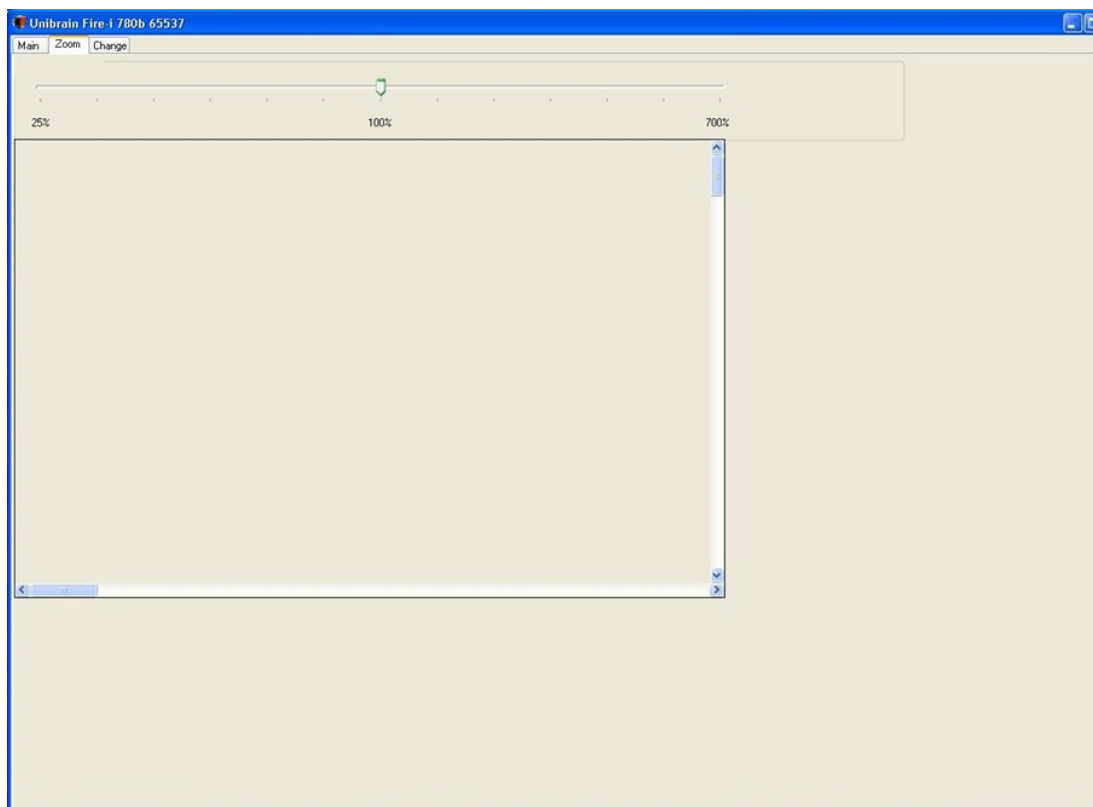
Obrázek 30: Formulář k nastartování kamery



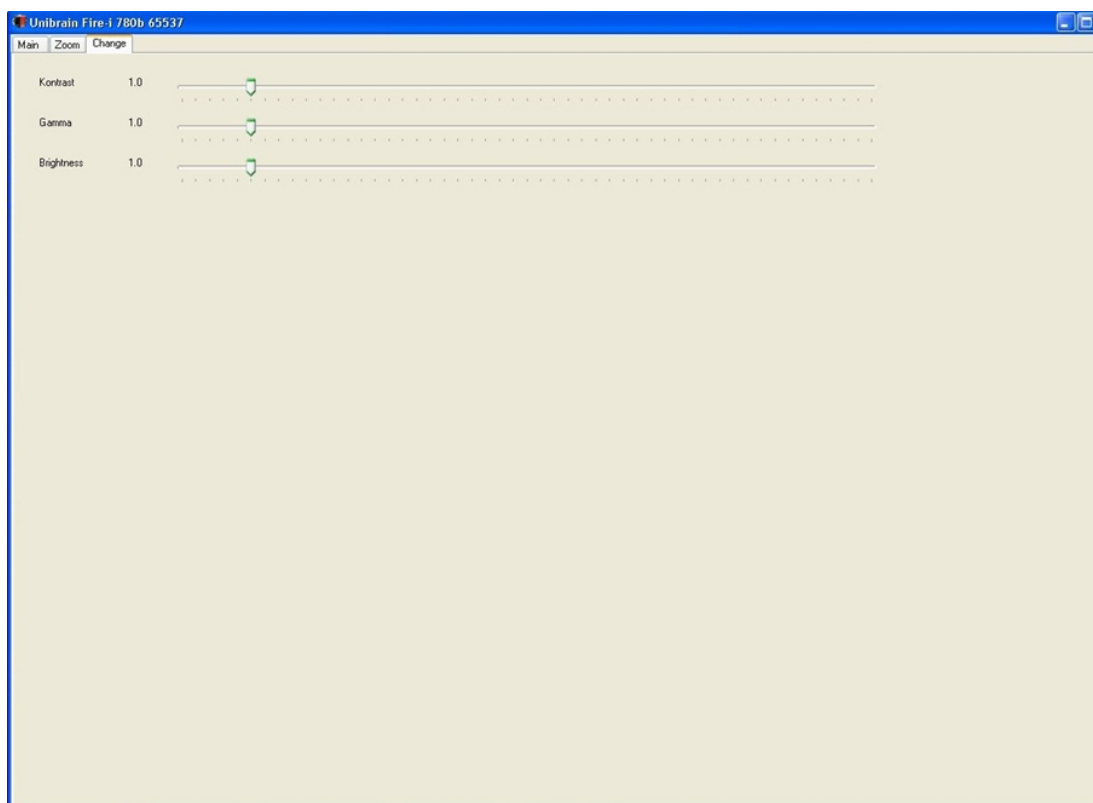
Obrázek 31: Formulář s nastavením sběru snímků



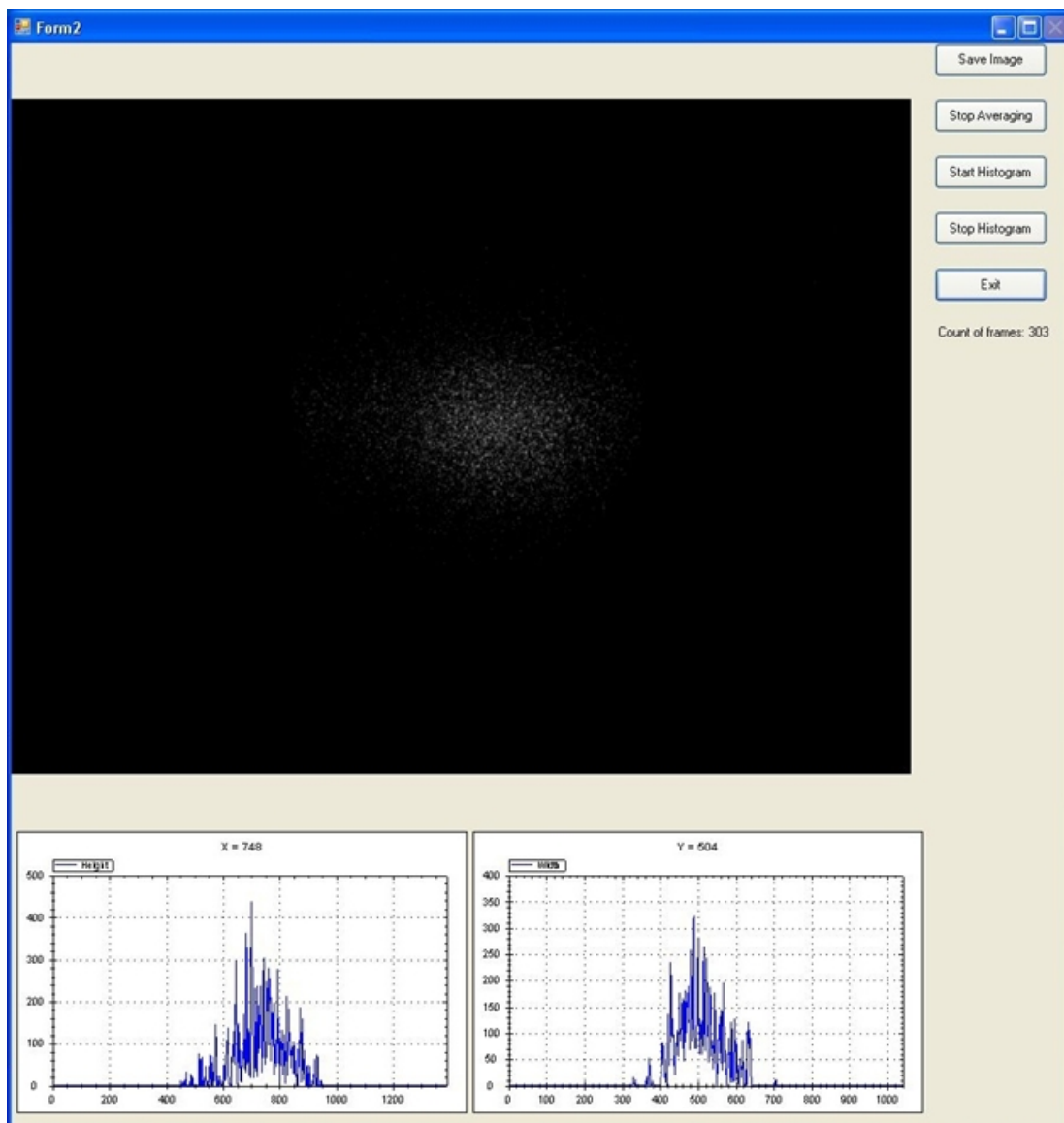
Obrázek 32: Nastavení sumování



Obrázek 33: Zoomování



Obrázek 34: Změny zobrazení snímků



Obrázek 35: Sumování



Obrázek 36: Kamera unibrain® FireWire-800
 Obrázek 37: Kamera uEye UI-2230SE-M-GL
 Obrázek 38: Kamera unibrain® Fire-i 702b

.2 KoKos - Manuál

1. Spustit soubor „KoKos V2.exe“. Zobrazí se hlavní okno viz obrázek číslo 4.1.
2. Stiskem tlačítka „Select source dir“ se zobrazí dialogové okno pro výběr složky, ve které máme uloženy obrázky určené ke konverzi.
3. Po vybrání složky se vypíše obsah složky do textového pole.
4. Pro vybrání cílové složky, tj. složky, do které se budou ukládat konvertované soubory, je určené tlačítko „Select target dir“. Po jeho stisknutí se zobrazí podobné dialogové okno jako v bodě 3. V němž je možné vytvářet složky. V případě nevybrání cílové složky se výstupní soubory uloží do stejné složky, ze které byly zdrojové soubory načítány.
5. Dalším krokem je výběr výchozího formátu, tj. formátu, ze kterého se bude vycházet při konverzi.
6. Po vybrání daného formátu se seznam souborů zredukuje na seznam souborů s koncovkou vybraného zdrojového formátu.
7. Nyní můžeme v textovém poli vybrat soubory, které chceme konvertovat, zaškrtnutím čtverečku vlevo.
8. Pro případ vybrání všech souborů slouží tlačítko „Select All“.
9. Pro případ zrušení výběru všech souborů slouží tlačítko „Deselect All“.
10. Pro vybrání výstupních formátů, tj. do formátů, do kterých chceme vybrané soubory konvertovat, slouží skupina voleb „Output format“. Výstupních formátů může být vybráno více.
11. Pro případ exportu imagů do článků aj. je určena skupina voleb „Image“.
12. K dispozici jsou různé barevné mapy, které jsou schované ve skupině voleb „Colour map“, jejichž ukázka je vidět na obrázku číslo ??.
13. Po vybrání standardního obrázku pro článek aj. se automaticky vybere možnost barevné mapy „GRAY“, protože musí být vybrána alespoň jedna barevná mapa.

14. Lze vybrat více klasických formátů i více barevných map. Program vytvoří pro všechny vybrané klasické formáty všechny vybrané barevné mapy. Název vybraných barevných map je uložen do názvu souboru.
15. Dále jsou k dispozici obrazové úpravy, které lze použít již při sběru dat z kamery, jedná se o eliminaci sousedů. Tato možnost je ve skupině voleb „Image preprocessing“:
- „All pixels“ – nechává všechny pixely
 - „alone pixel elimination“ – odfiltruje všechny osamocené pixely
 - „> 2 pixel segments“ – ponechává pouze pixely s více jak jedním sousedem
 - „> 3 pixel segments“ – ponechává pouze pixely s více jak dvěma sousedy
 - „3 × 3 cluster detection“ – ponechává pouze segmenty 3 × 3 pixelů, které jsou celé nenulové
16. Dále je možno obrázek otočit o libovolný úhel, tuto volbu je nutné zaškrtnout u popisku „Rotation“.
17. Pod tímto políčkem se nachází údaj o velikosti úhlu, o který se bude image otáčet. Údaj je uvedený ve stupních. Přednastavená hodnota je určena z konfigurace laserů v naší laboratoři.
18. Dále je možnost aplikovat dolní diskriminant. Pixely, které mají hodnotu menší, než hodnota dolního diskriminantu, se změní na nulu. Výchozí hodnota je minimum obrázku.
19. K tomu komplementární funkce je horní diskriminant. Pixely, které mají hodnotu mezi maximem a tímto horním diskriminantem, se změní na maximum. Výchozí hodnota je maximum obrázku.
20. Konverzi spustíme tlačítkem „Conversion“. Při ukládání konvertovaného image se kontroluje, zda li již neexistuje soubor se stejným jménem. Pokud existuje, tak je k názvu nového (mladšího) souboru přidáno slovo „converted“.
21. Pro usnadnění otevření složky s konvertovanými soubory slouží tlačítko „Open target dir“. Po kliknutí na něj se otevře složka, kterou jsme označili jako cílovou.

.3 Ostatní

Zde uvádím celou matici rotace, která je širší než je šířka textu dána formátováním této práce, proto zavedu následující zkrácené značení:

$$s(\psi) = \sin(\psi) \quad (56)$$

$$c(\psi) = \cos(\psi) \quad (57)$$

Takže matice rotace podle obecné osy má následující tvar:

$$R_u(\psi) = \begin{pmatrix} c(\psi) + n_x^2(1 - c(\psi)) & n_x n_y(1 - c(\psi)) - n_z s(\psi) & n_x n_z(1 - c(\psi)) - n_x s(\psi) \\ n_y n_x(1 - c(\psi)) - n_z s(\psi) & c(\psi) + n_y^2(1 - c(\psi)) & n_y n_z(1 - c(\psi)) - n_x s(\psi) \\ n_z n_x(1 - c(\psi)) - n_y s(\psi) & n_z n_y(1 - c(\psi)) - n_x s(\psi) & c(\psi) + n_z^2(1 - c(\psi)) \end{pmatrix} \quad (58)$$