

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Pavel Košťál

Vyhodnocování fotodisociačního experimentu v molekulových paprscích pomocí Monte-Carlo simulace spekter

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Michal Fárník, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2013

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 bakalářské práci, a zvláště za jeho lidský přístup a nesmírnou trpělivost, která ho neopouštěla v průběhu vývoje níže popsanych programů a ba i dokonce při sepisování této práce.

Dále bych chtěl poděkovat konzultantovi, Radku Plašilovi, který mi poskytl první úvod do prostředí LabView[®], a za jeho připomínky k textu této bakalářské práce.

Můj veliký dík patří Jurajovi Fedorovi, který mi poskytl úvod a literaturu k programovacím jazykům C++ a C#. Jeho role při hledání „zakopaných psů“ v nefunkčních algoritmech se dá bez nadsázky přirovnat k Dr. Watsonovi k příteli slavného Sherlocka Holmese.

Ovšem nesmím zapomenout na Viktoriy Poteryi, která mě zásobovala daty pro zkušební provoz mnou vytvořených programů a ověřování jejich funkčnosti. A posléze jemnou kritikou ne zcela správných výsledků.

V neposlední řadě bych rád poděkoval mámě, otčímovi a tátovi, kteří mě podporovali během bakalářského studia, sousedovi Pavlu Klapkovi, díky kterému jsem se dostal ve studiu takto daleko. V neposlední řadě bych rád poděkoval Antonínu Janečkovi a Petru Lázňovskému, kteří vytvořili místo pro studium přímo stvořené. A nemohu se zde nezmínit o parťákově Kristýně čili Bonnie, která mě taktéž podporovala ve studiu.

Tato bakalářská práce vznikla za finanční podpory Grantové Agentury ČR v rámci grantových projektů číslo 203/09/0422 a P208/11/0161.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 23. dubna 2013

Podpis autora

Název práce: Vyhodnocování fotodisociačního experimentu v molekulových paprscích pomocí Monte-Carlo simulace spekter

Autor: Pavel Košťál

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Michal Fárník, Ph.D., Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, v.v.i., AVČR, Dolejškova 3, 18223 Praha 8, Tel.+420-2-6605-3206, Fax:+420-2-8658-2307, michal.farnik@jh-inst.cas.cz

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

Abstrakt: V rámci této práce jsem se seznámil s komplikovanou a unikátní aparaturou na výzkum klastrů v molekulových paprscích; s tvorbou klastrů a molekulových paprsků, hmotnostní spektrometrií, fotodisociačním experimentem a dynamikou molekul v klastrech a nanočásticích. Vytvořil jsem několik programů k vyhodnocování experimentu: (1) Program pro konverzi TOF spekter na hmotnostní spektra. Tento program podstatně usnadnil práci s hmotnostními spektry, která byla původně vyhodnocována až následně. (2) Program pro okamžitou konverzi TOF spekter na rozdělení kinetické energie KED fragmentů, který poskytuje okamžitou informaci o studovaných fotochemických procesech. Okamžité vyhodnocení experimentů během měření pomocí těchto dvou programů umožněné efektivněji řídit experiment. (3) Upravil jsem program pro simulaci TOF spekter metodou Monte - Carlo. Tento program slouží ke konečnému vyhodnocování fotodisociačních spekter. Všechny vzniklé programy byly v rámci práce otestovány na fotodisociaci molekul HBr v klastrech, jejichž fyzikální popis známe a ukázaly správné výsledky.

Klíčová slova: Fotodisociace, molekulové paprsky, klastry, metoda Monte - Carlo

Title: Monte-Carlo simulation of photodissociation spectra from molecular beam experiment

Author: Pavel Košťál

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Mgr. Michal Fárník, Ph.D., J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the ASCR, v. v. i., Dolejškova 2155/3, 18223 Prague 8, Tel.+420-2-6605-3206, Fax:+420-2-8658-2307, michal.farnik@jh-inst.cas.cz

Consultant: RNDr. Radek Plašil, Ph.D., Charles University Prague, Faculty Mathematics Physics, Department Surface Plasma Science V Holešovičkách 2, Prague 8, Tel. +420-22191-2224, Fax: +420-28468-5095, radek.plasil@mff.cuni.cz

Abstract: Within the framework of my BSc Thesis I became familiar with a unique molecular beam apparatus for cluster studies. I have learned about clusters and molecular beams, mass spectrometry, photodissociation and molecular dynamics. My specific task was to generate several computer programs for data acquisition and evaluation of the present experiments: (1) A program for TOF to mass spectra conversion. This program facilitated immediate evaluation of the measured mass spectra. (2) A program for TOF spectra conversion into the kinetic energy distribution KED of the fragments, which provides immediate information about the studied photochemical processes. The immediate information provided by both these programs enable a more effective control of the experiment. (3) Finally, I have modified Monte-Carlo simulation program. This program serves the ultimate TOF→KED conversion of the experimental data. All the programs were tested with photodissociation of a well studied system of HBr cluster, and they have shown a good performance.

Keywords: Photodissociation, molecular beams, clusters, Monte - Carlo method

Obsah

Úvod	3
1 Experiment	5
1.1 Popis experimentu s klastry v molekulových paprscích	5
1.2 Molekulové paprsky a klastry	6
1.3 Fotodisociace molekul	8
1.4 Metody „time-of-flight“	9
1.4.1 Pohyb částice v TOF spektrometru	11
1.4.2 Hmotnostní spektrometrie	13
1.4.3 Spektroskopie kinetické energie fragmentů	14
2 Programy k vyhodnocování experimentu	17
2.1 Program k vyhodnocení v průběhu měření	17
2.1.1 Vyhodnocování hmotnostních spekter	17
2.1.2 Vyhodnocování spekter kinetických energií	19
2.2 Program s Monte-Carlo simulací	22
2.3 Diskuze spekter	24
2.3.1 Vliv fitovacích parametrů	24
2.3.2 Srovnání spekter z předběžného vyhodnocení a z MC simulace . . .	32
Závěr	33
Seznam použité literatury	35
Seznam tabulek	36
Seznam použitých zkratk	39
A Matematická aproximace rozdělení rychlostí a úhlového rozdělení	40
B Řešení pohybových rovnic iontů	42
C Matematika	47
D Programování	49
E K pseudonáhodným číslům	51
F Vyhodnocování spekter kinetických energií	56
G Vyhodnocování hmotnostních spekter	61

Úvod

V našem experimentu se zabýváme klastry a nanočásticemi, které vytváříme v molekulových paprscích.

Klastr je soubor několika atomů či molekul, které jsou vázány slabými interakcemi, jež nemají povahu chemické vazby, nýbrž se jedná o vazby slabší (například van der Waalsovské interakce či vodíkové vazby) [1]. Mohou to být pouhé dvojice částic, tzv. diméry, ale o klastrech hovoříme, i když se jedná o konglomeráty 10^6 i více částic. Větší klastry, které se skládají ze stovek, tisíců a více částic, už mají fyzické rozměry řádu nanometrů a proto je označujeme za nanočástice. V našem experimentu se zabýváme jak malými klastry, tak i nanočásticemi, které vytváříme v molekulových paprscích, tj. které letí zcela volně, izolované ve vakuu.

Jednou z motivací pro studium klastrů je studium vlastností látek jakožto funkce počtu částic od jedné molekuly až po velikost, kdy se vlastnosti klastrů blíží k chování makroskopického systému.

Volné klastry se rovněž vyznačují řadou unikátních vlastností, kvůli kterým je lze využívat jako tzv. létající nanolaboratoře, které slouží pro výzkum molekul do nich vložených. K těmto vlastnostem patří například mnoho stupňů volnosti, jejichž počet narůstá s počtem částic a tím získáváme účinnou termální lázeň o velmi nízké vnitřní teplotě T_c , která je řádově zlomky až desítky stupňů nad absolutní nulou. Tato teplota je udržována rychlým odpařováním částic z povrchu.

Klastry také slouží ke studiu složitější struktur, třeba těch které jsou vázány vodíkovou vazbou, kterážto sehrává významnou roli ve fyzice, chemii a biologii (například je zodpovědná za anomálii vody, za strukturu DNA a hraje klíčovou roli v mnoha dalších systémech a procesech). Ledové nanočástice hrají významnou roli v atmosférické chemii, např. při tvorbě ozónové díry, v níž důležitou úlohu hraje heterogenní chemie odehrávající se na povrchu ledových nanočástic stratosférických mraků. Zde se přeměňují vcelku inertní molekuly, kterými jsou zde HCl a ClONO₂, na aktivní spíše tj. Cl₂, HOCl, které jsou disociovány dopadajícím UV zářením na radikály jako Cl•, které se zúčastňují cyklických reakcí ničících ozónovou vrstvu. Obdobné procesy analogicky studujeme v laboratoři s nanočásticemi ledu.

Náš náročný a složitý experiment s molekulovými paprsky vyžaduje komplexní zpracování a vyhodnocování naměřených spekter. Tato práce pojednává o několika počítačových programech, které v naší laboratoři slouží k vyhodnocování těchto spekter. Jedná se v zásadě o dva programy. Jeden slouží k rychlému vyhodnocení během experimentu a je implementován v prostředí LabView[®], které umožňuje i ovládání experimentu. Druhý program, slouží k důkladnému vyhodnocení naměřených dat, které zabere více času. Tento program se skládá ze dvou částí, výpočetní jádro je obsažené v *dll* knihovně napsané v jazyce C a grafické rozhraní je napsáno v jazyce C# .

V této práci popisují nejdříve náš experiment a jeho jednotlivé klíčové součásti a procesy: tvorbu molekulových paprsků a klastrů, fotodisociační experiment a time-of-flight metody. Po té stručně rozebírám tři základní programy, které v rámci této bakalářské prá-

ce vznikly: TOF MS, KED, KED-MC. V diskusi ilustruji funkci programů a jejich srovnání na příkladu fotodisociace HBr klastrů. Nakonec z testovaných spekter činím závěry.

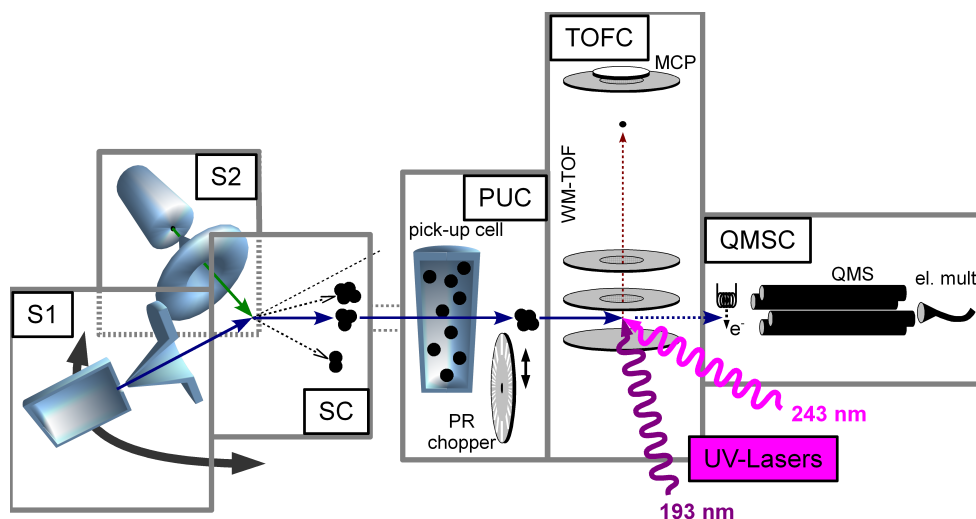
Práce má rovněž řadu apendixů. V appendixu (A) a (B) rozebírám, jak je v programu s Monte - Carlo simulací matematicky vyřešen výběr úhlu a velikost rychlostí z příslušných rozdělení a jak jsou řešeny příslušné pohybové rovnice. Appendix (C) detailněji rozebírá matematiku fitování experimentálních dat nasimulovanými spektry. Appendix (D) blíže specifikuje úpravy, které jsem z programátorského hlediska provedl na Monte - Carlo simulačním programu. Appendix (E) blíže vysvětluje algoritmy použité ke generaci pseudonáhodných čísel. Appendixy (H), (F), (G) podrobně popisují použití vlastních programů. Jsou rozsáhlé a detailně ilustrované obrazovým materiálem neboť mají sloužit v naší laboratoři jako manuály k vzniklým programům.

1. Experiment

1.1 Popis experimentu s klastry v molekulových paprscích

Experiment se provádí na zařízení používaném k přípravě a studiu klastrů v molekulových paprscích. Aparatura pochází z Max-Planck Institutu für Strömungsforschung in Göttingenu a od roku 2005 je provozována v České republice v laboratoři Dynamiky molekul a klastrů v Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR. Experiment spočívá v kombinaci metod molekulových paprsků s laserovými metodami.

System se skládá ze dvou hlavních částí: první částí je vakuový systém pro přípravu klastrů v molekulových paprscích, druhá část je laserový systém pro fotodisociaci a fotoionizaci klastrů zářením vhodné vlnové délky. Schéma celé aparatury je znázorněn na obrázku číslo (1.1).



Obrázek 1.1: Schéma aparatury (Převzato z [2])

První část vakuové aparatury slouží k tvorbě klastrů a druhá na práci s nimi a jejich detekci. Supersonickou expanzí plynu do vakua v komoře S1 se vytvoří klastry s určitým rozdělením velikostí. V komoře S2 můžeme vytvořit paprsek atomů (např. He), který srážíme s klastry v komoře SC a tím lze velikostně selektovat malé neutrální klastry. Většina experimentů, zejména s většími klastry, však probíhá přímo v primárním klastrovém paprsku s určitým rozdělením velikosti klastrů. Studované molekuly mohou být v klastrech zakomponovány buď přímo v expanzi nebo nachytány na klastry v tzv. „pick-up“ komůrce. V další komoře TOFC mohou být zářením multifotonově ionizovány a měřena hmotnostní spektra iontových fragmentů „time-of-flight“ spektrometrem Wiley-McLarenova typu

(WM TOF). Nebo může být molekula fotodisociována a vybrané fragmenty fotoionizovány rezonančním procesem a po té je TOF spektrometrem získáno spektrum kinetických energií (KED) vzniklých fragmentů. Klastř může být namísto UV záření ionizován elektronem v další vakuové komoře QMSC a iontové fragmenty jsou detekovány kvadruolovým hmotnostním spektrometrem (QMS).

Ve fotodisociačním experimentu obvykle měříme jako fragmenty H - atomy. Vodíkové fragmenty jsou fotoionizovány rezonančním multifotonovým ionizačním procesem (REMPI = Resonance - Enhanced Multiphoton Ionization) při vlnové délce laserové pulsu 243,07 nm (= 5,1 eV). Molekuly v klastrech mohou být předtím fotodisociovány jiným fotonem o stejné vlnové délce během stejného laserového pulsu nebo synchronizovaným laserovým pulsem o vlnové délce 193 nm (= 6,4 eV). Ve fotoionizačním experimentu jsou klastry nebo jejich fragmenty ionizovány nerezonačně absorpcí několika fotonů. Tyto experimenty jsou typicky prováděny pouze s jedním laserem (obvykle s laserem o vlnové délce 193 nm, který může poskytnout vyšší fotonový tok k usnadnění multifotonového procesu) [2].

1.2 Molekulové paprsky a klastry

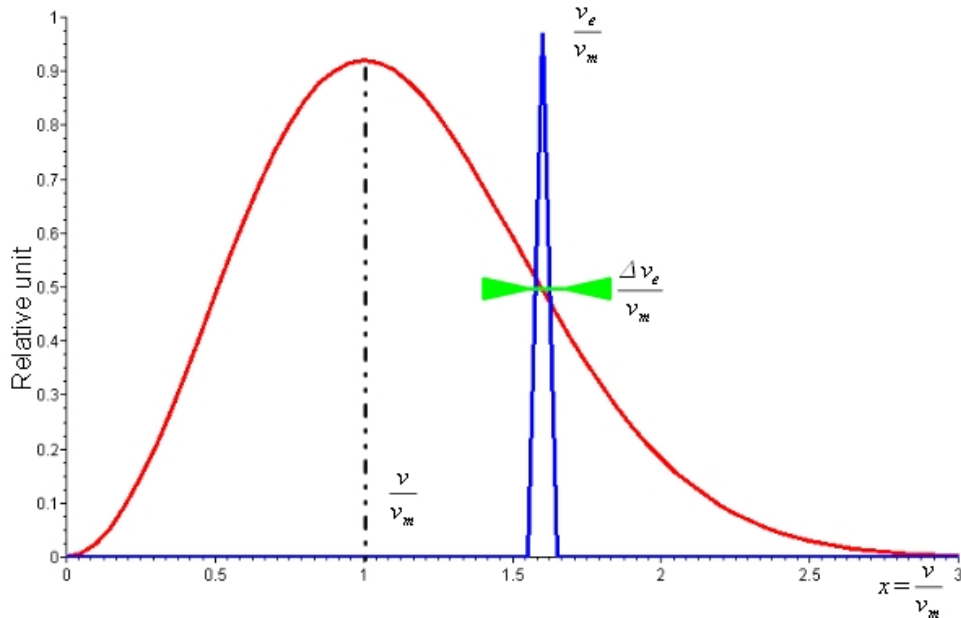
Klastry v molekulových paprscích se připravují expanzí plynu skrz trysku do vakua [1]. Pokud je střední volná dráha mezi srážkami molekul plynu mnohem menší než průměr trysky ($\lambda \ll d$), dochází během expanze k mnoha srážkám, které vedou k lokální rovnováze v každém bodě proudnice plynu. Za těchto podmínek jsou molekuly plynu urychlovány směrem k ústí trysky, kde dosahují lokální rychlosti zvuku. Ve vakuu pak dosahují supersonických (nadzvukových) rychlostí. Během procesu urychlování částic se vlivem srážek mění tepelná energie plynu do směrovaného toku částic rychlostí u s poměrně úzkým rozdělením. Tento děj se nazývá supersonická expanze a lze ji popsat jako adiabatický isoentropický proces během něhož se původní entalpie plynu h_0 proměňuje v kinetickou energii směrovaného toku molekul: $h_0 = c_p T_0 = h + \frac{1}{2} m u^2 = c_p T + \frac{1}{2} m u^2$. Zbytková entalpie h (teplota T) charakterizuje statistické rozdělení rychlostí molekul okolo rychlosti proudění u paralelně a kolmo na ni a také zbytkové rotační a vibrační vzbuzení molekul. Expanze dosáhne maximální rychlosti $v_{max} = \sqrt{\frac{2c_p T_0}{m}} = \sqrt{\frac{2k_B T_0}{m} \frac{\gamma}{\gamma-1}}$, když je vnitřní vzbuzení molekul nulové $T = 0$.

Před supersonickou expanzí je pro ideální plyn rychlost částic popsána Maxwell - Boltzmannovým rozdělením rychlostí:

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

s nejpravděpodobnější rychlostí, která se určí extrém rozdělovací funkce $\frac{\partial \rho(v)}{\partial v} = 0$, $v_{max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$. Po supersonické expanzi do vakua se profil rozdělení rychlostí částic změní do peaku konečné šířky. Náčrtek srovnání těchto dvou rozdělení je znázorněn na obrázku číslo (1.2). Expanzí se jednak nejpravděpodobnější rychlost zvětší a rozdělení se podstatně zúží. Je to

způsobeno tím, že se molekuly častými vzájemnými srážkami při expanzi všechny urychlí v podstatě na stejnou rychlost ve směru expanze. Šířka rozdělení je často označována jako FWHM, což je šířka peaku v polovině jeho výšky, jak ilustruje obrázek číslo (1.2) s Maxwell - Bolzanovým rozdělením:



Obrázek 1.2: Maxwell - Bolzanovovo rozdělení rychlostí a rozdělení po supersonické expanzi

Nejpravděpodobnější rychlost klastrů po supersonické expanzi lze určit vztahem odvozeným výše z [2]:

$$v = v_{max} = \sqrt{\frac{2k_B T_0}{m} \frac{\gamma}{\gamma - 1}} = v_m \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (1.2)$$

Pro ideální plyn je $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$, po dosazení je tedy střední rychlost klastrů a molekul v paprsku je 1,6 násobek nejpravděpodobnější rychlosti Maxwell - Boltzmannova rozdělení. Na obrázku číslo (1.2) je červenou křivkou načrtnuto rozdělení rychlostí částic před supersonickou expanzí a modrá křivka znázorňuje distribuci rychlosti částic po expanzi.

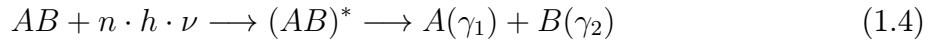
Přestože při expanzi se molekuly ochlazují, tak si zachovávají určitou zbytkovou tepelnou rychlost $\alpha = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ definovanou konečnou teplotou T , kterou molekuly dosáhly po supersonické expanzi. Ochlazení molekul, tj. kvalita expanze, je charakterizováno tzv. rychlostním poměrem („Speed Ratio“) $S = \frac{v_\infty}{\alpha}$. Lze ukázat [1], že rychlostní poměr lze experimentálně určit jako

$$S \approx 2\sqrt{\ln(2)} \frac{v_e}{\Delta v_e} \quad (1.3)$$

kde v_e je experimentálně určená nejpravděpodobnější rychlost molekul a Δv_e je šířka peaku v polovině výšky maxima (FWHM) naměřené rychlosti.

1.3 Fotodisociace molekul

Jedním z hlavních experimentů na naší aparatuře je fotodisociace molekul v klastrech [3]. Fotodisociace je proces, při kterém se rozdělují molekuly na fragmenty po absorpci jednoho či několika fotonů. Za předpokladu, že energie dopadajících fotonů je větší než vazebná energie některé vazby, může dojít k rozpadu molekuly na dvě či více částí tj. k disociaci. Fotodisociace molekuly AB prostřednictvím energie n absorbovaných fotonů o frekvenci ν je schématicky vyjádřena rovnicí (1.4). Energie dodaná fotonu způsobí přechod molekuly do vyššího energetického stavu $(AB)^*$, který už není vázaný, a molekula fragmentuje na produkty A a B o vnitřním stavu γ_1 a γ_2 .



kde h je Planckova konstanta.

Energetická bilance fotodisociace je shrnuta v rovnici:

$$E_{int}(AB) + n \cdot h \cdot \nu = D_0 + E_{kin}(A) + E_{kin}(B) + E_{int}(A) + E_{int}(B) \quad (1.5)$$

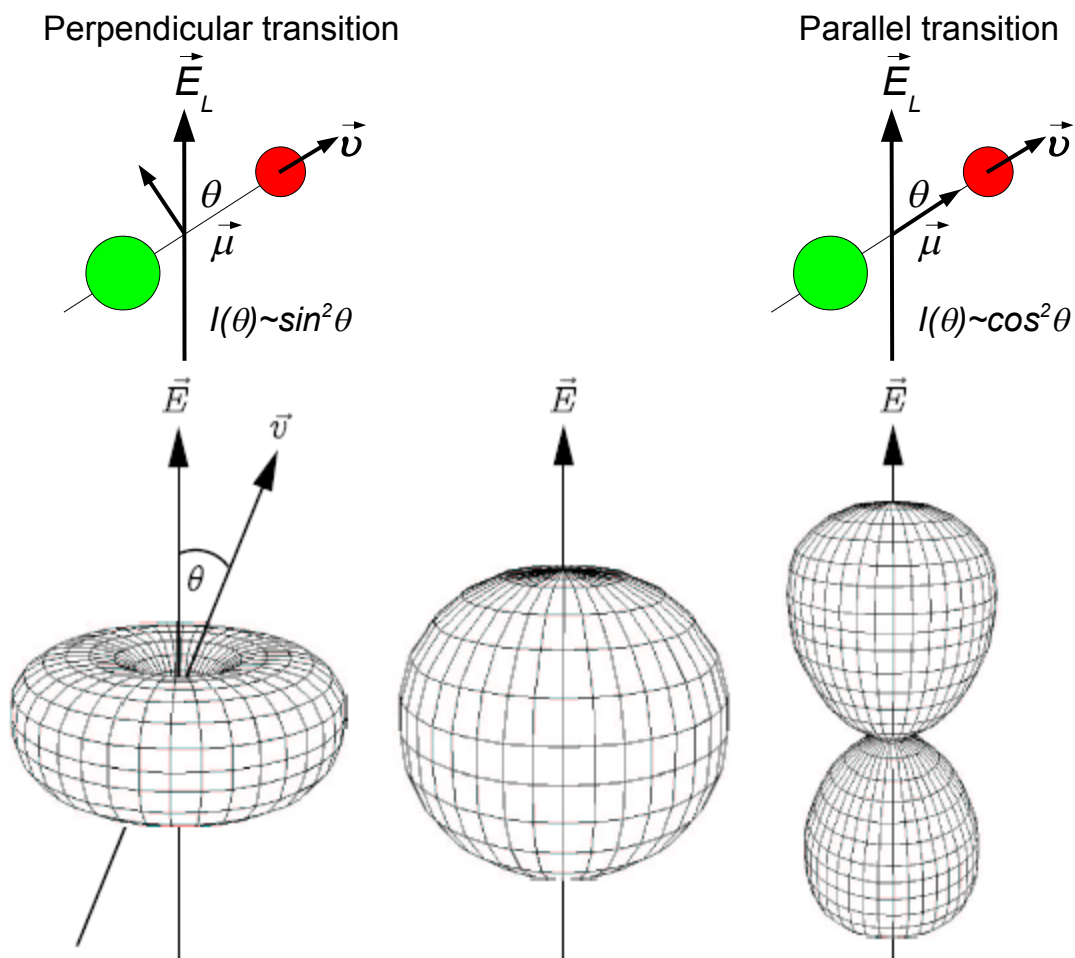
kde na levé straně je energie vstupující do systému. $E_{int}(AB)$ je vnitřní energie molekuly AB, která je disociována laserovým pulsem o energii $n \cdot h \cdot \nu$ (v našem případě používáme jednofotonový proces tj. $n = 1$). Část této energie je spotřebována na disociaci D_0 . Část zbylé energie je převedeno do kinetické energie rozdisociovaných fragmentů $E_{kin}(A)$, $E_{kin}(B)$ a do jejich vnitřních energií $E_{int}(A)$, $E_{int}(B)$. Vnitřní energie částic se skládá z elektronické energie E_{el} , dále v případě molekulových fragmentů z vibrační E_{vib} a rotační E_{rot} energie, jak je uvedeno v rovnici:

$$E_{int} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (1.6)$$

Fotodisociace je v zásadě anizotropní proces, který je charakterizován několika vektorovými veličinami. Tyto vektory jsou: vektor elektrického pole lineárně polarizovaného UV záření \vec{E}_L , přechodový dipólový moment mezi základním a vzbuzeným $(AB)^*$ stavem molekuly $\vec{\mu}$ a vektor relativní rychlosti vzniklých fragmentů \vec{v} . Při fotodisociaci je klíčové do jakého excitovaného elektrického stavu $(AB)^*$ je molekula vzbuzena a se kterými výslednými stavy fragmentů A(γ_1) a B(γ_2) tento stav koreluje. Každému přechodu do vzbuzeného stavu odpovídá určitá energie a jistý anizotropní faktor β , který charakterizuje $\vec{E}_L - \vec{\mu} - \vec{v}$ korelaci a anizotropii procesu dle vztahu:

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos(\theta))] \quad (1.7)$$

kde $I(\theta)$ popisuje prostorové rozdělení fragmentů po fotodisociaci vzhledem k vektoru \vec{E}_L , θ je úhel mezi vektorem elektrického pole lineárně polarizovaného laserového pulzu \vec{E}_L a výslednou relativní rychlostí fragmentů \vec{v} . Anisotropický faktor β je z intervalu $[-1; +2]$. Krajní hodnoty odpovídají kolmému (-1) a paralelnímu (+2) přechodu. Na obrázku číslo (1.3) je ilustrováno prostorové rozdělení pravděpodobnosti směru rychlosti pro kolmý, resp. isotropní, resp. vodorovný přechod tj. pro $\beta = -1$, resp. $\beta = 0$, resp. $\beta = 2$. $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$ je Legendreův polynom druhého stupně.



Obrázek 1.3: Pravděpodobnost rozpadu (Převzato z [2])

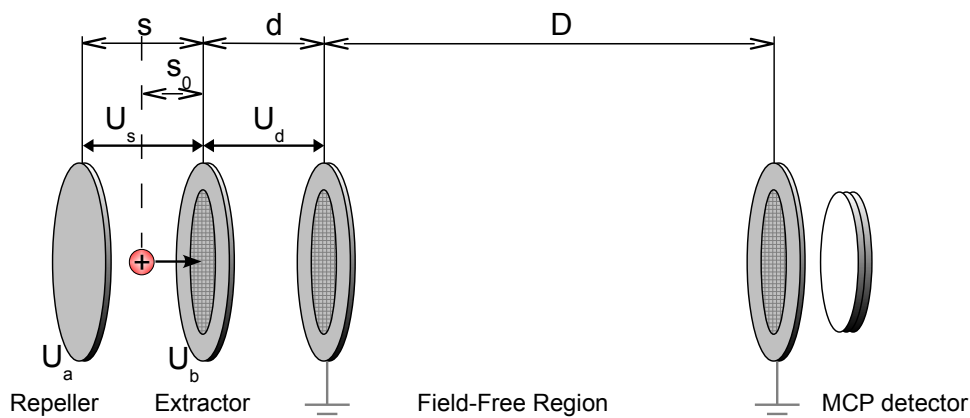
1.4 Metody „time-of-flight“

Používaným TOF spektrometrem je model Wiley-McLarenova typu [4]. V našem experimentu měříme, za jak dlouho po fotodisociaci dolétne ionzovaný fragment do detektoru.

Vstupní štěrby jsou opatřeny vysokotransmisními niklovými sítkami, které zabezpečují homogenitu extrakčního pole a zabraňují jeho deformaci. Jako iontový detektor slouží mikrokanálová destička (MCP - Multichannel Plate) v Chevronově uspořádání. Zobrazování a ukládání měřených signálů se vzhledem k vysokým frekvencím snímání provádí pomocí digitálního osciloskopu (Tektronix TDS 520, 500 MHz). Startovním signálem měření je náběžná hrana laserového pulsu, která se určuje pomocí rychlé fotodiody. Maximální používané rozlišení spektrometru je 2 ns.

Spektrum naměřené po jednom laserovém pulsu se skládá z pouhých několika stovek jednotlivých událostí a jako takové nám nedává spolehlivou výpověď. Za účelem potlačení statistického šumu se proto každé měření získává jako průměr z několika tisíců měření jednotlivých laserových pulsů (obvykle se jedná o 10 000 pulsů, tj. celková doba akumulace signálu jednoho spektra je cca 20 min).

Detekce ve spektrometru probíhá na základě přesného měření časů, ve kterých ionty dosahují detektoru. Celková doba letu iontu t_c se skládá ze tří částí, ve kterých na něj působí různě silná elektrická pole na odlišně dlouhých úsecích dráhy. Situace je naznačena na obrázku číslo (1.4). Označme si tyto části jako extrakční část obsahující pole $E_s = \frac{U_s}{s}$, akcelerační s polem $E_d = \frac{U_d}{d}$ a část volného letu o délce D neobsahující pole žádné.



Obrázek 1.4: Schéma TOF (Převzato z [2])

Tvar TOF spekter ovlivňují v zásadě dva fyzikální procesy. V tom prvním záleží na místě, ve kterém dojde k ionizaci částice. Ionty, které vznikly dále od extrakční elektrody opustí extrakční pole s větší energií, tj. rychlostí, než ionty o stejné hmotnosti, které vznikly blíže k extrakční elektrodě. Ty opustí extrakční pole dříve, ale za to jsou pomalejší. Proto budou v průběhu letu v oblasti bez pole ty rychlejší ionty předhánět ty pomalejší. Ionty o stejné hmotnosti, které startovaly z různých míst v extrakčním poli tedy přiletí do detektoru v různých časech. Dochází tudíž k rozmazání hmotnostního peaku ve spektru. Tento efekt lze minimalizovat fokusací ionizačního laseru do co nejmenšího objemu. Navíc lze umístit detektor právě do vzdálenosti, kde se rychlejší a pomalejší ionty potkávají a tím rovněž minimalizovat rozmazání peaku. To je v podstatě princip tzv. prostorové fo-

kusace, který užívá TOF spektrometr Wiley - McLarenova typu a bude později rozebrán a matematicky odvozen v následující kapitole. Z praktických důvodů se k dosažení fokusační podmínky nepoužívá měnění dráhy D , ale poměru $\frac{U_s}{U_d}$ viz vzorec (1.14).

Druhým jevem ovlivňující tvar hmotnostního peaku je nenulovost vektoru počáteční rychlosti. Část kinetické energie iont získá od elektrického pole. Další díl získá již při fotodisociaci (viz rovnice (1.5)). Takže i když ionty budou vznikat na místě se stejnou intenzitou elektrického pole, budou mít po opuštění pole různé rychlosti v závislosti na tom, kterým směrem fragmenty po disociaci původně vyletovaly. Takže šířka TOF peaku bude záviset na velikosti energie uvolněné fotodisociací. Rychlost, jejíž velikost je úměrná kinetické energii, je ovšem vektorového charakteru. Takže musíme brát v úvahu i směr počáteční rychlosti. Tohoto jevu se nemůžeme zbavit, pro ionty s nenulovou počáteční rychlostí. Ale lze tento efekt minimalizovat přiložením vysokého napětí na extrakční elektrodu. Čímž dostaneme spektrum hmotnostního rozdělení vzniklých iontů. To je rozebráno v podkapitole (1.4.2). Naopak při užití malého napětí a zachování fokusační podmínky (1.14) dostaneme spektrum kinetických energií fragmentů. Výsledný tvar TOF peaku tedy odráží počáteční rozdělení kinetických energií fragmentů. Tohoto módu TOF spektrometru (tzv. mód s nízkým polem) se využívá, abychom se dozvěděli něco více o samotné fotodisociaci. Což je rozebráno v podkapitole (1.4.3).

1.4.1 Pohyb částice v TOF spektrometru

V této podkapitole se budeme věnovat odvození rovnice pro pohyb iontů v TOF spektrometru. Vznikne-li tedy v prostoru, který je na obrázku (1.4) označen \oplus , iont je poli E_s a E_d urychlen a nasměrován do detektoru. Během tohoto procesu je mu předána energie $q_e U_0 = q_e (\frac{s_0}{s} U_s + U_d)$. Po překonání volné dráhy D pak iont dorazí do detektoru v čase.

$$t_c = t_s + t_d + t_D \quad (1.8)$$

kde t_s je doba strávená v extrakčním poli E_s , t_d je doba strávená v akceleračním poli E_d a t_D je čas potřebný k překonání vzdálenosti D , kde není elektrické pole.

To, že se ionizace odehrává v konečném objemu, má za důsledek, že energii předanou iontu během urychlujícího procesu $q_e U$, která je závislá na poloze, lze vyjádřit pomocí parametru k jako odchylku od střední energie, tj. $q_e U = k q_e U_0$, kde $k = \frac{s_0}{s}$ je poměr vzdálenosti místa, kde iont vznikl, od extrakční elektrody s_0 ku vzdálenosti mezi extrakční elektrodou a reperem. Při předpokladu přímočarého stejnosměrného urychlení iontu dává řešení příslušné pohybové rovnice pro doby letu následující hodnoty.

$$t_s = \frac{2s}{\sqrt{\frac{2q_e U_0}{m}}} \frac{U_0}{U_s} \sqrt{k - \frac{U_d}{U_0}} \quad (1.9a)$$

$$t_d = \frac{2d}{\sqrt{\frac{2q_e U_0}{m}}} \frac{U_0}{U_d} \left(\sqrt{k} - \sqrt{k - \frac{U_d}{U_0}} \right) \quad (1.9b)$$

$$t_D = \frac{D}{\sqrt{\frac{2q_e U_0}{m}}} \sqrt{\frac{1}{k}} \quad (1.9c)$$

Po dosazení těchto časů do rovnice (1.8) ji pak lze upravit na následující výraz obsahující na k nezávislé parametry C, A, n a p:

$$t(k) = C \left[\frac{A}{\sqrt{k}} + nA\sqrt{k} + \frac{(1+nA)}{\sqrt{k-p}} \right] \quad (1.10)$$

kde

$$C = \frac{2s}{\sqrt{\frac{2q_e U_0}{m}}} \frac{U_0}{U_s} \quad (1.11a)$$

$$A = \frac{D}{2s} \frac{U_s}{U_d} \quad (1.11b)$$

$$n = \frac{2d}{D} \frac{U_0}{U_d} \quad (1.11c)$$

$$p = \frac{U_d}{U_0} \quad (1.11d)$$

Naším cílem je, abychom zajistili časovou fokusaci doby přiletu iontů, které pocházejí z různých počátečních pozic, do detektoru. Toho dosáhneme odvozením z rovnice:

$$\frac{\partial^j t(k)}{\partial k^j} \Big|_{k=1} \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{pro } j = 1, 2, 3, \dots \quad (1.12)$$

Řešením je rovnice:

$$(1 - nA) = A(2j - 1 - n)(1 - p)^{j-\frac{1}{2}} \quad \text{pro } j = 1, 2, 3, \dots \quad (1.13)$$

ze kterého dostáváme fokusační podmínku prvního druhu pro $j = 1$:

$$D = 2s_0 \delta^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{1}{\delta + \sqrt{\delta}} \frac{d}{s_0} \right) \quad (1.14)$$

kde $s_0 = \frac{s}{U_s}(U_0 - U_d)$ je střední dráha v extrakčním poli a $\delta = \frac{U_0}{U_0 - U_d} = 1 + \frac{s}{s_0} \frac{U_d}{U_s}$

V případě jednostupňového TOF spektrometru ($d = 0$) je pro splnění fokusační podmínky nutno udržovat pevnou délku volné dráhy $D = 2s_0$. Zvýšení rozlišení TOF spektrometru $\frac{m}{\Delta m} \propto \frac{t^2}{(\Delta t)^2}$, a tedy prodloužení celkový čas t_c délky volné dráhy D , je možné docílit zařazením druhého akceleračního stupně. Požadovaná délka volné dráhy se pak dá docílit vhodným nastavením parametru δ , tj. nastavením v hodnotách poměru extrakčního U_s a akceleračního napětí U_d

Rovnici (1.10) lze zapsat jako

$$t_c = \sqrt{\frac{2m}{q}} \left(\frac{s}{U_s} \sqrt{\frac{s_0}{s} U_s} + \frac{d}{U_d} \left(\sqrt{\frac{s_0}{s} U_s + U_d} - \sqrt{\frac{s_0}{s} U_s} \right) + \frac{D}{2\sqrt{\frac{s_0}{s} U_s + U_d}} \right) \quad (1.15)$$

Protože ionty mají nenulovou počáteční kinetickou energii U_i , musíme předchozí rovnici upravit takto:

$$t_c = \sqrt{\frac{2m}{q}} \left(\frac{s}{U_s} \left(\sqrt{\frac{s_0}{s} U_s + U_i} - \sqrt{U_i} \right) + \frac{d}{U_d} \left(\sqrt{U_i + \frac{s_0}{s} U_s + U_d} - \sqrt{U_i + \frac{s_0}{s} U_s} \right) + \frac{D}{2\sqrt{U_i + \frac{s_0}{s} U_s + U_d}} \right) \quad (1.16)$$

V tomto přiblížení předpokládáme pouze dva směry pohybu iontů a to přímo k detektoru a ve směru přímo opačném, tj. kinetická energie fragmentů po fotodisociaci U_i se k energii dodaná polem buď přičítá nebo se od ní odčítá $-U_i$.

1.4.2 Hmotnostní spektrometrie

Obrácením rovnice (1.16) tj. vyjádření hmotnosti disociovaných částic na čase potřebném k překonání dráhy od místa disociace k detektoru dostáváme vztah:

$$m = \frac{e}{2m_u} \left(\frac{t_c}{\frac{s}{U_s} \left(\sqrt{U_i + \frac{s_0}{s} U_s} - \sqrt{U_i} \right) + \frac{d}{U_d} \left(\sqrt{U_i + \frac{s_0}{s} U_s + U_d} - \sqrt{U_i + \frac{s_0}{s} U_s} \right) + \frac{D}{\sqrt{\frac{s_0}{s} U_s + U_d + U_i}}} \right)^2 \quad (1.17)$$

kde e je elementární náboj, m_u je atomová hmotnostní konstanta, U_i je kinetická energie částic po disociaci.

V modu hmotnostního spektrometru však využíváme vysoká extrakční napětí $U_s, U_d \gg U_i$. Proto lze U_i zanedbat a rovnici (1.17) zjednodušit a získat vztah mezi měřenou dobou průletu t_c a hmotností částice m , čímž dostáváme rovnici:

$$m = \frac{e}{2m_u} \left(\frac{t_c}{\frac{s}{U_s} \sqrt{\frac{s_0}{s} U_s} + \frac{d}{U_d} (\sqrt{\frac{s_0}{s} U_s + U_d} - \sqrt{\frac{s_0}{s} U_s}) + \frac{D}{\sqrt{\frac{s_0}{s} U_s + U_d}}} \right)^2 \quad (1.18)$$

1.4.3 Spektroskopie kinetické energie fragmentů

Princip tohoto měření spočívá v zachování informace o počáteční rychlosti (energii U_i) iontu s níž vznikl. Pro toto měření je nutné z rovnice (1.16) vyjádřit vztah závislosti času stráveného letem částice od místa disociace k detektoru na kinetickou energii U_i částice vzniklé disociací, kde hmotnost částic m je konstantní. Protože zde kinetická energie vystupuje v mnohočlenech pod odmocninou a nelze tento mnohočlen odmocnit, byl použit Taylorův rozvoj pro obecnou mocninu [17]:

$$(a + x)^n = a^n \left(1 + \frac{x}{a} \right)^n \quad (1.19)$$

Nutná úprava obecné mocniny dvojčelnu pro další výpočet, kde a je konstanta, x je proměnná. V našem případě je x kinetická energie U_i , konstanta a je $\frac{s_0}{s} U_s$ resp. $\frac{s_0}{s} U_s + U_d$.

$$(1 \pm x)^{\frac{1}{2}} = 1 \pm \frac{1}{2}x + \frac{1}{8}x^2 \dots \quad (x \leq 1) \quad (1.20a)$$

$$(1 \pm x)^{-\frac{1}{2}} = 1 \mp \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2 \dots \quad (x < 1) \quad (1.20b)$$

Kde byl vzat pouze první a druhý člen Taylorovy posloupnosti, poté provedeme substituci $x = \sqrt{U_i}$, čímž byla získána kvadratická rovnice v podobě:

$$a_2 x^2 + a_1 x + a_0 = 0 \quad (1.21)$$

kde příslušné koeficienty jsou:

$$a_0 = \left(\frac{s}{U_s} - \frac{d}{U_d} \right) \sqrt{\frac{s_0}{s} U_s} + \frac{d}{U_d} + \sqrt{\frac{s_0}{s} U_s + U_d} + \frac{D}{2} \frac{1}{\sqrt{\frac{s_0}{s} U_s + U_d}} - t \sqrt{\frac{q}{2m}} \quad (1.22a)$$

$$a_1 = -\frac{s}{U_s} \quad (1.22b)$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{s}{U_s} - \frac{d}{U_d} \right) \frac{1}{\sqrt{\frac{s_0}{s} U_s}} + \frac{1}{2} \frac{d}{U_d} \frac{1}{\frac{s_0}{s} U_s + U_d} - \frac{D}{4} \frac{1}{\left(\frac{s_0}{s} U_s + U_d \right)^{\frac{3}{2}}} \quad (1.22c)$$

Poté použijeme vzoreček pro určení kořenů kvadratické rovnice a po provedení zpětné substituce $U_i = x^2$ dostáváme přibližné řešení:

$$U_i = \left(\frac{-a_1 \pm \sqrt{a_1^2 - 4 \cdot a_0 a_2}}{2 \cdot a_2} \right)^2 \quad (1.23)$$

Po dosazení rovnic (1.22) do rovnice (1.23) dostáváme vztah pro výpočet kinetické energie z měřeného času průletu. Ovšem fyzikálním řešením je pouze jeden z kořenů. Tento kořen vybereme následovně. Do rovnice (1.16) dosadíme $U_i = 0$. Vyjde nám čas t_{c0} , tj. čas za jaký přiletí do detektoru částice s nulovou kinetickou energií. Pak tento čas dosadíme do vztahu (1.23) a vybereme to řešení, pro které vyjde nula U_i , protože to jsme předpokládali při výpočtu t_{c0} . Pak můžeme vztah (1.23) s odpovídajícím znaménkem použít i pro $U_i > 0$.

Toto řešení platí pro případ, kdy částice letí přímo do detektoru. Pro částice letící ve směru opačném dosadíme do výchozí rovnice (1.16) místo U_i člen $-U_i$ a místo $\sqrt{U_i}$ člen $-\sqrt{U_i}$. Což vyjadřuje, že částice letí nejdříve směrem od detektoru a je elektrickým polem nasměrována do detektoru. Když celý postup popsany výše zopakujeme dostáváme koeficienty kvadratické rovnice (1.21), které vypadají takto:

$$a_0 = \left(\frac{s}{U_s} - \frac{d}{U_d} \right) \sqrt{\frac{s_0}{s} U_s} + \frac{d}{U_d} + \sqrt{\frac{s_0}{s} U_s + U_d} + \frac{D}{2} \frac{1}{\sqrt{\frac{s_0}{s} U_s + U_d}} - t \sqrt{\frac{q}{2m}} \quad (1.24a)$$

$$a_1 = \frac{s}{U_s} \quad (1.24b)$$

$$a_2 = -\frac{1}{2} \left(\frac{s}{U_s} - \frac{d}{U_d} \right) \frac{1}{\sqrt{\frac{s_0}{s} U_s}} - \frac{1}{2} \frac{d}{U_d} \frac{1}{\frac{s_0}{s} U_s + U_d} + \frac{D}{4} \frac{1}{\left(\frac{s_0}{s} U_s + U_d \right)^{\frac{3}{2}}} \quad (1.24c)$$

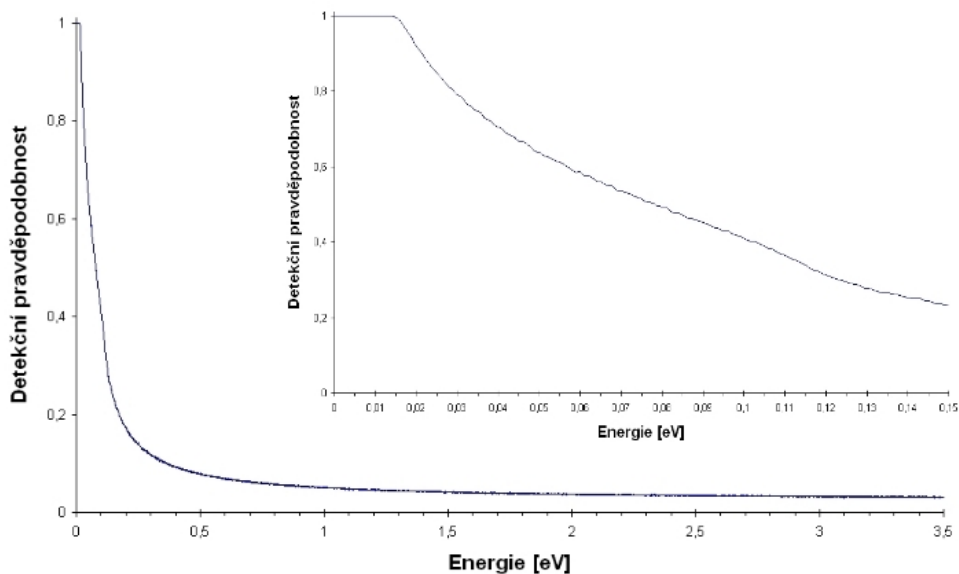
S těmito koeficienty dále nakládáme jako v předchozím případě.

Jedná se pouze o aproximaci, která je přesná na dvě desetinná místa. Vzhledem k chybě měření, jak počítač zachází s čísly a jejich reprezentací v paměti je toto přiblížení velmi přijatelné. Z použití Taylorova rozvoje (1.20) plyne podmínka pro oprávněnost a platnost řešení, která je $\frac{x}{a} < 1$. Po dosazení našich konkrétních proměnných dostáváme $\frac{U_i}{\frac{s_0}{s} U_s} < 1$ a po úpravě jsme obrželi limitující podmínky pro kinetickou energii $U_i < \frac{s_0}{s} U_s$ a $U_i < \frac{s_0}{s} U_s + U_d$. Z toho vyplývá, pro které hodnoty kinetické energie U_i při zadaných hodnotách extrakčního a akceleračního napětí bude použití Taylorova rozvoje matematicky korektní. To znamená, do jaké maximální hodnoty kinetické energie U_i můžeme tento odhad použít.

Vzniklé ionty se po fotodisociaci rozlétávají s určitou pravděpodobností různými směry, takže ionty s větší kinetickou energií nejsou tímto elektrickým polem natolik ovlivněny, aby jejich trajektorie byla stočena do detektoru. Naopak ionty s malou kinetickou energií jsou elektrickým polem všechny strženy do detektoru. Závislost detekční pravděpodobnosti na kinetické energii pro faktor $\beta = -1$ z podkapitoly (1.3) a polarizaci laseru $\alpha = 0^\circ$ je vidět na obrázku (1.5). Tato data jsou nasimulována programem popsany v kapitole (2.2) a pro často opakované parametry byla napočítána, tabelována a jsou použita v programu zmíněném v příloze (F).

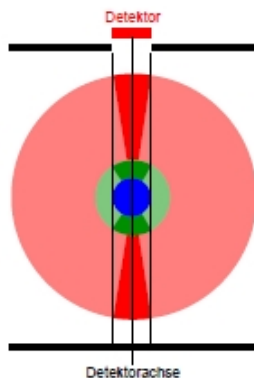
Pro přepočítání TOF spektra na rozdělení kinetických energií lze využít vztah (1.23) k převodu měřených časů t na kinetické energie fragmentů po disociaci U_i a příslušné spektrum pak navíc vydělíme spočtenou detekční pravděpodobností.

Průběh detekční pravděpodobnosti, která je na obrázku číslo (1.5), má následující důvod. Fragmenty bez počáteční rychlosti nebo jen s velmi malou, jsou detekovány vždy. I když neletí přímo do detektoru. Fragmenty s vyšší energií jsou detekovány pouze v případě,



Obrázek 1.5: Detekční pravděpodobnost pro $\beta = -1$ a $\alpha = 0^\circ$

že letí přímo do detektoru nebo přímo v opačném směru od něj a jsou posléze obráceny směrem k detektoru. Tento princip je znázorněn na obrázku číslo (1.6). Fragменты jsou urychlovány elektrickým polem směrem do detektoru. Poloměr kružnice je přímo úměrný velikosti rychlosti. Směr rychlosti fragmentů, které s určitou rychlostí doletí do detektoru, jsou znázorněny tmavší barvou výplně kruhu. Směr rychlosti fragmentů je elektrickým polem stáčen směrem k detektoru. Fragменты s větší velikostí rychlosti, jejichž směr není přímo do detektoru, jsou odchýleny k elektrodě, na kterou narazí.



Obrázek 1.6: Detekce (převzato z [18])

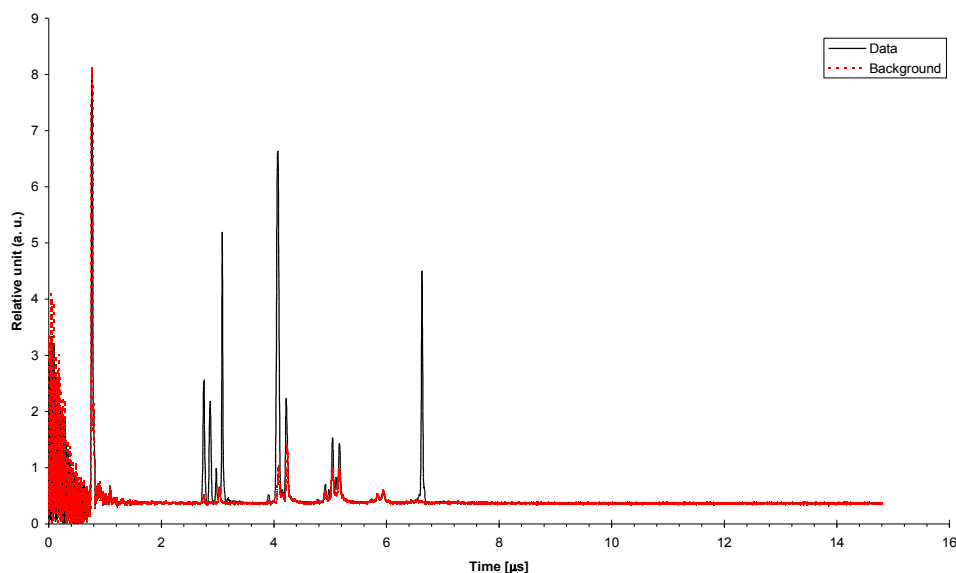
2. Programy k vyhodnocování experimentu

2.1 Program k vyhodnocení v průběhu měření

Pro okamžité vyhodnocení experimentu slouží dva programy vytvořené v prostředí LabView[®]. Program, popsáný v podkapitole číslo (2.1.1), převádí časovou osu na hmotnostní osu dle vztahů popsáný v podkapitole číslo (1.4.2). Druhý program, který je popsán v podkapitole číslo (2.1.2), převádí časovou osu na osu kinetické energie vznikajících fragmentů dle vztahu odvozených v podkapitole číslo (1.4.3).

2.1.1 Vyhodnocování hmotnostních spekter

Funkce programu pro vyhodnocování hmotnostních spekter bude ilustrována na příkladu měření klastrů imidazolu. V našem experimentu imidazol sublimuje a jeho páry jsou neneseny Ar do trysky. Imidazol pak prodělá supersonickou expanzi do vakua, čímž vzniknou klastry. Klastry jsou poté fotoionizovány multifotonovým nerezonančním procesem s laserovým pulsem o vlnové délce 193 nm a vzniklé ionty se poté rozpadají na fragmenty. Vzniklé iontové fragmenty jsou analyzovány TOF spektrometrem v režimu s vysokým polem, tj. v módu hmotnostního spektrometru. Na obrázku číslo (2.1) vidíme TOF spektrum imidazolových klastrů, které následovně analyzujeme.

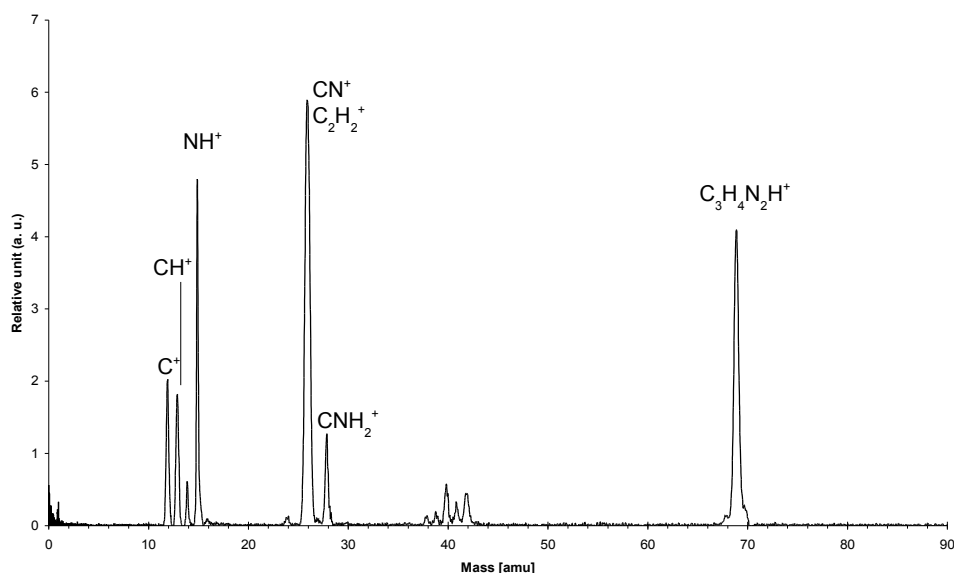


Obrázek 2.1: Zdrojová data - TOF spektrum

Při konverzi TOF spektra do hmotnostního spektra v prvním kroku jsou načtena zdrojová data z digitálního osciloskopu, která jsou na obrázku číslo (2.1) znázorněna spojitou černou čarou. Většinou však máme ve zdrojových datech nějaké pozadí, které program dokáže také odečíst, tj. spektrum, které naměříme v TOF spektrometru bez molekulového paprsku. Na obrázku číslo (2.1) je pozadí zakresleno přerušovanou červenou spojnici. Program umožňuje od zdrojových dat odečíst toto pozadí. Při použití dvou laserů může vzniknout časový posun mezi naměřením pozadím a zdrojovými daty. V programu můžeme tento časový posun manuálně vykompenzovat.

Po výše popsané úpravě dat program provede konverzi časové osy na hmotnostní osu s využitím rovnice číslo (1.18). Tím dostaneme výsledný graf, který je znázorněn na obrázku číslo (2.2).

Výsledné hmotnostní spektrum je na obrázku (2.2). Po fotodisociaci a fotoionizaci se imidazol rozpadá na lehké fragmenty, které jsou C^+ , CH^+ , NH^+ a CNH_2^+ , vzniká fragment o hmotnosti 26 amu, odpovídá to iontu buď CN^+ nebo $C_2H_2^+$, které nelze rozlišit. Ve spektru vidíme ještě jeden těžký fragment $C_3H_4N_2H^+$, které odpovídá protonované molekule imidazolu. Imidazolové molekuly jsou k sobě vázány vodíkovými vazbami, po jejich fotodisociaci vznikne nabitý fragment $C_3H_4N_2H^+$, který vidíme v hmotnostním spektru.

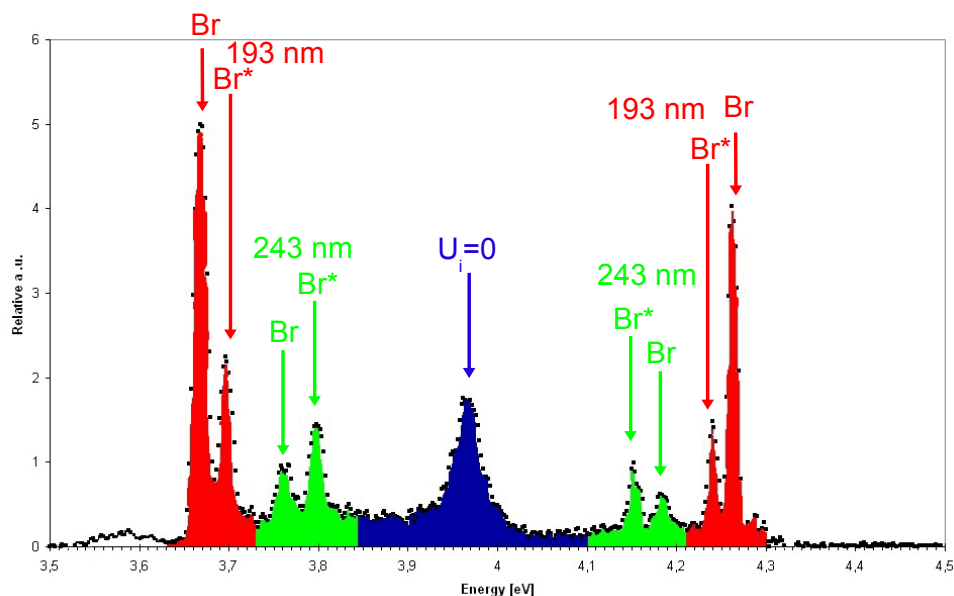


Obrázek 2.2: Hmotnostní spektrum

2.1.2 Vyhodnocování spekter kinetických energií

Nyní se budeme zabývat vyhodnocením spektra kinetické energie fragmentů vzniklých fotodisociací. Vezmeme si konkrétní příklad a to fotodisociaci $(\text{HBr})_n$ klastrů. Laserovým pulsem o vlnové délce 193 nm fotodisociujeme molekulu HBr na dva neutrální fragmenty H a Br. Poté vodíkový fragmenty ionizujeme REMPI procesem s použitím laserového pulsu o vlnové délce 243 nm. Díky tomu můžeme vodíkový fragment pozorovat ve WMTOF. Při fotodisociaci HBr vzniká Br, bude v základním stavu ($^2\text{P}_{\frac{3}{2}}$) nebo v elektronicky vzbuzeném stavu Br^* ($^2\text{P}_{\frac{1}{2}}$). Část energie se tedy uloží do energie vnitřního stavu Br. Zbylá část energie, kterou jsme molekule HBr dodali laserovým pulsem o vlnové délce 193 nm, je dále rozdělena do kinetické energie fragmentů H a Br resp. Br^* . Podle zákona zachování hybnosti se uvolněná energie rozdělí do kinetické energie H a Br v obráceném poměru jejich hmotností. Vodíkový fragment se bude pohybovat s větší rychlostí než Br fragment. Energetika tohoto procesu je vyjádřena v rovnici (1.5), kde $h\nu = 6.41$ eV pro 193 nm (a 5.10 eV pro 243 nm), $D_0(\text{HBr}) = 3.745$ eV a $E_{el}(\text{Br}^*) = 0.475$ eV. Z toho tedy vyplývá, že kinetická energie H-fragmentu při fotodisociaci 193 nm bude $E_{kin}(\text{H}) = 2.65$ eV resp. $E_{kin}(\text{H}) = 2.18$ eV pro vznik Br v základním resp. vzbuzeném Br^* stavu. Tento proces vytvoří dva peaky na obou okrajích spektra, které jsou na obrázku (2.3) vyznačené červeně. Peak, který leží blíže ke středu odpovídá pomalejším vodíkovým fragmentům, protože část energie je spotřebována na excitaci atomu Br na Br^* . Když k excitaci Br nedojde, H fragment bude mít větší kinetickou energii, takže se ve spektru objeví dva peaky dále od středu. K fotodisociaci HBr dochází také při použití laserového pulsu o vlnové délce 243 nm, který je používán k fotoionizaci H. Vznikají stejné fragmenty s energiemi 1.34 eV a 0,87 eV. To vytvoří dvě dvojice vnitřních peaků vyznačené zeleně ve spektru (2.3).

Z nastavení TOF spektrometru určíme pomocí rovnice (1.16) čas $t_{c_0} = 3,975\mu\text{s}$ pro $U_i = 0$. Čas t_{c_0} je střed spektra. Na obrázku číslo (2.3) vidíme středový peak, který odpovídá fragmentům s nulovou či malou kinetickou energií. To odpovídá H-atomům, které byly v klastru zachyceny po disociaci a ztratili svou kinetickou energii v neelastických srážkách s molekulami klastru. Tento jev se nazývá „cage effect“.



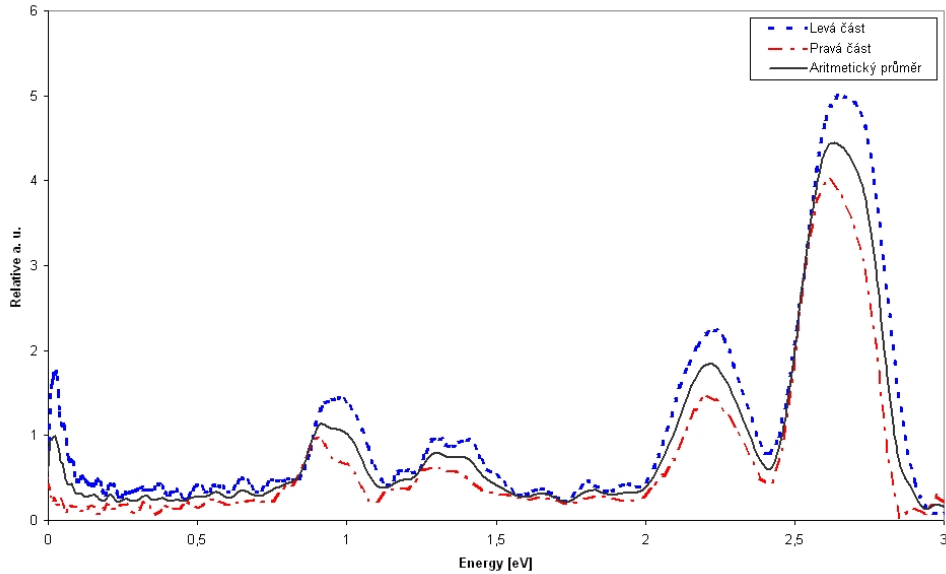
Obrázek 2.3: Zdrojová data - TOF spektrum

V této aproximaci uvažujeme pouze dva opačné směry pohybu částic. Buďto částice letí přímo do detektoru, proto přiletí do detektoru dříve než částice s nulovou kinetickou energií. Nebo ve směru přímo opačném, taková částice přiletí později než částice s nulovou kinetickou energií, protože potřebuje jistý čas, aby byla elektrickým polem otočena směrem k detektoru. Ke konverzi časové osy na osu kinetické energie U_i je proto použit vztah (1.23). Pro levou část spektra jsou použity koeficienty (1.22) a pro pravou část spektra koeficienty (1.24). Na grafu číslo (2.4) je přerušovanou čarou znázorněna překonvertovaná pravá část spektra a linkou složenou z čárek a teček je levá část spektra. Pro další výpočet jsme vzali aritmetický průměr z těchto dvou částí spektra.

Částice se však s určitou pravděpodobností, popsanou vztahem (1.7), rozletávají do všech směrů. Dále jsme neuvažovali fyzické rozměry spektrometru a přítomnost elektrod. Díky této skutečnosti nedolétnou všechny vzniklé částice do detektoru. To vyjadřuje detekční pravděpodobnost popsanou v podkapitole (1.4.3). Jedna detekční pravděpodobnost je na obrázku číslo (1.5). Detekční pravděpodobnosti jsou simulovány programem popsaným v podkapitole (2.2). Abychom výše překonvertovaná data více přiblížili fyzikálnímu ději, vydělíme je detekční pravděpodobností. Tím dostaneme spektrum, které je vykresleno na obrázku číslo (2.5).

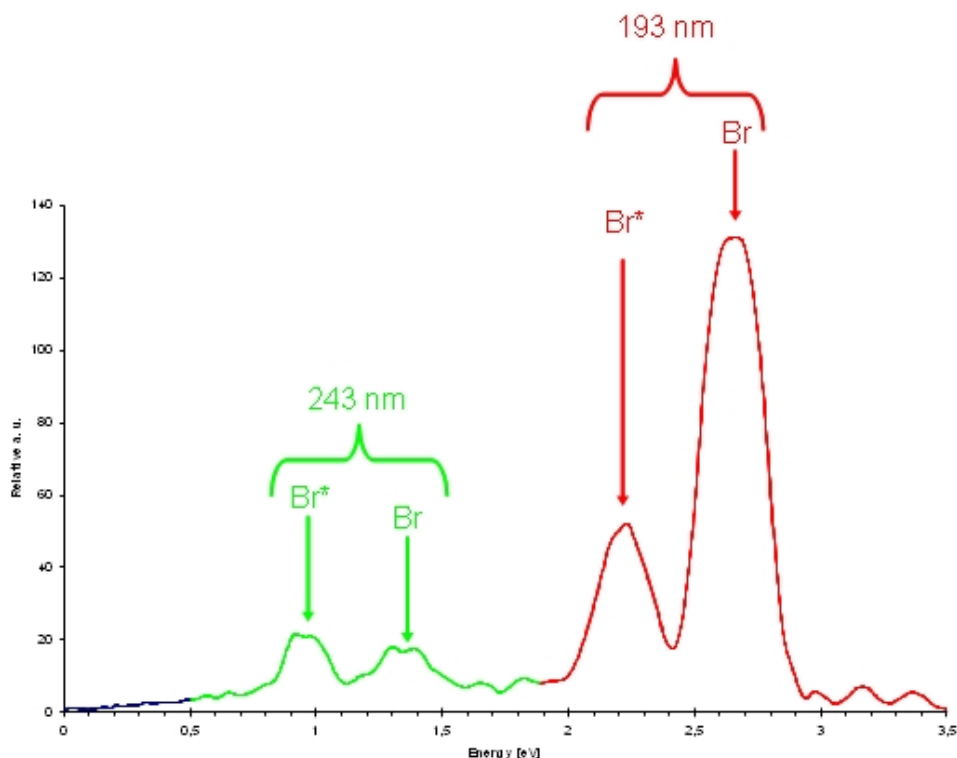
V TOF spektru, které je na obrázku číslo (2.3), je peak odpovídající nulové nebo malé kinetické energii fragmentů. Při konverzi do KED spektra, které je na obrázku číslo (2.5), se tento peak ztratil. Je to způsobeno právě viděním detekční pravděpodobností, která je pro energie blízké nule více než 10 krát větší než cca 1 - 2 eV. V TOF spektru tedy zachycené fragmenty snadno vidíme i když je jich relativně málo.

Na obrázku číslo (2.3) je vidět, že peaky, které odpovídají fragmentům, které letí přímo



Obrázek 2.4: Vypočtené spektrum kinetických energií

do detektoru, jsou větší, tj. ty napravo od středního peaku, než ty peaky, které odpovídají fragmentům letící směrem od detektoru. Neznamená to, že fragmentů letící směrem do detektoru je méně než fragmentů letící směrem od něho nýbrž to, že fragmenty letící směrem do detektoru sbíráme z většího prostorového úhlu než fragmenty startující opačným směrem, jak je znázorněno na obrázku číslo (2.6). Po fotodisociaci fragment získá směr a velikost rychlosti. Závislost detekce na velikosti rychlosti je popsána na obrázku číslo (1.6). Zatímco na obrázku číslo (2.6) je vidět, jak je to s doletem fragmentu do detektoru v závislosti na směru rychlosti vzniklého fragmentu. Fragmenty letící k detektoru, které mají odklon od směru přímého k detektoru menší jak α_1 , do detektoru doletí, ostatní narazí do elektrody. Když fragment letící směrem od detektoru má odklon od směru opačného k detektoru menší jak α_2 , stačí se vlivem elektrického pole otočit a vletět do detektoru, v opačném případě fragment narazí do elektrody a nebude zaznamenán. Úhel α_1 , odpovídající odklonu směru rychlosti fragmentů letících k detektoru, je menší než úhel α_2 , odpovídající odklonu směru rychlosti fragmentů letící od detektoru.

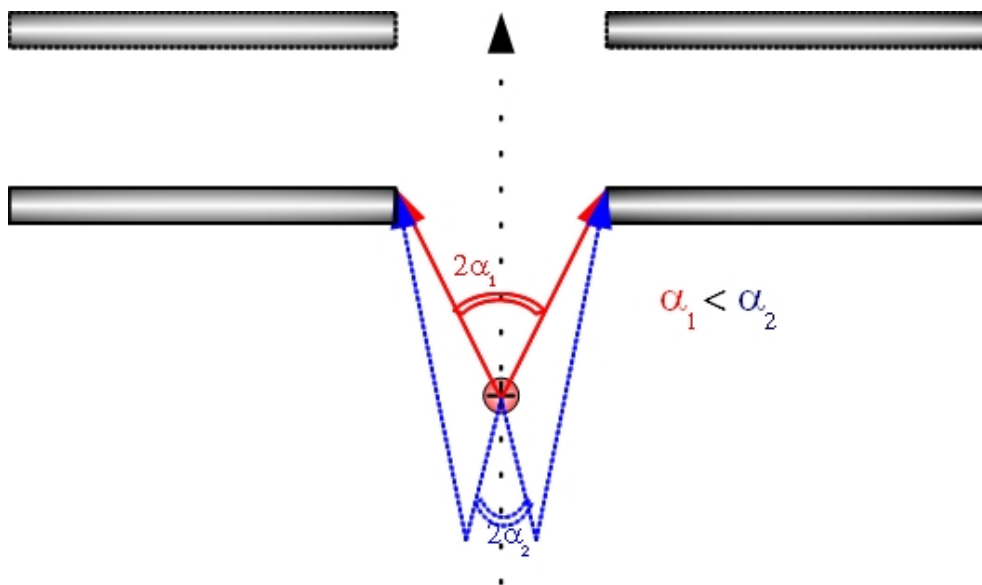


Obrázek 2.5: Vypočtené spektrum kinetických energií s detekční pravděpodobností

2.2 Program s Monte-Carlo simulací

Tento program slouží k úplnému vyhodnocení fotodisociačního experimentu. Vyhodnocovací program je rozdělen do několika částí. Program je rozdělen na část fitovací a simulační. Fitovací část vygeneruje energetické spektrum fitováním naměřených spekter. Simulační část umožňuje nasimulovat jak vypadá spektrum molekuly, jejíž parametry předpokládáme. Matematická podstata řešení je popsána v příloze (C). Programátorské zpracování je shrnuté v příloze (D) Z uživatelského pohledu je situace rozebrána v příloze (H). Výpočet byl naprogramován za pomoci [12]. Grafická část byla vytvořena pomocí [13]. Knihovna pro zobrazení výsledků byla stažena z [6]. V tomto programu hrají důležitou roli náhodná čísla. Této problematice je věnována příloha (E).

Program nejdříve vygeneruje úhlové rozdělení fragmentů $I(\theta)$ v závislosti na β -faktoru dle rovnice (1.7) [5] a rozdělení rychlostí $I(v)$ molekulového paprsku, které odpovídá Maxwell - Boltzmannovu rozdělení z experimentálně určených parametrů v_e a Δv_e . Samotné programátorské provedení je popsáno v příloze (A). Po vypočtení úhlového a rychlostního rozdělení je spuštěna samotná Monte - Carlo simulace. Zadaný interval kinetické energie je rozdělen na n částí. Program potom krokuje od minimální do maximální zadané energie. Z každé kinetické energie určí velikost rychlosti směrem k detektoru a pak je náhodně určen



Obrázek 2.6: Rozlet fragmentů

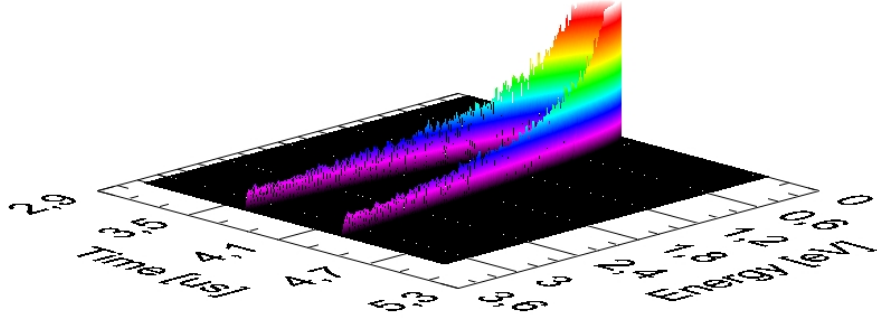
směr rozdisociovaného a ionizovaného fragmentu z rozdělení $I(\theta)$. Náhodně je také vybrána velikost rychlosti fragmentu ve směru molekulového paprsku z rozdělení $I(v)$. Přičemž rychlost paprsku je kolmá na směr do detektoru. Dále jsou řešeny pohybové rovnice iontů, které jsou rozebrány v příloze (B) a jsou testovány podmínky, zda fragment dolétne do detektoru, popřípadě v jakém čase, či narazí do elektrod nebo z jiného důvodu nedolétne. Pro každou kinetickou energii je tedy zaznamenáno, kolik částic a kdy dolétne do detektoru, tzv. monoenergetické spektrum. Mono-energetická spektra jsou vykreslena na obrázku (2.7). Z nich se pak skládá výsledné TOF spektrum. Každé TOF spektrum je uloženo do vektoru f_i , kterým se snažíme nafitovat experimentální spektrum.

V dalším se snažíme nafitovat měřené TOF spektrum a z fitování získat rozdělení kinetických energií. Postupujeme dle rovnice:

$$F_{exp} = \sum_i k_i \cdot f_i \quad (2.1)$$

kde F_{exp} jsou experimentálně získaná TOF spektra, f_i je nasimulované monoenergetické spektrum a k_i je koeficient u dané energie ve výsledném energetickém spektru, které chceme získat. Tyto koeficienty k_i příslušící energií E_i jsou vyneseny do KED spektra jakožto intenzita dané energie.

Pokud bychom vyřešili rovnici (2.1), nevyšly by nám energie fyzikálně relevantní, ale byly by zašuměné, vzhledem k tomu, že se snažíme nafitovat zašuměné experimentální TOF spektrum spektry velice úzkými peaky typu δ - funkce u dané energie, tj. u daného času, tzv. monoenergetickými spektry. Proto provedeme konvoluci monoenergetických spekter a gaussovy funkce dle vztahu:



Obrázek 2.7: 3D obrázek spekter

$$G(g_j) = \sum_n e^{-\frac{(E_n - g_j)^2}{b_{gau\beta}}} \cdot f(E_n) \quad (2.2)$$

kde $f(E_n)$ je původní nasimulované TOF spektrum, E_n je kinetická energie fragmentů původního spektra, G_j je kinetická energie fragmentů upraveného spektra, $b_{gau\beta}$ je šířka Gaussovského peaku, která je volitelným, fitovacím parametrem a $G(g_j)$ navážené spektrum.

Po navážení spekter gaussovou funkcí je již výchozí soustava rovnic sestavena:

$$F_{exp} = \sum_j c_j \cdot G(g_j) \quad (2.3)$$

Koeficienty c_j z rovnice (2.3) jsou použity k vytvoření KED spektra namísto koeficientů k_i z rovnice (2.1).

Matematika je blíže popsána v příloze (C).

2.3 Diskuze spekter

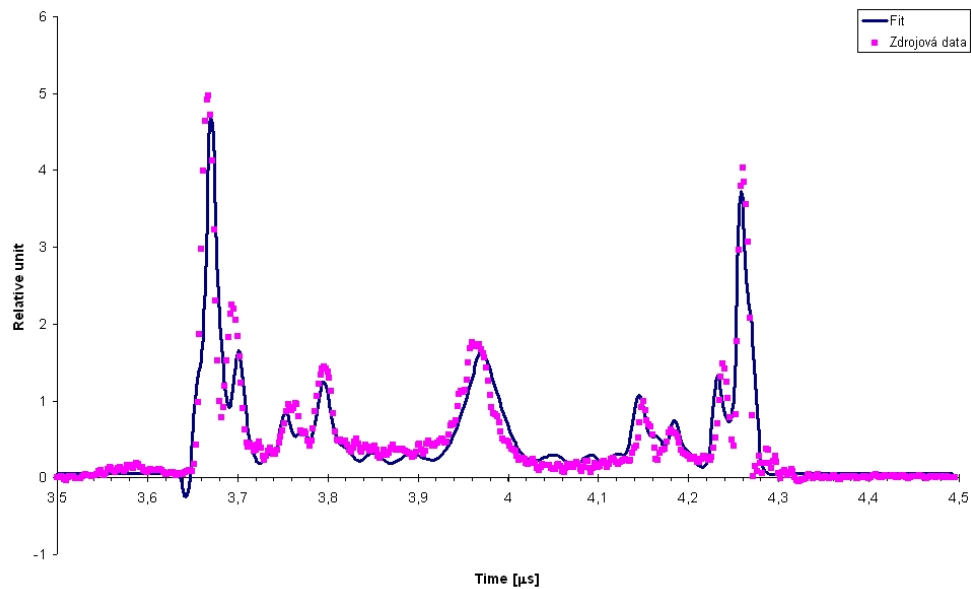
2.3.1 Vliv fitovacích parametrů

Nyní proberu vliv dvou fitovacích parametrů, šíře gaussiánu, tj. parametr $b_{gau\beta}$ v rovnici (2.2), a počet, kolik jich v KED spektru použijeme.

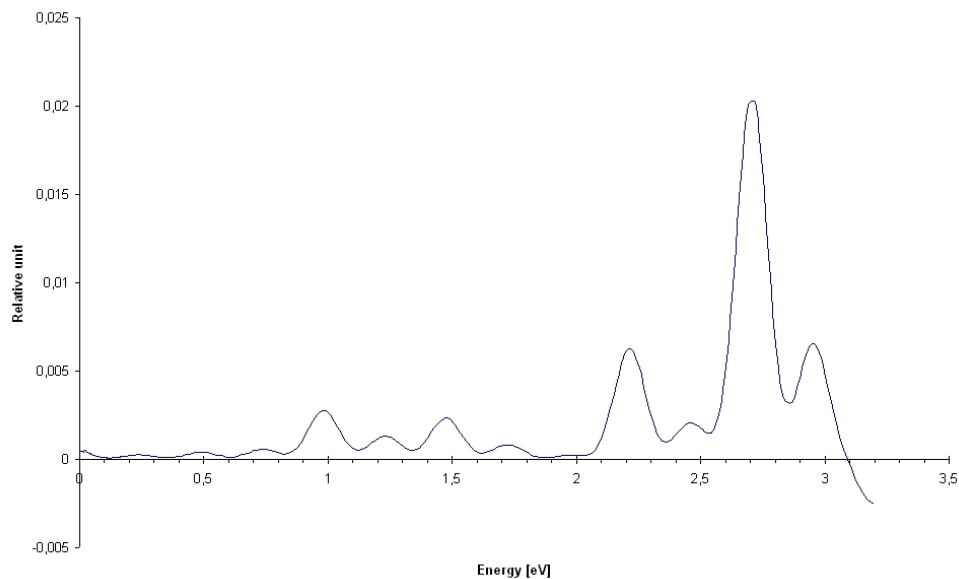
Na obrázkách číslo (2.8) až (2.11) je vidět, jaký má volba počtu gaussiánu při zafixování jejich šířky. A na obrázkách číslo (2.12) až (2.15) vidíme situaci, kdy máme konstantní počet gaussiánu a měníme jejich šířku. Na konec je uvedeno nejlépe nafitované TOF spektrum, obrázek číslo (2.16), a KED spektrum, které nejlépe odpovídá fyzikálním procesům, obrázek číslo (2.17). U fitu TOF spekter jsou uvedena zdrojová data, která jsou totožná se

zdrojovými daty použitými v podkapitole číslo (2.1.2).

Nejdříve zafixujeme šířku gaussiánu a budeme měnit počet gaussiánů. Když zvolíme malý počet gaussiánů, tak fit TOF spektra, které je vidět na obrázku číslo (2.8), je nepřesný, v TOF spektru se objeví peaky neodpovídající žádnému fyzikálnímu procesu. Tyto peaky se pak přetransformují na energetické peaky v KED spektru, jak je vidět na obrázku číslo (2.9).

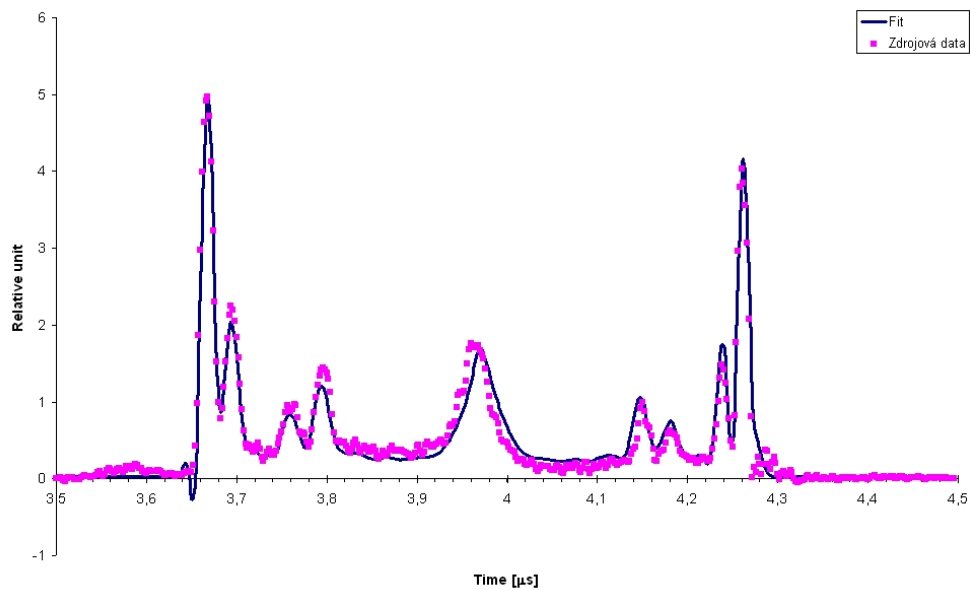


Obrázek 2.8: TOF spektrum, 15 gaussiánů, šířka gaussiánu je 130

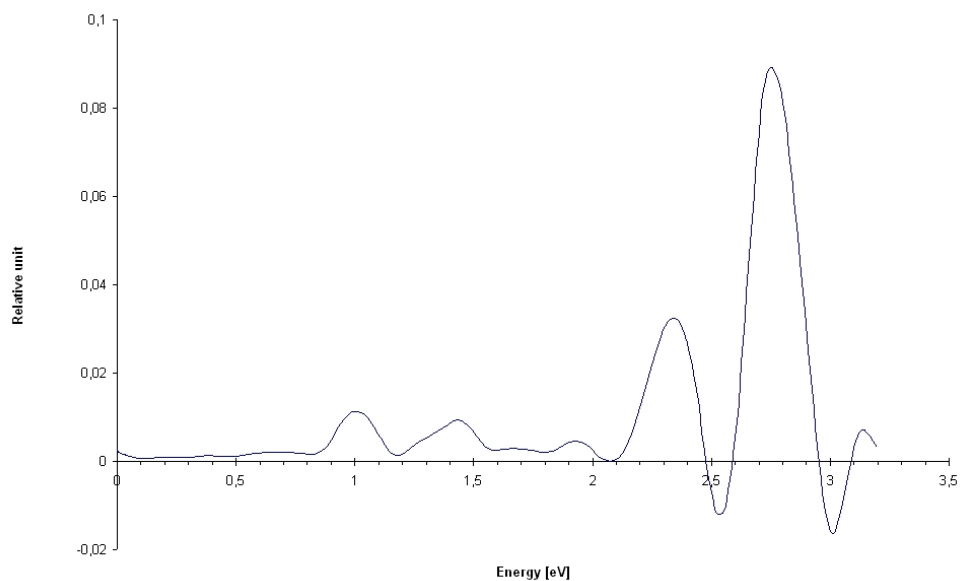


Obrázek 2.9: KED spektrum, 15 gaussiánů, šířka gaussiánu je 130

Při zvětšení počtu gaussiánů jsou TOF peaky, které jsou vidět na obrázku číslo pic:TOF3, fitovány lépe. A rovněž v KED spektru, které je na obrázku číslo (2.11), se objevují čtyři peaky odpovídající fyzikálním procesům diskutovaným v předešlé kapitole, tj. fotodisociace HBr v klastru na Br a Br* při dvou vlnových délkách 193 nm a 243 nm. Peaky v KED spektru se zápornou amplitudou, které neodpovídají fyzikální realitě, jsou způsobeny snahou programu nafitovat ostrá minima mezi peaky odpovídajícími Br a Br* při fotodisociaci 193 nm. Ve snaze nafitovat tato ostrá minima si program vypomáhá zápornými intenzitami v energetickém spektru. Tento artefakt lze snadno odstranit ovšem na úkor přesnosti fitování spekter, proto ho v této testovací fázi v programu ponecháváme.



Obrázek 2.10: TOF spektrum, 35 gausiánů, šířka gausiánu je 130

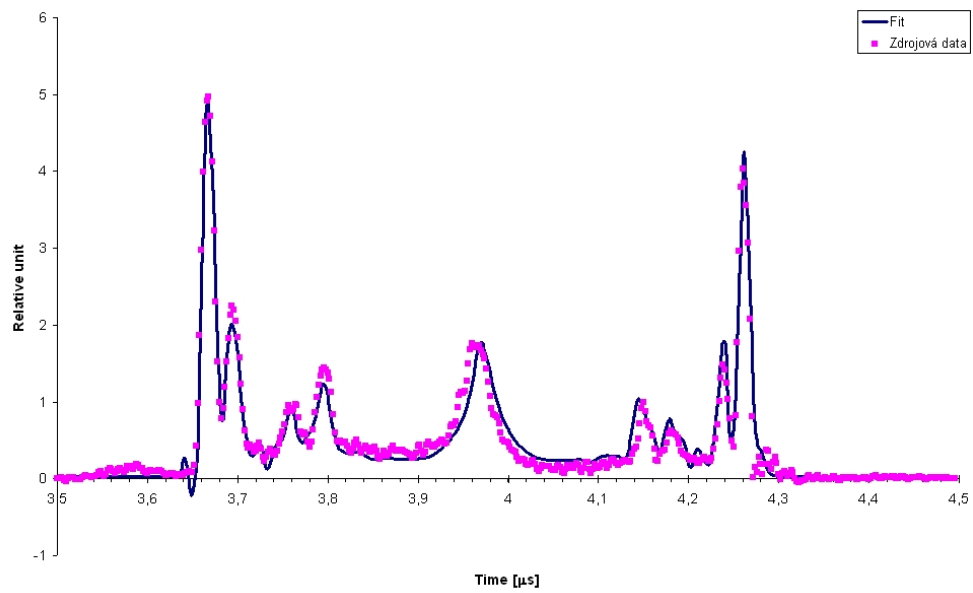


Obrázek 2.11: KED spektrum, 35 gausiánů, šířka gausiánu je 130

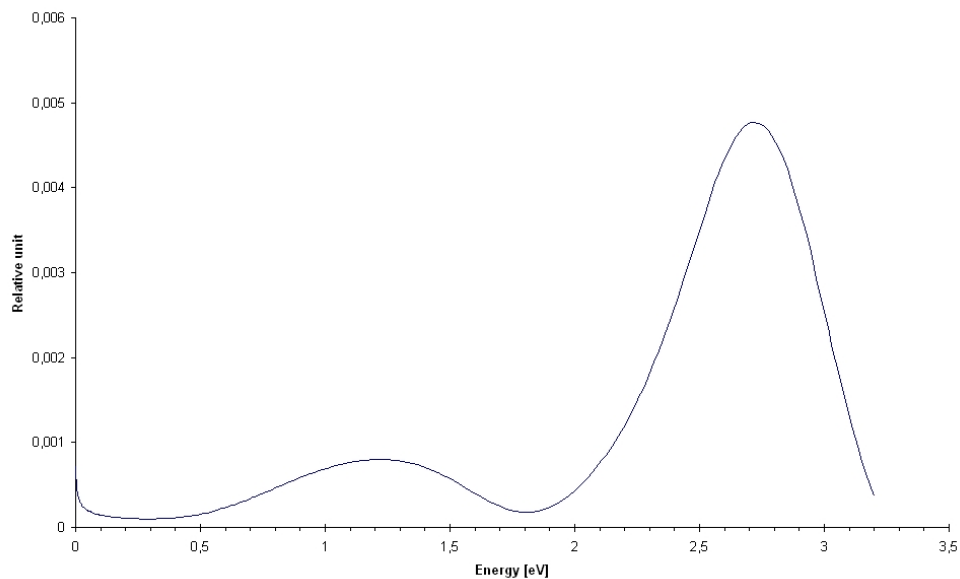
Nyní zafixujeme počet gausiánů a budeme pozorovat, jak se mění fit TOF spektra a simulace KED spektra v závislosti na změně šířky gausiánu.

Prvním příkladem je zvolení velké šířky gausiánu. Jak je vidět na obrázku číslo (2.12),

fit TOF spektra je dobrý. Ale energetické peaky v KED spektru, které je na obrázku číslo (2.13), se vytvořily jen dva široké peaky, které pohltily čtyři různé fyzikální procesy, takže spektrum je nereálné.

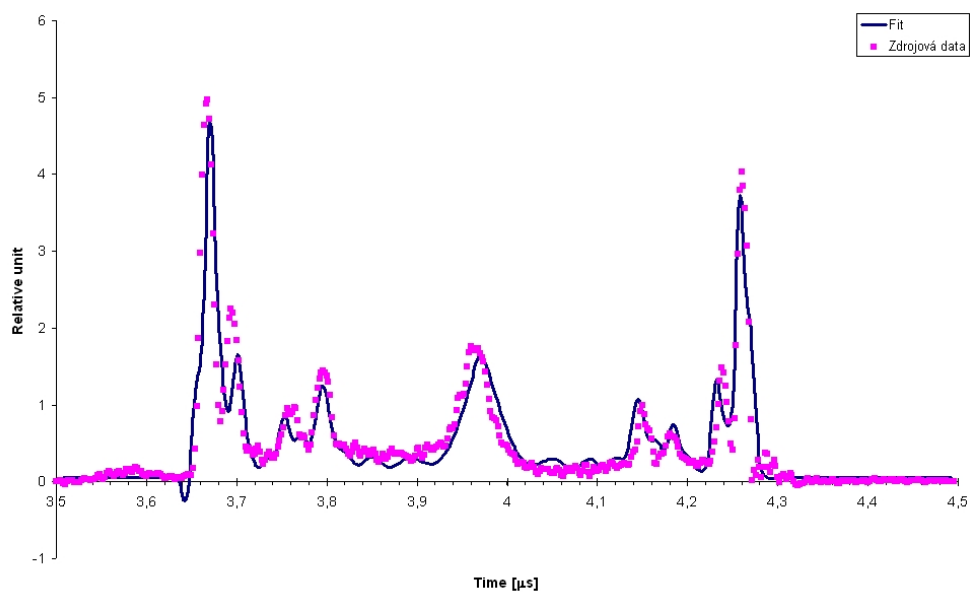


Obrázek 2.12: TOF spektrum, 25 gaussiánů, šířka gaussiánu je 5

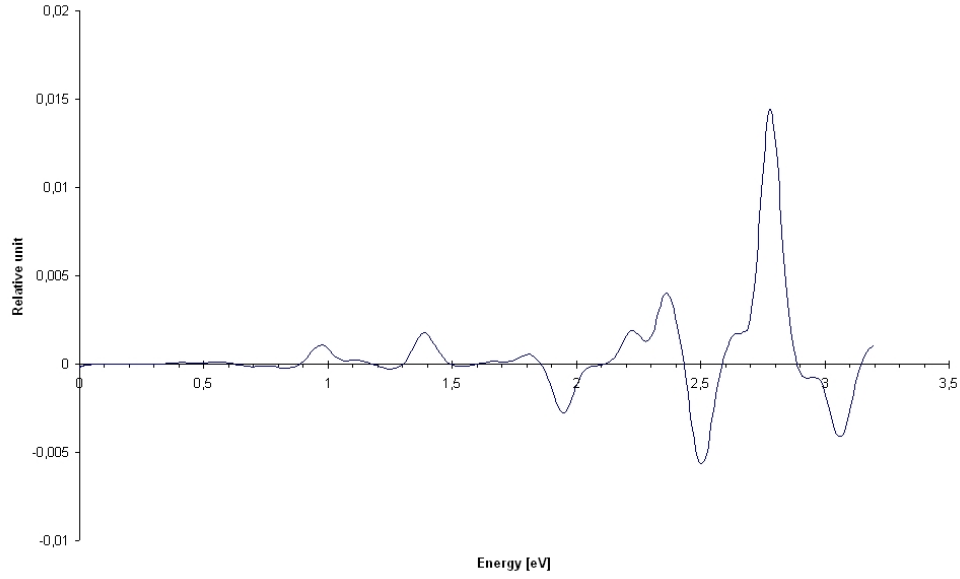


Obrázek 2.13: KED spektrum, 25 gaussiánů, šířka gaussiánu je 5

Zvolením malé šířky gaussiánu dostaneme dobrý fit TOF spektra, které je vidět na obrázku číslo (2.14), ale v nasimulovaném KED spektru, které je na obrázku (2.15), se objevují velké peaky se zápornou intenzitou, které neodpovídají fyzikální realitě.



Obrázek 2.14: TOF spektrum, 25 gaussiánů, šířka gaussiánu je 300



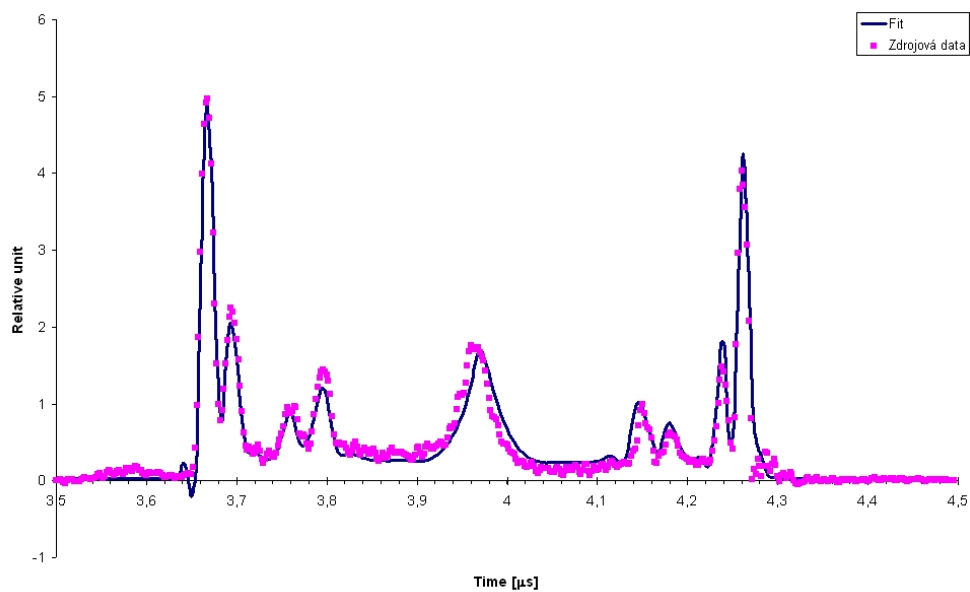
Obrázek 2.15: KED spektrum, 25 gaussiánů, šířka gaussiánu je 300

Nyní zkusíme použít doporučenou šířku gaussiánu dle vztahu, převzatého [5]:

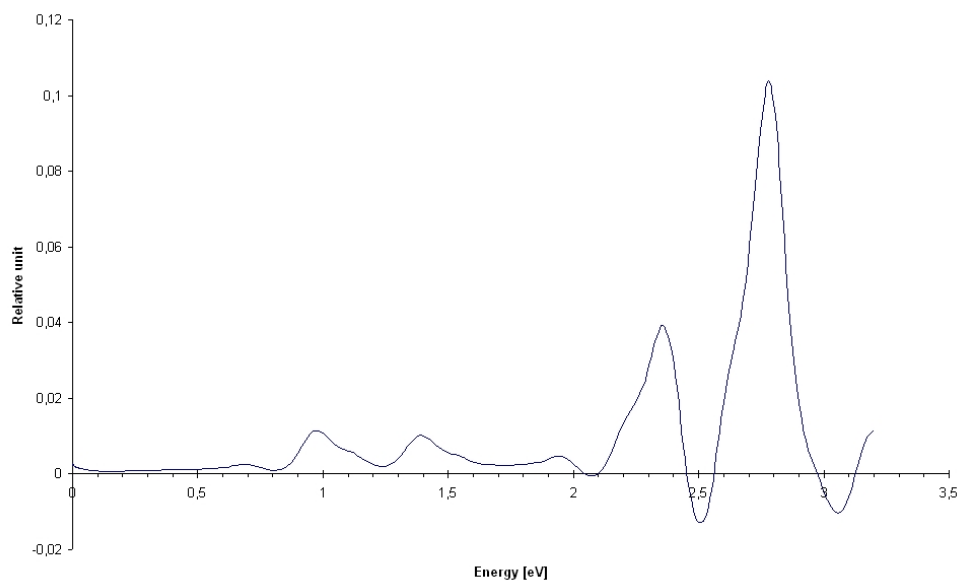
$$gb_1 = 4 \ln(2) \cdot \left(\frac{gn_1}{e_2 + E_{offset} E_{anz}} \right)^2 \quad (2.4)$$

kde e_2 je maximální energie použita během simulace, E_{offset} je velikost kroku v energetickém intervalu $(0, e_2)$ eV, E_{anz} je počet kroků v energetickém intervalu $(0, e_2)$ eV, gn_1 je počet gaussiánů.

Tím dostaneme dobrý fit TOF spektra, které je na obrázku (2.16), a odpovídající KED spektrum, které je na obrázku (2.16).



Obrázek 2.16: TOF spektrum, 25 gaussiánů, šířka gaussiánu je 130



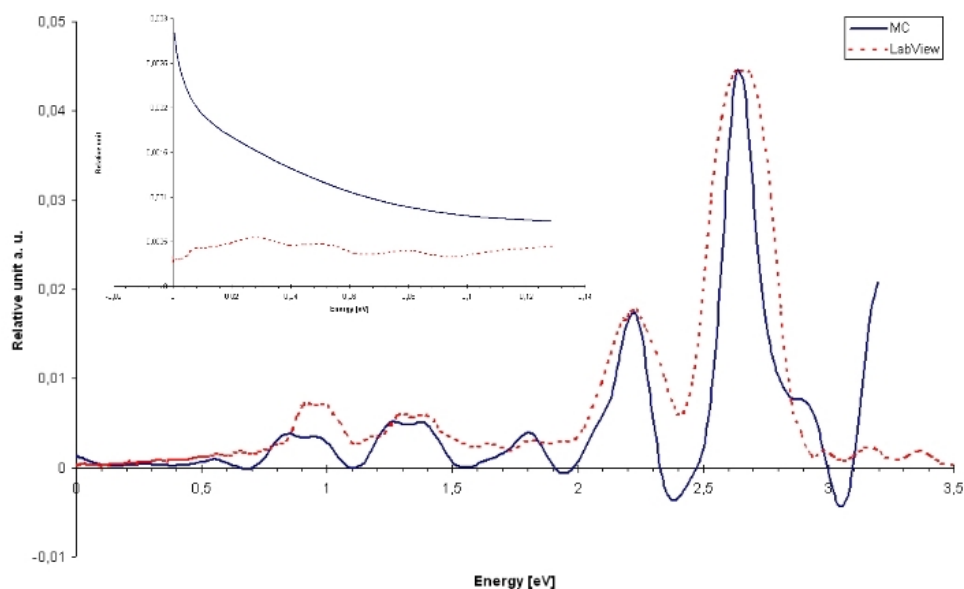
Obrázek 2.17: KED spektrum, 25 gaussiánů, šířka gaussiánu je 130

Závěrem našeho testování fitovacích parametrů je, že z hlediska fyzikální interpretace spekter je zjevně nejvýhodnější použít pro daný fit šířku gaussianů danou vztahem (H.1).

2.3.2 Srovnání spekter z předběžného vyhodnocení a z MC simulace

V této podkapitole srovnáme KED spektrum, které bylo překonvertované z TOF spektra pomocí programu popsáném v podkapitole (2.1.2), a KED spektrum, které bylo nasimulováno metodou Monte - Carlo programem popsáným v podkapitole (2.2). Výsledná spektra vidíme na obrázku číslo (2.18), plnou, modrou čarou je znázorněn výsledek Monte - Carlo simulace a červenou, přerušovanou čarou je uveden výsledek analytické aproximace. V grafu vidíme, že dostáváme relativně dobrou shodu. Program vytvořený v prostředí LabView[®] umožňuje rychlé vyhodnocení během experimentu a lze ho použít k okamžitému porozumění fyzice procesů během měření. Pro důkladné vyhodnocení KED spekter je použit program s Monte - Carlo simulací.

Obě spektra se dobře shodují téměř v celé oblasti. Na detailním pohledu je však patrné, že zachycené fragmenty s téměř nulovou energií v eKED spektru dobře reprodukuje pouze Monte - Carlo simulace. A právě tyto specifické efekty jako záchyt fragmentů jsou důležité ve fyzice klastrů. Proto k detailnímu a úplnému vyhodnocení spekter musíme použít v konečném důsledku program s Monte - Carlo simulací.



Obrázek 2.18: Srovnání LabView[®] konverze s MC simulací

Závěr

Dosažené výsledky lze stručně shrnout takto:

V rámci této práce byla vytvořena řada programů k vyhodnocování experimentu s klastry v molekulových paprscích:

- Byl vytvořen program pro okamžitou konverzi TOF spekter na hmotnostní spektra. Tento program vytvořený v LabView[®] načte měřená TOF spektra z digitálního osciloskopu do počítače a umožňuje jejich další okamžité během měření. Zejména konverzi časové osy na hmotnostní a dále umožňuje sčítání několika spekter vynásobených libovolnými koeficienty (tato funkce umožňuje například odečtení pozadí). Navíc lze v programu případně kompenzovat i možný časový posun spekter vzhledem k použití různých triggerovacích signálů. Tento program podstatně usnadnil práci s hmotnostními spektry, která byla původně načítána z digitálního osciloskopu do souborů, které byly až následně vyhodnocovány programy typu Origin apod. Okamžité vyhodnocení během měření umožněné současným programem umožňuje rychleji měnit experimentální podmínky a efektivněji řídit experiment. V tomto případě lze program využít ke konečnému vyhodnocení hmotnostních spekter.
- Byl vytvořen program pro okamžitý náhled KED spekter. Podobně jako v předchozím případě program umožní načíst TOF spektra z digitálního osciloskopu a provádět s nimi stejné operace, jako v případě hmotnostních spekter (sčítání spekter, odečtení pozadí, odůvodněný časový posun atd.). Rozdíl je pouze v tom, že spektra jsou měřena v modu WMTOF s malým extrakčním polem a časová osa tedy není převáděna na hmotnosti nýbrž pro jednu známou hmotnost na kinetickou energii fragmentů. Po té program umožní zahrnout do obdržených rozdělení kinetické energie fragmentů KED i detekční pravděpodobnost. Detekční pravděpodobnosti, kterými je třeba spektra vydělit, byly nasimulovány programem s Monte - Carlo simulací, pro různé hodnoty polarizace laseru a beta-parametrů a uloženy do knihoven pro účely rychlého vyhodnocování. Tento program dává během měření okamžitou informaci, ale jedná se pouze o aproximaci. Nicméně toto předběžné vyhodnocení nám dává dobrou fyzikální informaci, jak bylo ilustrováno ve srovnání s Monte - Carlo simulačním programem pro fotodisociaci HBr klastrů.
- Byl změněn program pro simulaci TOF spekter metodou Monte - Carlo s GUI pro použití v OS Windows. Pro úplné vyhodnocení KED spekter slouží tento program s Monte - Carlo simulací, který již v laboratoři existoval cca 10 let. Vzhledem k jeho stáří jej bylo potřeba přepsat pro modernější výpočetní systémy a udělat uživatelsky pohodlnější a rychlejší. Při té příležitosti jsem se rovněž pokusil proniknout do různých detailů tohoto poměrně rozsáhlého a komplikovaného programu, což v budoucnu umožní jeho lepší využití při vyhodnocování experimentů a usnadní odhalování jeho slabin. Testování nové verze programu, která vznikla v rámci této práce na

fotodisociaci molekul HBr v klastrech, jejichž fyzikální popis známe, ukázal správné výsledky.

V rámci vytváření výše uvedených programů jsem se blíže seznámil s komplikovanou a jedinečnou aparaturou na výzkum klastrů v molekulových paprscích. Seznámil jsem se s tvorbou klastrů a molekulových paprsků, hmotnostní spektrometrií, fotodisociačním experimentem a dynamikou molekul v klastrech a nanočásticích. Toho hodlám v budoucnu využít při měření na této aparatuře.

Cíle bakalářské práce vyjádřené v jejím zadání lze shrnout:

1. Seznámení s experimentem a s programem pro vyhodnocování spekter.
2. Seznámení s metodami Monte - Carlo simulace a fitování experimentálních dat.
3. Analýza stávajícího programu, pochopení matematiky a fyziky, na kterém je založen.
4. Přepsání a modifikace stávajícího programu a vytvoření nového uživatelského prostředí.
5. Testování nového programu pomocí spekter z fotodisociace klastrů $(\text{HBr})_n$.
6. Aplikace nového programu na vyhodnocování nových spekter atmosféricky relevantních systémů.

Z výše uvedeného rozboru výsledků práce je patrné, že všechny body 1-5 byly splněny. Navíc byly vytvořeny dva programy, které nejsou založeny na Monte - Carlo metodě. První z nich přesně vyhodnotí TOF spektrum na rozdělení hmotností vzniklých fragmentů. Druhý z nich analytickým vztahem aproximuje distribuci kinetické energie vzniklých fragmentů. Rovněž bod 6 byl splněn, nový program byl aplikován na vyhodnocení spekter disociace HNO_3 molekuly v $\text{HNO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ klastrech, které představují důležité atmosférické spécie a jsou předmětem diplomové práce Jozefa Lengyela.

Seznam použité literatury

- [1] Pauly H. (2000): Atom, Molecule and Cluster Beams I: Basic Theory, Production and Detection of Thermal Energy Beams, Springer, Berlín
- [2] Fárník, M. (2011): Molecular dynamics in free clusters and nanoparticles studied in molecular beams, DSc. Thesis, ICT Press, Praha
- [3] Tele H. H., Urena A. G., Donova R. J.: Laser Chemistry
- [4] Wiley W. C., McLaren, I. H. (1955): Rev. Sci. Instrum. **26**, 1150-1157
- [5] Baumfalk R. (1999): Photodissoziation von Halogenwasserstoffen in und auf Edelgasclustern, Dissertation, Max-Planck Institut fuer Stroemungsforschung, Gottingen
- [6] <http://dotnetcesky.blogspot.com/2008/01/zedgraph-1.html>
- [7] Abramowitz M, Stegun I. A. (1964): Handbook of mathematical functions with formulas, graphs and mathematical tables, , Dover
- [8] C. Hastings Jr.(1955): Approximations for digital computer, Princeton University Press, New Jersey
- [9] Swan T. (1989): Mastering Turbo Pascal, Hayden Books, (doplnit město)
- [10] Knuth D. E. (2010): Umění programování 2. díl: Seminumerické algoritmy, Computer Press, a. s., Brno
- [11] Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling V. T., Flannery B. P. (2007): Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing Second Edition Third Edition, University Press, Cambridge
- [12] Virius M. (2009): Programování v C++, Nakladatelství ČVUT, Praha
- [13] Nagel Ch., Evžen B., Glynn J., Skinner M., Watson K., Jones A. (2006): C# 2005 Programujeme profesionálně, Computer Press, a.s., Brno
- [14] M. D. MacLaren and G. Marsaglia: JACM 12 (1965), 83-89
- [15] Carter Bays, S. D. Durham: ACM Trans. Math. Software 2 (1976), 59-64
- [16] Abramowitz M., Stegun I. A. (1964): Handbook of Mathematical Functions, U. S. Government Printing Office, Washington D. C.
- [17] Bartsch H. J. (2006): Matematické vzorce, Academia, Praha
- [18] Nahler (2002): Photodissoziation von Halogenwasserstoff und orientierten Wasserstoff-Edelgas-Halogen-Molekülen in Clusterumgebungen, DSc. Thesis, MPI Göttingen

Seznam tabulek

Tabulka 2.1: Mol Data

Číslo textového pole	Název proměnné	Význam
1)	molecule	Molekula
2)	Ediss	Disociační energie molekuly [eV]
3)	numiso	Počet izotopů
A ₁)	PatentMass[i]	Hmotnost i. izotopu
A ₂)	IsotopeAbundance[i]	Dílčí zastoupení i. izotopu
4)	Fragment	Fragment
5)	FragmentMass	Detekovaná hmotnost fragmentů [amu]
6)	SpinOrbitSplitting	of halogen fragment [eV]

Tabulka 2.2: TOF geometrie

Číslo textového pole	Název proměnné	Význam
1)	s	Délka zóny s extrakčním polem
5)	s ₀	Vzdálenost od místa ionizace k extrakční elektrodě
9)	d	Délka zóny s akceleračním polem
13)	Dprime	Délka zóny bez elektrického pole
2)	DDprime	Distance from second plate to bottom of steering plate
6)	platew	Distance between steering plate
10)	plateh	Height of steering plates
14)	DetectRadius	Radius of detector
3)	MeshRadius	Radius of mesh between regions
7)	TubeLength	Length of the drift region exit tube
11)	TubeRadius	Radius of the drift region exit tube
15)	maxx	Half of x-dimension
4)	maxy	Ditto y-dimension
8)	maxz	Ditto z-dimension
12)	lprime	Vzdálenost trysky ke středu ionizačního objemu
16)	BinSize	Digitizer step size

Tabulka 2.3: struktura sfp file

Číslo textového pole	Hodnota	Význam
2)	hbrkr3.dat	Soubor s naměřenými daty
3)	0.00025	Minimální energie
4)	2.5	Maximální energie
5)	120	Počet intervalů na energetické ose
6)	1	Magic numer (not used)
7)	0.002	Velikost rozmazání energie
8)	HBr	Molekula
9)	3.9	V_s Velikost extrakčního pole [V]
10)	12.36	V_d Velikost akceleračního pole [V]
11)	0.02	Velikost rozmazání velikosti elektrického pole [mV]
12)	0.35	Velikost rozmazání polohy na X -ové ose [mm]
13)	0.08	Velikost rozmazání polohy na Z -ové ose [mm]
14)	550	v_{max} [$\frac{m}{s}$] - maximální rychlost částic
15)	24	Speed Ratio
16)	103	Úhel svírající laserový pulz a osa detektoru
17)	beta.dst	Soupiska hodnot β -faktoru v závislosti na energii
18)	30000	Počet iontů
19)	2	Škálovací faktor
20)	2	lin. Anstieg
21)	5	Faktor exp. Abfall
22)	13	Počet Gaussiánů
23)	50	Šířka Gaussiánů
24)	hbrkr3.gew	Soubor s váženou energií + chyba
25)	hbrkr3.dst	Soubor s neváženou energií + chyba
26)	hbrkr3.mdt	Naměřená data
27)	hbrkr3.fdt	Nafitovaná data + chyba
28)	193	Vlnová délka laseru [nm]
29)	PathD	Adresář s naměřenými daty
30)	PathR	Adresář, kam se uloží výsledky
31)	MainTitle	První titulek na grafu s fitem
32)	SecondTitle	První titulek na grafu s fitem

Tabulka 2.4: struktura sfp file

Akce	Zkratka
Open *.sfp file	<Ctrl>+<O>
Save current *.sfp file	<Ctrl>+<F>
Select result folder	<Ctrl>+<R>
Select *.dat file	<Ctrl>+<E>
Select Beta File	<Ctrl>+<1>
Select Molecule	<Ctrl>+<2>
Calculation	<Ctrl>+<G>
TOF Geometry	<Ctrl>+<T>
Edit Molecule	<Ctrl>+<O>
Add Molecule	<Ctrl>+<N>
Edit Beta - File	<Ctrl>+
Add Beta - File	<Ctrl>+<D>
Exit	<Ctrl>+<Q>

Tabulka 2.5: Vybrané percentily Chí - kvadrát rozdělení(Převzato z [10], více v [16])

	p=1%	p=5%	p=25%	p=50%	p=75%	p=95%	p=99%
$\nu = 1$	0.00016	0.00393	0.1015	0.4549	1.323	3.841	6.635
$\nu = 2$	0.02010	0.1026	0.5754	1.386	2.773	5.991	9.210
$\nu = 3$	0.01148	0.3518	1.213	2.366	4.108	7.815	11.34
$\nu = 4$	0.2971	0.7107	1.923	3.357	5.385	9.488	13.28
$\nu = 5$	0.5543	1.1455	2.675	4.351	6.626	11.07	15.09
$\nu = 6$	0.8721	1.635	3.455	5.348	7.841	12.59	16.81
$\nu = 7$	1.239	2.197	4.255	6.346	9.037	17.07	18.48
$\nu = 8$	1.646	2.733	5.071	7.344	10.22	15.51	20.09
$\nu = 9$	2.088	3.325	5.899	8.343	11.39	16.92	21.67
$\nu = 10$	2.558	3.940	6.737	9.342	12.55	18.31	23.21
$\nu = 11$	3.053	4.575	7.584	10.34	13.70	19.68	24.72
$\nu = 12$	3.571	5.226	8.438	11.34	14.85	21.03	26.22
$\nu = 15$	5.229	7.261	11.04	14.34	18.25	25.00	30.58
$\nu = 20$	8.260	10.85	15.45	19.34	23.83	31.41	37.57
$\nu = 30$	14.95	18.49	24.48	29.34	34.80	43.77	50.89
$\nu = 50$	29.71	34.76	42.94	49.33	56.33	67.50	76.15
$\nu > 30$	$\nu + \sqrt{2\nu}x_p + \frac{2}{3}x_p^2 - \frac{2}{3} + O\left(\frac{1}{\sqrt{\nu}}\right)$						
$x_p =$	-2.33	-1.64	-0.674	0	0.674	1.64	2.33

Seznam použitých zkratek

Tabulka 2.6: Seznam zkratek

Zkratka	Význam
TOF	Time of flight
MS	Hmotnostní spektrometrie
QMS	Kvadrupólový hmotnostní spektrometr
REMPI	Resonance - Enhanced Multiphoton Ionization
KED	Spektrum kinetických energií
GUI	Grafical User's Interface
Speed Ratio	Rychlostní poměr
FWHM	Full Width at Half Maximum
WMTOF	Time of flight spektrometr Willey - McLarenova typu
LCG	Linear Congruential Generator

A. Matematická aproximace rozdělení rychlostí a úhlového rozdělení

V tomto appendixu se budu věnovat popisu a odvození rozdělení velikostí rychlosti a úhlového rozdělení vzniklých fragmentů fotodisociací.

Maxwell - Boltzmannovo rozdělení rychlostí klastrů je vypočítána na základě rovnice:

$$P(x) = \begin{cases} \frac{P_{min}}{2} & \text{pro } [x > x_{max} + x_{width}] \wedge [(x^2 \cdot e^{-\frac{(x-S)}{N}}) < P_{min}] \\ x^2 \cdot e^{-\frac{(x-S)^2}{N(S)}} & \text{jinde} \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

kde $P_{min} = 10^{-3}$ je minimální hodnota polynomu, S je rychlostní poměr z rovnice (1.3), $N(x)$ je pološířka Gaussovského peaku popsána rovnicí:

$$N(x) = \begin{cases} \sqrt{\pi} \cdot (1 + 2 \cdot x^2) \cdot \frac{1+ErrFct(x)}{4} & \text{pro } x > 5 \\ \frac{x \cdot e^{-x^2}}{2} + \sqrt{\pi} \cdot (1 + 2 \cdot x^2) \cdot \frac{1+ErrFct(x)}{4} & \text{pro } x \leq 5 \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

kde $ErrFct(x)$ je přibližný výraz pro odhad funkce $f(X) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^X e^{-t^2} dt$ pro $X \in [0, \infty)$ popsanou vztahem (A.4) dle [7], [8], příslušné kontanty a_1 až a_6 jsou shrnuty zde:

$$a_1 = 0.0705230784 \quad (\text{A.3a})$$

$$a_2 = 0.0422820123 \quad (\text{A.3b})$$

$$a_3 = 0.0092705272 \quad (\text{A.3c})$$

$$a_4 = 0.0001520143 \quad (\text{A.3d})$$

$$a_5 = 0.0002765672 \quad (\text{A.3e})$$

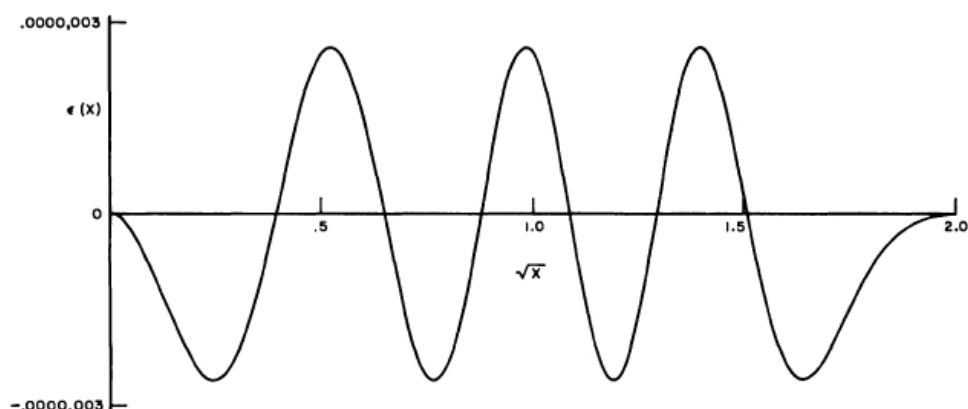
$$a_6 = 0.0000430638 \quad (\text{A.3f})$$

$$ErrFct(X) = 1 - \frac{1}{[1 + a_1X + a_2X^2 + a_3X^3 + a_4X^4 + a_5X^5 + a_6X^6]^{16}} + \varepsilon(X) \quad (\text{A.4})$$

kde chyba $\varepsilon(X) \leq 3 \cdot 10^{-7}$, je určena předpisem $\varepsilon(X) = \frac{ErrFct(X) - F(X)}{F(X)}$. Vývoj chyby v závislosti na proměnné X je vidět na obrázku (A.1).

Pro vygenerování pseudonáhodných čísel z rozložením odpovídající úhlovému rozložení charakterizovaným rovnicí číslo (1.7) a popsáním v podkapitole (1.3) použijeme vztah:

Error Curve (Approximation-Function):



Obrázek A.1: Vývoj $\varepsilon(X)$ (Převzato z [8])

$$P(x) = \frac{1}{2} (c_1 \cdot \cos(x) + c_2 \cdot \cos^3(x) + c_3 \cdot \cos^5(x) + 1) \quad (\text{A.5})$$

kde konstanty c_1 až c_3 jsou vypsány v (A.6).

$$c_1 = \frac{\beta}{2} - \frac{3 \cdot \gamma}{8} - 1 \quad (\text{A.6a})$$

$$c_2 = \frac{5 \cdot \gamma}{4} - \frac{\beta}{2} \quad (\text{A.6b})$$

$$c_3 = -\frac{7 \cdot \gamma}{8} \quad (\text{A.6c})$$

protože Pascal neumí obecnou mocninu, tak dle [9] zavádíme pomocnou funkci:

$$Raise1(x, y) = \begin{cases} Raise1(1, x \cdot y) & \text{pro } |y \cdot \log_{10}(|x|)| > 36 \\ 1 & \text{pro } x = 0 \wedge y = 0 \\ 0 & \text{pro } x = 0 \wedge y \neq 0 \\ x \cdot e^y & \text{jinde} \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

kterou jsme dostali následovně, vezmeme si x na libovolnou mocninu y tj. $z = x^y$, potom tuto rovnici zlogaritmujeme a dostáváme: $\ln(z) = \ln(x^y) = y \cdot \ln(x)$. Po odlogaritmování dostáváme výsledný tvar pro obecnou mocninu: $z = e^{\ln(x^y)} = e^{y \cdot \ln(x)} = x \cdot e^y$, který je pak použit v rovnici (A.7).

B. Řešení pohybových rovnic iontů

Jedna část programu řeší pohybové rovnice jednotlivých iontů v jednotlivých částech TOF spektrometru. V tomto appendixu bude toto řešení detailněji rozebráno. V této části programu je již fixována konkrétní hodnota kinetické energie iontu. Program nejdřív určí polohu místa vzniku iontu, ze kterého iont startuje, následovně:

$$p_{x0} = maxx \cdot (2 \cdot random - 1) + del_x \quad (\text{B.1a})$$

$$p_{y0} = maxy \cdot (2 \cdot random - 1) \quad (\text{B.1b})$$

$$p_{z0} = maxz \cdot (2 \cdot random - 1) + del_z \quad (\text{B.1c})$$

kde del_x je horizontální posun laserového paprsku vzhledem k ose TOF, del_z je vertikální posun laserového paprsku vzhledem k ose molekulárního paprsku, $random$ je funkce, která generuje pseudonáhodná čísla rovnoměrně rozdělená v intervalu $[0; 1)$, $maxx$, $maxy$ a $maxz$ maximální rozmazání polohy iontu v ose x , y a z .

Takže takto získáme polohu vzniklého iontu, která není být přesně v jednom místě, například z důvodu konečné fokusace laseru.

Poté program určí rychlost iontu. Nejdřív vygeneruje náhodnou velikost rychlosti v_m z distribuce rychlostí částic po supersonické expanzi popsané v podkapitole (1.2), pro generátor pseudonáhodných čísel byl použit vztah (A.1). Konkrétně vektor rychlosti iontu určíme tím, že do pomocného vektoru \vec{e} uložíme polohu počáteční polohy iontu ze vztahu (B.1), tímto způsobem:

$$e_x = p_{x0} + lprime \quad (\text{B.2a})$$

$$e_y = p_{y0} \quad (\text{B.2b})$$

$$e_z = p_{z0} \quad (\text{B.2c})$$

kde $lprime$ je vzdálenost trysky ke středu ionizačního objemu a kde p_{x0} , p_{y0} , p_{z0} jsou složky počátečního polohového vektoru \vec{p}_0 .

Vektor rychlost \vec{v}_d je pak určen předpisem:

$$\vec{v}_d = \frac{v_m \cdot \vec{e}}{e} \quad (\text{B.3})$$

kde v_m je náhodně vybraná rychlost z distribuce rychlostí, \vec{e} je upravený polohový vektor a e je jeho velikost.

Pak už zbývá zohlednit, že iont získal určitou kinetickou energii z fotodisociace a fotoionizace. Velikost této rychlosti \vec{v}_f je dán vztahem:

$$\vec{v}_f = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{dis} \cdot J_{perEV}}{m \cdot KgPerAMU}} \cdot 10^{-4} \quad (\text{B.4})$$

kde E_{dis} je energie získaná fotodisociací, m je hmotnost iontu, $J_{perEV} = 1.6021 \cdot 10^{-19}$ je konstanta pro převod jednotek energie z jouľů na elektron volty, $KgPerAMU = 1.661 \cdot 10^{-27}$ je konstanta pro převod jednotek hmotnosti z kilogramů na základní atomovou hmotnost.

Zatím známe pouze velikost vektoru rychlosti získané fotodisociací, k určení jeho směru zavedeme dva polární úhly θ , ϕ popisující molekulární paprsek vzhledem k vektoru \vec{E} elektrického pole lineárně polarizovaného laseru a Eulerův úhel ψ pro rotaci rychlosti. Vektor rychlosti \vec{v}_f má tyto složky $(v_{xin}; v_{yin}; v_{zin}) = (0; 0; \vec{v}_f)$. Úhel $\phi = 2\pi$, úhel θ je náhodně vybrán z úhlového rozdělení fragmentů popsáném v podkapitole (2.2) a úhel ψ je náhodně vybrán z intervalu $[0; \pi)$. Pak je vektor zrychlosti pootočen dle vztahu:

$$\begin{pmatrix} v_{xout} \\ v_{yout} \\ v_{zout} \end{pmatrix} = \mathbf{R}(\varphi, \vartheta, \psi) \cdot \begin{pmatrix} v_{xin} \\ v_{yin} \\ v_{zin} \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

kde matice $\mathbf{R}(\varphi, \vartheta, \psi)$ je

$$\mathbf{R}(\varphi, \vartheta, \psi) = \begin{pmatrix} \mathbf{R}_1(\varphi, \vartheta, \psi) & \mathbf{R}_2(\varphi, \vartheta, \psi) & \mathbf{R}_3(\varphi, \vartheta, \psi) \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

která se skládá z těchto tří komponent:

$$\mathbf{R}_1(\varphi, \vartheta, \psi) = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) \cos(\vartheta) \cos(\psi) - \sin(\varphi) \sin(\psi) \\ -\cos(\varphi) \cos(\vartheta) \cos(\psi) - \sin(\varphi) \cos(\psi) \\ \cos(\varphi) \sin(\vartheta) \end{pmatrix} \quad (\text{B.7a})$$

$$\mathbf{R}_2(\varphi, \vartheta, \psi) = \begin{pmatrix} \sin(\varphi) \cos(\vartheta) \cos(\psi) + \cos(\varphi) \sin(\psi) \\ -\sin(\varphi) \cos(\vartheta) \sin(\psi) + \cos(\varphi) \cos(\psi) \\ \sin(\varphi) \sin(\vartheta) \end{pmatrix} \quad (\text{B.7b})$$

$$\mathbf{R}_3(\varphi, \vartheta, \psi) = \begin{pmatrix} -\sin(\vartheta) \cos(\psi) \\ \sin(\vartheta) \sin(\psi) \\ \cos(\vartheta) \end{pmatrix} \quad (\text{B.7c})$$

Poté je vektor rychlosti \vec{v}_f znovu pootočen z důvodu polarizace laseru o úhel α dle výše uvedeného schématu se vstupními parametry $\phi = 0$, $\psi = 0$, $\theta = \alpha$. Takto získaný rychlosti \vec{v}_f se pak ještě jednou pootoční o úhly $\phi = 0$, $\psi = 0$, $\theta = \alpha$. Pak se tento vektor rychlosti \vec{v}_f sečte s vektorem \vec{v}_d , výsledný vektor se složkami (v_{x1}, v_{y1}, v_{z1}) vstupuje do níže popsáného řešení pohybových rovnic iontu.

Kvůli nepřesnému napětí jak extrakčního a akceleračního program rozmaže toto napětí o hodnotu $\pm delV$. V tuto chvíli jsou již připravené všechny parametry a program začíná simulovat trajektorii jedné částice pro zvolenou kinetickou energii iontu.

V extrakčním poli ionty získají zrychlení:

$$a_s = \frac{V_s}{m} \cdot c \quad (\text{B.8})$$

kde V_s je extrakční napětí, m je hmotnost iontů a $c = 0.964845205$ je konstanta pro převod jednotek zrychlení.

Čas, který ztráví iont v extrakčním poli, v závislosti na získaném zrychlení je dán vztahem:

$$t_s = \begin{cases} \frac{\sqrt{v_{z1}^2 + 2 \cdot a_s \cdot (s_0 - z_{init})} - v_{z1}}{a_s} & \text{pro } a_s \neq 0 \\ \frac{s - z_{init}}{v_{z_{init}}} & \text{pro } a_s = 0 \end{cases} \quad (\text{B.9})$$

kde v_{z1} je rychlost v ose z , $v_{z_{init}}$ je počáteční rychlost iontů v ose z , z_{init} je počáteční poloha iontů.

Podmínka, zda-li iont dopadne na extrakční elektrodu vypadá:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{v_{z1}}{a_s} - z_{init} > (s - s_0) \quad (\text{B.10})$$

Pokud výše uvedená nerovnost není splněna, iont pokračuje v letu dále směrem k detektoru. Poté se poloha iontu v ose x a y tj. p_x a p_y a jeho rychlost v ose z tedy v_{z1} změní takto:

$$p_{x2} = p_{x1} + v_x \cdot t_s \quad (\text{B.11a})$$

$$p_{y2} = p_{y1} + v_y \cdot t_s \quad (\text{B.11b})$$

$$v_{z2} = v_{z1} + a_s \cdot t_s \quad (\text{B.11c})$$

kde p_{x1} a p_{y1} jsou polohy iontu při opuštění extrakčního pole v ose x a y , v_x , v_y a v_{z1} je rychlost iontu při opuštění extrakčního pole v ose x , y a z .

V dalším kroku je řešena níže uvedena podmínka, zda-li iont nenarazil do akcelerační elektrody:

$$\sqrt{p_{x2}^2 + p_{y2}^2} > MeshRadius \quad (\text{B.12})$$

kde $MeshRadius$ je vzdálenost mezi elektrodami.

Pokud výše uvedená nerovnost není splněna, iont získá od akceleračního pole zrychlení:

$$a_d = \frac{V_d}{m} \cdot c \quad (\text{B.13})$$

kde V_d je akcelerační napětí, m je hmotnost iontů, $c = 0.964845205$.

Iont pak v akceleračním poli ztráví čas:

$$t_d = \begin{cases} \frac{-v_{z2} + \sqrt{v_{z2}^2 + 2 \cdot a_d \cdot d}}{a_d} & \text{pro } a_d \neq 0 \\ \frac{d}{v_{z2}} & \text{pro } a_d = 0 \end{cases} \quad (\text{B.14})$$

Poloha iontu v ose x a y , tj. p_{x2} a p_{y2} , a jeho rychlost v ose z tedy v_{z2} změní takto:

$$p_{x3} = p_{x2} + v_x \cdot t_s \quad (\text{B.15a})$$

$$p_{y3} = p_{y2} + v_y \cdot t_s \quad (\text{B.15b})$$

$$v_{z3} = v_{z2} + a_s \cdot t_s \quad (\text{B.15c})$$

kde p_{x2} a p_{y2} jsou polohy iontu při opuštění akceleračního pole v ose x a y , v_x , v_y a v_{z2} je rychlost iontu při opuštění akceleračního pole v ose x , y a z .

V dalším kroku je řešena níže uvedena podmínka, zda-li iont nenarazil do řídicí elektrody:

$$\sqrt{p_{x3}^2 + p_{y3}^2} > MeshRadius \quad (\text{B.16})$$

Pokud výše uvedená nerovnost není splněna, tak se poloha iontu v ose x a y , tj. p_{x3} a p_{y3} , změní takto:

$$p_{x4} = p_{x3} + v_x \cdot \frac{DDPrime}{v_{z3}} \quad (\text{B.17a})$$

$$p_{y4} = p_{y3} + v_y \cdot \frac{DDPrime}{v_{z3}} \quad (\text{B.17b})$$

kde $DDPrime$ je vzdálenost od druhé elektrody ke spodku řídicí elektrody, kde p_{x3} a p_{y3} je poloha iontu v ose x a y po opuštění akceleračního pole.

V této části TOF spektrometru získá iont zrychlení:

$$a_p = \begin{cases} \frac{V_{steer}}{plateh \cdot m} \cdot c & \text{pro } platew \neq 0 \\ 0 & \text{pro } platew = 0 \end{cases} \quad (\text{B.18})$$

a ztráví zde čas:

$$t_p = \frac{plateh}{v_{z3}} \quad (\text{B.19})$$

kde $plateh$ je výška řídicí elektrody a v_{z3} je rychlost iontu v ose z .

Poloha p_{x4} , p_{y4} v ose x a y a rychlost v_{z4} v ose z se změní takto:

$$p_{x5} = p_{x4} + v_x \cdot t_p + \frac{1}{2} \cdot a_p \cdot t_p^2 \quad (\text{B.20a})$$

$$p_{y5} = p_{y4} + v_y \cdot t_p \quad (\text{B.20b})$$

$$v_{z5} = v_{z4} + a_p \cdot t_p \quad (\text{B.20c})$$

kde p_{x4} a p_{y4} je poloha iontu v ose x a y po přeletu řídicí elektrody.

Čas ztrávený v zóně bez elektrického pole je určen vztahem:

$$t_{Drift} = \frac{Dprime}{v_{z5}} \quad (B.21)$$

kde $Dprime$ je délka zóny bez elektrického pole a v_{z5} je rychlost v ose z .

Poloha p_{x5} , p_{y5} v ose x a y se změní takto:

$$p_{x6} = p_{x5} + v_x \cdot \frac{DPrime - TubeLength - DDPrime - plateh}{v_{z5}} \quad (B.22a)$$

$$p_{y6} = p_{y5} + v_y \cdot \frac{DPrime - TubeLength - DDPrime - plateh}{v_{z5}} \quad (B.22b)$$

kde $Dprime$ je délka zóny bez elektrického pole, $TubeLength$ je length of the drift tube, $DDPrime$ je vzdálenost od druhé elektrody ke spodku řídicí elektrody a $plateh$ je výška řídicí elektrody.

Zda-li iont projde do detektoru, určuje nerovnost:

$$\sqrt{p_{x6}^2 + p_{y6}^2} > TubeRadius \quad (B.23)$$

kde $TubeRadius$ je průměr zóny bez elektrického pole.

Pokud není splněna výše uvedená nerovnost, iont překoná zónu bez elektrického pole, poloha p_{x6} a p_{y6} , tj. v ose x a y , se změní takto:

$$p_{x7} = p_{x6} + v_x \cdot \frac{TubeLength}{v_{z5}} \quad (B.24a)$$

$$p_{y7} = p_{y6} + v_y \cdot \frac{TubeLength}{v_{z5}} \quad (B.24b)$$

kde $TubeLength$ je délka výstupu do detektoru, p_{x6} a p_{y6} jsou polohy v osách x a y , v_x a v_y jsou jeho rychlosti v těchto osách.

Podmínka, zda-li iont projde do detektoru, vypadá takto:

$$\sqrt{p_{x7}^2 + p_{y7}^2} > DetectRadius \quad (B.25)$$

kde $DetectRadius$ je průměr otvoru do detektoru.

Sečtením všech výše uvedených časů získáme čas, který iont, který nenarazil, ztrávil letem od místa fotodisociace a fotoionizace do detektoru. Tento čas vypadá takto:

$$t_c = t_s + t_d + t_{Drift} \quad (B.26)$$

C. Matematika

Tento appendix bude věnován matematice fitování experimentálních dat nasimulovanými spektry.

Rovnice (2.3) je přepsána do maticového tvaru, kde F_{exp} odpovídá b , nasimulovaná data G_j jsou označena \mathcal{H} :

$$c \times \mathcal{H} = b \quad (\text{C.1})$$

kde matice \mathcal{H} je Gauss-Jordanovou metodou převedena na inverzní matici \mathcal{H}^{-1} , koeficienty c se potom určí z rovnice:

$$c = \mathcal{H}^{-1} \times b \quad (\text{C.2})$$

Chybu nafitovaných dat vůči datům změřeným určíme metodou nejmenších čtverců [5]. Chybu udává tzv. χ^2 , který je úměrný experimentálně naměřenému spektru F a sumě nasimulovaných spekter G s koeficientem c dle vztahu:

$$\chi^2 = \sum_i \left(F_i - \sum_j c_j G_{ij} \right)^2 \quad (\text{C.3})$$

Hledáme minimum χ^2 jako funkce koeficientů c_j . Protože χ^2 je typicky kvadratická funkce, má tedy χ^2 pouze jen jediný extrém a to v tomto případě je minimum. Ke jeho určení musí být první derivace χ^2 dle proměnných koeficientů c_k .

$$\frac{d\chi^2}{dc_k} = 2 \sum_i \left(F_i - \sum_j c_j G_{ij} \right) (G_{ki}) = 2 \left\{ \sum_i \sum_j c_j G_{ij} G_{ki} - F_i G_{ki} \right\} \stackrel{!}{=} 0 \quad (\text{C.4})$$

Abychom získali koeficienty c_j , upravíme předchozí rovnici na

$$\sum_{ij} c_j G_{ij} G_{ki} - \sum_i F_i G_{ki} = 0 \quad (\text{C.5})$$

$$\sum_j c_j \left\{ \sum_i G_{ij} G_{ki} \right\} = \sum_i F_i f_{ki} \quad (\text{C.6})$$

a v maticovém zápisu dostáváme:

$$\sum_j c_j \langle G_i | G_k \rangle = \langle F | G_k \rangle \quad (\text{C.7})$$

kde $\langle \cdot | \cdot \rangle$ je skalární součet koeficientů vektorů, ze kterého vznikne „měřící vektor“.

Pro všechny koeficienty c_j získáme následující soustavy rovnic s regulární $N \times N$ maticí \mathcal{H} , kde N je počet koeficientů.

$$\mathcal{H} \cdot \vec{c} = \vec{b} \quad \text{s} \quad \mathcal{H} = (\langle G_i | G_k \rangle) \quad \text{a} \quad \vec{b} = \langle F | G_k \rangle \quad (\text{C.8})$$

Řešení pro koeficienty c_j je

$$\vec{c} = \mathcal{H}^{-1} \cdot \vec{b} \quad (\text{C.9})$$

kde $\vec{c} = (c_1, \dots, c_j)$. Inverzní matici \mathcal{H}^{-1} lze vypočítat, protože matice \mathcal{H} je regulární. Inverzní matici vypočítáme Gauss-Jordanovou eliminací.

Koeficient c_i je pak číselně definován jako:

$$c_i = \sum_j \{ \mathcal{H}_{ij}^{-1} b_j \} = \sum_j \left\{ \mathcal{H}_{ij}^{-1} \sum_k e_k f_{jk} \right\} \quad (\text{C.10})$$

změna c_i jakožto funkce F_k nyní uvádí chybu

$$\frac{\partial c_i}{\partial F_k} = \sum_j \{ \mathcal{H}_{ij}^{-1} G_{jk} \} \quad (\text{C.11})$$

$$\partial c_i = \sqrt{\sum_j \left(\frac{\partial c_i}{\partial F_j} \right)^2 \epsilon_j^2} \quad (\text{C.12})$$

D. Programování

Zde rozeberu úpravy, které jsem provedl na původním programu s Monte - Carlo simulací.

Původní verze programu, tak jak je popsán v [5], pracuje pod operačním systémem Linux na příkazovém řádku. Byla naprogramována ve dvou programovacích jazycích - C, Pascal. Cílem této práce bylo celou sérii těchto programů přepsat do C++ pod operačním systémem Windows. Prvním krokem bylo napsání programu, který by pracoval na příkazovém řádku pod OS Windows stejně jako tomu bylo v OS Linux. Druhým krokem bylo přidání uživatelsky přívětivého grafického rozhraní tzv. Grafical User's Interface (GUI). Původní sada programů si předávala proměné pomocí textových souborů, které byly ukládány a pak načítány z harddisku. V prvním kroku byl tento postup odstraněn implementováním vedlejších výpočtových programů do hlavního programu jako funkce či procedura. Takovými programy byl výpočet úhlového rozdělení dle vztahu (1.7) a Maxwell - Boltzmannovo rozdělení rychlostí a samotná Monte - Carlo simulace. Všechny tyto tři výše zmíněné procedury budou z hlediska programátorského rozebrány níže. Klíčové matematické vztahy jsou zmíněné a odvozené v přílohách (A) a (C). Ve druhém kroku byl zdrojový kód upraven tak, aby místo *exe* souboru mohl být přeložen jako *dll* dynamická knihovna, která by mohla být volána jinými programy. Tato úprava poskytla základ pro vytvoření GIU s žádnými funkčními zásahy do samotné Monte Carlo simulace.

Sada původních programů se skládala celkem ze šesti programů. Tři z nich, které bylo vytvořeny v jazyce Pascal, měly na starosti čistě vygenerování dat, které bylo posléze druhými třemi programy, napsané v jazyce C, zpracovat. Nejdříve zde uvedu výčet a krátkou charakterizaci všech programů a pak každý rozeberu podrobněji. Program „Maxboltz“ vygeneruje Maxwell - Boltzmannovu distribuci rychlostí pro zadané SpeedRatio, program „Angmak“ vypočte úhlové rozložení dle vztahu (A.5). Samotné energetické (a TOF) spektrum je nasimulováno programem „tof_slow“. Fitování TOF spektra obstarává program „passt“. Gauß - Jordanova eliminace je naprogramována v programu „gauss“. Všechny výše zmíněné programy má pod taktovkou program „sp05matrix“, který načítá vstupní data a ukládá výsledek.

Prvním z elementárních programů je program „Maxboltz“, který vypočítá n normalizovaných rychlostí, které jsou definovány vztahem (A.1) na n intervalech se stejnou pravděpodobností $\frac{1}{n}$ pro normalizované Maxwell - Boltzmannovo rozdělení pravděpodobností, kde n je velikost pole, do kterého se výsledné hodnoty rychlostí ukládají. Následný program s Monte Carlo simulací posléze náhodně vybírá hodnoty v souladu s vypočítanými distribucemi. Program řeší rovnici (A.1) v intervalu (x_{Start}, x_{max}) s krokem $dx = 10^{-3}$, kde

$$x_{max} = \frac{S \cdot (1 + \sqrt{1 + \frac{4}{S^2}})}{2} \quad (D.1)$$

kde S je Speed Ratio.

$$x_{Start} = \begin{cases} x_{min} & \text{pro } x_{max} < x_{Width} \\ x_{max} - x_{Width} & \text{pro } x_{max} \geq x_{Width} \end{cases} \quad (D.2)$$

kde $x_{min} = 10^{-5}$, $x_{width} = 3.0$.

$$\Delta P = \frac{1}{MaxSpeedDist} \quad (D.3)$$

První kořen polynomu (A.1) je nejbližší bod, který splní $((P(x) \cdot \frac{x}{x}) >) \wedge (|P(x) \cdot \frac{x}{x} - \Delta P| < \varepsilon)$. Další n ($n < 1000$) kořenů ležících v intervalu (x_{start}, x_{max}) splňují podmínku $(\delta P \cdot \delta X > \Delta P) \wedge (|\delta P \cdot \delta X - \Delta P| < \varepsilon)$. Kde $\delta X = x - x_{PK}$, x_{PK} je poslední nalezený kořen, $\delta P = \frac{P(x) + P(x + \delta X)}{2}$. V našem případě je zvoleno $\varepsilon = 10^{-6}$.

Vztah (A.4) je dle [9] přepsán do tvaru (D.4).

$$ErrFct(x) = \begin{cases} 1 - Raise1\left(\sum_{n=1}^6 (a_n Raise1(x, n)), -16\right) & \text{pro } x < 10 \\ 1 & \text{pro } x \geq 10 \end{cases} \quad (D.4)$$

kde $Raise1(x, y)$ je definována rovnicí číslo (A.7).

Úhlové rozdělení fragmentů má na starosti program „Angmak“, který ho vypočte na základě parametrů β , γ , kde β vystupuje ve vztahu (1.7). Vygeneruje n normalizovaných hodnot úhlů v intervalech se stejnou pravděpodobností $\frac{1}{n}$. Uživatel určí počet hodnot menších jak 1000. Program hledá zadaný počet kořenů polynomu (A.5) v intervalu $(0, \pi)$ metodou bisekcí intervalu. Ukončovací podmínka při hledání kořene polynomu je $\varepsilon(x_1, x_2) < \frac{1}{n^2}$, kde x_1 je začátek intervalu, ve kterém hledáme kořen polynomu, x_2 je hodnota polynomu v bodě x , n je počet hledaných kořenů v intervalu $0, \pi$, $\varepsilon(x_1, x_2)$ je popsán vztahem (D.5). Výsledná hodnota nalezeného kořene je průměr z hodnot x_1 a x_2 .

$$\varepsilon(x, y) = \frac{2 \cdot (x - y)}{x + y} \quad (D.5)$$

$$\Delta E = \frac{\sqrt{E_{max} - E_{min}}}{E_{anz1} - 1} \quad (D.6)$$

$$dE1_{i,m} = (k \cdot \Delta E)^2 + E_{min} + k \cdot E_{offset} \quad (D.7)$$

E. K pseudonáhodným číslům

V Monte-Carlo simulaci je podstatné mít dobrý generátor pseudonáhodných čísel. Ke generování pseudonáhodných čísel nelze použít náhodně zvolenou metodu [10]. Přestože jsou vygenerovaná čísla na první pohled *náhodná*, jsou zcela deterministická. Zde popíšu pár metod generování pseudonáhodných čísel a základní postup při testování jejich *náhodnosti*. Většina textu tohoto appendixu je převzata z [10] a [11].

Algoritmus E.0.1. *Linear Congruential Generator*

Systémem nabídnuté procedury $rand()$, sloužící ke generování pseudonáhodných čísel, jsou většinou lineární kongruentní generátory (LCG = Linear Congruential Generator). LCG je jeden z nejstarších a nejjednodušších generátorů pseudonáhodných čísel. Je definován vztahem:

$$I_{j+1} = aI_j + c \pmod{m} \quad j \geq 0 \quad (\text{E.1})$$

kde mod znamená zbytek po celočíselném dělení, I_0 je počáteční hodnota a nazývá se random seed (tzn. „náhodné semínko“), a je násobitel, c je inkrement, m je modul. Parametry m , a , c , I_0 , jsou vhodně zvolené kladné celočíselné konstanty splňující:

$$\begin{aligned} m &: 0 < m \\ a &: 0 \leq a < m \\ c &: 0 \leq c < m \\ I_0 &: 0 \leq I_0 < m \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

Tento generátor generuje celá čísla rovnoměrně rozložená v intervalu $0 \leq I_j < m$. Nejdelší periodu, po které se začínají čísla opakovat, je m . Lineární kongruentní posloupnost definovaná parametry m , a , c , I_0 má periodu délky m právě tehdy, když:

1. c je nesoudělné s m
2. $b = a - 1$ je násobkem p , pro každé prvočíslo p , které dělí m
3. $b = a - 1$ je násobkem 4, pokud je i m násobkem 4

Důkaz této věty je rozsáhlý a v této práci není podstatný, je uveden v [10]. Vztah (E.1) vede k rozumně pseudonáhodným číslům.

Algoritmus E.0.2. *Minimal Standard*

Algoritmus Minimal Standard vychází z rovnice (E.1) a je založený na výběru:

$$\begin{aligned}
c &= 0 \\
a &= 7^5 = 16807 \\
m &= 2^{31} - 1 = 2147483647
\end{aligned}
\tag{E.3}$$

Tento generátor pseudonáhodných čísel prošel mnohými teoretickými testy. Přestože neprošel všemi testy, stal se dobrým minimálním standartem generování pseudonáhodných čísel, který našel mnohá uplatnění. A slouží jako srovnání *náhodnosti* generovaných čísel s ostatními generátory.

Z jednou důležitých tříd technik generování pseudonáhodných čísel pracuje s vhodnou kombinací generátorů pseudonáhodných čísel [10]. Existují rozumně efektivní způsoby kombinace dvou pseudonáhodných posloupností do třetí, které uspokojí naše potřeby. Níže uvedený algoritmus generování pseudonáhodných čísel pracuje se dvěma pseudonáhodnými posloupnostmi $\langle X_n \rangle$ a $\langle Y_n \rangle$ vygenerované pokud možno nepříbuznými metodami [14] :

Algoritmus E.0.3. *Generování náhodných čísel mícháním M*

Jsou-li dány metody pro generování dvou posloupností $\langle X_n \rangle$ a $\langle Y_n \rangle$, pak tento algoritmus bude postupně vypisovat členy „významně náhodnější“ posloupnosti. Budeme v něm používat pomocnou tabulku $V[0], V[1], \dots, V[k-1]$, kde k je nějaké vhodné zvolené číslo, obvykle kolem 100. Na začátku je V -tabulka naplněna prvními k hodnotami z X -posloupnosti.

1. [**Generování** X, Y] Do X a Y přiřaďte další členy posloupnosti $\langle X_n \rangle$ a $\langle Y_n \rangle$,
2. [**Zjištění** j] Přiřaďte $j \leftarrow \lfloor \frac{kY}{m} \rfloor$, kde m je modul použitý v posloupnosti $\langle Y_n \rangle$; to znamená, že j je náhodná hodnota, $0 \leq j < k$, určená Y .
3. [**Výměna**] Vypiště $V[j]$ a potom přiřaďte $V[j] \leftarrow X$.

Existuje ale lepší způsob promíchání prvků posloupnosti. Níže uvedený postup se sice podobá výše uvedenému algoritmu, ale běží až desetkrát rychleji. A vyžede pouze jednu vstupní posloupnost $\langle X_n \rangle$. [15]

Algoritmus E.0.4. *Generování náhodných čísel mícháním B*

Je-li dána metoda pro generování posloupnosti $\langle X_n \rangle$, vypíše tento algoritmus následně členy „významně náhodnější“ posloupnosti, přičemž používá pomocnou tabulku $V[0], V[1], \dots, V[k-1]$ jako algoritmus (E.0.3). Na začátku je V -tabulka vyplněna prvními k hodnotami X -posloupnosti a do pomocné proměnné Y zapíšeme $(k+1)$ -ní hodnotu.

1. [**Zjištění** j] Přiřaďte $j \leftarrow \lfloor \frac{kY}{m} \rfloor$, kde m je modil použitý v posloupnosti $\langle Y_n \rangle$; to znamená, že j je náhodná hodnota, $0 \leq j < k$, určená Y .
2. [**Výměna**] Vypiště $V[j]$ a potom přiřaďte $V[j] \leftarrow X$.

V této práci byly použity dva generátory pseudonáhodných čísel „float ran1(long *idum)“ a „float ran2(long *idum)“ převzaté z [11]. Oba tyto generátory jsou založeny na algoritmu a:MinimalStandard.

První z nich funkce s názvem „float ran1(long *idum)“, tato funkce promíchává vygenerovanou pseudonáhodnou posloupnost algoritmem a:MichaniM, vrací rovnoměrně vygenerovaná čísla v intervalu $[0.0, 1.0)$. A je iniciována negativním celočíselným parametrem idum. Její perioda je $> 10^8$.

Druhá funkce s názvem „float ran2(long *idum)“, tato funkce promíchává pseudonáhodnou posloupnost algoritmem a:MichaniB a vrací rovnoměrně vygenerovaná čísla v intervalu $[0.0, 1.0)$. Funkce je iniciována negativním celočíselným parametrem idum. Její perioda má periodu $> 10^{18}$.

Statistický test E.0.1. „Chí - kvadrát“ test (χ^2 test)

„Chí - kvadrát“ test je jeden z nejznámějších statistických testů. A používá se jako základek jiných testů.

$$\chi^2 = V = \sum_{s=1}^k \frac{(Y_s - n \cdot p_s)^2}{n \cdot p_s} \quad (\text{E.4})$$

kde p_s je pravděpodobnost, že výsledek pokusu skončí výsledkem s , a Y_s je počet pokusu, jejichž výsledek byl s , n je počet nezávislých pozorování, k je počet, kolika výsledky může pokus skončit. Rozvojem $(Y_s - n \cdot p_s)^2 = Y_s^2 - 2np_s Y_s + n^2 p_s^2$ a využitím faktu:

$$\begin{aligned} Y_1 + Y_2 + \dots + Y_k &= n \\ p_1 + p_2 + \dots + p_k &= 1 \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

čímž dotaneme:

$$V = \frac{1}{n} \sum_{s=1}^k \left(\frac{Y_s^2}{p_s} \right) - n \quad (\text{E.6})$$

který nám výpočet V často může usnadnit.

Na výsledky má vliv tzv. „stupeň volnosti“, tj. $\nu = k - 1$, což znamená, že počet stupňů volnosti je o jedno menší než počet možných výsledků. A také to znamená, že Y_1, Y_2, \dots, Y_k nejsou úplně nezávislé, protože podle (E.5) můžeme ze známých Y_1, Y_2, \dots, Y_{k-1} spočítat Y_k .

Chí - kvadrát test je pouze aproximací a platí jen pro dostatečně velké hodnoty n . Obvyklé praktické pravidlo říká, že bychom měli vzít takové n , aby očekávané hodnoty součinu np_s byly pět nebo více. Při hodnotách výrazně vyšších n je test průkaznější.

Ovšem zde máme otázku: „Jaká hodnota V je rozumná?“. Níže uvedená tabulka číslo (2.5), která ukazuje závislost χ^2 rozdělení na stupních volnosti ν . Jestliže v tabulce v řádku ν pod sloupcem p najdeme položku x , znamená to: „Veličina V v rovnici (E.6) bude menší nebo rovna x s pravděpodobností p , pro dostatečně velké n .“

Tento test shrneme takto. Nejdříve provedeme velké množství n nezávislých pozorování. Potom zjistíme počet pozorování které spadají do každé z k kategorií. Pak dosadíme do vztahu číslo číslo (E.4) či (E.6). Je-li V menší než pro 1 % nebo větší než hodnota pro 99 % , pak čísla zamítneme, protože nejsou dostatečně náhodná. Pokud V spadá mezi hodnoty 1 % a 5 %, nebo mezi 95 % a 99 %, jsou čísla „podezřelá“. Jestliže podle interpolace v tabulce (2.5) V leží mezi hodnotami pro 5 % a 10 % nebo 90 % a 95 % budou čísla „téměř podezřelá“. Chí - kvadrát test často provádíme nejméně třikrát nad různými množinami dat, a pokud alespoň dva ze tří výsledků jsou podezřelé, máme za to, že čísla nejsou dostatečně náhodná.

Statistický test E.0.2. Sériový korelační test

Druhý test náhodnosti posloupnosti, který zde uvádím, je testem empirickým. Míru, do jaké U_{j+1} závisí na U_j , vyjadřuje „sériový korelační koeficient“, který se vypočítá dle vztahu:

$$C = \frac{n(U_0U_1 + U_1U_2 + \dots + U_{n-2}U_{n-1} + U_{n-1}U_0) - (U_0 + U_1 + \dots + U_{n-1})^2}{n(U_0^2 + U_1^2 + \dots + U_{n-1}^2) - (U_0 + U_1 + \dots + U_{n-1})^2} \quad (\text{E.7})$$

Korelační koeficienty se při práci v oboru statistiky vyskytují dost často. Máme-li n veličin U_0, U_1, \dots, U_{n-1} a n jiných V_0, V_1, \dots, V_{n-1} je korelační koeficient mezi nimi definován takto:

$$C = \frac{n \sum_{j=0}^{n-1} (U_j V_j) - \left(\sum_{j=0}^{n-1} U_j \right) \left(\sum_{j=0}^{n-1} V_j \right)}{\sqrt{\left(n \sum_{j=0}^{n-1} U_j^2 - \left(\sum_{j=0}^{n-1} U_j \right)^2 \right) \left(n \sum_{j=0}^{n-1} V_j^2 - \left(\sum_{j=0}^{n-1} V_j \right)^2 \right)}} \quad (\text{E.8})$$

Rovnice (E.8) přejde na rovnici (E.7), pokud $V_j = U_{(j+1) \bmod n}$. Jmenovatel rovnice číslo (E.8) je nulový pokud $U_0 = U_1 = \dots = U_{n-1}$ nebo $V_0 = V_1 = \dots = V_{n-1}$, tento případ zanedbáme.

Korelační koeficient $C \in [-1; 1]$. Pokud $C = 0$ nebo je velmi malý, tak veličiny U_j a V_j jsou na sobě relativně nezávislé, zatímco když $C = \pm 1$ tak U_j a V_j jsou úplně lineárně závislé, tj. $V_j = \alpha \pm \beta U_j$ pro $\forall j$ pro nějaké konstanty α a β .

Proto chceme, aby se korelační koeficient C přibližoval 0, ale ve skutečnosti tomu tak není, neb U_0U_1 není na U_1U_2 úplně nezávislé. „Dobrá“ hodnota C leží někde mezi $\mu_n - 2\sigma_n$ a $\mu_n + 2\sigma_n$. Hodnoty μ_n a σ_n jsou dány vztahy:

$$\begin{aligned} \mu_n &= \frac{-1}{n-1} & n > 2 \\ \sigma_n^2 &= \frac{n^2}{(n-1)^2(n-2)} & n > 2 \end{aligned} \quad (\text{E.9})$$

Očekáváme, že C bude mezi těmito hranicemi ležet zhruba v 95 procentech případů.

Vztah je horní kranicí a je platný pro sériové korelace mezi nezávislými náhodnými proměnnými z libovolného rozdělení. Pokud jsou hodnoty U rovnoměrně rozdělené, dostaneme skutečný rozptyl odečtením $\frac{24}{5}n^{-2} + O(n^{-\frac{7}{3}} \log n)$.

Závěrem této podkapitoly bych shrnul, že oba výše zmíněné generátory náhodných čísel prošly výše uvedenými statistickými testy. V naší Monte-Carlo simulaci je nakonec pro generování náhodných čísel použita funkce „float ran2(long *idum)“, přestože její výpočetní náročnost je asi 1,5krát větší než u funkce „float ran1(long *idum)“, ale má mnohem delší periodu. Čímž bych chtěl zajistit dostatečnou náhodnost generovaných čísel pro simulaci spekter kinetických energií buď s větším počtem částic na jednu energii či popříadě s větším počtem energetických skoků.

F. Vyhodnocování spekter kinetických energií

V této části je uveden manuál na použití programu v prostředí LabView[®] pro konverzi TOF spekter do KED.

Vše začíná u načítání dat, tlačítkem „Load data“, které je na obrázku číslo (F.1) znázorněn červeně čárkovanou elipsou číslo 1, se načítají data z osciloskopu. Modře vytečkovaná elipsa číslo 2 označuje vybraný kanál z osciloskopu, ze kterého jsou načítány. A pro úplnost je v zelené, spojitě elipse číslo 3 označeno jméno souboru, do kterého byla sebraná data uložena, který je generován automaticky.

Dále pokračujeme k samotnému zpracování dat. Na obrázku číslo (F.2) v zelené spojitou čarou vykreslené elipsa číslo 2 vidíme seznam uložených souborů, kterých lze vybrat libovolný počet. V červeně přerušovanou čarou vykreslené elipse číslo 1 vidíme tabulky s již vybranými soubory, které jsou graficky znázorněny v grafu pod tím. V prvním sloupečku tabulky můžeme nastavit konstantu, kterou se vynásobí daný signál. Je to z důvodu neočekávaného poklesu či zesílení signálu z osciloskopu vzhledem např. k měřenému pozadí. Ve druhém sloupečku lze zadat o jaký časový signál v mikrosekundách se mají příslušná data vůči sobě posunout.

Pro úplnost se zde na předposlední kartě „Data OUT“ znázorněn výsledný graf, který vznikl součtem předešlých grafů dle klíče z tabulky na obrázku číslo (F.2). Výsledný graf je možno uložit ve formátu textového „*.txt“, který je jednoduše zpracovatelný v grafických programech, kterými jsou například Origin či Grace. Toto tlačítko je znázorněno červenou elipsou.

Tlačítko pro konverzi X-ové osy je na obrázku číslo (F.3) zvýrazněno přerušovanou čarou vykreslenou elipsou červené barvy číslo 1. V zelené spojitou čarou vykreslené elipse číslo 2 je nastavení okrajových podmínek pro zobrazení škály X-ové souřadnice. Páčkou „Apply Limits“ se zapíná/vypíná uplatnění horní a dolní meze zobrazení. Dále v tomto oválu je nastavení horní meze („Upper Limits“) a dolní („Lower Limits“). Převod X-ové osy z časové na energetickou je znázorněn na obrázku číslo (F.4).

Z důvodu analytické řešitelnosti konverze TOF spektra do spektra kinetických kinetických v LabView[®] uvažujeme pouze dva směry pohybu fragmentů. Je to směr k detektoru a od něho. Pro přiblížení k fyzikální realitě je programem, popsáním v podkapitole (2.2), vygenerována detekční pravděpodobnosti, které jsou k dispozici programu v LabView[®]. Při konverzi je možnost vybrat některou z již vypočítaných detekčních pravděpodobností, jak je vidět na obrázku číslo (F.5). Program po výběru detekční pravděpodobnosti vynásobí její převrácenou hodnotou překonvertovaná data.

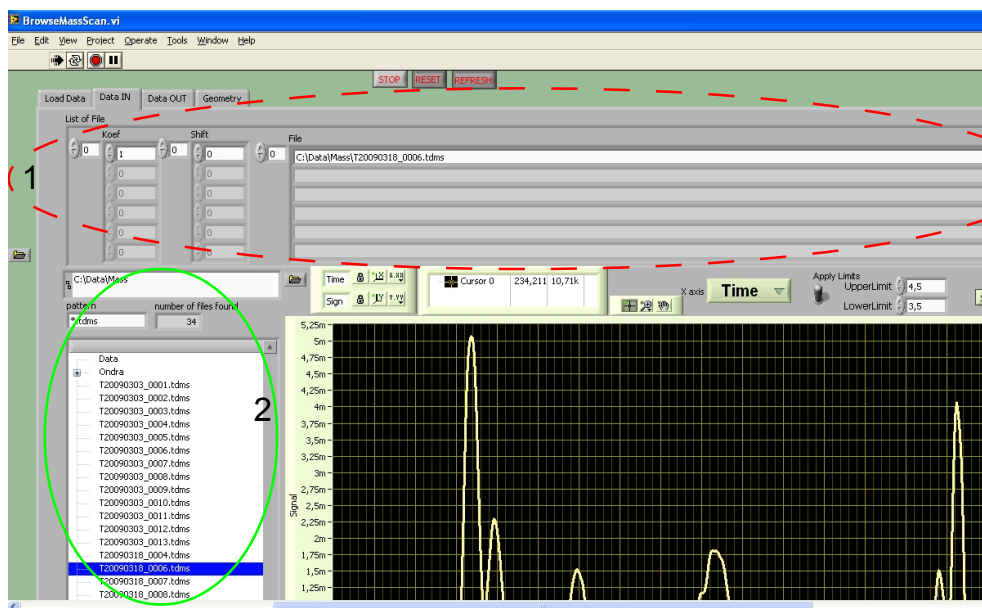
Přibližné KED spektrum bez všech pozadí a započítání příslušné detekční pravděpodobnosti dostaneme na karte „Data OUT“, která je vidět na obrázku číslo (F.6).

Případná změna geometrie aparatury nebo změna napětí extrakčního a akceleračního pole se provádí na záložce „Geomtry“, která je znázorněna na obrázku číslo (F.7). Po spuštění programu se dříve použité hodnoty načtou z xml souboru do pravého, šedivého

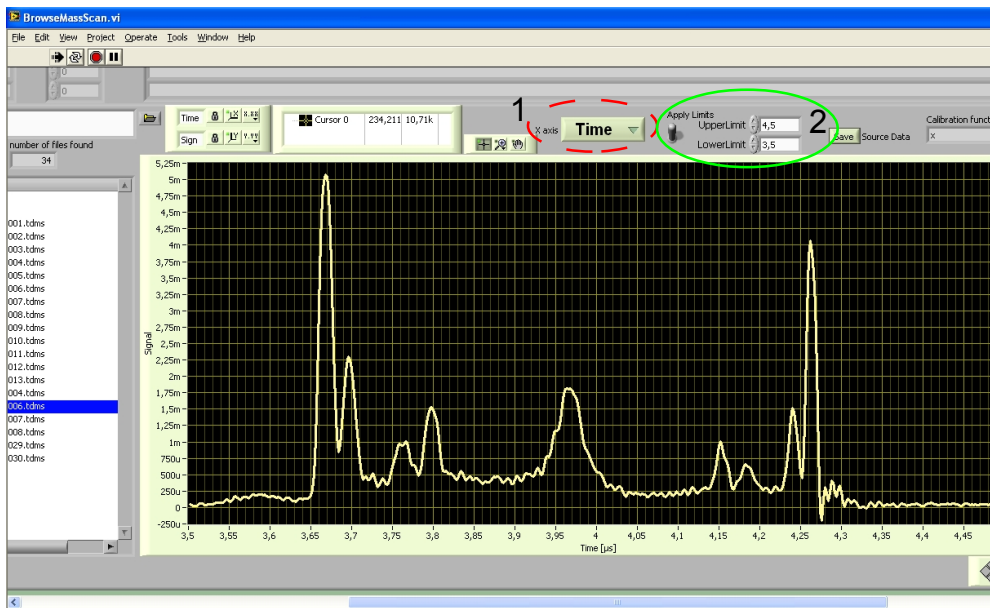
sloupce. Změna příslušného parametru se provádí jeho napsáním do levého, bílého sloupce. Po opuštění příslušné buňky se hodnota uloží pro příští použití a je již zahrnuta pro další výpočty.



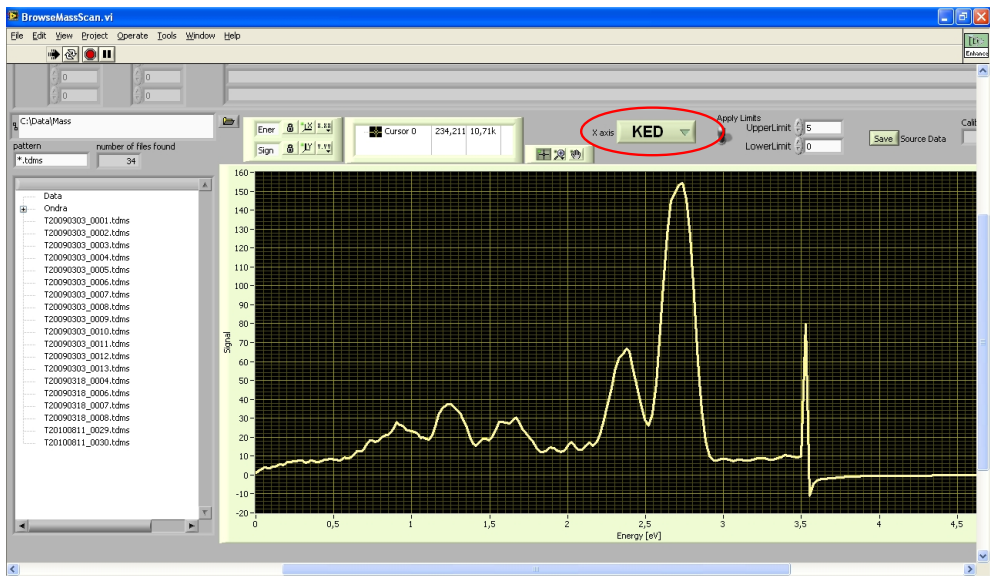
Obrázek F.1: Načítání dat - Šum



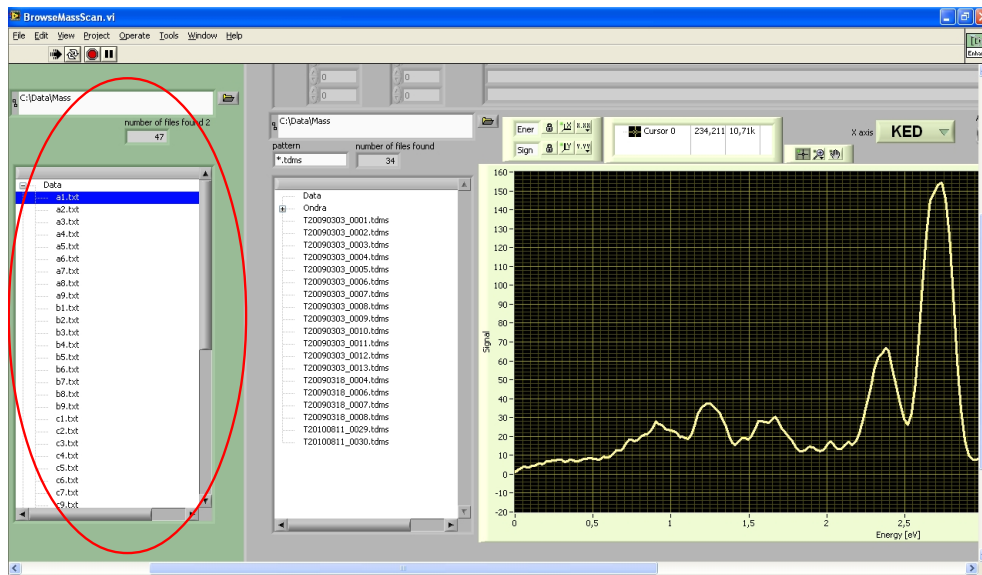
Obrázek F.2: Výběr a specifikace změn vstupních dat



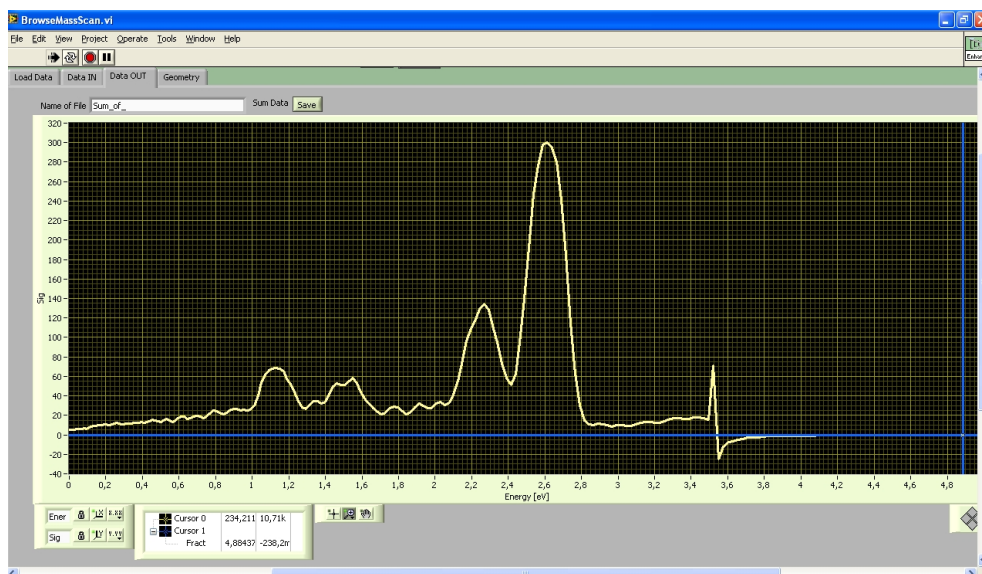
Obrázek F.3: Výběr škály osy X a redukce rozsahu



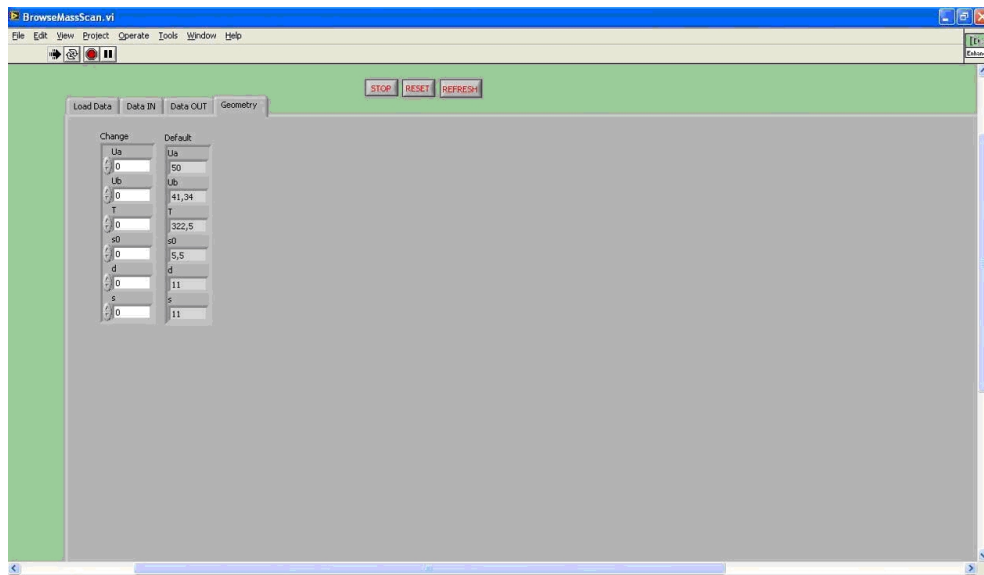
Obrázek F.4: Výběr energetické škály osy X



Obrázek F.5: Výběr detekční pravděpodobnosti



Obrázek F.6: Výslední sumární graf

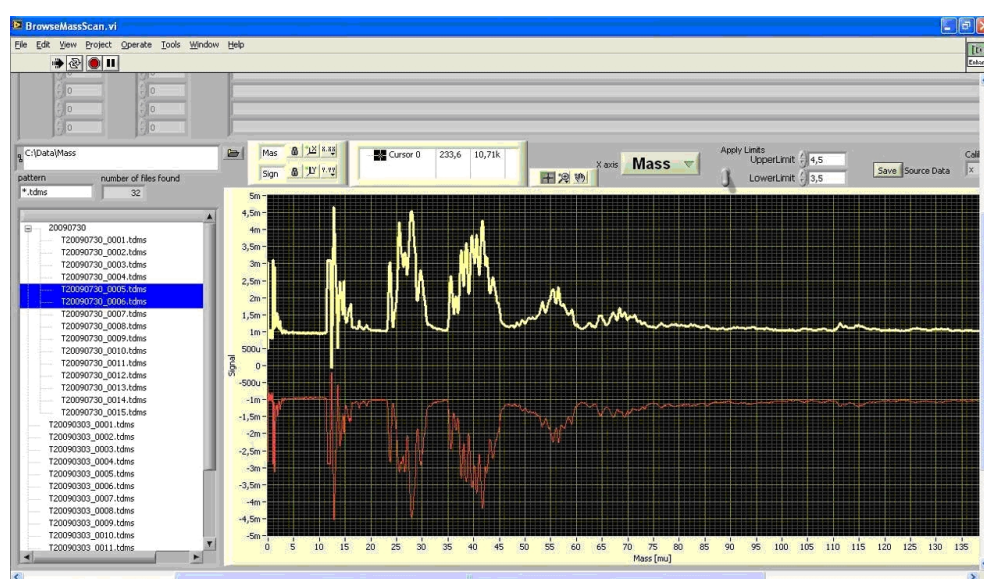


Obrázek F.7: Geometrie aparatury

G. Vyhodnocování hmotnostních spekter

Tato část je věnována konverzi TOF spekter do hmotnostního spektra.

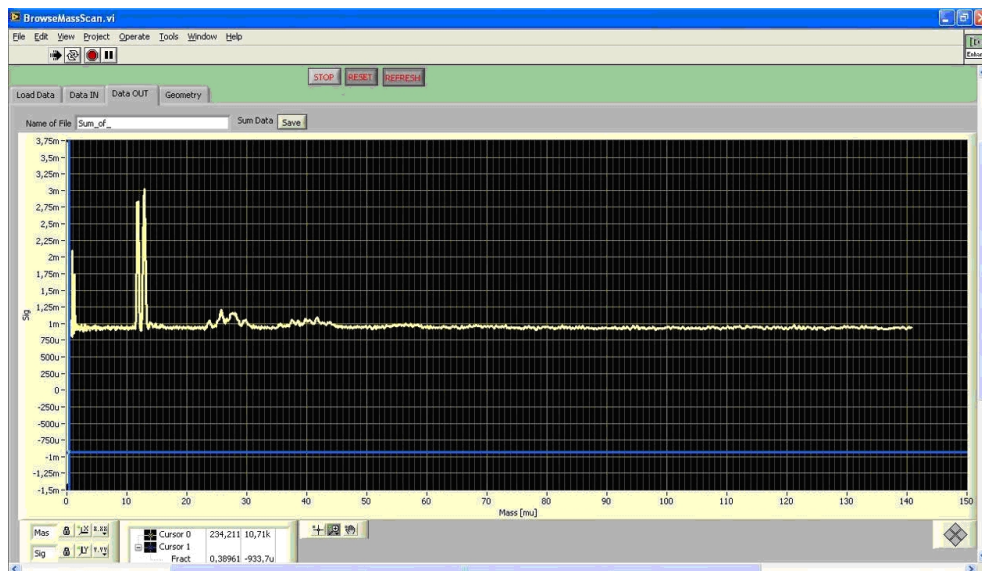
Postup konverze časové škály na hmotnostní je stejný jako v předešlé kapitole, jen není použita detekční pravděpodobnost a namísto volby „KED“ vybereme volbu „Mass“, jak je vidět na obrázku číslo (G.2). Jako příklad aplikace je na obrázku číslo (G.1) znázorněno vybrání dvou hmotnostních spekter, první z nich je celkový signál (křivka bílé barvy), od kterého je odečítáno pozadí (křivka červené barvy). Na záložce „Data OUT“ jsou již spektra od sebe odečtena a již připravena k exportu do textového souboru pro další zpracování (viz obrázek číslo (G.3)).



Obrázek G.1: Vybraná a upravená zdrojová data



Obrázek G.2: Výběr hmotnostní škály osy X



Obrázek G.3: Sumární graf

H. Praxe

Tento appendix je věnován manuálu k programu s Monte - Carlo simulací.

Po spuštění programu máme na výběr ze čtyř karet „Main“, „MonoEnergy layer“, „Detection probability“ a „Energy molekule“, jak je vidět na obrázku číslo (H.1). Karta „Main“ slouží k fitování naměřených dat, na kartě „MonoEnergy layer“ se nalézá simulace monoenergetických spekter, k výpočtu detekční pravděpodobnosti je karta „Detection probability“, energetika neznámé molekuly lze nasimulovat na kartě „Energy molekule“.

Na obrázku číslo (H.2) je karta „Main“ s očíslovanými tlačítky. Tlačítkem číslo 1 - „Open sfp file“ otevřeme *.sfp soubor, ve kterém jsou vstupní parametry, kterou jsou shrnuty v tabulce (2.3) a které jsou načteny do textových polí na obrázku vlevo. Tyto textová pole budou popsány níže a jsou očíslována na obrázku (H.3). Během výpočtu není ukládán *.sfp soubor. Abychom uložili *.sfp soubor, stikneme tlačítko číslo 2 - „Save sfp file“. Po načtení *.sfp souboru je ještě třeba vybrat soubor s experimentálně naměřenými daty tlačítkem číslo 5 - „Select dat file“. Program ukládá vypočtená do čtyř souborů, které budou popsány v podkapitole (D), pro výběr adresáře, do kterého se tyto soubory uloží, slouží tlačítko číslo 4 - „Select result folder“. K výpočtu je nutné vybrat soubor, ve kterém jsou uloženy β -faktory v závislosti na energii. Jeho výběr umožňuje tlačítko číslo 8 - „Select Beta file“. Po jeho stisknutí se zobrazí standardní dialogové okno pro výběr souboru, jak je vidět na obrázku číslo (H.6). Pro editace již existujícího souboru s β faktory je tlačítko číslo 9 - „Edit Beta file“, po jeho stisknutí se objeví stejné dialogové okno jako v předchozím případě viz obrázek číslo (H.12), ale po vybrání β souboru se zobrazí tabulka se dvěma sloupečky. V prvním sloupečku je energie v elektronvoltech a ve druhém sloupečku je odpovídající β -faktor. Příklad této tabulky je vidět na obrázku číslo (H.13). Může být vytvořen i zcela nový soubor s β faktory stisknutím tlačítka číslo 10 - „Add beta file“. Po jeho stisknutí se objeví prázdná tabulka viz obrázek (H.11). Aby výpočet mohl být spuštěn je třeba ještě vybrat soubor s informacemi o molekule, které jsou shrnuty v tabulce (2.1). Již existující soubor se ukládá tlačítkem číslo 11 - „Select Molecule“. Po jeho stisknutí se zobrazí standardní dialogové okno pro výběr souboru s informacemi o molekule, jak se vidět na obrázku číslo (H.8). Pro editace již existujícího souboru s informacemi o molekule se objeví stejný dialog jako v předchozím případě a po vybrání se objeví načtený soubor v novém formuláři viz obrázek číslo (H.9). Můžeme vytvořit zcela nový soubor s informacemi o molekule stisknutím tlačítka číslo 13 - „Add Molekule“. Pro editace geometrie TOF spektrometru slouží tlačítko číslo 14 - „Edit TOF Geometry“. Po jeho stisknutí se objeví nový formulář, který je vidět na obrázku číslo (H.14). Fit TOF spektra a simulace KED spektra se spouští tlačítkem 3 - „Calculation“ a výsledek je poté zobrazen v novém formuláři „DreamGraph“, jak je znázorněno na obrázku číslo (H.7). Tlačítko číslo 6 - „Load from Energy Tab“. Tlačítkem číslo 7 - „Exit“ se celý program vypíná. Klávesové zkratky jsou shrnuty v tabulce (2.4).

Na obrázku číslo (H.3) jsou popsány textová pole na kartě „Main“. V textovém poli číslo 1 - „sfp file path:“ je adresa *.sfp souboru, ze které je sfp soubor otevřen, vyplňuje se automaticky při otevření a uložení sfp souboru, je vyplněno stiskem tlačítka číslo 1 z

obrázku číslo (H.2). Textové pole číslo 2 - „Source data file:“ je určeno pro cestu k souboru s experimentálně naměřenými daty, je vyplňováno automaticky při výběru souboru, jak je uvedeno výše. Textová pole číslo 3 - „Minimum Energy“ a 4 - „Maximum Energy“ určují interval energií, ve kterém má probíhat simulace KED spektra. Nebo je zde možnost zaškrtnout CheckBox B, které maximální energii vypočte jakožto rozdíl energie laserové pulsu a disociační energie molekuly. Textové pole číslo 5 - „No. of energy steps“ je počet skoků na energetické ose, v textovém poli číslo 6 - „Magic number“ je magické číslo, které jako jediné přežilo úpravy předchozí verze, k výpočtu je zcela irelevantní a slouží zde jako memento zhyralého programátora. Rozptyl energií se vyplňuje do textového pole číslo 7 - „Energy spread“, název molekuly, která je v experimentu fotodisociována a fotoionizována je v textovém poli číslo 8 - „Molecule“, je vyplněno stiskem tlačítka číslo 11 z obrázku číslo (H.2). Velikost extrakční a akceleračního napětí ve voltech je vyplněno do textových polí číslo 9 - „V_s [V]“ a 10 - „V_d [V]“ a jejich rozmazání je v textovém poli číslo 11 - „del_V [V]“. Rozmazání polohy částice na *X*-ové a *Z*-ové ose je v textových polí číslo 12 - „del_x [cm]“ a 13 - „del_z [cm]“. Střední rychlost částic je v textovém poli číslo 14 - „vMax [m/s]“. Rychlostní poměr z rovnice číslo (1.3) je v textovém poli číslo 15 - „Speed Ratio“. Polarizace laseru v úhlových stupních se vyplní do textového pole číslo 16 - „alpha [°]“. Textové pole číslo 17 - „beta [.dst]“ s adresou k souboru se soupisem β faktorů v závislosti na energii je vyplňována automaticky stiskem tlačítka číslo 8 z obrázku číslo (H.2). V textovém poli číslo 18 - „No. of Trajectories“ je počet částic pro každou energii. V dalších třech textových polí 19 - „Skale Factor (no change)“, 20 - „No. of points for linear (no change)“, 21 - „Factor for exp. Error (no change)“ jsou hodnoty, které by se neměly měnit. Textové pole číslo 19 slouží jako parametr k prvotní distribuci energie na měřených a vypočtených dat v simulaci se zmenšenými trajektoriemi. Textové pole číslo 20 je opravný faktor lineárního růstu nasimulovaných monoenergetických spekter, textové pole číslo 21 má význam opravného faktoru exponenciálního poklesu nasimulovaných monoenergetických spekter. Počet gausiánu je v textovém poli číslo 22 - „No. of Gaussians“ a jejich šířka je zadávána do textového pole číslo 23 - „Gaussian width“, popř. lze použít doporučenou šířku zatržením checkboxu písmeno A, která je vypočítána dle vztahu:

$$gb_1 := \frac{4 \ln(2)}{\left(\frac{e_2 + E_{offset} E_{anz}}{gn_1}\right)^2} \quad (\text{H.1})$$

kde e_2 je maximální energie simulace, je v textovém poli číslo 4, E_{offset} je velikost skoku v energetickém intervalu, je v textovém poli číslo 7, E_{anz} je počet skoků v energetickém intervalu, je v textovém poli číslo 5, gn_1 je počet Gausiánů, je v textovém poli číslo 23.

Následují čtyři textová pole s názvy souborů, do kterých se uloží výsledky simulace. Názvy těchto souborů jsou strojově odvozeny od názvy souboru s experimentálně naměřenými daty, kdy se nahradí přípona „dat“ tohoto souboru. Při každé změně názvu datového souboru se změní i jména souborů s výsledky. V textovém poli číslo 24 - „Weight energy“ je název souboru s váženými energiemi **Co to je?** 25 - „Unweight energy“ je název souboru s neváženými energiemi, 26 - „Time axis, measurment, fit“ je název souboru s 27 - „File“

je název souboru s. V textovém poli číslo 28 - „Wavelength [nm]“ je vlnová délka laseru. Do textového pole číslo 29 - „Data Folder“ se automaticky po stisknutí tlačítka číslo 5 z obrázku číslo (H.2) vyplní adresář, ve kterém je soubor s experimentálně naměřenými daty. Textové pole číslo 30 - „Results Folder“ je automaticky vyplněno stisknutím tlačítka číslo 4 z obrázku číslo (H.2) adresářem, do kterého budou uloženy soubory s výsledky. Do textových polí číslo 31 - „Main Title“ a 32 - „Second Title“ je prostor pro textové popisky výsledného grafu, jak je vidět na obrázku (H.7).

Vyplněná karta „Main“ je vidět na obrázku číslo (H.4). Po kliknutí na tlačítko číslo 3 na obrázku číslo (H.2) je zkontrolována vyplněnost textových polí a existence všech výše zmíněných souborů nutných k výpočtu, po té se spustí simulace a zobrazí konsola, do které jsou vypisovány energie, jejichž monoenergetické spektrum je počítáno, jak je vidět na obrázku číslo (H.5). Struktura sfp souboru spolu s čísly příslušných textových polí, do kterých jsou načítány, je shrnuto v tabulce číslo (2.3).

Na obrázku číslo (H.9) je popsán formulář pro editaci informací o molekule. Soubor s těmito informacemi je implicitně ukládán do složky „molekuls“, která je umístěna v kořenovém adresáři simulačního programu. Jeho název odvozen od souhrného chemického vzorce dané molekuly dle vzoru „mol_data.VzorecMolekuly.txt“. Chemický vzorec molekuly je v textovém poli číslo 1 - „Parent“. Disociační energii v elektronvoltech vepíšeme do textového pole číslo 2 - „Dissociation energy [eV]“. Počet částí, na kolik se molekula po fotodisociaci rozpadá, je v textovém poli číslo 3 - „Number isotopes“, název jednoho fragmentu je v textovém poli číslo 4 - „Fragment“. V tabulce písmeno „A“ je shrnutí hmotností fragmentů - v sloupečku A₁ „Isotope masses“ a jejich relativní zastoupení v sloupečku A₂ „Relative“. Textové pole číslo 5 - „Detected mass [amu]“ obsahuje záznam o detekované hmotnosti fragmentu z textového pole číslo 4 v základní atomové hmotnosti. V textovém poli číslo 6 - „Spin orbit splitting [eV]“ je spin orbitální energie v elektronvoltech. Na obrázku číslo (H.10) jsou popsány tlačítka formuláře s informacemi o molekule. Pro zavření formuláře bez uložení hodnot slouží tlačítko písmeno „A“. Pokud chceme uložit data a zavřít formulář klikneme na tlačítko písmeno „B“. Po kliknutí na toto tlačítko se objeví standardní dialogové okno pro ukládání souborů. Shrnutí struktury souboru s informacemi o molekule a do jakých textových polí se načítají se shrnuto v tabulce číslo (2.2).

Na obrázku číslo (H.11) je prázdný formulář pro zadání nového souboru pro závislost β -faktoru na energii. Soubor se ukládá nabídky z menu „Save“, pokud chceme tento formulář jenom zavřít bez uložení, vybereme nabídku z menu „Exit“.

Pro editaci geometrie TOF spektrometru slouží formulář „TOFGeometry“, který je vyvolám buď stiskem tlačítka číslo 14 z obrázku (H.2) nebo výběrem z menu Edit -> TOF Geometry popřípadě klávesovou zkratkou <Ctrl>+<T>. Textová pole jsou očíslována a vyplněna na obrázku číslo (H.14). Délka části TOF spektrometru s extrakčním polem je v textovém poli číslo 1 - „Length of extraction region“, vzdálenost mezi místem fotodisociace k extrakční elektrodě je v textovém poli číslo 5 - „Distance from origin to end of extraction region“, délka části TOF spektrometru s akceleračním polem je v textovém poli číslo 9 - „Length of acceleration region“ a délka části TOF spektrometru bez elektrického pole je v textovém poli číslo 13 - „Length of drift region“. Vzdálenost druhé elektrody ke spodní části řídicí desky je v textovém poli číslo 2 - „Distance from second plate to bottom of

steering“. Vzdálenost řídicí desky je v textovém poli 6 - „Steering plate“ a její výška je v textovém poli číslo 10 - „Steering plate height“. Poloměr smyčky mezi poli je v textovém poli číslo 3 - „Radius of mesh between regions“. Vzdálenost mezi molekulovým paprskem a místem fokusace laseru je v textovém poli číslo 12 - „Distance from nozzle to focus of laser“, poloměr detektoru je v textovém poli číslo 14 - „Radius of detector“. Délka „*the drift tube*“ je v textovém poli číslo 7 - „Length of the drift tube“ a její poloměr je v textovém poli číslo 11 - „Radius of the drift tube“. Maximální velikost místa vzniku iontů na ose X je v textovém poli číslo 15 - „max X size of origin of ions“ v ose Y je v textovém poli číslo 4 - „max Y size of origin of ions“ a v ose Z je v textovém poli číslo 8 - „max Z size of origin of ions“. Vzorkovací vzdálenost mezi dvěma časovými body osciloskopu je v textovém poli číslo 16 - „Time step“.

Tlačítka formuláře „TOFGeometry“ jsou popsána na obrázku číslo (H.15). Pro uzavření formuláře bez uložení hodnot slouží tlačítko A - „Exit“. Po změně nějakého textového pole se objeví tlačítko B - „Save and Exit“, po jehož stisknutí se uloží změněná data a zavře se formulář.

K simulaci pouhých monoenergetických spekter pro zadané údaje popsané níže slouží karta s názvem „MonoEnergy layer“. Textová pole a tlačítka jsou očíslována na obrázku číslo (H.16). Disociační a akcelerační napětí ve voltech je v textovém poli číslo 1 - „V_s [V]“ a 2 - „V_d [V]“, napětí na řídicí elektrodě je v textovém poli číslo 3 - „Vsteer“. Rozmazání hodnot napětí je v textovém poli číslo 4 - „del_V [V]“ a rozmazání polohy v ose X je v textovém poli číslo 5 - „del_x [cm]“ a v ose Z je v textovém poli číslo 6 - „del_z [cm]“. Speed ratio se zadává do textového pole číslo 7 - „Speed Ratio“ a nejpravděpodobnější rychlost rozdělení rychlostí fragmentů je v textovém poli číslo 8 - „vMax [m/s]“. Polarizaci laserového pulsu v úhlových stupních je v textovém poli číslo 9 - „Alpha [°]“. Kinetická energie v elektronvoltech monoenergetického spektra se zadá do textového pole číslo 10 - „Kinetic energy [eV]“. Monoenergetické spektrum je simulováno pro počet částic, které se zadává do textového pole číslo 11 - „Count of ions“, s hmotností v základní atomové hmotnosti, která se vepíše do textového pole číslo 12 - „Fragment mass [amu]“. Příslušný β -faktor je vyplněn do textového pole číslo 13 - „Beta“.

Hodnoty z karty „Main“ lze přenést stiskem tlačítka C - „Load from Main tab“. Pro spuštění výpočtu jsou k dispozici dvě tlačítka a to tlačítko A - „Calculation - Add“ přidá do grafu F nové monoenergetické spektrum, zatímco tlačítko B - „Calculation - New“ odstraní všechny dosud nasimulovaná spektra a přidá monoenergetické spektrum ze zadaných hodnot. Pro uložení monoenergetických spekter v grafu F slouží tlačítko D, které data uloží do textového souboru, v prvním sloupečku je uloženo časová osa a v ostatních sloupečcích jsou jednotlivá monoenergetická spektra. Tlačítkem E - „Exit“ se uzavírá celý formulář.

Vyplněný formulář „MonoEnergy layer“ je vidět na obrázku číslo (H.17). A s již nasimulovaným jedním spektrem v grafu F je zobrazen na obrázku číslo (H.18), pro více monoenergetických spekter situace vypadá následovně na obrázku číslo (H.19).

Pro výpočet detekční pravděpodobnosti, která je zmíněna v podkapitole číslo (1.4.3) je zde karta - „Detection probability“. Tlačítka tohoto formuláře jsou popsána na obrázku číslo (H.20). Tlačítka čísla 1 - „Calculation - Add“ a 2 - „Calculation - New“ mají stejný význam jako na kartě „MonoEnergy layer“, tj. tlačítkem číslo 1 se k již nasimulovaným

bodům detekční pravděpodobnosti se přidávají další body a tlačítkem číslo 2 se předchozí výpočty vynulují a přidávají se body ze zadaných hodnot. Tlačítkem číslo 3 - „Load from Main tab“ je možnost přenést hodnoty z karty „Main“. Naměřená detekční pravděpodobnost se ukládá tlačítkem číslo 4 - „Save result“, výsledek je uložen do textového souboru do dvou sloupečků, v prvním je energetická osa a ve druhém hodnoty detekční pravděpodobnosti. Tlačítkem číslo 5 - „Exit“ se uzavírá celý formulář. Protože výpočet detekční pravděpodobnosti s jemným krokem v energiích je časově náročný, formulář skýtá možnost výpočtu několika detekčních pravděpodobností s různými vstupními parametry. Tyto parametry, kterou jsou zadané v textových polích, se dají uložit do textového souboru stiskem tlačítka číslo 8 - „Save Subfile“. Pro opětovné načtení a případnou změnu parametru stiskneme tlačítko číslo 7 - „Load SubFile“. Pro jednu detekční pravděpodobnost jsou parametry uloženy v jednom souboru. Stiskem tlačítka číslo 6 - „Build Main File“ se zobrazí formulář, který je vidět na obrázku číslo (H.27), sloužící k tvorbě seznamu souborů s uloženými vstupními parametry. Při výpočtu série detekčních pravděpodobností je třeba vybrat soubor, do které ho se uloží výsledná detekční pravděpodobnost. K tomu slouží tlačítko číslo 9 - „Select result file“. A samostný výpočet série se spouští tlačítkem číslo 10 - „Calc multi“.

Textová pole jsou popsána na obrázku číslo (H.21). Disociační a akcelerační napětí ve voltech je v textovém poli číslo 1 - „V_s [V]“ a 2 - „V_d [V]“, napětí na řídicí elektrodě je v textovém poli číslo 3 - „Vsteer“. Rozmazání hodnot napětí je v textovém poli číslo 4 - „del_V [V]“ a rozmazání polohy v ose X je v textovém poli číslo 5 - „del_x [cm]“ a v ose Z je v textovém poli číslo 6 - „del_z [cm]“. Speed ratio se zadává do textového pole číslo 7 - „Speed Ratio“ a nejpravděpodobnější rychlost rozdělení rychlostí fragmentů je v textovém poli číslo 8 - „vMax [m/s]“. Polarizaci laserového pulsu v úhlových stupních je v textovém poli číslo 9 - „Alpha [°]“. Začátek intervalu kinetická energie v elektronvoltech, ve kterém je simulována detekční pravděpodobnost, je v textovém poli číslo 10 - „Minimum kinetic energy [eV]“. A konec intervalu kinetické energie je v textovém poli číslo 14 - „Maximum kinetic energy [eV]“. A krok, se kterým bude krokováno v energetickém intervalu, je v textovém poli číslo 15 - „Energy step [eV]“. Počet částic pro každou energii, s nimiž je simulace počítána, je zadán do textového pole číslo 11 - „Count of ions“. A jejich hmotnost v základní atomové hmotnosti je vepána do textového pole číslo 12 - „Fragment mass [amu]“. Cesta k souboru, do kterého je uložena výsledná detekční pravděpodobnost, je v textovém poli číslo 13 - „Path“. Patříčný β -faktor je vyplněn do textového pole číslo 16 - „Beta“.

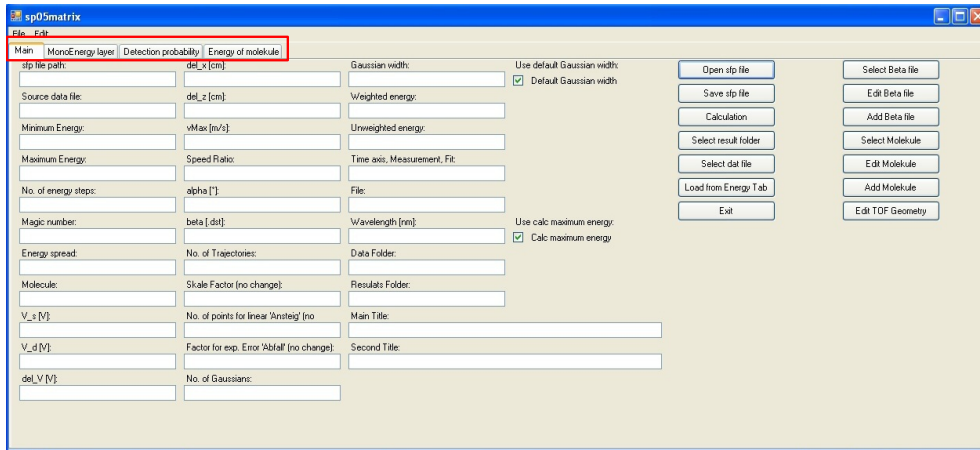
Vyplněný formulář „Detection probability“ je vidět na obrázku číslo (H.22). Jak je vidět na obrázku číslo (H.23), otevře se DOSovské okno s výpisem o stavu simulace ve formátu Pořadí počítané detekční pravděpodobnosti / Celkový počet počítaných detekčních pravděpodobností / Energie, od které je vypočítávána detekční pravděpodobnost / Energie, do které je vypočítávána / Energie, ve které je vypočítávána. U zadávání hodnot pro výpočet pouze jedné detekční pravděpodobnosti může být políčko - „Path“ zůstat prázdné - na obrázku číslo (H.24) je v červeném rámečku. Při výpočtu jediné detekční pravděpodobnosti se výpis v DOSovském oknu změní, jak je vidět na obrázku číslo (H.25). Ukázka vypočítané detekční pravděpodobnosti je vidět na obrázku číslo (H.26).

Pro seznam souborů se vstupními parametry pro výpočet detekčních pravděpodobností

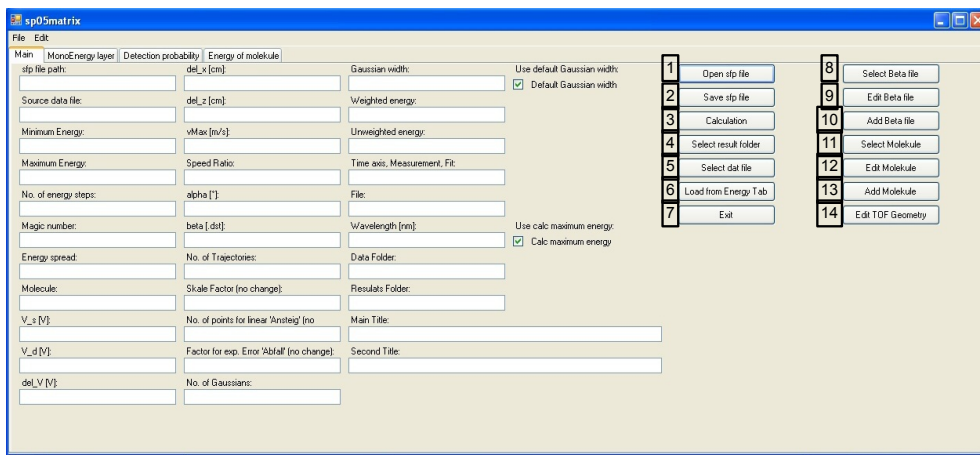
je formulář „MainFile“, který je vyvolán stiskem tlačítka 6 - „Save for multi“ z obrázku číslo (H.20). Tento formulář je vidět na obrázku číslo (H.27). v oblasti C je menu se třemi položkami „Add File“, „Save“ a „Exit“. Položka „Add File“ slouží k přidání cesty k souboru se vstupními parametry. K uložení cest a zavření formuláře je položka „Save“. K pouhému zavření formuláře bez uložení dat slouží položka „Exit“. V oblasti B je seznam cest souborů se vstupními soubory. K odebrání cesty k souboru se vstupními parametry klikneme do oblasti A na řádek s cestou k vymazání a stiskneme klávasu .

Poslední karta „Energy of molecule“ slouží k manuálnímu fitování β faktoru molekuly, jejichž β faktor neznáme. Očíslovaná textová pole a tlačítka jsou na obrázku číslo (H.28). Disociační a akcelerační napětí ve voltech je v textovém poli číslo 1 - „V_s [V]“ a 2 - „V_d [V]“, napětí na řídicí elektrodě je v textovém poli číslo 3 - „Vsteer“. Rozmazání hodnot napětí je v textovém poli číslo 4 - „del_V [V]“ a rozmazání polohy v ose X je v textovém poli číslo 5 - „del_x [cm]“ a v ose Z je v textovém poli číslo 6 - „del_z [cm]“. Speed ratio se zadává do textového pole číslo 7 - „Speed Ratio“ a nejpravděpodobnější rychlost rozdělení rychlostí fragmentů je v textovém poli číslo 8 - „vMax [m/s]“. Polarizaci laserového pulsu v úhlových stupních je v textovém poli číslo 9 - „Alpha [°]“. Začátek intervalu kinetické energie v elektronvoltech, ve kterém je simulována detekční pravděpodobnost, je v textovém poli číslo 10 - „Minimum kinetic energy [eV]“. A konec intervalu kinetické energie je v textovém poli číslo 14 - „Maximum kinetic energy [eV]“. A krok, se kterým bude krokováno v energetickém intervalu, je v textovém poli číslo 15 - „Energy step [eV]“. Počet částic pro každou energii, s nimiž je simulace počítána, je zadán do textového pole číslo 11 - „Count of ions“. Hmotnost částic v základní atomové hmotnosti je vepána do textového pole číslo 12 - „Fragment mass [amu]“ a jejich relativní zastoupení je v textovém poli číslo 16 - „Relative abundances“. Počet kroků na energetické ose je v textovém poli číslo 17 - „Count of energy steps“. Textové pole číslo 18 - „Energy - Offset on one energy interval“ je určeno pro velikost energetického skoku. Textové pole číslo 13 - „Skale Factor“ slouží jako parametr k prvotní distribuci energie na měřených a vypočtených dat v simulaci se zmenšenými trajektoriemi. Textové pole číslo 20 - „Factor for exp. Error Abfal“ má význam opravného faktoru exponenciálního poklesu nasimulovaných monoenergetických spekter. Vlnová délka laserového lasery v nanometrech je v textovém poli číslo 19 - „Wavelength [nm]“. V tabulce číslo 21 - „Tabular of beta factor“ je námi odhadovaná závislost β faktoru na energii.

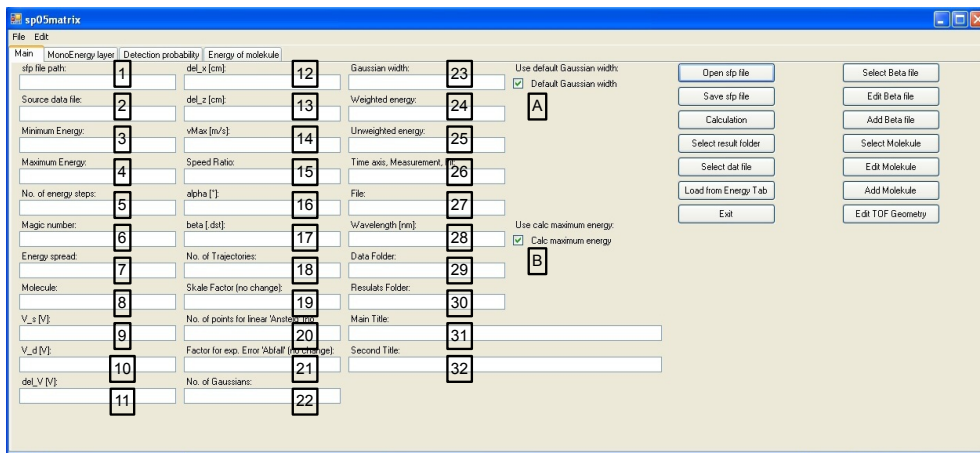
Tlačítka jsou očíslovaná na obrázku číslo (H.20). Pro simulaci monoenergetických spekter pro všechny β faktory z tabulky 21 slouží tlačítko A - „Calculation - Monos“, ale pro simulaci celého TOF spektra je tlačítko B - „Calculation - Simulation“. Po přenos parametrů z karty „Main“ je tlačítko C - „Load from Main tab“. V grafu, který se skrývá pod písmenem H se zobrazí nasimulovaný výsledek, který je možný tlačítkem D - „Save Graph“ uložit. Pro uložení závislosti β faktoru na energii je tlačítko E - „Save Beta File“, zatímco informace o molekule se ukládá tlačítkem F - „Save Molecule“. Celý formulář se ukládá tlačítkem G - „Exit“. Výsledek monoenergy simulace je vidět na obrázku číslo (H.29).



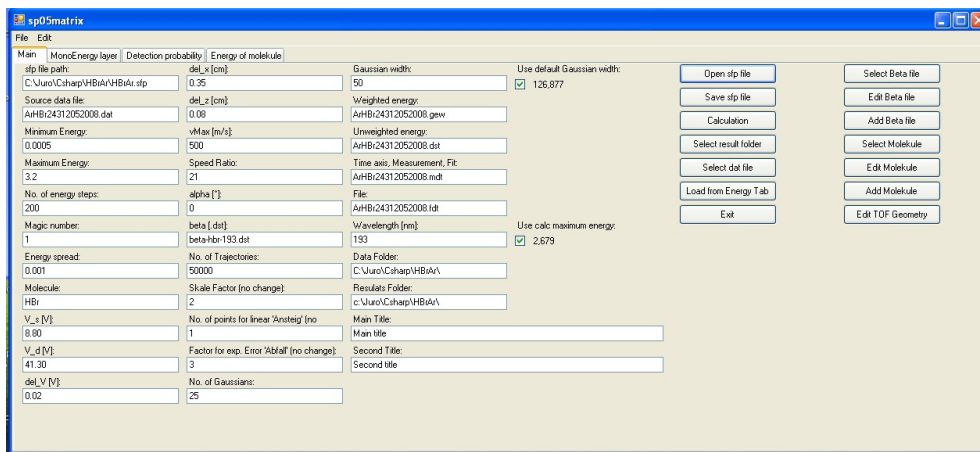
Obrázek H.1: Hlavní formulář - prázdný



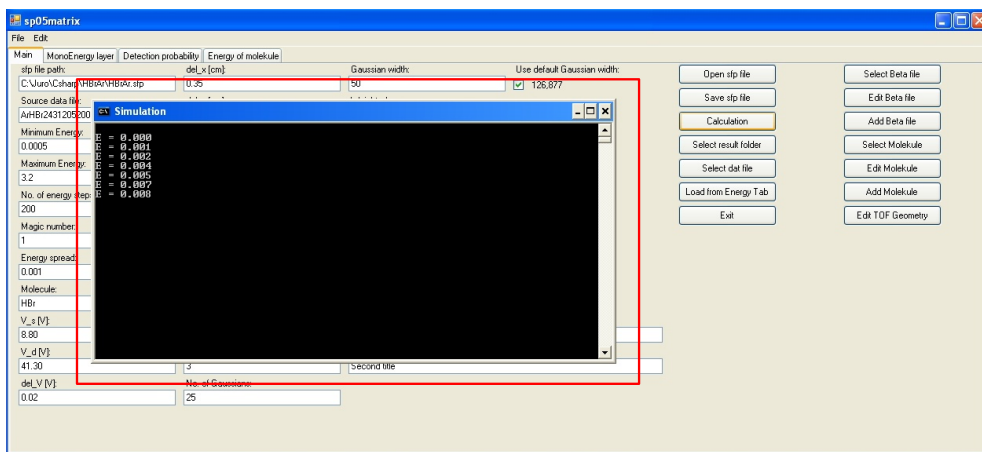
Obrázek H.2: Hlavní formulář - popis tlačítek



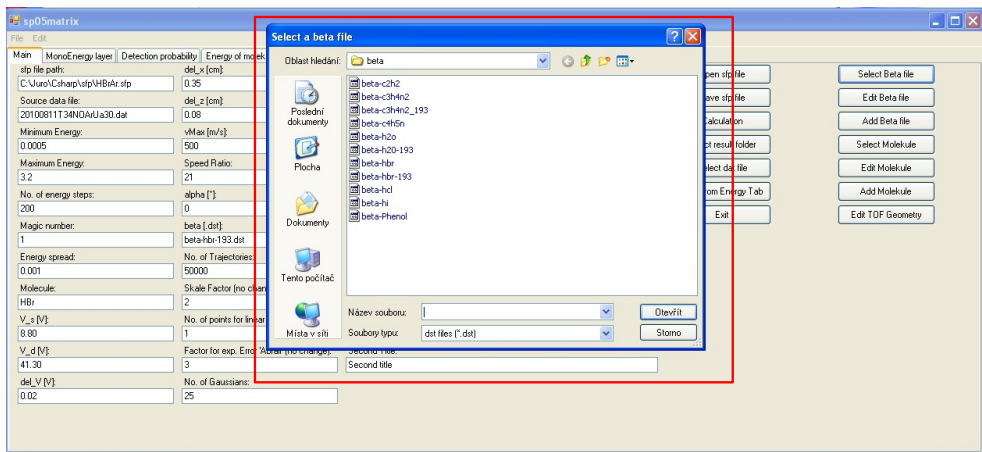
Obrázek H.3: Hlavní formulář - popis textových polí



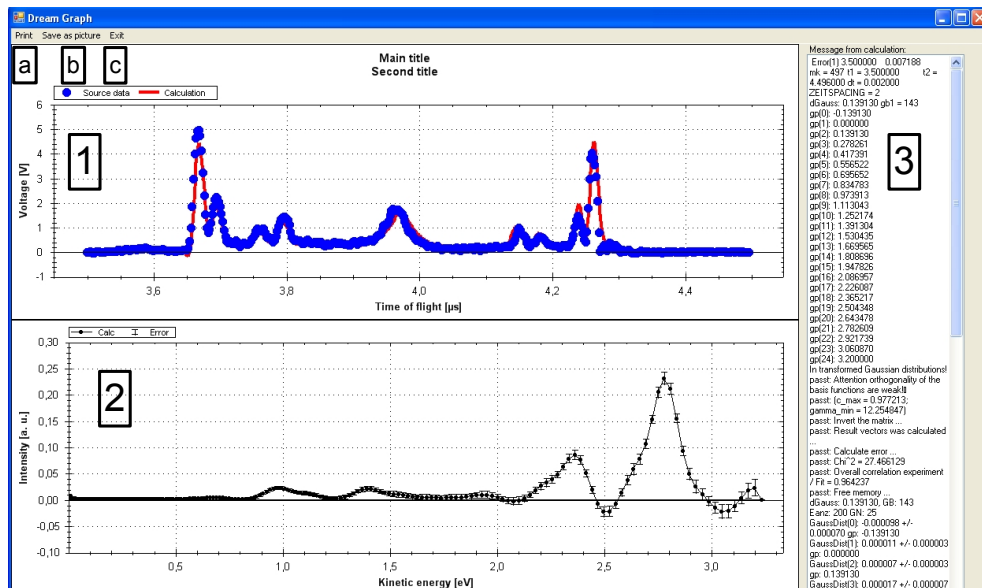
Obrázek H.4: Hlavní formulář - s hodnotami



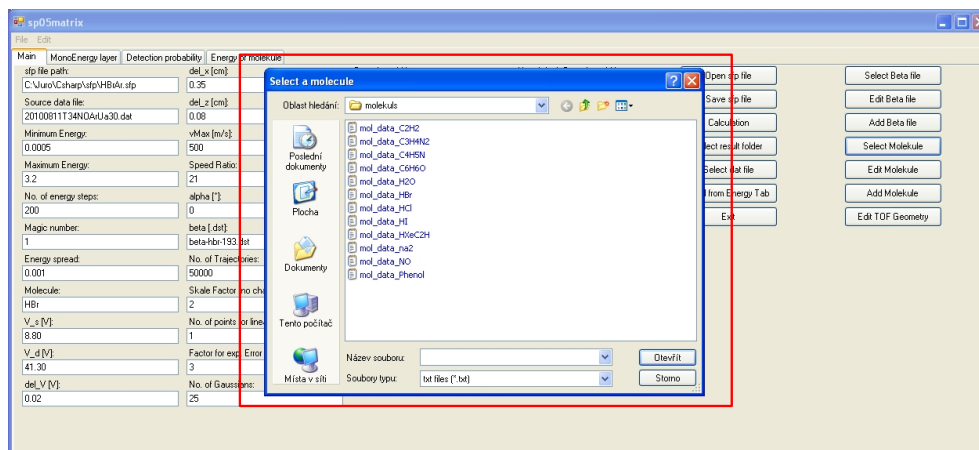
Obrázek H.5: Hlavní formulář - simulace v běhu



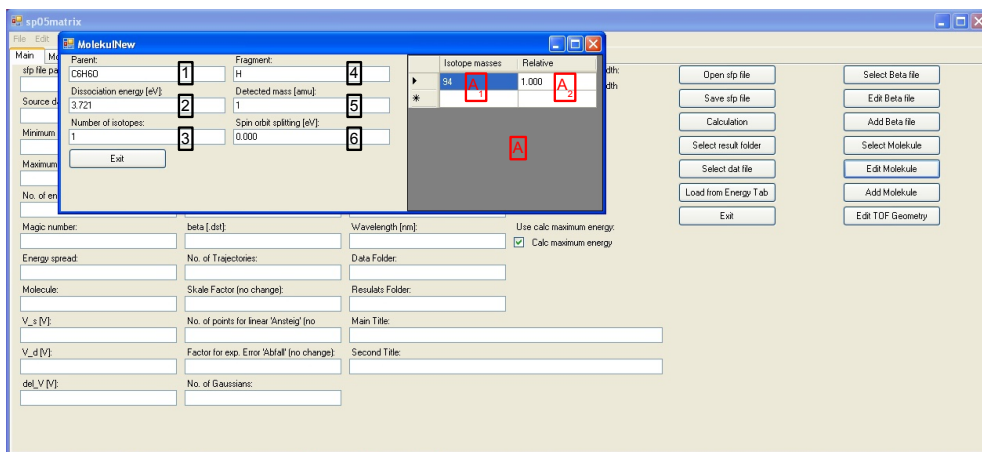
Obrázek H.6: Hlavní formulář - výběr beta souboru



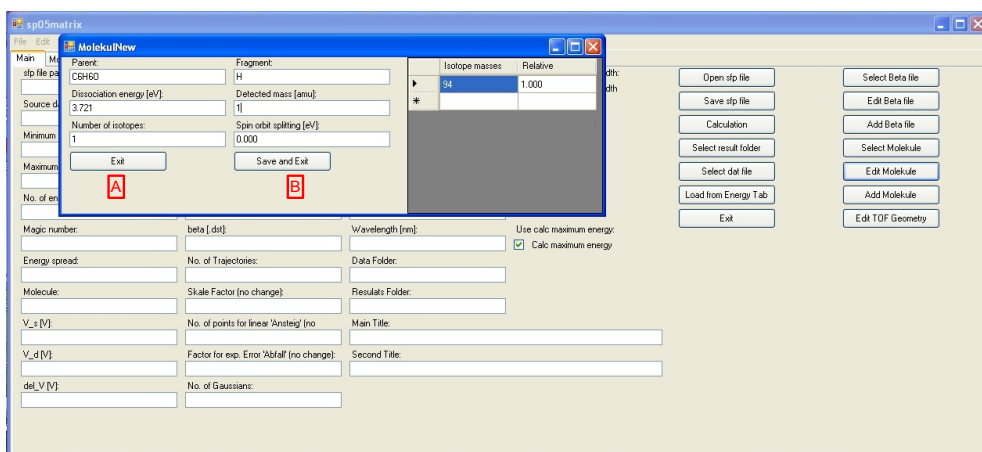
Obrázek H.7: Výsledek simulace



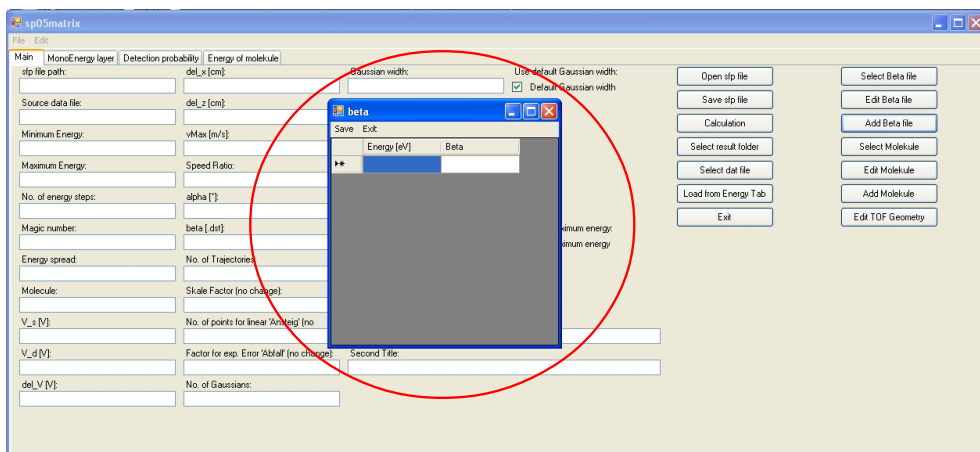
Obrázek H.8: Výběr souboru s informacemi o molekule



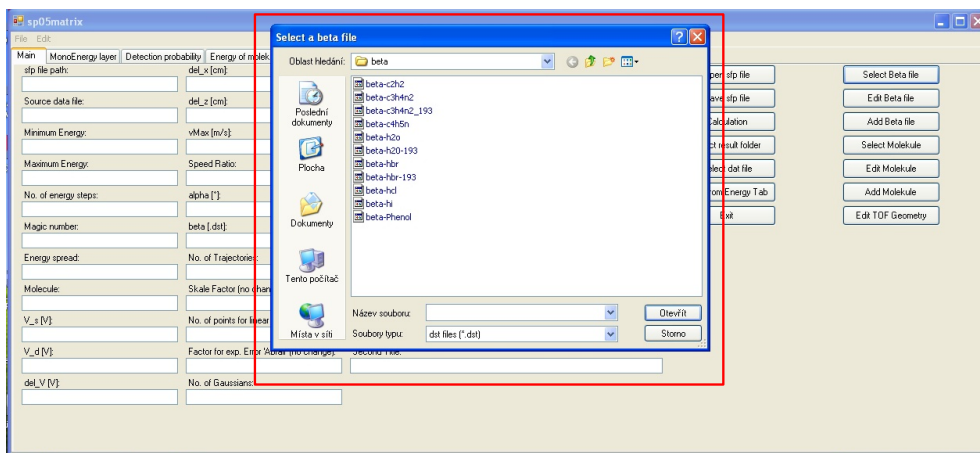
Obrázek H.9: Popis formuláře s informacemi o molekule - textové pole



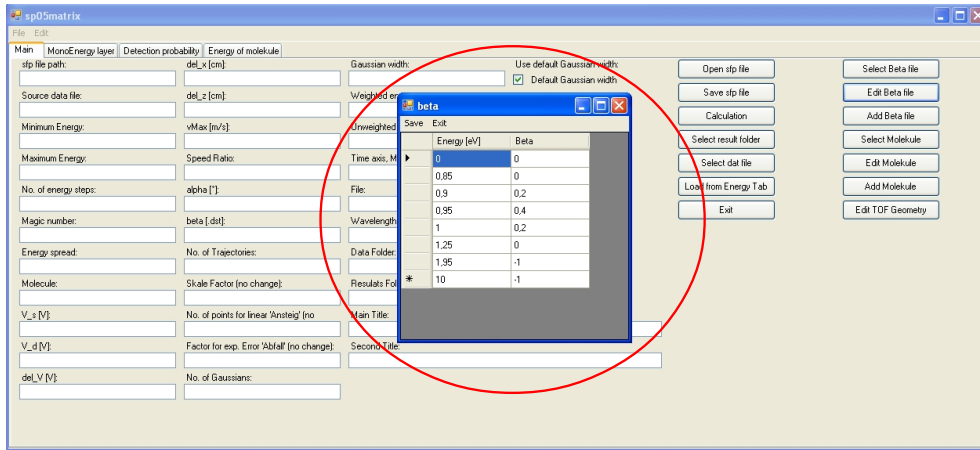
Obrázek H.10: Popis formuláře s informacemi o molekule - tlačítka



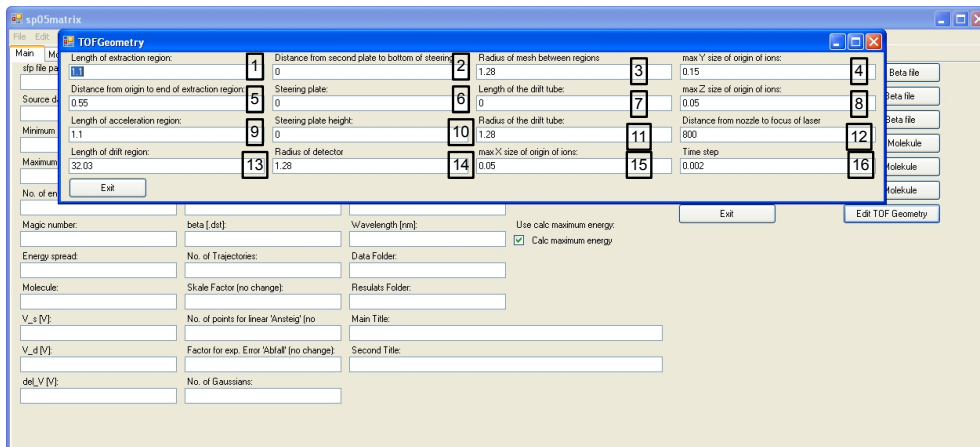
Obrázek H.11: Prázdný formulář pro β -faktor



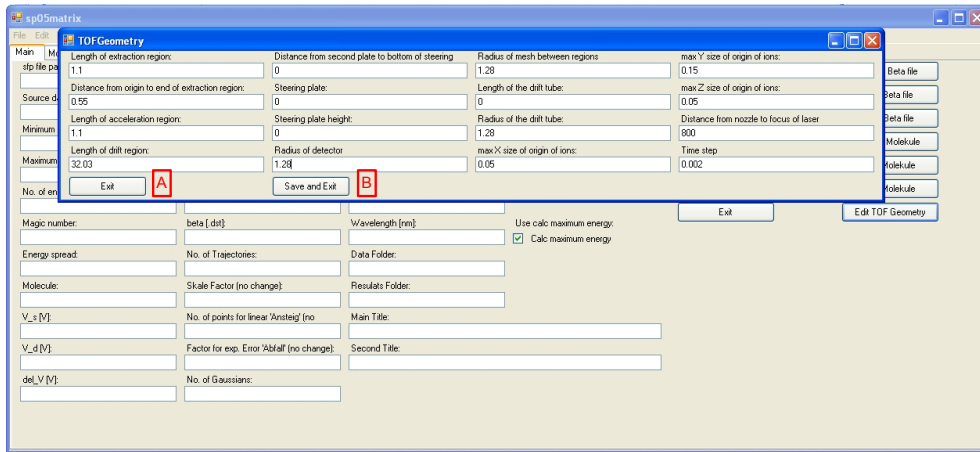
Obrázek H.12: Výběr souboru s β -faktorem



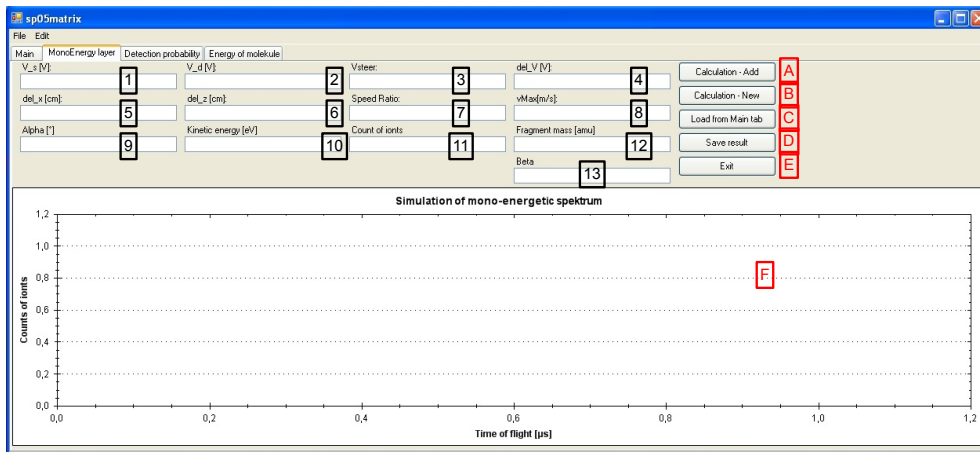
Obrázek H.13: Příklad vyplněného formuláře pro β -faktor



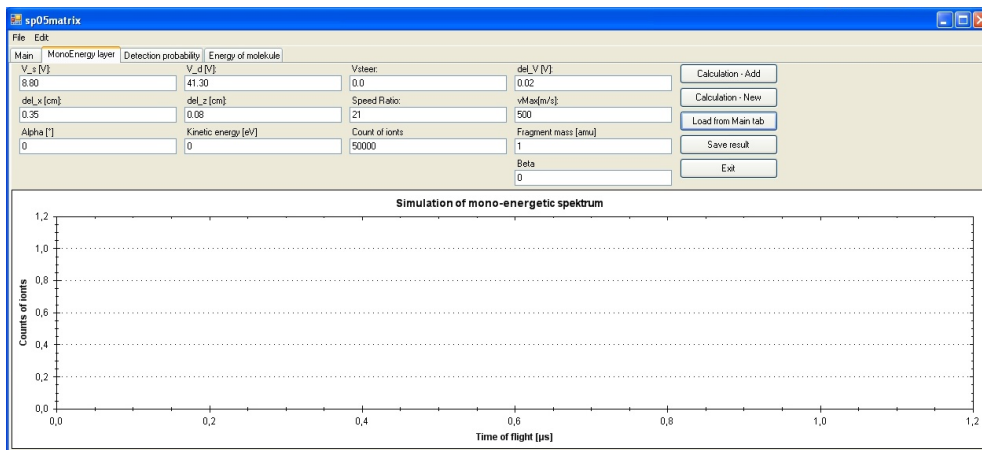
Obrázek H.14: Popis formuláře pro editaci geometrie TOF spektrometru - textových polí



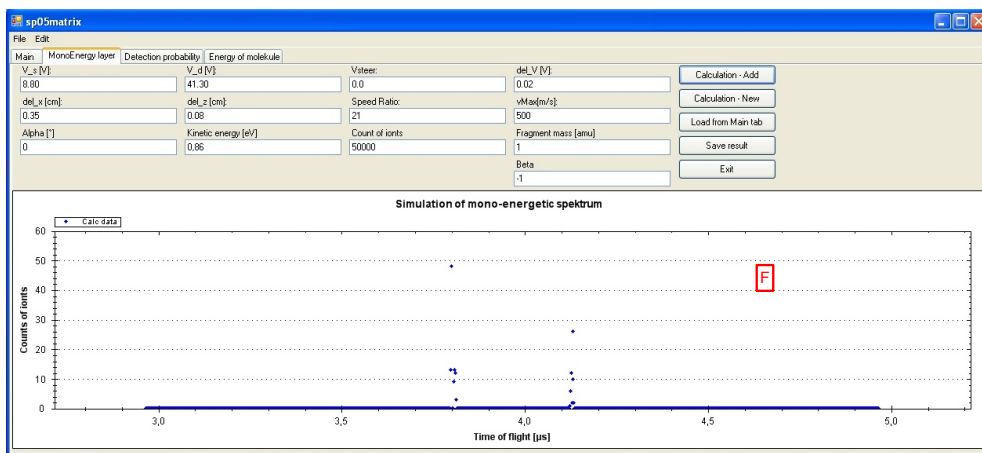
Obrázek H.15: Popis formuláře pro editaci geometrie TOF spektrometru - tlačítka



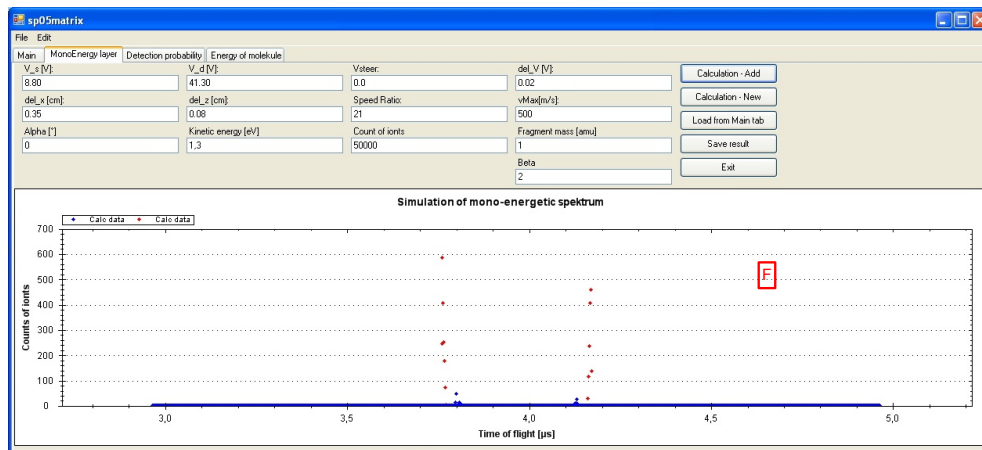
Obrázek H.16: Popis formuláře pro simulaci mono-energetických spekter



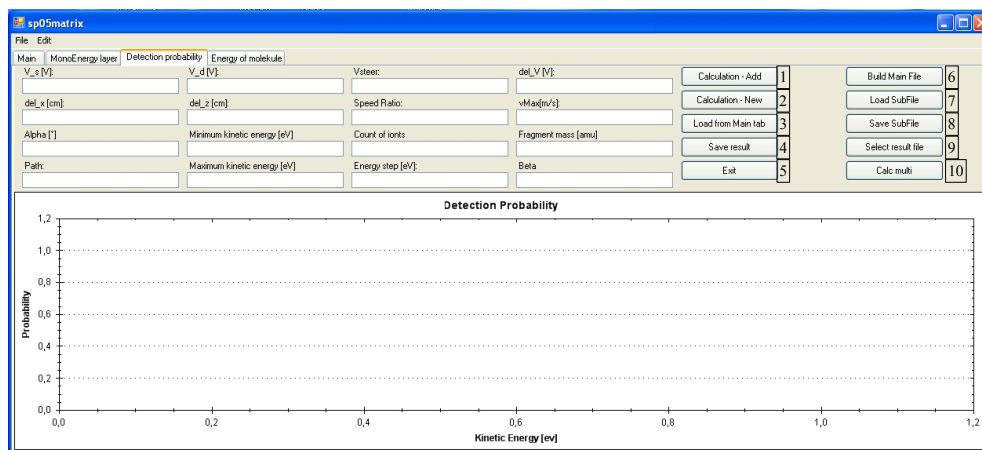
Obrázek H.17: Formulář pro simulaci mono-energetických spekter - vyplněný



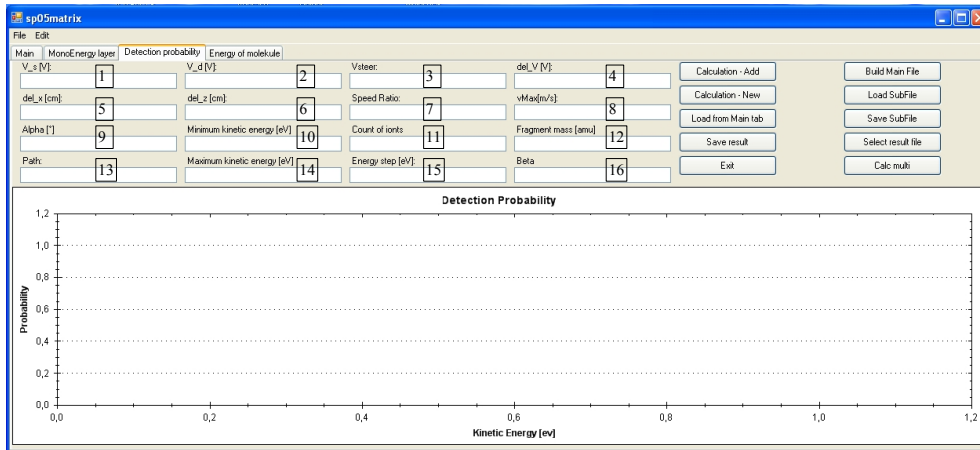
Obrázek H.18: Formulář pro simulaci mono-energetických spekter - jedno spektrum



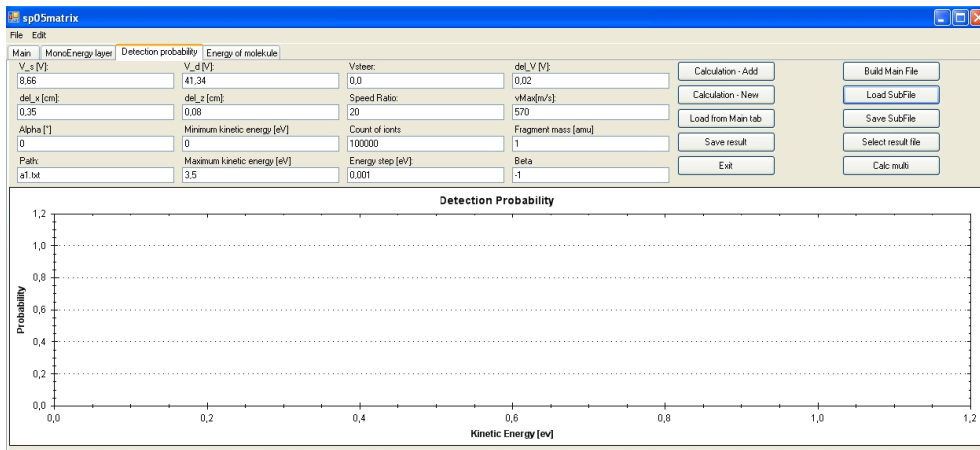
Obrázek H.19: Formulář pro simulaci mono-energetických spekter - více spekter



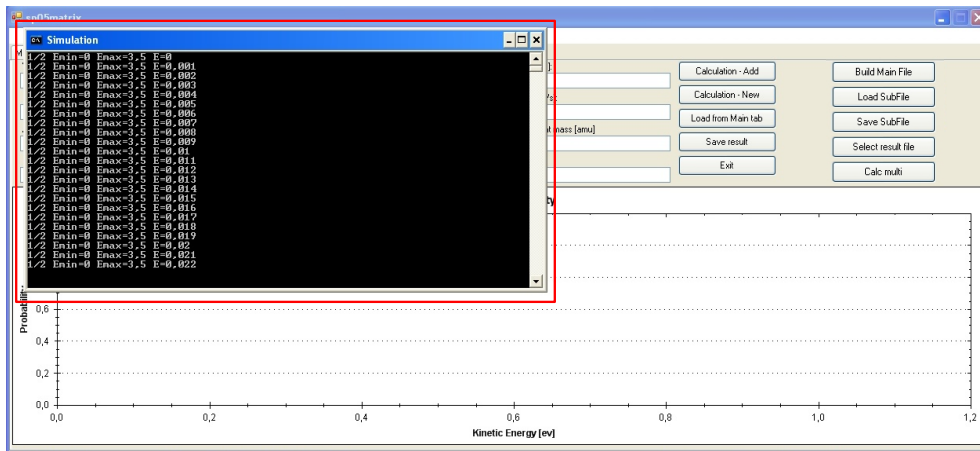
Obrázek H.20: Popis formuláře pro výpočet detekční pravděpodobnosti - tlačítka



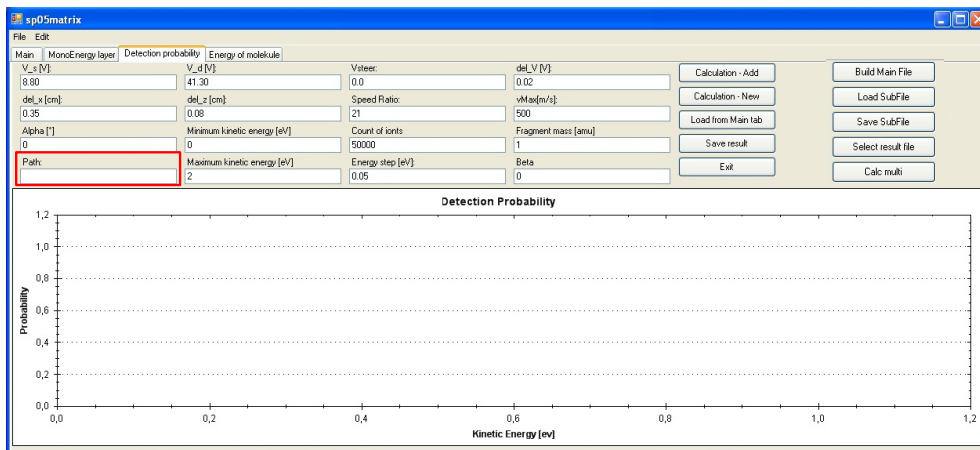
Obrázek H.21: Popis formuláře pro výpočet detekční pravděpodobnosti - textová pole



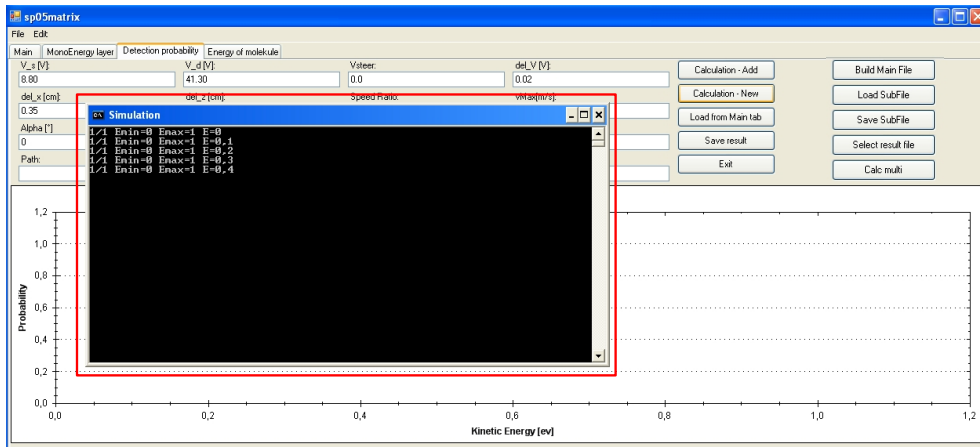
Obrázek H.22: Vyplnění formulář pro výpočet detekční pravděpodobnosti - zadání pro vícenásobný výpočet



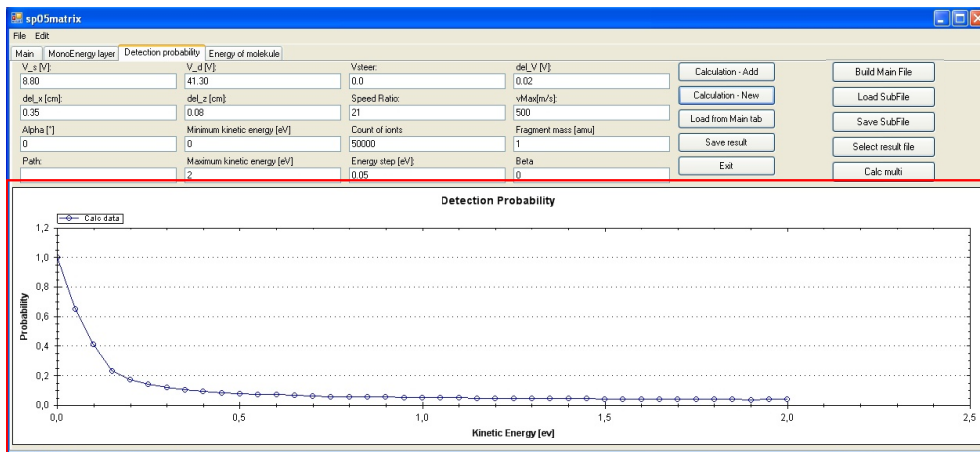
Obrázek H.23: Výpočet více detekčních pravděpodobností



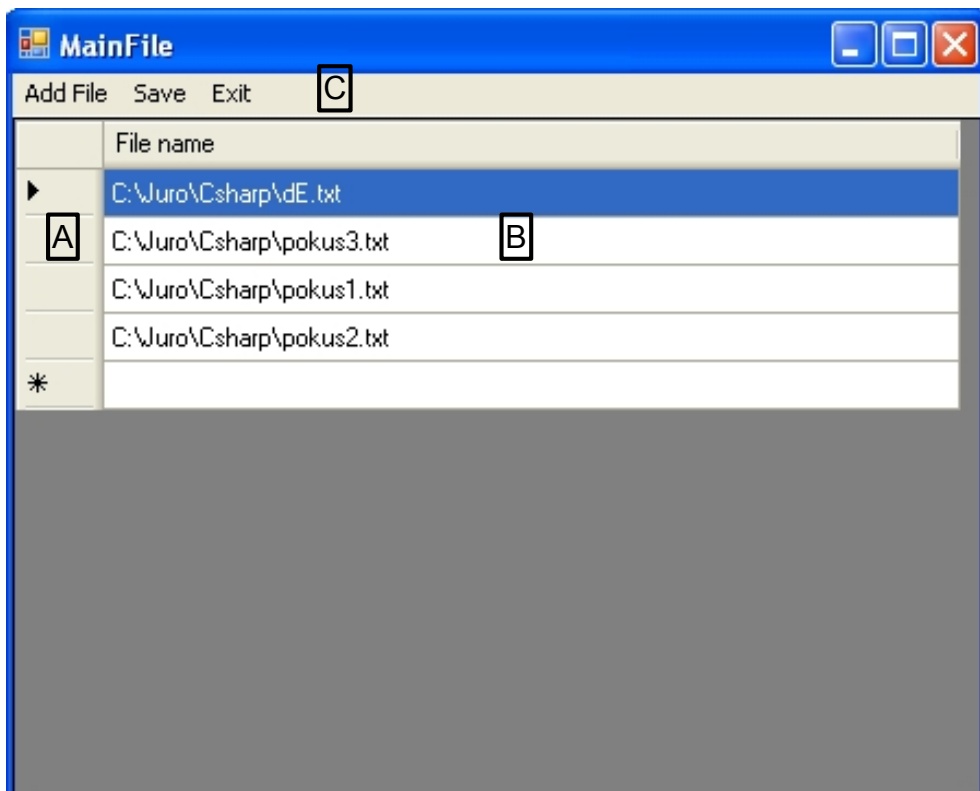
Obrázek H.24: Vyplnění formulář pro výpočet detekční pravděpodobnosti - zadání pro jednonásobný výpočet



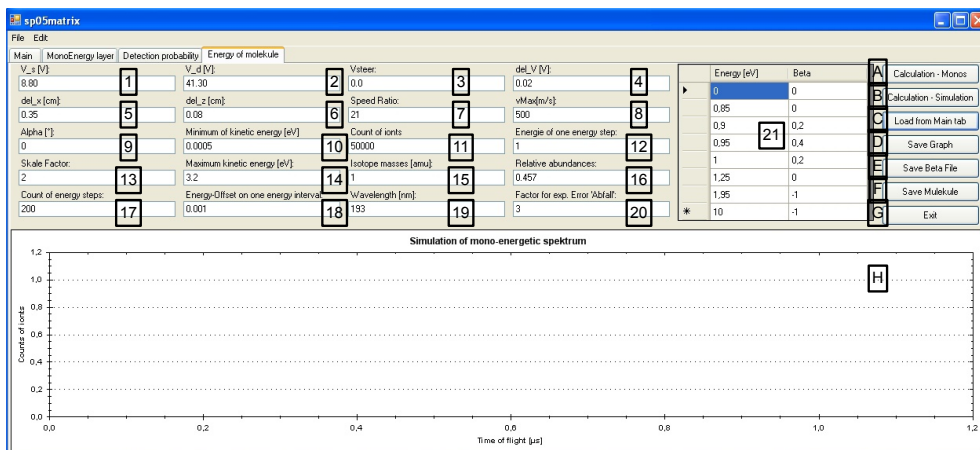
Obrázek H.25: Výpočet jedné detekční pravděpodobnosti



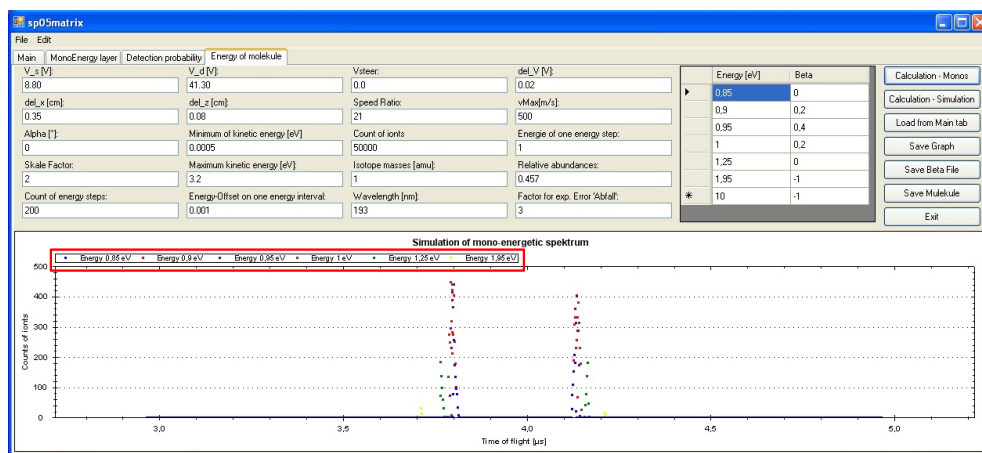
Obrázek H.26: Výsledná detekční pravděpodobnost



Obrázek H.27: Popis formuláře pro zadání souborů pro výpočet více detekčních pravděpodobností



Obrázek H.28: Popis formuláře energetiky molekuly



Obrázek H.29: Nasimulované TOF peaky