

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra experimentální fyziky



Diplomová práce

**Pokročilé metody vyhodnocení experimentů
jaderného dopředného rozptylu**

Autor	Bc. Pavla Šretrová
Vedoucí práce	Mgr. Vít Procházka, Ph.D.
Studijní obor	Aplikovaná fyzika
Forma studia	Prezenční
Rok obhajoby	2016

Bibliografická identifikace

Autor	Bc Pavla Šretrová
Název práce	Pokročité metody vyhodnocení experimentů jaderného dopředného rozptylu
Typ práce	Diplomová
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce	Mgr. Vít Procházka, Ph.D.
Rok obhajoby	2016
Počet stran	63
Počet příloh	1
Jazyk	Český
Abstrakt	Jaderný dopředný rozptyl je experimentální metoda vhodná pro zkoumání vlastností pevných látek. Její princip je založen na Mössbauerovu jevu, kdy časový záznam intenzity rozptýleného záření je vyhodnocován fitováním teoretické křivky do experimentálních dat. Ne vždy se fyzikálním modelem daří dobře vystihnout experimentální data. Proto byla navržena metoda simulované fáze, která využívá vypočítané fáze nedokonalého fitu experimentálních dat a transformuje data z časové do energetické domény. Naznačí tak chybějící spektrální komponenty, které fitovací model neobsahuje. Doplnění této komponenty pomůže zlepšit fit experimentálních dat a tím zpřesní vyhodnocení experimentu. Metoda byla testována na třech modelových příkladech a následně na reálných datech, která byla získána měřením vzorku ϵ -Fe ₂ O ₃ . Ve všech čtyřech případech se podařilo odhalit chybějící spektrální komponentu.
Klíčová slova	NFS, jaderný dopředný rozptyl, zpracování dat, fitování, CONUSS, Hubert, xCITED

Bibliographic identification

Author	Bc. Pavla Šretrová
Title	Advanced Evaluation of Nuclear Forward Scattering Experiments
Type of thesis	Master
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	Mgr. Vít Procházka, Ph.D.
Year of presentation	2016
Number of pages	63
Number of appendices	1
Language	Czech
Abstrakt	<p>Nuclear forward scattering is an experimental method suitable for examination of solid matter. It utilizes the Mössbauer effect. Evaluation of the scattered radiation intensity in the time domain is proceed via fitting of theoretical curve to experimental data. The theoretical model does not always describe the data perfectly. Therefore new method of simulated phase was developed. It uses the calculated phase from the imperfect data fit to transforms data from time to the energy domain. This method can identify a missing spectral components in fitting model. Adding these components improves the fit of experimental data. The method was tested on three simulated data sets as well as on real data measured an ϵ-Fe₂O₃ sample. The missing spectral component was successfully revealed in all cases.</p>
Key words	NFS, nuclear forward scattering, data processing, data fitting, CONUSS, Hubert, xCITED

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že jsem použila zdroje, na které se odkazují v seznamu referencí.

V Olomouci dne

.....

podpis

Děkuji především vedoucímu diplomové práce Mgr. Vítu Procházkovi, Ph.D. za veškerou poskytnutou pomoc, za cenné rady a za čas, který mi věnoval při tvorbě této práce. Děkuji také své rodině a svým blízkým za jejich podporu během mého studia.

Obsah

Úvod.....	7
1. Synchrotronové záření.....	9
2. Atomové jádro.....	11
2.1 Jaderný magnetický moment.....	12
2.2 Jaderný kvadrupólový moment.....	14
2.3 Interakce atomových jader s okolím.....	15
3. Jaderný rezonanční rozptyl.....	19
3.1 Jaderný dopředný rozptyl.....	23
3.2 Fázový problém v NFS.....	25
3.3. Vyhodnocení NFS experimentů.....	28
4. Metoda simulované fáze.....	31
4.1 Software xCITED.....	32
5. Přímý výpočet fáze.....	36
6. Postupné zpřesňování fáze.....	50
7. Extrapolace fáze.....	52
Závěr.....	56
Reference.....	58
Příloha A.....	63

Úvod

Jaderný dopředný rozptyl (Nuclear Forward Scattering - NFS) je fyzikální experimentální metoda založená na sledování Mössbauerova jevu. Na studovaný vzorek dopadá elektromagnetické záření o vhodné energii, které rezonančně interaguje s jádry atomů ve vzorku. Dochází k rozptylu záření. Rozptýlené záření nese cenné informace o valenčním stavu atomů, nábojovém a magnetickém uspořádání pevných látek. Jedná se o metodu studia hyperjemných polí, která je lokálně citlivá a izotopově selektivní.

Pro měření je využito extrémně intenzivního monochromatického synchrotronového záření, které je možné účinně fokusovat. Proto je tato metoda vhodná ke studiu vzorků v extrémních podmínkách, např. vysoký tlak [1]. Rychlý náběr dat umožňuje provádět in-situ experimenty. Toho se využívá například ke studiu kinetiky chemických reakcí [2] nebo kinetiky rekrystalizace amorfních kovů [3], [4], [5].

Rozptýlené a oproti excitačnímu záření zpožděné fotony spolu interferují a vytváří interferogramy, které jsou detekovány pomocí lavinových fotodiod. K získání relevantních informací o studovaném materiálu je nutné tyto interferogramy analyzovat. Nicméně v případě přechodových fází chemických reakcí, je analýza poměrně obtížná. To je umocněno i tím, že v důsledku “fázového problému” není možný přímý a jednoduchý převod detekovaného signálu do energetické domény. Úkolem diplomové práce bylo prověřit možnost využití simulované fáze a iterativního postupu pro zpřesnění fyzikálního modelu, kterým byl experiment NFS nafitován. V energetické doméně je snažší identifikace chybějící spektrální komponenty, pomocí které lze následně modifikovat model dat jaderného dopředného rozptylu v časové doméně.

V rámci diplomové práce bylo studováno možné využití metody simulované fáze pro transformaci interferogramů NFS do energetické domény. Metoda simulované fáze má sloužit jako doplnění klasického způsobu vyhodnocení, tedy fitování teoretické křivky do experimentálních dat. Je určena především pro hledání optimálního fitovacího modelu v případech komplikovaných spekter vícefázových vzorků. Tato metoda nemůže nahradit běžně používané fitování, ale může výrazným způsobem usnadnit hledání vhodného fitovacího modelu, který hraje klíčovou roli pro získání relevantních výsledků. V této metodě byla využita simulovaná fáze interferogramu

získaná na základě vhodně zvoleného fyzikálního modelu. Tento postup byl otestován na vybraných datech NFS.

V první kapitole zaměřené na teorii je popsáno synchrotronové záření, jeho vznik, synchrotrony třetí generace a jejich jednotlivé části. Další kapitola je věnována nejprve atomovému jádru a jeho vlastnostem. Je zde vysvětlen mechanismus interakce jádra s vnějším elektromagnetickým polem, interakce s okolními atomy a interakce s vlastním elektronovým obalem. Ve třetí kapitole je stručně představena technika jaderného rezonančního rozptylu a jeho klasifikace, zejména pak koherentní elastický rozptyl a s ním spojený fázový problém s možnostmi jeho řešení. Diskutuje se způsob zpracování dat NFS.

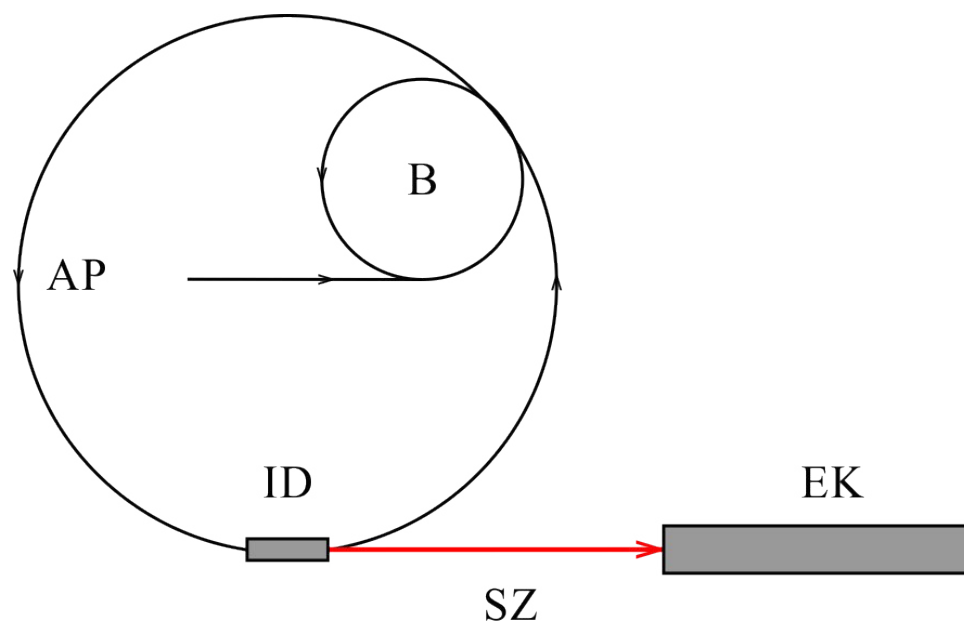
Kapitola čtyři detailně popisuje způsob zpracování NFS dat a princip metody simulované fáze. Její použití je ukázáno v páté kapitole na několika teoretických modelech a následně na reálných datech. Kapitoly šest a sedm diskutují možné modifikace metody simulované fáze. V závěru je stručné zhodnocení možností metody simulované fáze pro zpřesňování vyhodnocování interferogramů NFS.

1. Synchrotronové záření

Synchrotronové záření vzniká v důsledku pohybu nabitě částice (nejčastěji elektronu) po zakřivené dráze, s rychlostí blízkou rychlosti světla. Toto záření je emitováno ve směru tečny k této trajektorii [6]. Synchrotronové záření je díky vysoké intenzitě v širokém spektrálním rozsahu (od infračervené až po ultrafialovou oblast), pulznímu charakteru, nízké divergenci svazku a polarizaci vyhledávaným prostředkem ke studiu pevných látek napříč všemi vědními obory [7]. Zařízení, která generují tento typ záření, se nazývají synchrotrony třetí generace. Můžeme je najít například v německém Hamburku (DESY) [8], ve francouzském Grenoblu (ESRF) [9] nebo také v japonském Kotu (SPring-8) [10].

Synchrotrony jsou složeny z několika na sebe navazujících částí, ato z LINACu, BOOSTERu, akumulčního prstence, insertion devices a z experimentálních pracovišť. LINAC je lineární urychlovač, slouží jako předstupeň urychlení elektronů. Ty jsou pak přivedeny do kruhového urychlovače – BOOSTER, kde jsou elektrony dále urychlovány. Po dosažení pracovní energie synchrotronu jsou vypuštěny do akumulčního prstence. Ke generaci synchrotronového záření se využívá tzv. „insertion devices“, která jsou umístěna v přímých úsecích akumulčního prstence. Tato zařízení jsou tvořena polem magnetů s opačnou orientací pólů [11]. Existuje několik typů insertion devices, která generují synchrotronové záření s různými vlastnostmi. Mezi nejběžnější patří ohýbací magnety (angl. bending magnety), superbending magnety, wiglery a undulátory. Záření vhodné pro jaderný rezonanční rozptyl je generováno undulátorem.

Elektrony jsou zpravidla soustředěny ve shlucích (angl. bunches). Vždy, když shluk projde undulátorem, dojde k vyzáření pulzu elektromagnetického záření. Těchto shluků s přesně definovanými rozestupy obíhá v akumulčním prstenci několik. Jejich počtem, vzdáleností a rychlostí je určena doba mezi jednotlivými pulzy synchrotronového záření. Typická doba mezi dvěma pulzy je 20 – 400 ns. Délka impulzu bývá řádově ve stovkách pikosekund. Některé synchrotrony umožňují i kontinuální (spojitý) režim, kdy jsou elektrony rozloženy rovnoměrně po celém obvodu akumulčního prstence [12].



Obr. 1.1.: Schéma synchrotronu třetí generace. Elektronky vznikají a jsou urychleny v lineárním urychlovači LINAC (L), poté jsou poslány na kruhový urychlovač BOOSTER (B), kde jsou urychleny na pracovní rychlost a poté jsou vypuštěny do akumulárního prstence (AP). Synchrotronové záření (SZ) je generováno insertion devices (ID). Měření probíhají v experimentálních komorách (EK).

2. Atomové jádro

Atom se skládá z elektronového obalu a atomového jádra. Obal je tvořen elektrony, které jsou popsány z pohledu kvantové fyziky vlnovými funkcemi, které definují pravděpodobnost výskytu elektronů v různých místech prostoru. Tyto neostře vymezené prostory označujeme jako atomové orbitaly. Rozměr elektronového jádra se pohybuje řádově okolo 10^{-10} m a hmotnost obalu tvoří asi jedna tisícinu celkové hmotnosti atomu [13]. Hmotnost elektronu je $m_e = 9.109\ 383\ 56 \cdot 10^{-31}$ kg [14], jeho náboj $e = -1,602176621 \cdot 10^{-19}$ C je považován za elementární. Elektron má hodnotu spinu $\frac{1}{2}$, je tedy fermion. Magnetický moment této elementární částice $\mu_e = -928.476\ 4620 \cdot 10^{-26}$ J·T⁻¹ [14] je označován jako Bohrov magneton μ_B .

Atomové jádro tvoří hmotové centrum atomu a je složeno ze dvou různých elementárních částic, nukleonů protonu a neutronu, ty jsou navzájem vázány jadernými silami. Rozměr jádra je řádově 10^{-15} m. Proton je hmotná subatomární částice s kladným elementárním nábojem e a spinem $1/2$. Jeho hmotnost je mnohonásobně větší ($m_p = 1,672\ 622 \cdot 10^{-27}$ kg [14]), než je hmotnost elektronu. Magnetický moment protonu je $\mu_p = 1,410607 \cdot 10^{-26}$ J·T⁻¹ [14]. Neutrony jsou subatomární částice bez náboje o klidové hmotnosti $m_n = 1,674927 \cdot 10^{-27}$ kg [14] s poločíselným spinem ($\frac{1}{2}$). Jedná se tedy také o fermiony. Magnetický moment neutronu μ_n je roven $-0,966236 \cdot 10^{-26}$ J·T⁻¹ [14].

Atomy stejného prvku se mohou lišit počtem neutronů v atomovém jádře. Mluvíme o různých izotopech tohoto prvku. Existují izotopy stabilní i nestabilní. Nestabilních je několikrát více. Izotopy s nukleonovým číslem $A < 209$ mohou být stabilní i nestabilní. Izotopy s nukleonovým číslem větším než 209 jsou pouze nestabilní. Relativní zastoupení jednotlivých stabilních izotopů daného prvku zůstává na Zemi zpravidla neměnné, jedná se o přirozené izotopické složení udávané v procentech [15]. Například železo ve své přirozené formě obsahuje 4 stabilní izotopy. Jejich přirozené zastoupení a je uvedeno v tabulce 2.1.

izotop	⁵⁴ Fe	⁵⁶ Fe	⁵⁷ Fe	⁵⁸ Fe
a [%]	5,85	91,75	2,12	0,28

Tab. 2.1.: Přirozené zastoupení stabilních izotopů železa. Převzato z [16].

2.1 Jaderný magnetický moment

Jádro můžeme charakterizovat také pomocí momentu hybnosti a magnetického dipólového momentu. Vlastní moment hybnosti jádra označujeme jako jaderný spin I . Jedná se o vektorový součet orbitálních a spinových momentů jednotlivých nukleonů v jádře.

$$\vec{I} = \sum_{i=1}^A \vec{l}_i + \vec{s}_i, \quad (2.1)$$

kde A je celkový počet nukleonů v jádře.

Stavy jednotlivých nukleonů ani jejich momenty hybnosti nedokážeme určit, proto je nutné stanovit jaderné spiny pro jádro jako celek experimentálně. Absolutní hodnota jaderného spinu je kvantována pomocí kvantového čísla jaderného spinu I , podle vztahu

$$|\vec{I}| = \hbar \sqrt{I(I+1)}, \quad (2.2)$$

kde \hbar je redukovaná Planckova konstanta $\hbar = h/2\pi$, přičemž $h = 6,6256 \cdot 10^{-34}$ J·s je Planckova konstanta.

Průmět jaderného spinu do daného směru (např. osa z) I_z je určen magnetickým kvantovým číslem jaderného spinu m_I . Toto číslo může nabývat $2I+1$ hodnot, tj. $m_I = -I, \dots, 0, \dots, +I$. [15], kdy platí

$$I_z = \hbar m_I. \quad (2.3)$$

Relativně malé hodnoty jaderných spinů nám říkají, že se momenty hybnosti jednotlivých nukleonů v jádře do značné míry navzájem vykompenzovaly. Pro většinu stabilních izotopů v základním stavu platí, že jejich jaderný spin má hodnotu $9/2$ a menší [15].

Sudo-sudá jádra mají vždy v základním stavu nulový spin. Jádra s lichým hmotovým (nukleonovým) číslem mají vždy poločíselný spin. Existují jen 4 stabilní izotopy (${}^2\text{N}$, ${}^6\text{Li}$, ${}^{10}\text{B}$, ${}^{14}\text{N}$), které mají sudé hmotové číslo a lichý počet protonů a neutronů (tzv. licho-sudá jádra). Tato jádra mají v základním stavu celočíselné hodnoty spinů ($I_{2\text{N}} = 1$, $I_{6\text{Li}} = 1$, $I_{10\text{B}} = 3$, $I_{14\text{N}} = 1$). Z experimentů plyne, že jádra s nenulovým spinem mají rovněž nenulový magnetický dipólový moment [15].

Vektor magnetického dipólového momentu jádra leží ve stejném směru jako moment hybnosti tohoto jádra a je mu úměrný (Einstein - de Haasův jev, 1915), můžeme tedy psát

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}, \quad (2.4)$$

kde γ je bezrozměrná konstanta úměrnosti nazývaná jaderný gyromagnetický poměr. Je pro každý stav jádra specifická. Může obecně nabývat kladných i záporných hodnot. Lze určit pouze experimentálně. Absolutní hodnota vektoru magnetického dipólového momentu je kvantována podobně jako jaderný spin pomocí kvantového čísla jaderného spinu

$$|\vec{\mu}| = \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)}, \quad (2.5)$$

Průmět magnetického momentu do směru osy z je dán vztahem

$$\mu_z = \gamma \hbar m_I. \quad (2.6)$$

Pro mikroskopický popis jaderného magnetizmu je výhodné zavést jednotku zvanou jaderný magneton, který je analogický s Bohrovým magnetonem μ_B .

$$\mu_N = \frac{e \hbar}{2 m_p} = 5,050784 \cdot 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}. \quad (2.7)$$

Vztah mezi Bohrovým a jaderným magnetonem je dán rovnicí

$$\mu_B = 1836 \mu_N. \quad (3.8)$$

Magnetický jaderný moment lze také vyjádřit pomocí bezrozměrné veličiny, kterou označujeme jako jaderný g-faktor. Jedná se o číslo, které vyjadřuje poměr mezi magnetickým momentem jádra vyjádřeného v jaderných magnetonech a jeho momentu hybnosti vyjádřeného v jednotkách \hbar .

$$g = \frac{\frac{|\vec{\mu}|}{\mu_N}}{\frac{|\vec{I}|}{\hbar}}. \quad (2.9)$$

Z rovnice (2.4) můžeme odvodit vztah mezi jaderným g-faktorem a jaderným gyromagnetickým poměrem

$$\gamma = \frac{g \mu_N}{\hbar}. \quad (2.10)$$

Z	izotop	a [%]	I_g	I_e	$\mu_g [\mu_N]$	$\mu_e [\mu_N]$
28	^{61}Ni	1,19	-3/2	-5/2	0,75	0,48
50	^{119}Sn	8,58	+1/2	+3/2	-1,0473	0,633
51	^{121}Sb	57,25	+5/2	+7/2	3,3634	2,518
55	^{133}Cs	100	+7/2	+5/2	2,582	3,45
79	^{197}Au	100	+3/2	+1/2	0,1457	0,42

Tab. 2.2.: Přehled vlastností jader několika izotopů. Z – protonové číslo, a – poměrné zastoupení v přirozené izotopové směsi, I_g – spin základního stavu, I_e – spin excitovaného stavu, μ_g – magnetický moment základního stavu, μ_e – magnetický moment excitovaného stavu. Převzato z [17].

2.2 Jaderný kvadrupólový moment

Jak bylo zmíněno v úvodu této kapitoly, jádro se skládá z neutronů, které nemají elektrický náboj a kladně nabitých protonů. Ty však nejsou v jádře rozloženy rovnoměrně. Toto rozložení může být obecně popsáno pomocí hustoty náboje $\rho(\mathbf{r})$. Přesné určení této hustoty je však velice obtížné. Odchylka od rovnoměrného rozložení však není velká a proto hustotu náboje můžeme rozložit do multipólového rozvoje. První člen představuje celkový náboj q

$$q = \int_{V'} \rho_N(\vec{r}') dV', \quad (2.11)$$

který popisuje náboj jádra v aproximaci bodového náboje. Druhý člen popisuje dipólový moment \vec{p}

$$\vec{p} = \int_{V'} \vec{r}' \rho_N(\vec{r}') dV', \quad (2.12)$$

ten je však v důsledku symetrie vlnové funkce popisující jádro nulový. Třetí člen vyjadřuje kvadrupólový moment Q_{ij}

$$Q_{ij} = \int_{V'} (3x'_i x'_j - \delta_{ij} r'^2) \cdot \rho_N(\vec{r}') dV'. \quad (2.13)$$

Další členy rozvoje vyjadřují korekce odchylek od symetrického rozložení náboje. Tyto členy jsou již poměrně malé a můžeme je zanedbat.

Jaderný kvadrupólový moment, stejně jako jaderný spin, nabývá různých hodnot pro základní stav a různé excitované stavy. To je dáno tím, že každý stav jádra je popsán jinou vlnovou funkcí.

Z	Izotop	a [%]	Q_g [barn]	Q_e [barn]
28	^{61}Ni	1,19	0,162	-0,2
50	^{119}Sn	8,58	0	0,094
51	^{121}Sb	57,25	-0,36	-0,48
55	^{133}Cs	100	-0,0037	-0,33
79	^{197}Au	100	0,547	0

Tab. 2.3.: Přehled vlastností jader několika izotopů. Z – protonové číslo, a – poměrné zastoupení v přirozené izotopové směsi, Q_g – kvadrupólový moment základního stavu, Q_e – kvadrupólový excitovaného stavu. Převzato z [17].

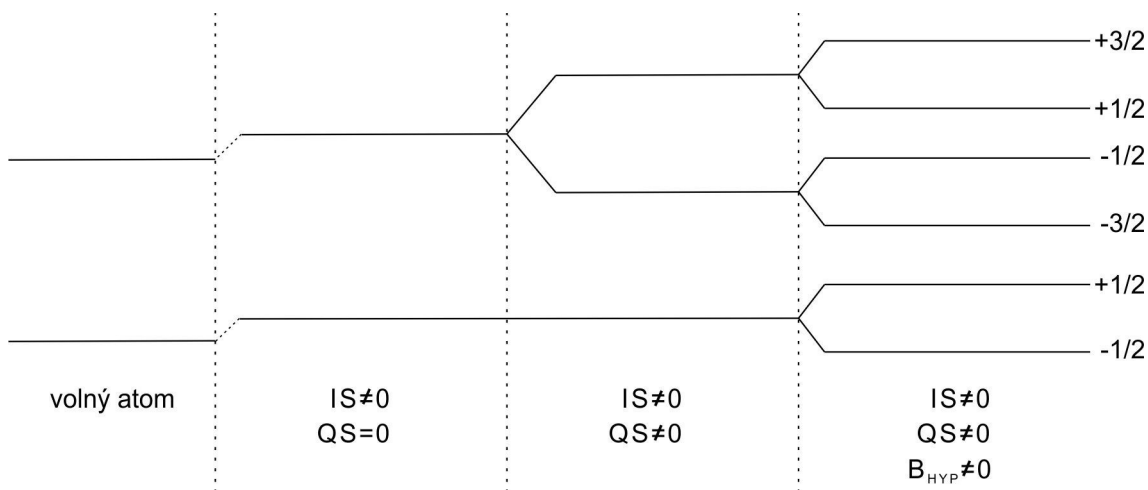
2.3 Interakce atomových jader s okolím

Atomová jádra v látce interagují se svým okolím. Jedná se především o interakci s elektrickým a magnetickým polem, které lze rozdělit na interakce s vnějším elektromagnetickým polem, interakci s okolními atomy (ionty) a interakci s vlastním elektronovým obalem. Interakce se projeví posunem nebo štěpením jaderných energetických hladin základního i všech excitovaných stavů jádra. Toto štěpení nebo posun jaderných hladin nám poskytují informace o elektronové struktuře, tedy o valenčním stavu, krystalové struktuře, o magnetickém uspořádání a o rozložení iontů ve studované látce. Míru interakce jádra se svým okolím popisují tři fyzikální veličiny, isomerní posun, kvadrupovové štěpení a hyperjemné magnetické pole.

Isomerní posuv lze interpretovat jako Coulombovskou interakci atomového jádra s elektrony s orbitalu. Hodnota isomerního posuvu závisí na pravděpodobnostech výskytu s-elektronů v místě jádra, které se zpravidla účastní vazeb. Když se s-elektron účastní vazby, dojde k hybridizaci a pravděpodobnost výskytu elektronu v místě jádra se změní [12]. Díky tomu, že jádro v základním a prvním excitovaném stavu mají různý střední poloměr jádra, můžeme pozorovat vzájemný posun těchto dvou energetických hladin vůči sobě. Ten pak srovnáme s referenčním vzorkem. Isomerní posun je do jisté míry úměrný oxidačnímu stavu atomu.

Kvadrupólová interakce popisuje interakci elektrického kvadrupólového momentu s gradientem elektrického pole. Nenulový gradient elektrického pole v místě jádra je důsledkem nerovnoměrnosti rozložení elektrického náboje (elektronů a iontů v krystalu) v okolí jádra. Vlivem této interakce může dojít k sejmutí degenerace, tedy k rozštěpení jak základního, tak excitovaného stavu jádra. Z velikosti a směru tohoto gradientu můžeme obdržet informace o strukturním rozložení náboje v okolí jádra nebo o elektronové struktuře okolo jádra [12].

Jádro interaguje s magnetickým polem prostřednictvím svého magnetického momentu. Magnetické pole je vektorovým součtem polí různého původu, a to hyperjemného magnetického pole, dipólového pole a pole externího. Toto výsledné pole označujeme jako efektivní magnetické pole. V důsledku této interakce dochází k úplnému sejmutí degenerace základního a excitovaného stavu jádra, tzv. Zeemanovskému štěpení. Nejvýznamnější příspěvek je od interakce s hyperjemným polem, které je citlivé na změny v struktuře elektronového obalu zkoumaného iontu. [12]. Štěpení jaderných energetických hladin při interakci jádra s okolím je schématicky znázorněno na obrázku 2.1. Tento obrázek popisuje případ, kdy velikost magnetické a kvadrupólové interakce jsou srovnatelné.

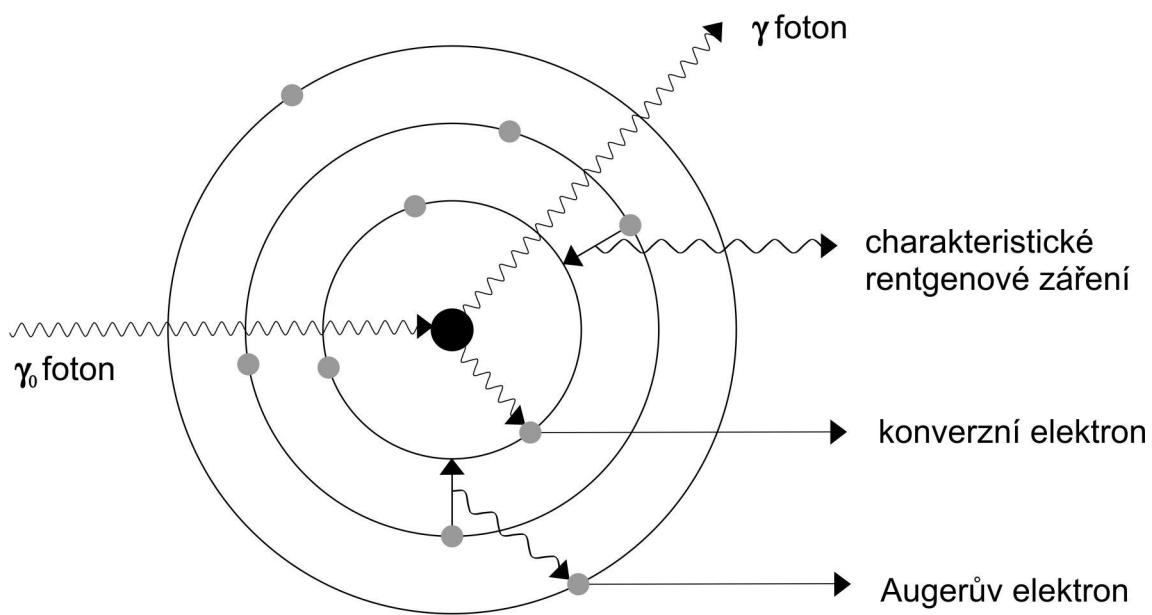


Obr. 2.1.: Demonstace izometního posuvu IS , kvadrupólového štěpení QS a štěpení vlivem magnetického pole B .

Jádra interagují také s elektromagnetickým zářením, prostřednictvím něhož jsme schopni extrahovat informace o výše popsáných interakcích. Uvažujme fotony s energií 1 až 100 keV, tedy o vlnové délce 10^{-9} až 10^{-11} m. Tyto hodnoty odpovídají energetickému přechodu mezi základním a excitovaným stavem většiny jader využívaných pro Mössbauerovu spektroskopii. Vzájemná interakce mezi dopadajícím zářením a látkou je složitý proces. Dochází hned k několika rozdílným jevům.

Nejjednodušším případem je situace, kdy záření projde látkou bez toho, aniž by s ní interagovalo, tzv. transmise. Část fotonů interaguje přímo s elektrony v elektronovém obale atomů, tento jev zahrnuje procesy jako je Comptonův rozptyl (změna energie a směru záření při interakci s volným elektronem), fotoelektrický jev (pohlcení fotonu za současného uvolnění elektronu) či difrakce na krystalové mřížce vzorku. Ke zmíněným interakcím dochází velmi rychle, tudíž časový rozdíl mezi zářením, které prošlo vzorkem bez interakce a zářením, které interagovalo s látkou, je zanedbatelný. My se však zaměříme na rezonanční rozptyl s jádry. Tedy jev, kdy energie záření odpovídá rozdílu energií základního a excitovaného stavu. Jádra mohou přecházet mezi základním stavem a excitovaným stavem za současné absorpce nebo emise fotonu. Všechna jádra přítomná ve zkoumaném vzorku společně tvoří jaderný systém, který z pohledu interakce s dopadajícím zářením chápeme jako rezonanční prostředí.

Dopadající foton vybudí jádro ze základního stavu do stavu excitovaného. Tento stav je nestabilní a s poločasem rozpadu τ přechází zpět do základního stavu. Během toho je emitován γ -foton, který buď opustí atom a je následně detekován (jaderný rezonanční rozptyl), nebo interaguje s elektronem na K-slupce, který se uvolní z elektronového obalu. Tento proces je nazýván vnitřní konverze a uvolněné elektrony jsou konverzní elektrony (CE). Po emisi konverzního elektronu následuje přeskok elektronu z vyšší energetické hladiny na nižší. Dojde k uvolnění kvanta energie, které buď opustí látku ve formě charakteristického rentgenového záření, nebo ho pohltí elektron z vyšší energetické hladiny a dojde k uvolnění tzv. Augerova elektronu. V důsledku nenulové doby života excitovaného stavu jádra je rezonančně rozptýlený foton opožděný za excitačním pulzem a nerezonančně rozptýleném zářením.



Obr. 3.2.: Přehled dějů, ke kterým dochází v důsledku interakce atomového jádra s elektromagnetickým zářením.

3. Jaderný rezonanční rozptyl

Metoda jaderného rezonančního rozptylu (Nuclear Resonant Scattering - NRS), nazývána také jako synchrotronová Mössbauerova spektroskopie (SMS), souhrnně označuje několik jaderných rozptylových procesů, které se využívají ke zkoumání vlastností pevných látek [17].

Rozptyl fotonů, kvant elektromagnetického záření, na jádrech chápeme jako kvantově-mechanický jev absorpce a následné emise těchto fotonů.

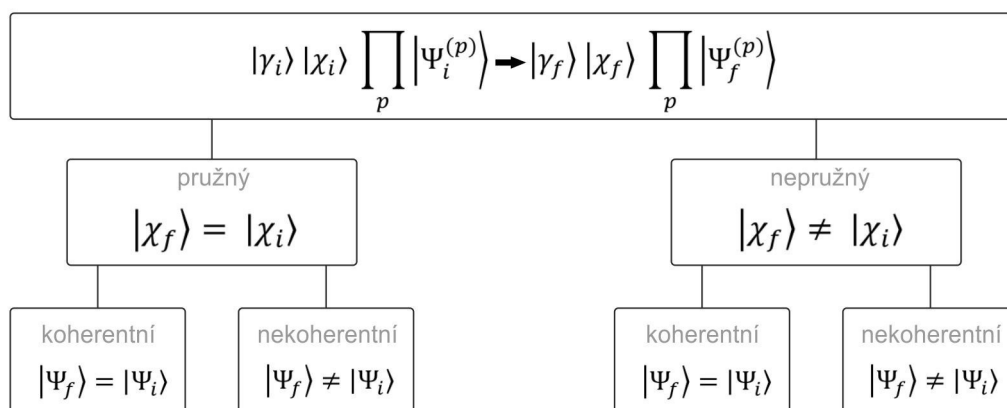
Celý studovaný vzorek z kvantově mechanického pohledu rozdělíme na dva podsystemy, které jsou dány vlnovými funkcemi. Prvním je soubor všech jader společně s vnitřními elektronovými orbitaly (tzv. korovými elektrony), který popíšeme vlnovou funkcí $|\Psi\rangle$. Jedná se o ty vnitřní orbitaly, které se neúčastní vazby. Druhým podsystemem jsou vibrační stavy atomů a elektrony jak vazebné tak volné. Tento podsystem popíšeme vlnovou funkcí $|\chi\rangle$.

Rozptylový proces můžeme klasifikovat z pohledu změn v jednotlivých podsystemech, přesněji řečeno změn vlnových funkcí. Je-li jaderný systém před rozptylem a po rozptylu ve stejném kvantově mechanickém stavu, je rozptylový proces koherentní. V opačném případě se jedná o proces nekoherentní. Dojde-li ke změně ve vibračních stavech atomů $|\chi\rangle$ nebo ke změně stavů vazebných a volných elektronů $|\Psi\rangle$, jedná se o rozptyl neelastický. V případě, že ke změně nedojde, je proces elastický. Tuto klasifikaci znázorňuje schéma obrázku 3.1.

Nejprve si blíže popíšeme oba případy jaderného neelastického rozptylu (angl. Nuclear Inelastic Scattering – NIS), neboť oba rozptyly, koherentní i nekoherentní, jsou zpravidla měřeny současně během jednoho experimentu [17].

V případě nekoherentního nepružného rozptylu dochází buď ke změnám vibračních stavů atomů, nebo ke změně v rámci valenčních a vodivostních elektronů. Nejvýznamnější jsou však změny ve vibračních stavech atomů. V případě nekoherentního rozptylu dochází k emisi nebo absorpci kmitu mříže, tedy fononu, současně s absorpcí nebo emisí fotonu. Jako důsledek zákona zachování energie zde musí docházet ke změně energie rozptýleného záření vůči energii dopadajícího záření.

Rozdíl těchto energií je právě energie absorbovaného/emitovaného fononu. Tohoto jevu se využívá ke studiu fononových spekter.



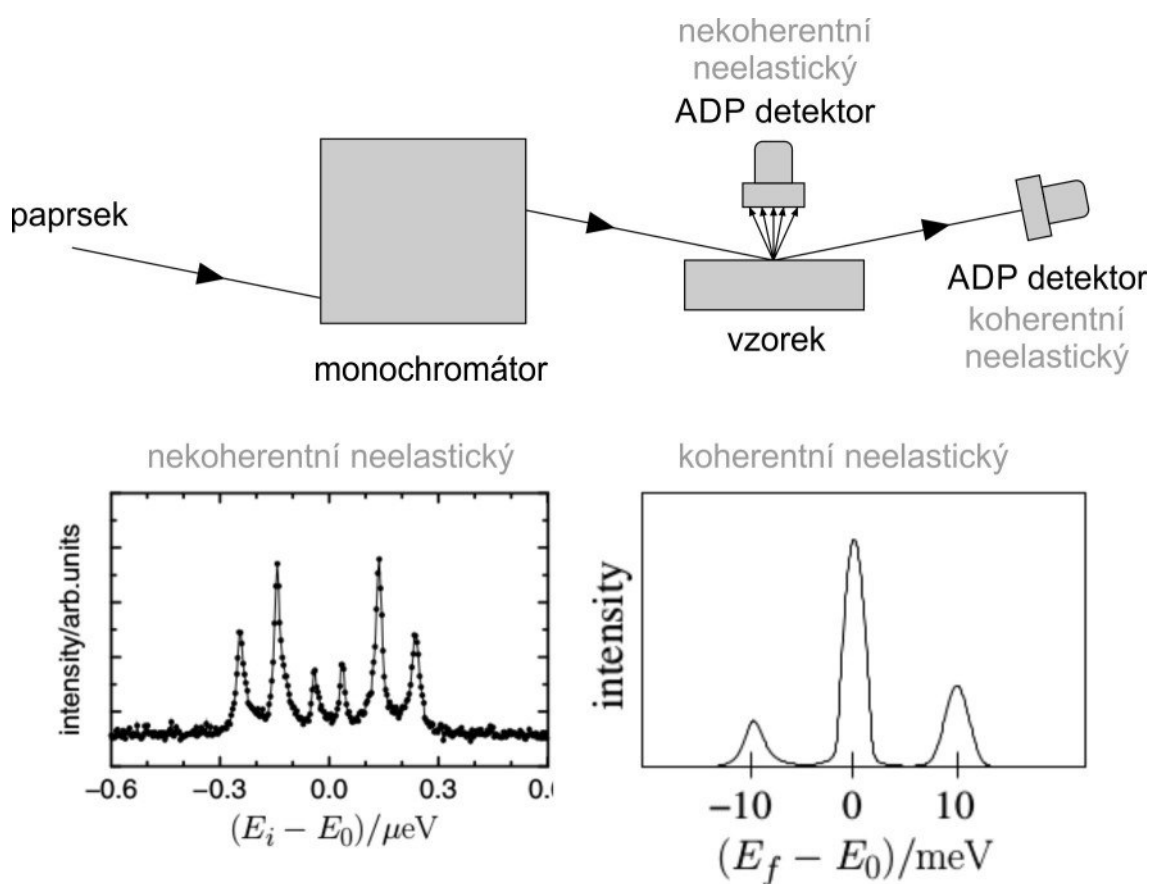
Obr. 3.1.: Klasifikace jaderného rezonančního rozptylu dle kritérií koherence a elasticity.

Klasická Mössbauerova spektroskopie je k měření nekoherentního nepružného NR rozptylu zcela nevhodná kvůli malému účinnému průřezu tohoto záření a rozladění energií v rozsahu několika meV. Zdroj radioaktivního záření a Dopplerova jednotka jsou při tomto měření nahrazeny monochromatickým synchrotronovým zářením. Pomocí této techniky lze měřit fononová spektra. Tato metoda byla poprvé popsána M. Setoem v roce 1995 [18]. Své využití našla v řadě odvětví fyziky pevných látek. Příkladem je například studium rychlosti zvuku v geologických materiálech [19], které přináší cenné informace o vlastnostech Zemského pláště a Zemského jádra.

Koherentní nepružný rozptyl nechává jaderný systém beze změn, jedná se tedy o emisi γ -fotonu. Dochází zde však ke změně energie rozptylovaného záření. Vyzářené fotony mají energii jaderného přechodu, proto je vysoce pravděpodobné silné rezonanční zeslabení. Tomu se lze vyhnout rozptylem na tenkém filmu, kde je úniková hloubka reemitovaného fotonu malá. Detailní analýzu koherentního nepružného rozptylu popsali pánové W. Sturhahn a V. G. Kohn [20]. Tato technika je využívána spíše vyjíměčně. Jedním z důvodů je krátká doba života termálních fononů v porovnání s dobou života excitovaných jader. Koherence rozptýlených vln se zachovává jen po velmi krátkou dobu, proto lze očekávat, že koherentní neelastický NR rozptyl podléhá extrémně rychlému rozpadu a jeho detekce bude velice obtížná.

V případě ozáření vzorku externím zdrojem ultrazvuku nebo pulzním laserem vzroste počet vybuzených fononů a s tím i pravděpodobnost pozorování koherentního nepružného NR rozptylu. Příkladem výše popsané metody je vybuzení fononů v tenkém filmu z nerezové oceli pomocí ultrazvuku a následná energetická analýza rezonančním absorberem v dopředném směru [17].

V obou případech je experiment realizován tak, že je postupně měněna energie dopadajícího monochromatizovaného záření v rozsahu přibližně -100 meV až 100 meV kolem vlastní energie přechodu E_0 . Příklad takového měření je uveden na obrázku 3.2.



Obr. 3.2.: Schéma měření neelastického koherentního a nekoherentního jaderného rezonančního rozptylu. Ukázky spekter. Převzato z [17] a upraveno.

V následujícím textu popíšeme nekoherentní i koherentní elastický jaderný rezonanční rozptyl.

V případě nekoherentního elastického NR rozptylu dochází k přeměně energie jaderného přechodu z excitovaného stavu do stavu základního. Tato energie přejde

například v rezonanční fluorescenci nebo způsobí vnitřní konverzi, tedy emisi konverzního elektronu. Dochází zde ke změně vlnové funkce jádra a korových elektronů $|\Psi\rangle$, to způsobí „označení“ jádra a ztrátu koherence rozptýleného záření. Foton je následně vyzářen do prostorového úhlu 4π . Emitované částice mohou být buď fluorescenční fotony, nebo konverzní elektrony. Oba typy částic můžou být použity k měření hyperjemných interakcí jader ve vzorku. Kvůli malé výstupní hloubce elektronů je vhodné měření vzorků ve formě tenkých filmů [17].

Posledním typem jaderného rezonančního rozptylu je koherentní elastický rozptyl. Jaderný systém se po tomto rozptylu vrací do původního stavu. Fázová superpozice všech amplitud pravděpodobnosti rozptylu nám dává vysoce směrovou emisi fotonů, které podléhají Braggovu odrazu. Časový vývoj intenzity rozptýleného záření je ovlivňován vlastnostmi vzorku, které se projeví štěpením jaderných hladin. Použitím pulzu monochromatického synchrotronového záření lze docílit toho, že jsou všechny jaderné přechody vybuzené současně. Časová a prostorová koherence rozptýleného záření, které je zpožděné za excitačním pulzem, vyvolá jevy jako jsou zrychlení (speed-up) a kvantové zázněje (quantum beats). Tato spektroskopická technika je velmi citlivá na hyperjemné interakce jader ve studovaném vzorku.

Jsou známé dva typy koherentního elastického rozptylu. Prvním je jaderný Braggovský rozptyl (Nuclear Bragg Scattering - NBS) [21]. Při něm dochází k difrakci dopadajícího záření na jádrech, které je poté detekováno pod různými úhly odpovídajícími Braggovu zákonu

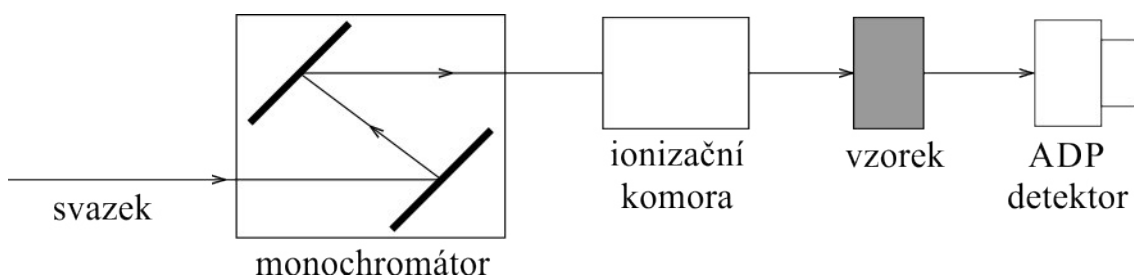
$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (3.1)$$

kde n je index lomu rozptylujícího prostředí, λ je vlnová délka dopadajícího záření, d_{hkl} je mezivrstevná vzdálenost krystalové mřížky studovaného materiálu a θ je úhel, pod kterým dopadá záření. Tato metoda poskytuje informace o hyperjemných polích na jádrech selektivně od jader, která formují difraktující rovinu. Princip jaderného Braggovského rozptylu je také využíván při konstrukci monochromátorů pro synchrotronovou Mössbauerovu spektroskopii v energetické doméně [22].

Druhým typem koherentního elastického rozptylu je jaderný dopředný rozptyl (Nuclear Forward Scattering - NFS) [23], kdy je rozptýlené záření detekováno v přímém směru.

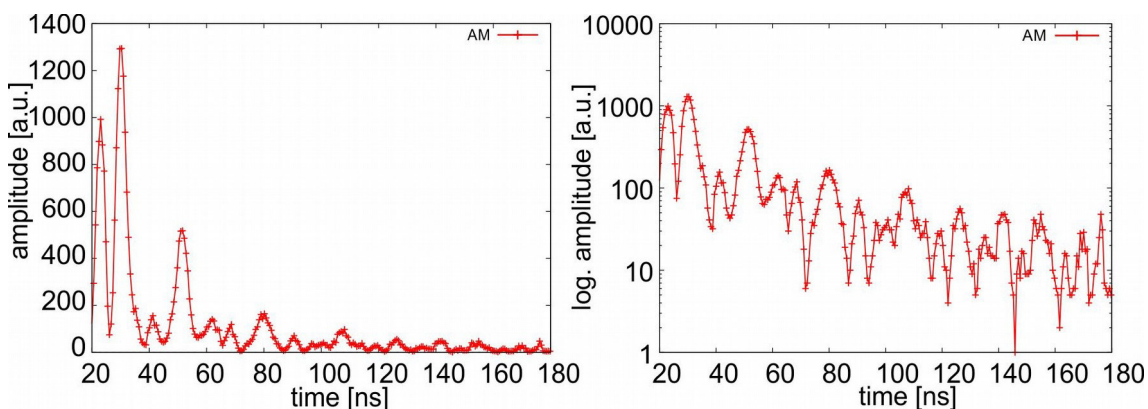
3.1 Jaderný dopředný rozptyl

U jaderného dopředného rozptylu nedochází k emisi nebo absorpci fononu. Hybnost zpětného rázu, která kompenzuje hybnost emitovaného/absorbovaného fotonu, přebírá celý krystal. Z toho důvodu můžeme zanedbat Dopplerův efekt. Experimentální uspořádání pro měření NFS experimentu je znázorněno na obrázku 3.3.



Obr. 3.3.: Schéma uspořádání experimentu NFS – monochromátor, ionizační komora, vzorek a lavinové fotodiody.

Synchrotronové záření je monochromatizováno v monochromátoru, prochází ionizační komorou a dopadá na měřený vzorek. Rozptýlené záření je v reálném čase detekováno ADP detektorem v přímém směru. Intenzita je zaznamenávána v závislosti na zpoždění rozptýleného záření za excitačním pulzem, tzv. interferogram (obr. 3.4).



Obr. 3.4.: Ukázka časového spektra jaderného dopředného rozptylu v lineární (vlevo) a logaritmické (vpravo) stupnici.

Tato metoda prošla na konci 80. a na začátku 90. let rychlým rozvojem spojeným s vybudováním synchrotronů třetí generace [24]. Již krátce po objevení Mössbauerova jevu se objevily teoretické práce popisující jev jaderného rezonančního rozptylu [12]. V roce 1974 navrhl S. L. Ruby [25], že k excitaci jader může být použito synchrotronové záření a Yu. M. Kagan [26] následně vypracoval teorii nukleárního rezonančního rozptylu. O deset let později byl publikován první úspěšný experiment [27]. V současnosti jsou experimentální stanoviště pro měření NFS na čtyřech synchrotronech na světě. Těmito synchrotrony jsou DESY (Německo) [8], ESRF (Francie) [9], APS (USA) [28] a SPring8 (Japonsko) [10].

V literatuře bylo popsáno několik postupů pro odvození popisu interakce elektromagnetického záření s rezonančním prostředím. Názorný matematický popis tohoto problému publikoval Y. Shvyd'ko [29].

V následujícím textu se úvahy týkají nejčastěji využívaného izotopu pro měření NFS, tedy izotopu ^{57}Fe . Pro ostatní izotopy je princip totožný, liší se však uváděné spektrální šířky a energie. Parametry zmíněného jádra ^{57}Fe jsou uvedeny v tabulce 3.1.

Veličina	Jednotka	Hodnota
E_0	keV	14,4125
τ_0	ns	141,11
Γ_0	neV	4,66
a	%	2,12
I_g		-1/2
I_e		-3/2
μ_g	μ_N	0,0906
μ_e	μ_N	-0,1553
Q_g	barn	0
Q_e	barn	0,16

Tab. 3.1.: Parametry jader železa ^{57}Fe . E_0 – energie jaderného přechodu, τ_0 – doba života, Γ_0 – vlastní šířka čáry, a – poměrné zastoupení v přirozené izotopové směsi, I_g – spin základního stavu, I_e – spin excitovaného stavu, μ_g – magnetický moment základního stavu, μ_e – magnetický moment excitovaného stavu, Q_g – kvadrupólový moment základního stavu, Q_e – kvadrupólový moment excitovaného stavu. Převzato z [17].

Uvažujme vliv efektivního elektrického a efektivního magnetického pole na vázaný atom v krystalické mřížce zkoumaného vzorku. Interakce jádra s těmito poli

způsobí sejmutí degenerace základního a excitovaného stavu. Dopadající záření má spektrální šířku řádově v meV, která pokryje energie všech povolených jaderných přechodů. Rozsah celého spektra jaderných přechodů se pohybuje řádově v desítkách až stovkách neV. Vysoká koherence a dostatečná spektrální šířka dopadajícího záření umožňuje vybuzení všech povolených jaderných přechodů současně. Excitované stavy jsou nestabilní a s poločasem rozpadu $\tau = 141$ ns relaxují zpět do základního stavu za současné emise γ -fotonu. Energie fotonů jsou mírně rozdílné a díky tomu jejich interferencí vznikají výrazná maxima a minima v časové závislosti intenzity zpožděného záření. Tyto vlny v časovém záznamu detekované intenzity jsou kvantové zázněje (quantum beats). V jejich poloze, frekvenci a tvaru je „zakódovaná“ informace o hyperjemných parametrech jádra.

Výsledný interferogram je také ovlivněn tloušťkou zkoumaného materiálu. U efektivně tlustých vzorků může foton vyzářený během deexcitace interagovat s excitovaným stavem jiného jádra a tím způsobit přechod do základního stavu. To se projeví zrychlením rozptylového procesu (speed up efekt). Může dojít i k opačnému procesu, kdy rozptýlený foton vybudí jádro v základním stavu, tímto procesem dojde k dalšímu zpoždění signálu NFS, tzv. Záchytu záření (trapping of the radiation).

Výhoda NFS oproti MS, je řádově kratší doba měření a tedy možnost studovat rychlé dynamické děje jako jsou krystalizace a rekrystalizace [3], difuze [30] či chemické a fázové transformace [2]. Další výhodou NFS je možnost fokusace a měření v extrémních podmínkách, například za vysokých tlaků [19]. Sychrotronové záření je oproti záření z radioaktivních vzorků polarizované a to umožňuje získání dodatečné informace o orientaci magnetizace ve studovaném vzorku.

3.2 Fázový problém v NFS

Fázový problém, vzniklý při detekci jaderného dopředného rozptylu, je obdobou fázového problému u rentgenové difrakce na krystalové mřížce, kterou podrobně popsal H. A. Hauptman [31].

Rozptyl záření v rezonančním prostředí můžeme popsat pomocí indexu lomu. Budeme předpokládat, že monochromatická elektromagnetická rovinná vlna projde

homogenním materiálem o tloušťce D . Amplituda intenzity elektrického pole je pak dána vztahem

$$\tilde{E}(\omega) = e^{ik_0 D n(\omega)} \tilde{E}_0(\omega), \quad (3.2)$$

kde ω je úhlová frekvence dopadajícího záření, $k_0 = \omega/2\pi$ a $\tilde{E}_0(\omega)$ je amplituda dopadající rovinné vlny. Obecně platí, že index lomu $n(\omega)$ závisí na polarizaci dopadající vlny, je tedy vhodné zavést maticovou reprezentaci. V následujícím výkladu budeme pro jednoduchost uvažovat index lomu jako skalární veličinu a budeme brát v úvahu pouze jednu ze dvou možných polarizačních složek. Zjednodušení nemá žádný vliv na naše argumenty. Index lomu se stává v okolí jaderné rezonance silně závislý na energii. Časový průběh rozptýleného záření se získá z inverzní Fourierovy transformace předchozí rovnice

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\omega t} e^{ik_0 D n(\omega)} \tilde{E}_0(\omega) d\omega. \quad (3.3)$$

Detektor měří tok transmisního pole, který je úměrný kvadrátu modulu amplitudy elektrického pole $|E(t)|^2$. Použijeme-li konvoluční teorém, uvidíme, že Fourierova transformace měřeného toku nám nemůže dát odpovídající energetické spektrum, které by korespondovalo s rovnicí (3.2).

$$\int |E(t)|^2 e^{i\omega t} dt = \frac{1}{2\pi} \int \tilde{E}(\omega) \tilde{E}_0^*(\omega' - \omega) d\omega' \neq |\tilde{E}(\omega)|^2. \quad (3.4)$$

Abychom byli schopni získat energetické spektrum rozptýleného záření, musíme nejdříve určit fázi $\varphi(t)$ komplexní amplitudy $E(t)$ [32]

$$E(t) = |E(t)| e^{i\varphi(t)}. \quad (3.5)$$

W. Sturhahn v [32] popisuje možné řešení fázového problému. Znalost relativní fáze dovoluje rekonstrukci spektra rozptýleného záření. Fáze je zde vzhledem k referenčnímu záření jednoznačně určena ze čtyř měření intenzit časového spektra referenčního vzorku, zkoumaného vzorku a dvou interferenčních spekter. Formalismus popsáný W. Sturhahnem má také reciprokou reprezentaci, můžeme ho tedy použít k určení fáze v energetické doméně.

V [1] je popsána metoda stroboskopického záznamu intenzity synchrotronového svazku rozptýleného na vzorku v dopředném směru. Tato metoda poskytuje snadno interpretovatelná energetická spektra. Jednoduchost experimentálního nastavení umožňuje zkoumání vzorků za extrémních podmínek, například za vysokého tlaku. Technika používá dva absorbery, zkoumaný vzorek a referenční vzorek, který je umístěn za zkoumaným vzorkem a pohybuje se ve směru dopadu záření. Tento referenční vzorek je umístěn na Mössbauerovské pohyblivé jednotce (trasduceru) a skenuje změny jaderných frekvencí ve vzorku. Mezi přicházejícími synchrotronovými pulzy se zaznamenává zpožděné dopředné rozptýlené záření jako funkce rychlosti referenčního vzorku. Nezbytnou součástí stroboskopického měření jsou kvantové zázněje s proměnnou frekvencí a periodickou časovou uzávěrkou s pevnou frekvencí. Tato frekvence musí být rovna frekvenci svazku nebo jeho násobku. Kvantové zázněje s proměnnou frekvencí jsou důsledkem interference mezi rozptylem ve zkoumaném vzorku a rozptylem v referenčním vzorku. Ladění je zprostředkováno změnou Dopplerovské rychlosti referenčního vzorku. Ve stroboskopickém stavu je frekvence kvantových záznějí rovna násobku fixní frekvence časového okna. Dobře zvolené časové okno vyselektuje buď pozitivní nebo negativní část kvantových záznějí, tím vznikne buď pozitivní nebo negativní rezonance. Na druhé straně, když nejsou kvantové zázněje sladěné s časovým oknem, pozitivní a negativní příspěvky se navzájem vyruší.

V [33] je popsána metoda zjišťování fáze NFS za použití rychlostní jednotky a fázového posunu (phase shifter). Řešení vychází z [34], kde autor ukázal, že lze získat informaci o fázi takovým návrhem experimentu, kdy dochází k interferenci mezi svazkem procházejícím měřeným objektem a referenčním svazkem. Obtížnost této techniky spočívá v tom, že jaderná rezonanční energie je obvykle v řádu 10 keV. To odpovídá vlnové délce okolo 1 Å. Pro tak krátké vlnové délky se dělení svazku v interferometru těžko provádí. Je zde problém s teplotní a mechanickou stabilitou interferometru. I zde se využívají dva absorbery, měřený vzorek a referenční vzorek, který je umístěn za měřeným. Při dopadu synchrotronového svazku vytvoří tento systém několik koherentních cest. Rozptyl na zkoumaném vzorku vytvoří cestu neznámou, rozptyl na referenčním vzorku vytvoří referenční cestu. Třetí cesta nese informaci o kombinaci vzorků. Pokud jsou rezonanční energie obou vzorků výrazně odlišné, lze zanedbat příspěvek třetí cesty. Pokud má referenční vzorek dostatečnou

rychlost, může být jeho rezonanční energie Dopplerovsky posunutá k oblasti, ve které splňuje tuto podmínku. V důsledku toho, že je referenční vzorek namontovaný na rychlostní jednotce, která je umístěna sériově za zkoumaným vzorkem, je rozmístění sestavy ekvivalentní s prostorově oddělenými cesty mezi lopatkami trojtým Laueho interferometrem. Hlavní výhodou soustavy s rychlostní jednotkou je, že její jednoduchost umožní snadné rozšíření prostředí různých vzorků a geometrie rozptylu [33].

I když výše zmíněné techniky umožňují zjištění fáze NFS, jejich realizace je velice komplikovaná a především časově a experimentálně náročná. V případě studia kinetiky fázových transformací jsou tyto techniky nepoužitelné, neboť v těchto in-situ experimentech je akumulováno velké množství NFS interferogramů (NFS časových spekter) a není reálně možné každé jednotlivé měření opakovat v různých konfiguracích nutných k získání fáze.

Jako jedna z možných cest řešení fázového problému pro NFS je získání přibližné fáze výpočtem na základě zvoleného fyzikálního modelu. Tento model by měl co nejlépe popisovat zkoumaný vzorek.

3.3. Vyhodnocení NFS experimentů

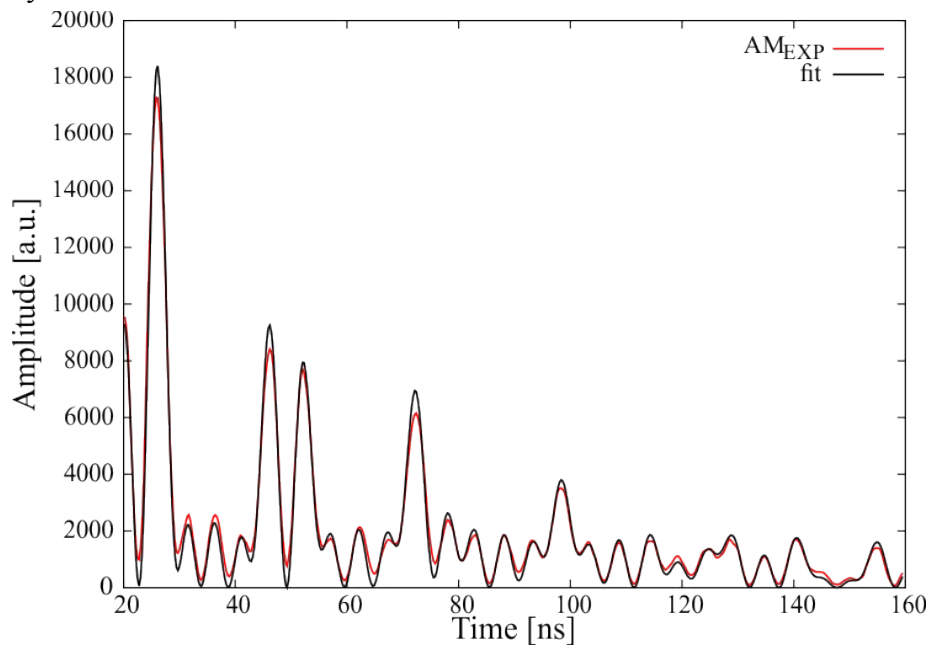
Vyhodnocení experimentů jaderného dopředného rozptylu probíhá na základě fitování teoreticky vypočítaného tvaru interferogramu na experimentální data. Na základě výběru vhodných spektrálních komponent (sextet, dublet, singlet) se vytvoří fyzikální model, kdy jsou jádra se stejným okolím popsána jednou spektrální komponentou. Tato jádra vykazují stejnou interakci s okolím a tedy i stejné stěpení jaderných hladin. Pro každou spektrální komponentu jsou zvoleny vhodné hodnoty hyperjemných parametrů, kterými je určeno štěpení jaderných hladin. Na základě tohoto fyzikálního modelu, který popisuje jaderný systém v interakci s okolím, a znalosti parametrů dopadajícího záření je podle teoretických vztahů vypočítán interferogram [35],[36]. Ten je srovnán s experimentem. Míra shody je vyjádřena kvadrátem odchylek χ^2 experimentálních dat a vypočítané křivky, je popsána vztahem

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(X_i - N p_i)^2}{N p_i}, \quad (3.6)$$

kde p_i je pravděpodobnost, že náhodná veličina nabyde hodnoty z i -té části oboru všech možných hodnot náhodné veličiny. Index k značí počet nepřekrývajících se částí zkoumaného souboru. N je počet pokusů a X_i je četnost, kolikrát náhodná veličina nabyla hodnotu z i -tého intervalu. Součin $N p_i$ vyjadřuje očekávanou četnost.

χ^2 může nabývat hodnot od nuly do nekonečna, nicméně z teorie plyne, že pro dobrou shodu modelu s experimentem se χ^2 blíží jedné. V případě, že hodnota χ^2 klesá pod jedničku, je zřejmé, že je náš model je přeurečený, nebo nejsou experimentální data změřena s dostatečnou statistikou, chyba jednotlivých bodů je tudíž příliš velká. Příklad změřeného a vypočítaného interferogramu je uveden na obrázku 3.5., jedná se o hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Následně je provedena fitovací procedura, která mění zvolené parametry tak, aby bylo dosaženo lepší shody s experimentem. Tato metoda nám poskytuje pouze zpřesnění vstupních parametrů fyzikálního modelu experimentu. Pokud je však fyzikální model špatný, výsledkem tohoto vyhodnocení budou nesprávné hyperjemné parametry.



Obr. 3.5.: Interferogram hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a jeho fit.

Pro vyhodnocování bylo vytvořeno několik programů, které umožňují zpřesňování hyperjmných parametrů fitováním. Mezi nejznámější patří CONUSS [37], MOTIF [38] nebo také FitSuite [39].

Existují data, která jdou výše popsanou metodou jen obtížně vyhodnotit. Důvodem je neznalost struktury a vlastností vzorku a především neznalost hodnot hyperjmných parametrů, které by bylo možné fitováním zpřesnit. V takovém případě je vhodné použít specializované metody jako je například simulace Monte Carlo. Tato metoda je součástí například novější verze programu CONUSS 2.0.1. Výpočet probíhá formou náhodného výběru optimálního parametru v širokém rozsahu hodnot.

Touto metodou se do jisté míry daří najít vhodný fit, který zpravidla vystihuje základní charakter měřeného vzorku. Avšak není možné dohledat chybějící komponenty ve fyzikálním modelu.

Třetí možnou metodou vyhodnocení interferogramu NFS by mohla být metoda simulované fáze. Jedná se o transformaci experimentálních dat a jejich fitu z časové do energetické domény, protože nejsme schopni identifikovat v časové doméně, kde fit selhává. Model tvoříme v energetické doméně, kde skládáme komponenty a magnetickým nebo kvadrupólovým štěpením a izomerním posuvem, zatímco souhlas experimentálních dat s modelem srovnáváme v časové doméně. Tuto metodu blíže popíšeme v následující kapitole.

4. Metoda simulované fáze

Metody fitování jsou schopné vystihnout majoritní komponenty vzorku, které známe. Jsou-li však ve vzorku přítomny minoritní fáze s odlišnými hyperjemnými parametry, je velice obtížné najít vhodnou spektrální komponentu, která by byla schopná tuto fázi popsat. To je případ například chemických reakcí, kdy se ve vzorku mohou objevit minoritní fáze, které výše zmíněné programy nedokáží odhalit. Jedná se především o in-situ experimenty NFS, při kterých dochází vlivem vysokého tlaku či teploty k transformaci oxidačních stavů železa za vzniku intermediálních fází, nebo-li meziproductů, jejichž integrální množství ve vzorku je zpravidla malé.

V takovémto případě by byla vhodná transformace časově závislého interferogramu do energetické domény, ve které se zobrazuje četnost jednotlivých energií energetických přechodů z excitovaného do základního stavu jádra. V časové doméně nelze tuto informaci z interferogramu přímo extrahovat. Je tedy výhodné přenést vyhodnocování dat získaných při jaderném dopředném rozptylu do energetické domény.

Experimentální data NFS nesou informaci o intenzitě rozptýleného záření v závislosti na zpoždění za excitačním pulzem. Z toho plyne, že detekcí ztrácíme informaci o fázi (viz. Kapitola 3.2). Proto musíme získat fázi jiným způsobem. K tomu využijeme fyzikální model přibližně popisující interferogram experimentu, který byl nafitován v jednom ze zmíněných výpočetních programů. Odlišnost modelu od experimentu je malá, proto lze očekávat, že se jejich fáze i amplitudy budou jen málo lišit. Můžeme tedy použít fázi modelu k transformaci experimentálních dat z časové do energetické domény. V energetické doméně následně srovnáváme spektrum fyzikálního modelu a spektrum získané metodou simulované fáze.

Tato metoda vychází z analogie rentgenové difrakce, u které je detekována intenzita rozptýleného rentgenového záření v recipročním prostoru. Pro tento případ byl vyvinut algoritmus převodu z reciprokého do přímého prostoru. Převod je zde založen na iteračním cyklu, kde je modelová fáze postupně modifikována pomocí vhodně zvolených vazebných podmínek, například vymezení prostoru, ve kterém je funkce elektronové hustoty nulová [31]. Jedná se o vícedimenzionální problém, který

principiálně konverguje ke správnému výsledku. V případě jaderného dopředného rozptylu se však jedná o jednodimenzionální problém, který nemusí konvergovat.

Pro převod interferogramů NFS byly navrženy tři přístupy, které využívají metody simulované fáze k transformaci do energetické domény a následnému vylepšení fyzikálního modelu. Těmito přístupy jsou přímý výpočet fáze, postupné zpřesňování fáze a extrapolace fáze. Pro testování těchto metod byl vyvinut program xCITE, jehož podrobný popis je uveden dále v textu.

4.1 Software xCITED

Program xCITED (Convertor of Interferogram between Time and Energy Domain) byl vytvořen jako součást programu Hubert [40], který je nadstavbou softwaru CONUSS [37]. Tento program je určen pro zpracování dat NFS metodou simulované fáze. xCITED je napsán jazykem C++ v integrovaném vývojovém prostředí programu QT Creator 3.2.1.

Parametry procedury jsou zadávány prostřednictvím textového souboru parametry.dat (viz. Příloha A). Tímto souborem lze upravovat doménu výstupu (časová/energetická), vybrat složku amplitudy, která bude programem upravována (RE/IM/AM), počet kroků iteračního cyklu¹, typ a parametry úpravy amplitudy (Gaussova funkce/Gaussova funkce s useknutým vrcholem/obdélník)¹, název, tedy číslo, pracovního adresáře, rozsah intervalu pro výměnu experimentálních dat a míru experimentální/modelové amplitudy při výpočtu RE a IM složky modifikované amplitudy¹.

Program spustí prostřednictvím příkazové řádky program CONUSS, který načte ze souboru sample_in vstupní data fyzikálního modelu, tj. spektrální komponenty a jejich parametry. Proběhne výpočet interferogramu modelu, který je následně vyexportován do textového souboru REIM.TXT ve formě reálné a imaginární komponenty komplexní amplitudy, odpovídající časové okamžiky jsou zapisovány do souboru TIRE.TXT. Experimentální data se v průběhu experimentu zapisují do textového souboru experiment.dat ve formě čas, intenzita a amplituda.

¹ Pojmy budou vysvětleny v 6. kapitole - Postupné zpřesňování fáze

Program xCITED si při spuštění načte soubor s parametry, experimentálními daty a daty fyzikálního modelu. Experimentální data přečítá do vypočítaných časových okamžiků pomocí lineární interpolace. Ze dvou sousedních bodů $A[x_1, y_1]$ a $B[x_2, y_2]$ se vypočítala směrnicová rovnice přímky (viz obr. 4.1.)

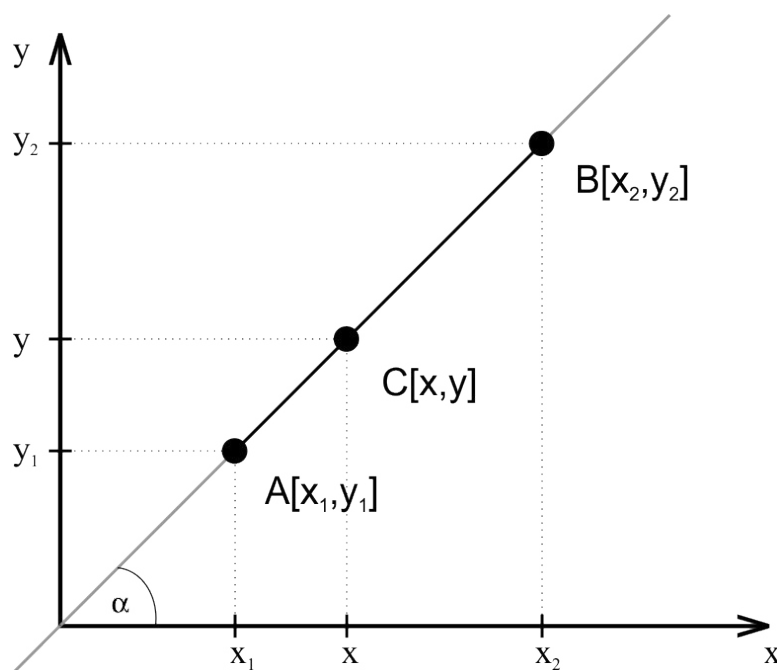
$$y = k \cdot x + q, \quad (4.1)$$

kde $[x, y]$ jsou souřadnice libovolného bodu C , který náleží přímce, hodnota parametru $q \in \mathbb{R}$ určuje velikost úseku, který vytíná přímky na ose y . Parametr $k \in \mathbb{R}$ je směrnice přímky

$$k = \tan(\alpha), \quad (4.2)$$

kde α je úhel, který svírá přímka s kladným směrem osy x . Ze znalosti jedné souřadnice hledaného bodu na přímce dopočítáme druhou, tzn. modelový čas x , který se nachází v intervalu $\langle x_1, x_2 \rangle$. Hodnotu experimentu y odpovídající tomuto časovému okamžiku vypočítáme ze vztahu (4.3), který jsme získali úpravou (4.1).

$$y = y_1 + (x - x_1) \cdot \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}. \quad (4.3)$$



Obr. 4.1.: Ilustrativní obrázek k výpočtu směrnicového tvaru přímky.

Normalizace experimentálních dat AM_{EXP} na jednotkovou plochu dat modelových AM_0 se v programu realizuje přenásobením experimentálních dat normalizační konstantou K , která je daná vztahem

$$K = \frac{\sum AM_{EXP}}{\sum AM_0}. \quad (4.4)$$

Navázání experimentálních dat je realizováno formou náhrady amplitudy fyzikálního modelu za experimentální amplitudu v časovém okamžiku, který je pro obě amplitudy totožný. Výměna probíhá ve zvoleném intervalu, který je podmnožinou časového intervalu, v průběhu kterého probíhal náběr dat experimentu.

Nejdůležitějším krokem této procedury je získání fáze z modelu. K výpočtu se využívá charakteru komplexních čísel (4.5)

$$z = a + ib, \quad (4.5)$$

kde $a \in \mathbb{R}$ je reálná část a $b \in \mathbb{R}$ je imaginární část komplexního čísla z , i je imaginární jednotka, která je definovaná vztahem (4.6).

$$\sqrt{-1} = i. \quad (4.6)$$

Množina komplexních čísel \mathbb{C} tvoří komplexní rovinu v kartézském pravoúhlém souřadném systému. Čísla a a b si lze představit jako souřadnice komplexního čísla z . Vzdálenost komplexního čísla z od počátku souřadné soustavy je dána jeho velikostí, označujeme ji jako amplitudu komplexního čísla $|z|$, pro kterou platí

$$|z| = \sqrt{a^2 + b^2}. \quad (4.7)$$

Úhel, který svírá amplituda s kladným směrem reálné osy, se nazývá fáze komplexního čísla φ .

Výpočty fáze se v každém kvadrantu komplexní roviny lišili (tab. 4.1).

RE	IM	Kvadrant	Vzorec	
+	+	I.	$\varphi(t) = \sin^{-1}\left(\frac{IM_0}{AM_0}\right),$	(4.8)
-	+	II.	$\varphi(t) = \pi - \sin^{-1}\left(\frac{IM_0}{AM_0}\right),$	(4.9)
+	-	III.	$\varphi(t) = \pi + \sin^{-1}\left(\frac{-IM_0}{AM_0}\right),$	(4.10)
-	-	IV.	$\varphi(t) = 2\pi - \sin^{-1}\left(\frac{-IM_0}{AM_0}\right).$	(4.11)

Tab. 4.1.: Přehled vzorců, které byly použity pro výpočet fáze teoretického modelu.

Fáze je klíčovým prvkem procedury transformace z časové do energetické domény. Díky ní lze amplitudu experimentálních dat AM_{EXP} rozložit na reálnou a imaginární složku.

$$RE = AM_{\text{EXP}} \cdot \cos \varphi, \quad (4.12)$$

$$IM = AM_{\text{EXP}} \cdot \sin(\varphi). \quad (4.13)$$

Převod z časové do energetické domény je realizován prostřednictvím diskretní Fourierovy transformace. Jedná se o rozvoj periodického signálu $s(t)$ ve Fourierovu řadu

$$s(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \tilde{a}_n e^{jn\omega_1 t}, \quad (4.14)$$

kde ω_1 je základní úhlová frekvence a \tilde{a}_n je Fourierova komplexní amplituda dána vztahem

$$\tilde{a}_n = \frac{1}{T_1} \int_{-T_1/2}^{+T_1/2} s(t) e^{-jn\omega_1 t} dt. \quad (4.15)$$

Zdrojový kód Fourierovy transformace v programovém jazyce C++ byl převzat z [41].

Výstupem programu xCITED je soubor COMPARE.dat, který obsahuje modifikovanou amplitudu i amplitudu fyzikálního modelu. Ty se vykreslují pomocí grafického programu Gnuplot do vektorového grafického souboru typu *.eps (Encapsulated PostScript).

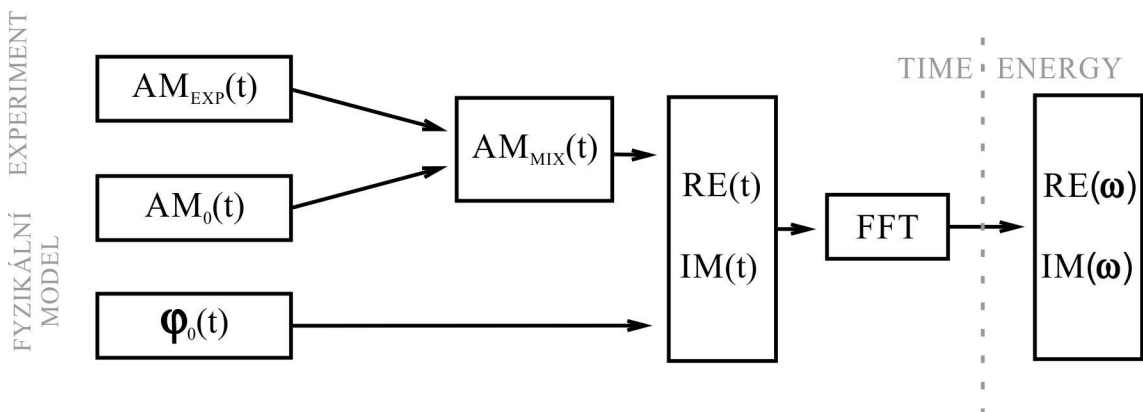
5. Přímý výpočet fáze

První a nejjednodušší možností transformace interferogramu z časové do energetické domény je označena jako přímý výpočet fáze. Na základě fyzikálního modelu je vypočítána reálná $RE(t)$ a imaginární $IM(t)$ složka komplexní amplitudy $AM(t)$ rozptýleného elektromagnetického pole. Výsledná intenzita $I(t)$ naměřená v experimentu je dána vztahem

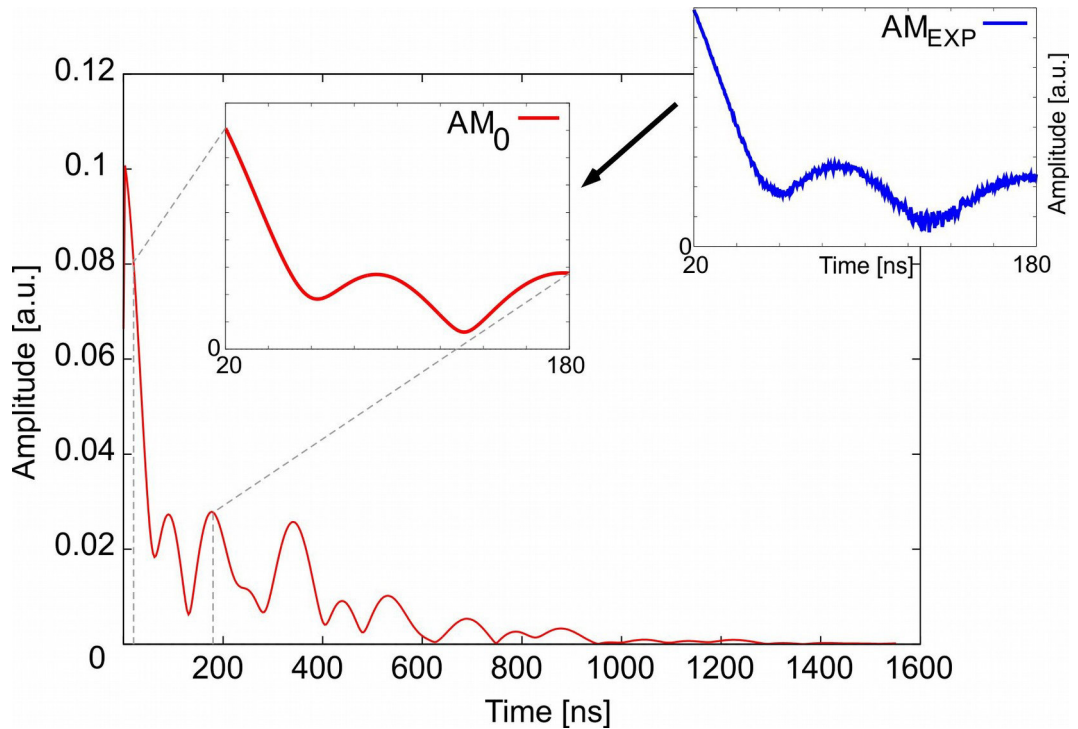
$$I(t) = |\tilde{AM}(t)|^2. \quad (5.1)$$

Fáze $\varphi(t)$ rozptýleného záření je pak určena z $RE(t)$ $IM(t)$ na základě vztahů (4.8) až (4.11).

Následně jsou intenzity $I(t)$ fyzikálního modelu v rozsahu, kde jsou změřena experimentální data, nahrazeny intenzitami z experimentu. Dále extrahuje fázi, která je použita k výpočtu reálné a imaginární složky rozptýleného záření, ve kterém je již obsažena i informace získaná z experimentu. Ty pak použije jako vstupní data pro výpočet přímé Fourierovy transformace z časové do energetické domény. Získáme energetické spektrum, které by mělo reflektovat i navázaná experimentální data. Schéma popsané procedury je znázorněno na obrázku 5.1. Nahrazení vypočítaných dat zobrazuje obrázek 5.2.



Obr. 5.1.: Schéma průběhu procedury výměny experimentálních dat v jednom kroku. $AM_{EXP}(t)$ – experimentální data, $AM_0(t)$ – amplituda fyzikálního modelu, $\varphi_0(t)$ – fáze fyzikálního modelu, $AM_{MIX}(t)$ – amplituda vzniklá navázáním experimentu, $RE(t)$, $IM(t)$ – reálná a imaginární složka upravené amplitudy v časové doméně, FFT – přímá Fourierova transformace, $RE(\omega)$, $IM(\omega)$ – reálná a imaginární složka upravené amplitudy v energetické doméně.



Obr. 5.2.: Výměna části interferogramu fyzikálního modelu (červená) za experimentální data (modrá).

Experimentální data jsou zpravidla k dispozici v časovém úseku 20 – 180 ns po excitačním pulzu. Při transformaci dat z časové do energetické domény hraje důležitou roli časový interval měřených dat. Určuje rozlišení energetické osy spektra. Aby se data při převodu nezkrusila, musí být rozlišení energetické osy převedených hodnot menší než 0,05 mm/s. Rozdíl dvou bodů na energetické ose ΔE je dán vztahem

$$\Delta E = \frac{h[J \cdot s]}{T[s]}, \quad (5.2)$$

kde h je Planckova konstanta a T je časový interval, ve kterém byl měřen interferogram.

Experimentální data v maximálním časovém rozsahu 20 – 180 ns mají po převodu do energetické domény rozlišení 0,5376 mm/s. Tato hodnota je příliš velká. Experimentální data lze buď navázat na teoretický model, nebo doplnit interferogram nulami do dostatečného časového rozsahu. Vytvořený model má časový rozsah 0 – 1551 ns, tj. rozlišení v energetické doméně 0,0555 mm/s. Tato hodnota je dostatečná.

Pro převod mezi energetickými jednotky eV a mm/s byl využit převodní vztah

$$1(\text{neV}) = 0,0208 \text{ mm/s}. \quad (5.3)$$

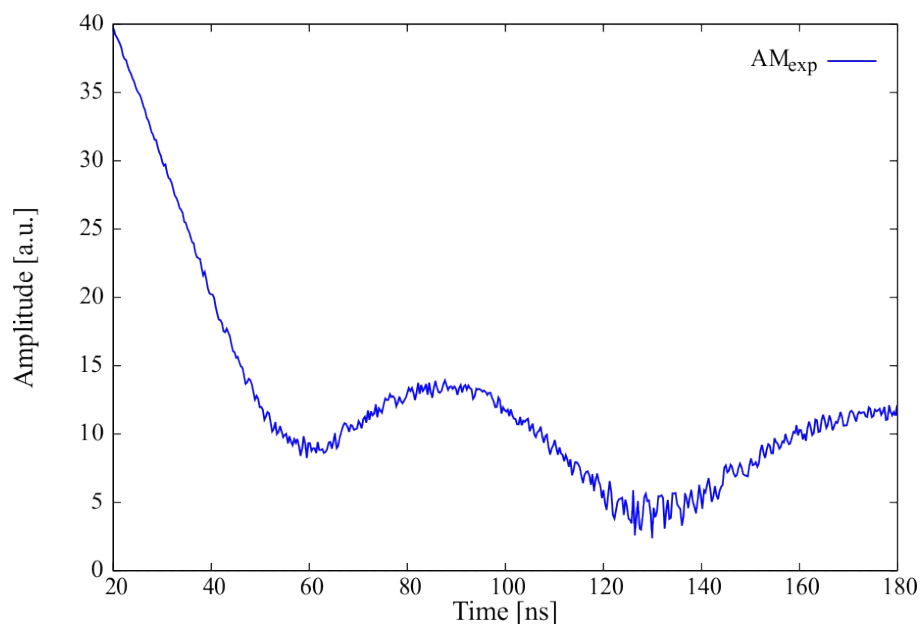
Experimentální data jsou měřena v reálném čase. Časové okamžiky záznamu intenzity nejsou ekvivalentní s časovými okamžiky použitými pro výpočet interferogramu. Abychom byli schopni data navázat do fyzikálního modelu, je nutná interpolace do časových okamžiků, ve kterých jsou vypočítaná data. Interferogram fyzikálního modelu je normován na jednotkovou plochu. Amplitudy jsou tedy mnohonásobně nižší než je tomu u amplitud experimentálních dat. Zvolili jsme normalizaci na plochu vymezenou interferogramem fyzikálního modelu, tedy normalizaci na jednotkovou plochu.

Navázání dat je realizováno výměnou úseku interferogramu modelových amplitud za normované amplitudy experimentálních dat. Převod z časové do energetické domény probíhá prostřednictvím Fourierovy transformace dané vztahem (4.14).

Popsanou proceduru je nutné otestovat na známém souboru dat, o kterém víme, jaké spektrální komponenty obsahuje a jaké jsou parametry těchto komponent. Pro testování této procedury tedy není, až na výjimky, možné použít přímo experimentální data. Data, které reprezentují pro testování procedury experiment, byla vygenerována programem CONUSS. Pro testování jsme použili několik modelových kombinací spektrálních komponent, abychom zahrnuly co možná nejširší škálu možných případů, které mohou v reálných experimentech nastat. Jako první případ byla zvolena kombinace dvou dubletů a jednoho singletu, tedy případ, kdy je studovaný vzorek složen ze dvou fází, respektive dvou poloh jader. Parametry použitých spektrálních komponent jsou uvedeny v tabulce 8.1. Aby bylo ověření procedury věrohodné, byl vygenerovaný interferogram včetně náhodné chyby. Ke každé hodnotě intenzity bylo přičteno náhodně zvolené číslo, které zohledňuje pravděpodobnostní charakter detekce fotonů. Tento interferogram budeme v následujícím postupu pokládat za experimentální data (viz. obr. 5.3).

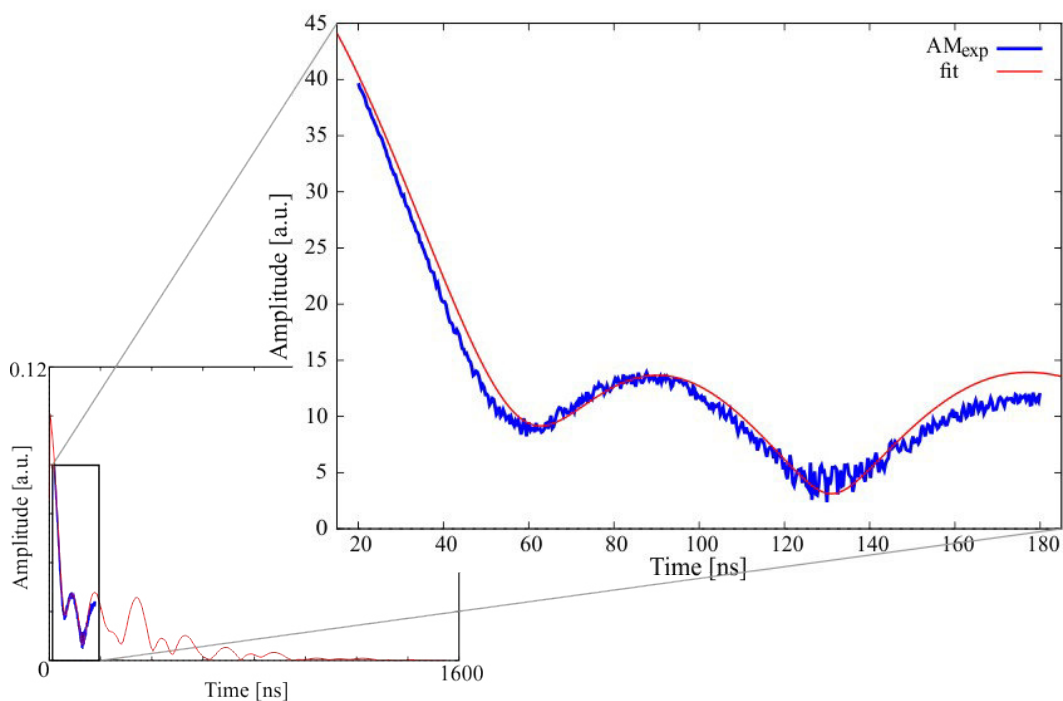
Experimentální data				
	weight	ISO [mm/s]	QS [mm/s]	B_{HF} [mm/s]
sextet	0,475	0,25	0,27	0
sextet	0,475	0,37	0,96	0
dublet	0,05	1,12	0	0

Tab. 5.1.: Hyperjemné parametry spektrálních komponent vygenerovaných experimentálních dat. W_{ieight} – zastoupení ve vzorku, ISO – izomerní posuv, QS – kvadrupólové štěpení, B_{HF} – hyperjemné pole.



Obr. 5.3.: Interferogram vygenerovaných experimentálních dat.

Z modelu záměrně vynecháme jednu komponentu, v tomto případě singlet. Experimentální data tedy odpovídají interferogramu znázorněnému modrou křivkou v grafu (viz. obr. 5.4), zatímco naitovaná data odpovídají spektru, které je znázorněno ve stejném grafu červenou barvou.



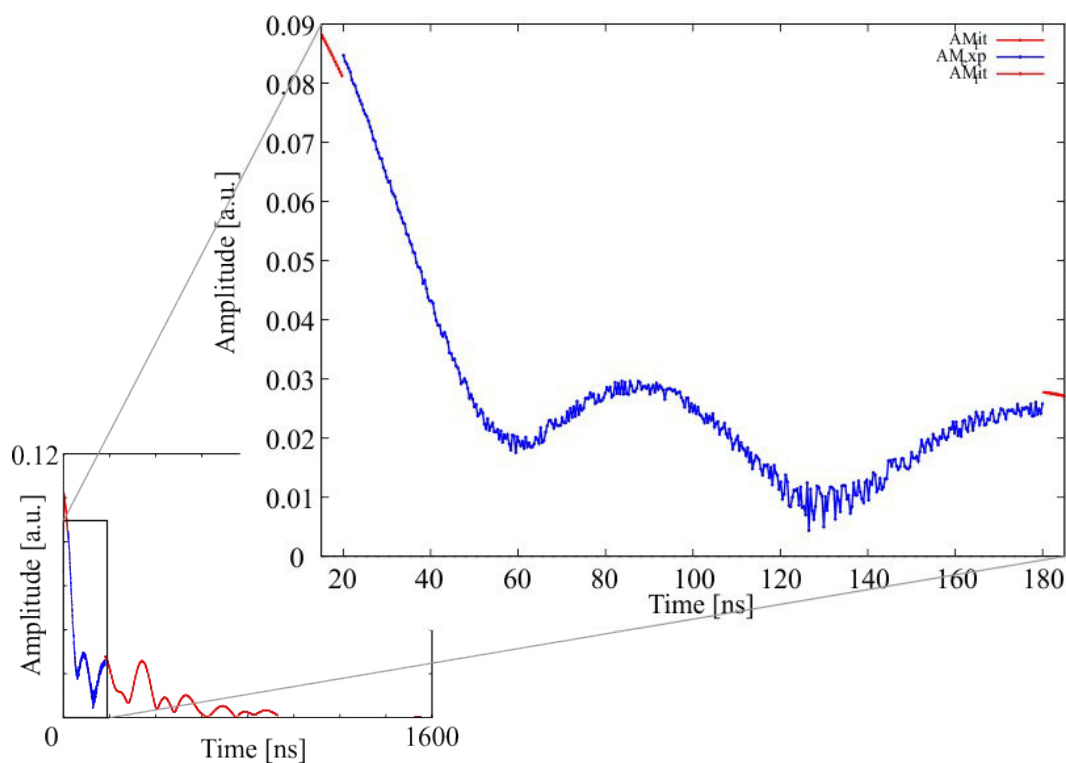
Obr. 5.4.: Nepřesný fit experimentálních dat AM_{EXP} .

Softwarem CONUSS jsme nafitovali experiment s parametry uvedenými v tabulce 5.2. Jak vidíme na obrázku 5.4., fit úplně nekopíruje experimentální data.

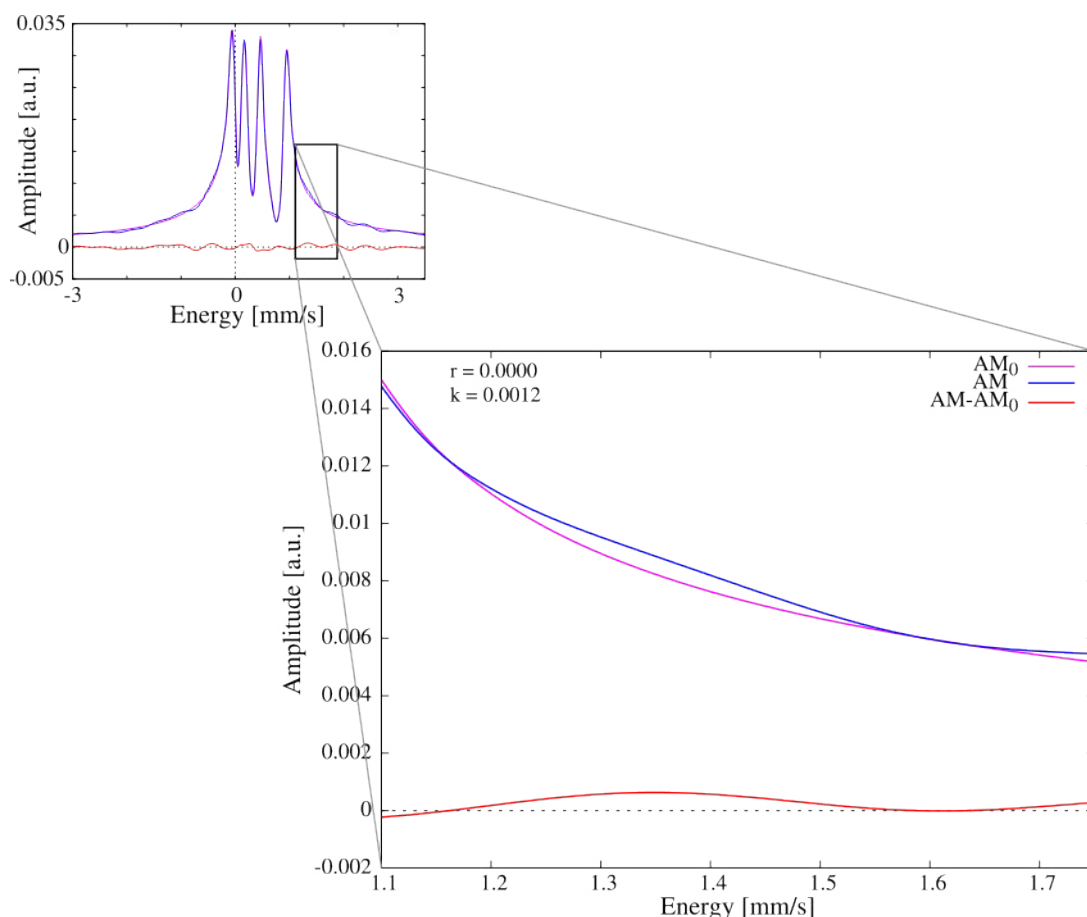
Experimentální data				
	weight	ISO [mm/s]	QS [mm/s]	B_{HF} [mm/s]
sextet	0,5083	0,2827	0,28443	0
sextet	0,4917	0,41936	0,97718	0

Tab. 5.2.: Parametry komponent fitu experimentálních dat. W_{ieght} – zastoupení ve vzorku, ISO – izomerní posuv, QS – kvadrupólové štěpení, B_{HF} – hyperjemné pole.

Experimentální data a fit s použitím fyzikálního modelu tvořeného dvěma dublety načteme do programu xCITED, kde proběhne navázání experimentálních dat do fitu (viz. obr. 5.5.) a transformace upravených dat z časové do energetické domény (viz. obr. 5.6.). Průběh experimentální amplitudy se promítne do energetické domény, kde budeme pozorovat odlišnosti namíchané amplitudy od amplitudy čistého fitu.



Obr. 5.5.: Navázaný experiment (AM_{EXP}) do fyzikálního modelu (AM_{fit}) bez singletu.

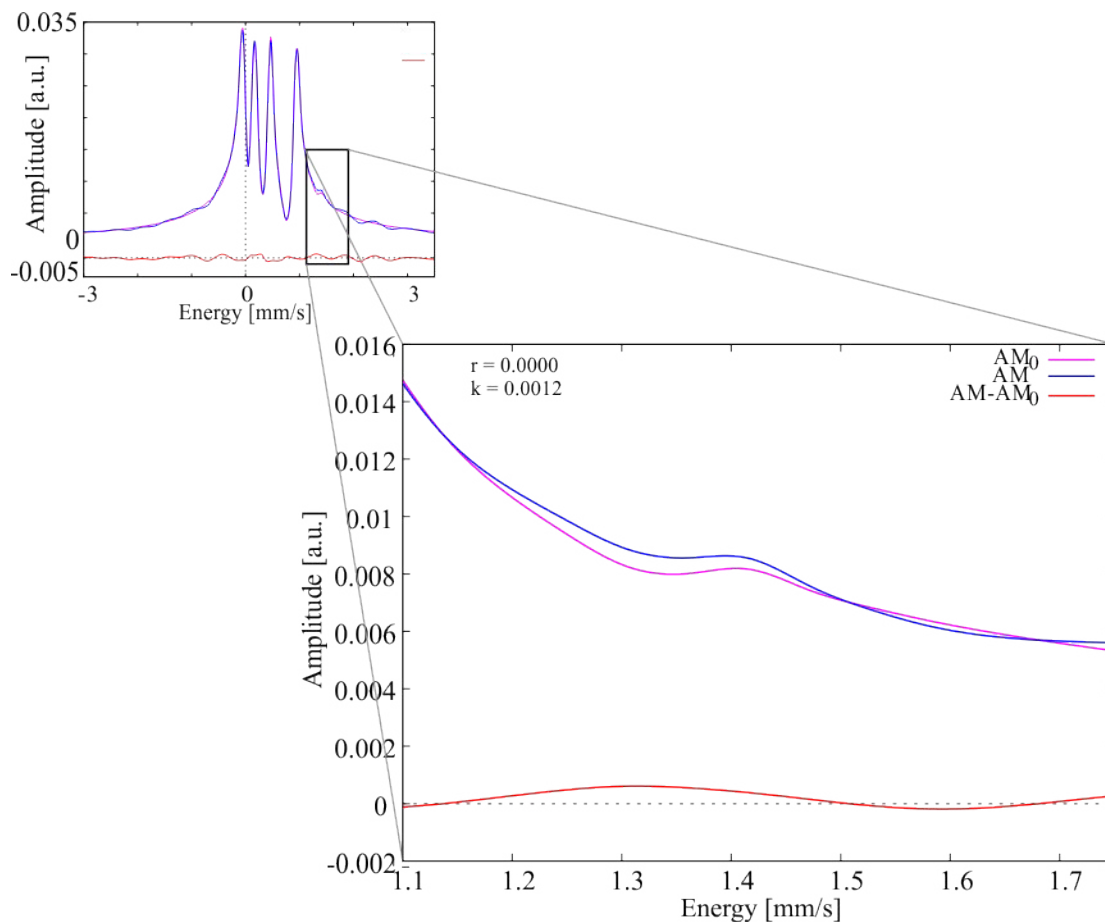


Obr. 5.6.: Energetické spektrum upravené amplitudy AM (modrá). AM_0 – fyzikální model (růžová), $AM - AM_0$ - rozdíl amplitud (červená).

Lze si všimnout, že průběh namíchané amplitudy je po obou stranách zvlněný a rozdíl amplitud, reprezentovaný červenou křivkou, je střídavě kladný a záporný. Avšak ve dvou symetrických místech se dva obloučky červené křivky nachází nad nulovou osou. To značí, že ve spektru vypočítané amplitudy, znázorněné růžovou křivkou, chybí nějaká komponenta. Míra podobnosti spekter je vyjádřena také pomocí dvou parametrů, a to sumou rozdílů r jednotlivých hodnot amplitud experimentální a vypočítané a sumou kvadrátů k rozdílů amplitudových hodnot. Snahou je, aby tyto dva parametry byly nulové.

Chybějící komponenta se může nacházet buď nalevo nebo napravo ve formě singletu, nebo to může být komponenta symetrická vůči středu spojnice vrcholů naznačených píku, tedy dublet. Vyzkoušíme jednu z nabízených možností. Doplňme singlet o isomerním posuvu přibližně 1,34 mm/s a relativním zastoupením 0,01. Údaje

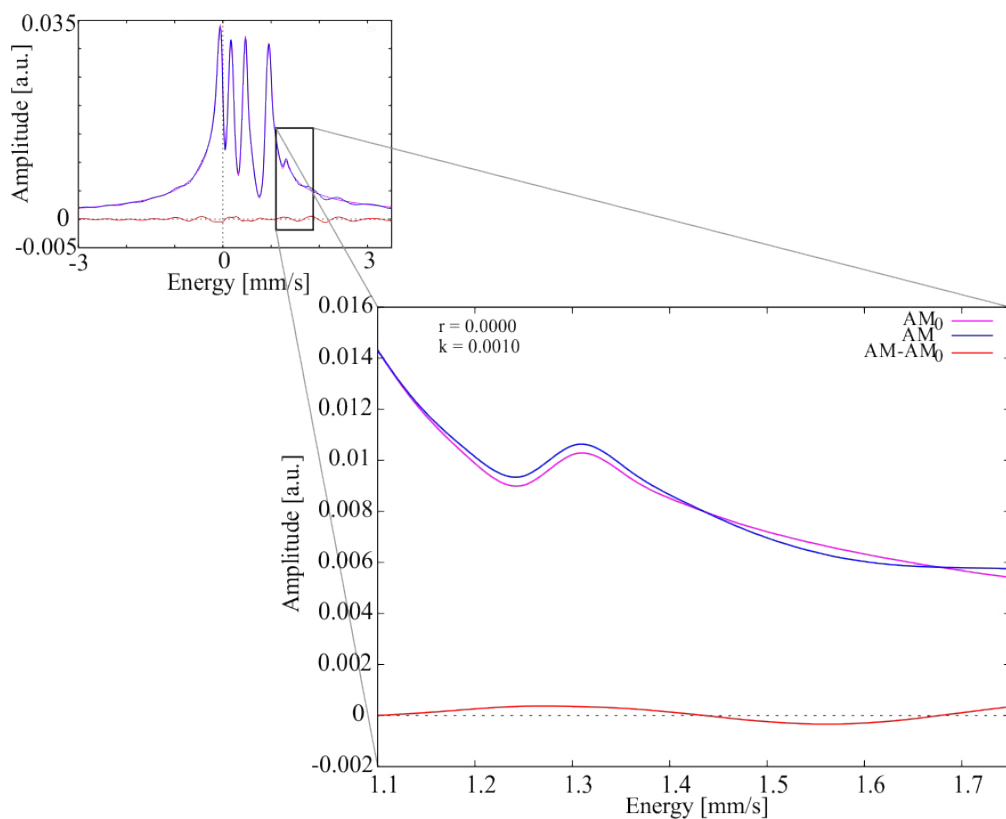
doplníme do fyzikálního modelu (soubor `sample_in`) a opět provedeme navázání experimentu do opraveného modelu a provedeme Fourierovu transformaci (obr. 5.7.).



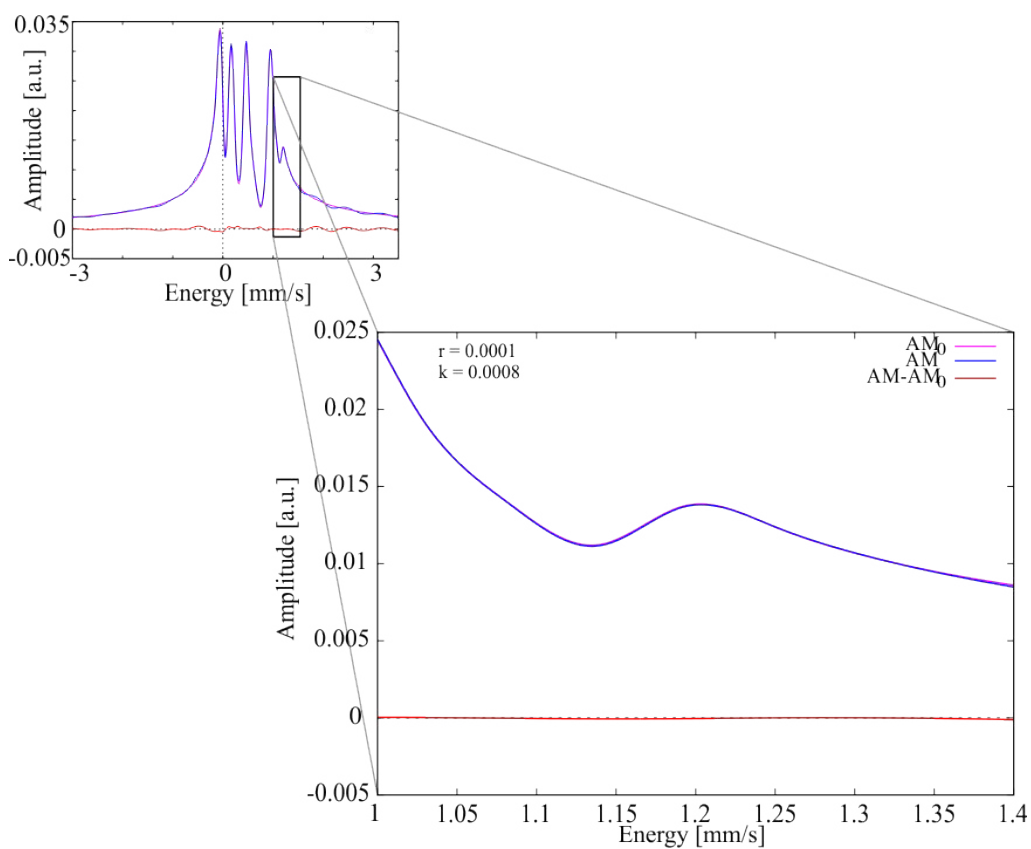
Obr. 5.7.: Spektrum fitu doplněného o komponentu singlet s izomerním posuvem 1,34 mm/s. AM_0 – amplituda fyzikálního modelu.

Z obrázku 5.7. vidíme, že předpoklad chybějící komponenty byl správný. Experimentální data (modrá křivka) stále naznačují, že komponenta má nepřesný izomerní posuv a také, že je její poměrné zastoupení větší. Snížíme hodnotu izomerního posuvu na 1,25 mm/s a váhu píku zvýšíme na 0,02 (viz. obr. 5.8.).

Je jasné, že volba chybějící komponenty byla správná. Červená křivka rozdílu je méně zvlněná a parametr k klesl z 0.0012 na 0.0010. Modrá křivka stále vnucuje pík, který má menší izomerní posuv a vyšší váhu. Snížíme tedy ISO na 1,15 mm/s a přidáme váhu singletu na úkor obou dubletů (5.9.).

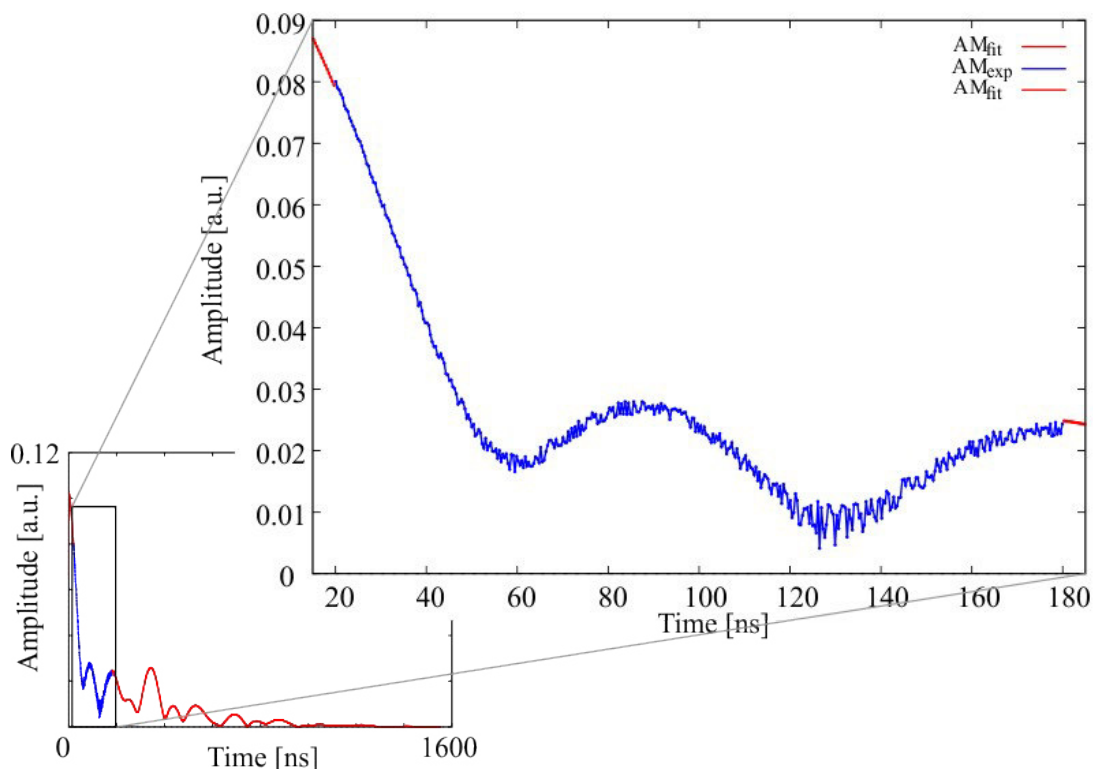


Obr. 5.8.: Spektrum fyzikálního modelu (AM_0) doplněného o singlet s izomerním posuvem 1,25 mm/s.



Obr. 5.9.: Spektrum fyzikálního modelu doplněného o singlet s izomerním posuvem 1,15 mm/s.

Shoda experimentu s fitem je patrná. Zvlnění boků píků jsou způsobené nepřesným výpočtem parametrů obou dubletů. Navázání experimentu do upraveného fitu je plynulejší (5.10.). V této fázi je vhodné vrátit se k fitování experimentálních dat programem CONUSS a jako vstupní parametry použít hodnoty, které byly upraveny touto metodou. Program již bude schopný nalézt fit, který bude již dobře odpovídat experimentálním datům.



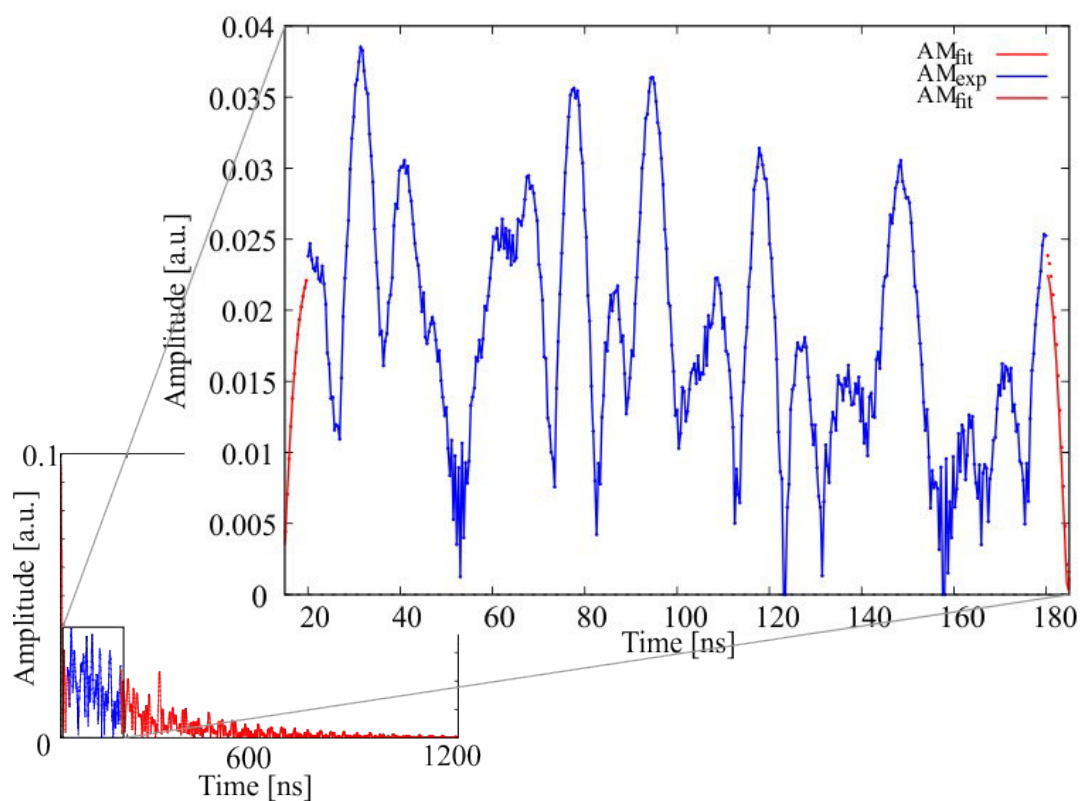
Obr. 5.10.: Navázaný experiment (AM_{EXP}) do fyzikálního modelu (AM_{fit}) včetně chybějícího singletu.

Vylepšení fitu by bylo možné i metodou postupné změny parametrů těchto dubletů pomocí popsané procedury, ale byl by to časově náročnější proces, kterým bychom získali stejné výsledky, jako z fitování experimentu v CONUSSu.

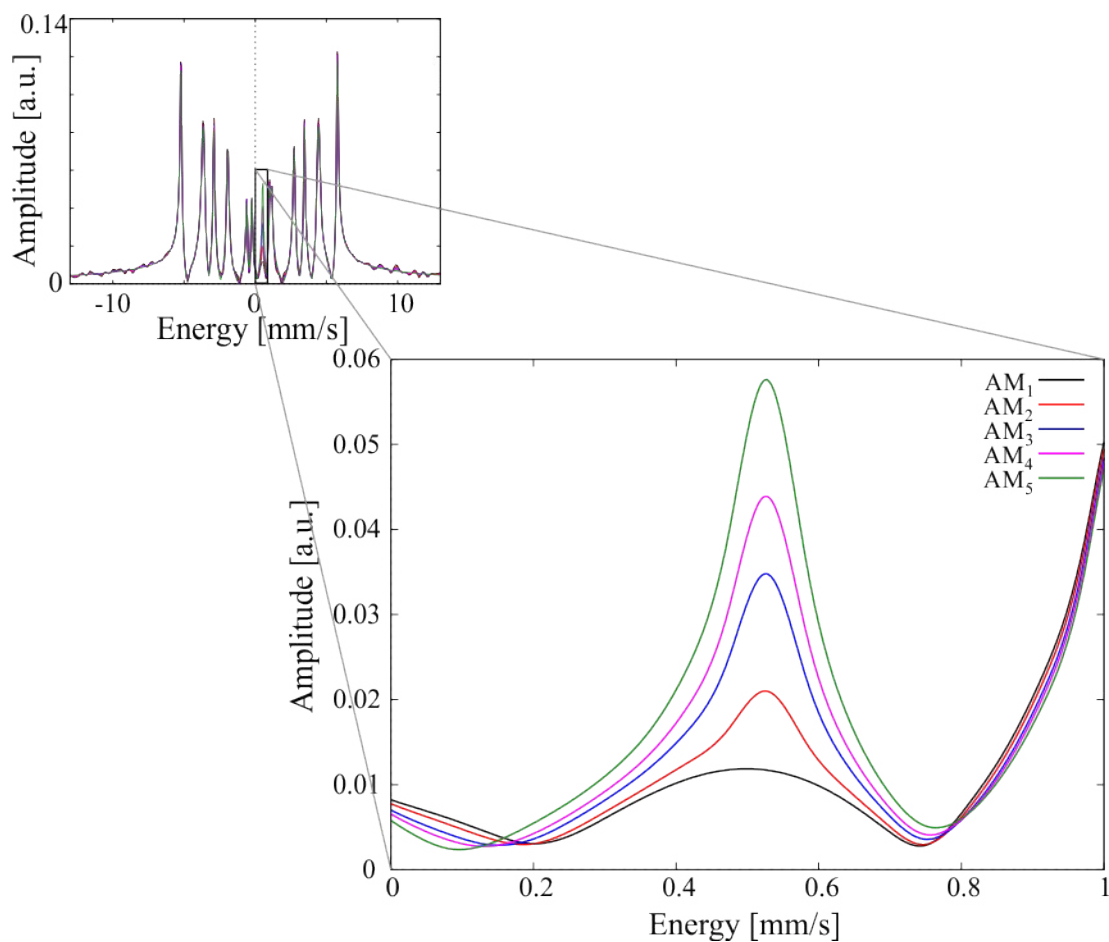
Proceduru jsme ověřili na dalších dvou sadách dat, a to na dvou sextetech s chybějícím singletem a dvou sextetech s chybějícím dubletem. Parametry dat jsou uvedeny v tabulkách 5.3. a 5.4.

Experimentální data				
	weight	ISO [mm/s]	QS [mm/s]	B_{HF} [mm/s]
sextet	0,5	0,37	0	25
sextet	0,45	0,25	0	34
singlet	0,05	0,5	0	0

Tab. 8.3.: Parametry sextetů a singletu vygenerovaných experimentálních dat. W ieght – zastoupení ve vzorku, ISO – izomerní posuv, QS – kvadrupólové štěpení, B_{HF} – hyperjemné pole.



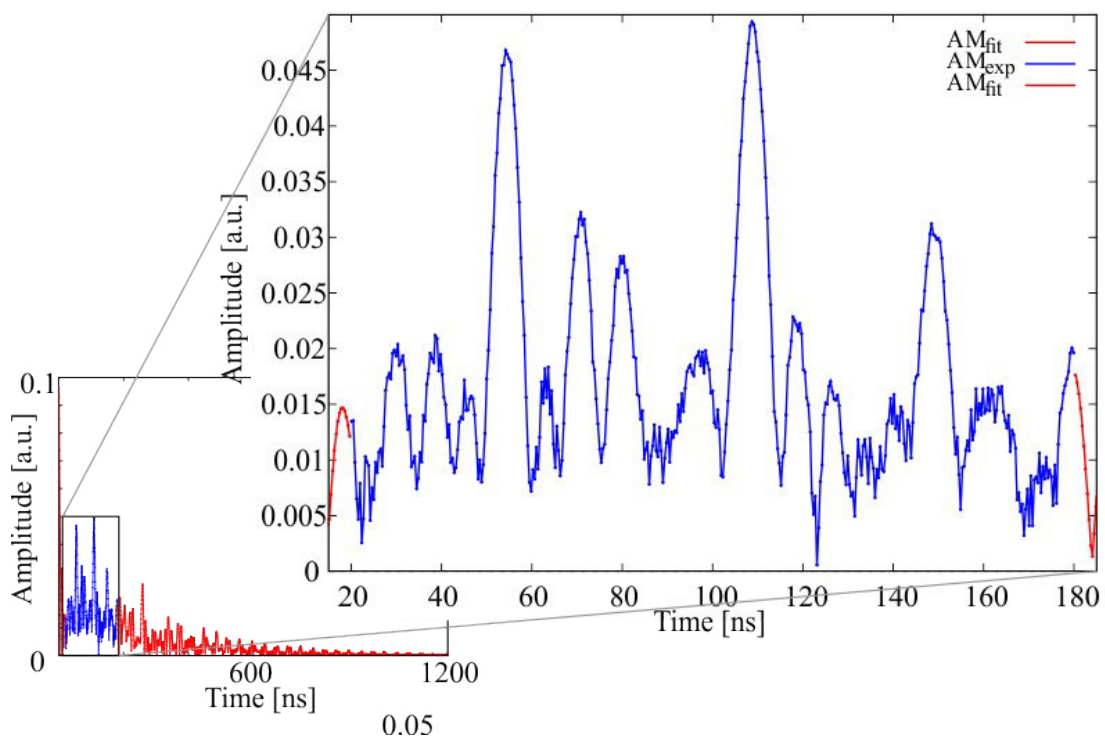
Obr. 5.11.: Nepřesný fit amplitud AM_{fit} fyzikálního modelu dvou sextetů. Experimentální data AM_{EXP} dvou sextetů a singletu.



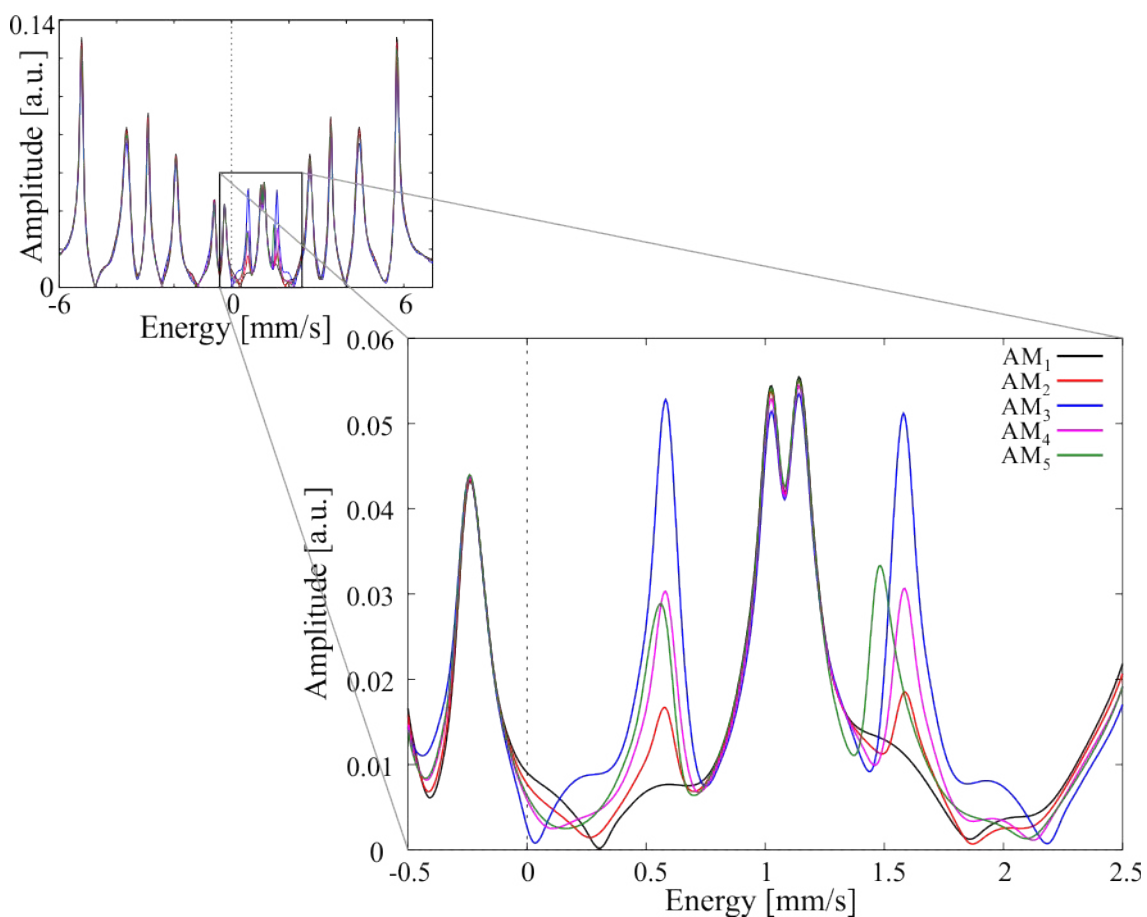
Obr. 5.12.: Energetická spektra upravovaných amplitud. Náhled procesu dohledání singletu.

Experimentální data				
	weight	ISO [mm/s]	QS [mm/s]	B_{HF} [mm/s]
sextet	0,475	0,37	0	25
sextet	0,475	0,25	0	34
dublet	0,05	0	0,87	0

Tab. 5.4.: Parametry sextetů a dubletu vygenerovaných experimentálních dat. Wiegth – zastoupení ve vzorku, ISO – izomerní posuv, QS – kvadrupólové štěpení, B_{HF} – hyperjemné pole.



Obr. 5.13.: Nepřesný fit amplitud AM_{fit} fyzikálního modelu dvou sextetů. Experimentální data AM_{EXP} dvou sextetů a dubletu.



Obr. 5.14.: Energetická spektra upravovaných amplitud. Náhled procesu dohledání dubletu.

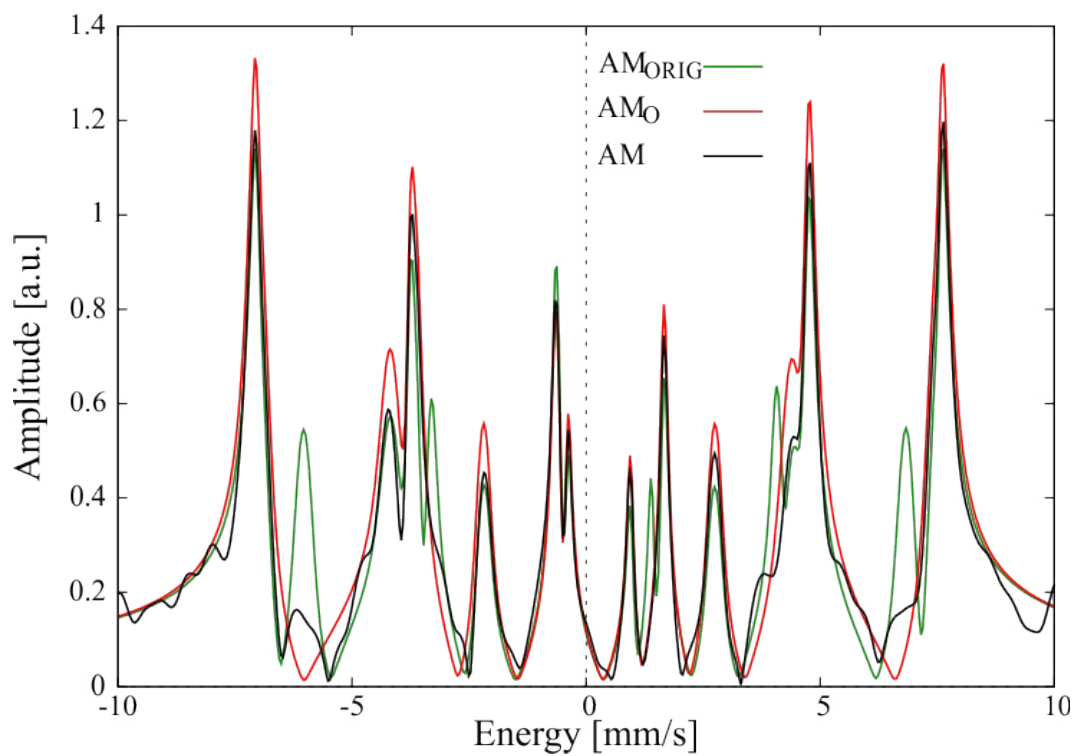
Popisovaná metoda byla testována na případu vyhodnocení $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Tato strukturální modifikace oxidu železitého má kosočtverečnou strukturu [42]. Atomy železa vykazují celkově čtyři různé krystalografické pozice, které jsou zastoupeny ekvivalentně [struktura]. Mössbauerovská spektra jsou zpravidla vyhodnocena pomocí modelu složeného právě ze čtyř komponent, hyperjemné parametry jsou uvedeny v tabulce 5.5.[43].

	weight	ISO [mm/s]	QS [mm/s]	B_{HF} [mm/s]
sextet I.	0,25	0,363152	-0,264340	44,925
sextet II.	0,25	0,363100	-0,229730	45,325
sextet III.	0,25	0,371380	0,025289	39,849
sextet IV.	0,25	0,198400	-0,102190	26,445

Tab. 5.5.: Tabulka hyperjemných parametrů spektrálních komponent $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Weight* – zastoupení ve vzorku, *ISO* – izomerní posuv, *QS* – kvadrupólové štěpení, *B_{HF}* – hyperjemné pole.

Pro vyhodnocení jsme použili model se třemi komponentami, který není schopný dostatečně popsat experimentální interferogram. Konkrétně byl vynechán sextet III (viz tab. 5.5). Výsledky metody simulované fáze jsou znázorněny na obrázku 5.15., na kterém je zřejmý nárůst intenzity pro energie -6 a +6,8 mm/s, což interpretujeme jako chybějící spektrální komponentu. Do modelu je tedy nutné zařadit další sextet a následně data nafitovat již obvyklým způsobem. Na tomto příkladu se podařilo ukázat funkčnost metody simulované fáze i pro případ reálných dat.

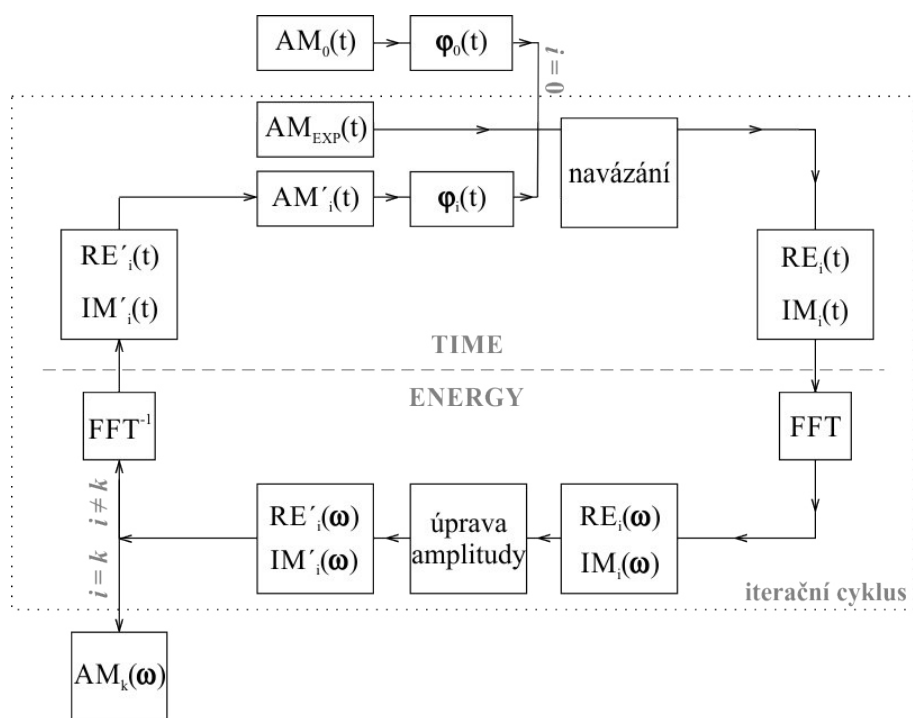
Z prezentovaných výsledků na modelových příkladech a měření $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je zřejmé, že tato metoda umožňuje identifikovat spektrální komponenty chybějící ve fyzikálním modelu experimentálních dat. V některých případech měla tato chybějící komponenta amplitudu jen o něco málo větší než oscilace v energetickém spektru vzniklé při Fourierově transformaci. Ověření správnosti změny fitačního modelu se provede v časové doméně opětovným fitem experimentálních dat.



Obr. 5.15.: Porovnání původního spektra se čtyřmi sextety (zelená), fyzikálního modelu s vynechaným sextetem (červená) a amplitudy upravené navázáním experimentu do fyzikálního modelu (černá).

6. Postupné zpřesňování fáze

Druhým přístupem metody simulované fáze je postupné zpřesňování fáze. Přístup byl navržen v analogii s řešením fázového problému u rentgenové difrakce. Princip je založen na krokové modifikaci fáze postupným přidáváním experimentálních dat do fyzikálního modelu v rámci iteračního cyklu. Schéma principu je znázorněno na obrázku 6.1. Modifikace amplitudy by měla vést k dostatečnému přiblížení k fázi, která odpovídá experimentálním datům.



Obr. 6.1.: Schéma přístupu postupného zpřesňování fáze metody simulované fáze.

V prvním kroku iteračního cyklu se vypočítá fáze $\varphi_0(t)$ fyzikálního modelu z jednoho ze vzorců (4.8) až (4.11). Tato fáze se použije pro výpočet reálné $RE_i(t)$ a imaginární $IM_i(t)$ složky upravené amplitudy $AM_i(t)$

$$RE_i(t) = (P \cdot AM_0(t) + Q \cdot AM_{EXP}(t)) \cdot \cos(\varphi_0(t)), \quad (6.1)$$

$$IM_i(t) = (P \cdot AM_0(t) + Q \cdot AM_{EXP}(t)) \cdot \sin(\varphi_0(t)), \quad (6.2)$$

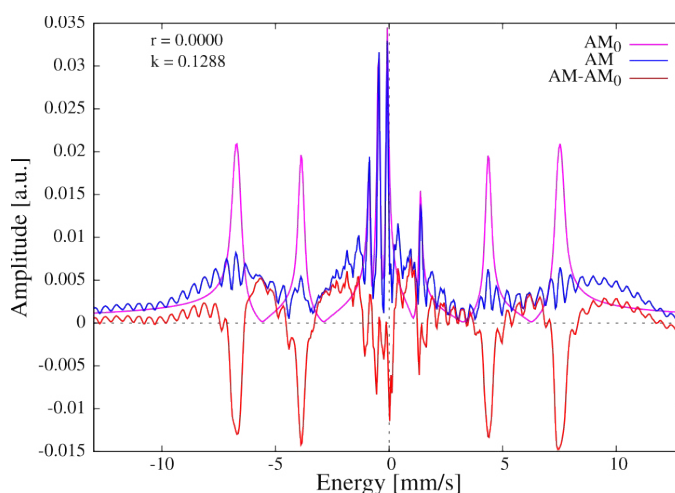
kde reálná čísla P a Q jsou míry amplitud, pro které platí $P \gg Q$. Tímto se zajistí postupné navázání experimentální amplitudy $AM_{EXP}(t)$ do amplitudy $AM_0(t)$ fyzikálního modelu. Parametry P a Q jsou zadávány prostřednictvím vstupního souboru

parametry.dat (viz. příloha A). V dalším kroku se provede přímá Fourierova transformace do energetické domény. Tato část je pro přístup postupného zpřesňování fáze nejdůležitější. Ztransformovaná reálná a imaginární část je modifikována vhodně zvolenými úpravami fáze, např. přenásobením $RE_i(t)$ a $IM_i(t)$ funkcí (Gaussova funkce, Gaussova funkce s “uříznutým” vrcholkem, funkční předpis obdélníku). Poté se přejde zpět do časové domény, kde vypočítáme pomocí vzorce (6.3) upravenou amplitudu $AM'_i(t)$.

$$AM'_i(t) = \sqrt{RE'^2(t) + IM'^2(t)}. \quad (6.3)$$

Tento popsaný proces bude cyklovat s určeným počtem kroků, který opět načteme ze souboru parametry.dat. Avšak amplituda $AM'_i(t)$ nahradí v iteračním cyklu původní $AM_0(t)$ fyzikálního modelu.

Tato metoda byla podrobně testována, nicméně se nepodařilo najít vhodnou úpravu, která by zaručila konvergenci iteračního procesu k očekávanému výsledku. Během postupného iterování docházelo v energetické doméně k výraznému nárůstu oscilací amplitud ve spektru NFS. Tyto oscilace znemožňovaly identifikaci případných chybějících fází. Během testování této metody se však podařilo navrhnout modifikaci tohoto postupu, při kterém by konvergence byla pravděpodobnější. Jedná se o vzájemné porovnávání amplitud, kdy se rozdílem vynásobí amplituda modelu před výpočtem fáze. Návrh je však nutné ještě prověřit.



Obr.6.2.: Ukázka oscilací energetického spektra. Počet iterací – 1000, úprava amplitudy – přenásobení Gaussovou funkcí s “uříznutou špičkou”, míra amplitudy experimentálních dat – 0,01, míra amplitudy fyzikálního modelu – 0,99.

7. Extrapolace fáze

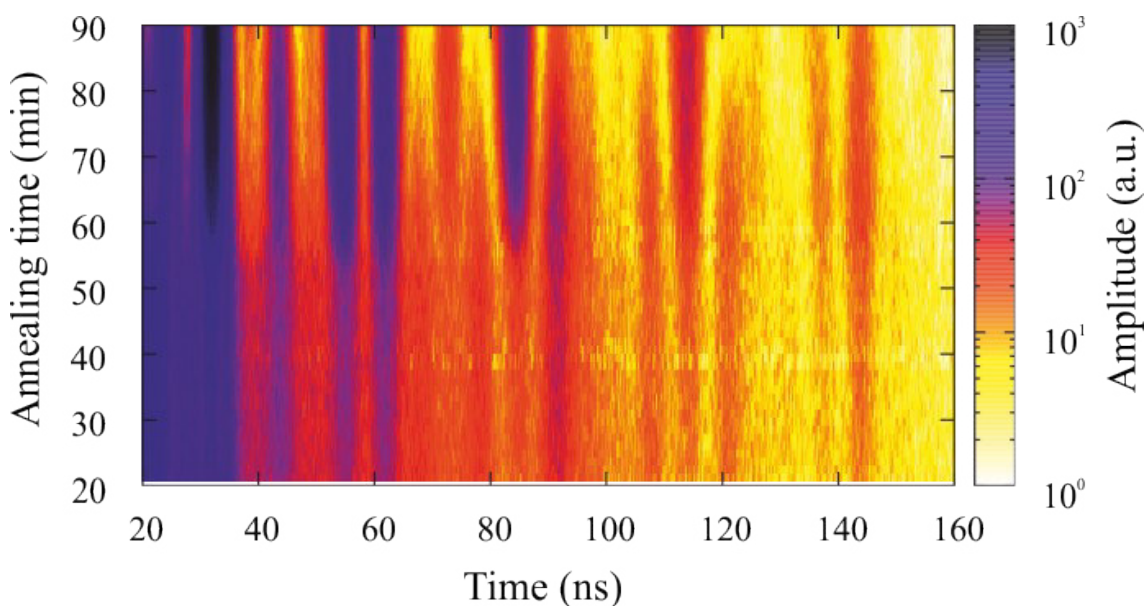
Přístup extrapolace fáze vznikl na základě potřeby vyhodnotit in-situ experimenty, při kterých byla měřena kinetika chemických transformací oxidu vysokovalenčního železa za vysoké teploty nebo zvýšené vlhkosti v reálném čase .

Fitování těchto dat je velmi obtížné. V řadě případů je možné úspěšně nafitovat počátek in-situ experimentu, tedy stav ještě před transformací nebo na jejím začátku. Nicméně v oblasti, kde transformace probíhá rychleji a kde například přítomnost intermediálních fází může být vyšší, se daří vystihnout jen základní charakter experimentu. Hlavní myšlenka tohoto přístupu je založena na extrapolaci (rozvinutí) fáze. Díky pomalé transformaci oxidu železa je změna fáze mezi dvěma po sobě následujícími interferogramy malá. Můžeme tedy vzít fázi posledního dobře nafitovaného interferogramu a tu použít pro následující nenafitované interferogramy, které následně transformujeme do energetické domény (viz. obr. 7.2).

Tento postup ukážeme na případu studia kinetiky termální dekompozice $K_2Fe^{+VI}O_2$. Práškový vzorek byl v peci ohřán na teplotu $235^\circ C$ a za izotermických podmínek byl žihán po dobu 200 min [2]. Data byla získána na experimentálním stanovišti P01, na synchrotronu PETRAIII, v centru DESY v Hamburku [8]. Parametry experimentu jsou uvedeny v tabulce 7.1.

vzorek (nestabilní)	$K_2Fe^{+VI}O_2$
produkt rozkladu	$KFe^{+III}O_2$
charakter vzorku	Práškový vzorek, velikost zrn $\sim \mu m$
teplota rozkladu	$220^\circ C$
doba rozkladu	30 min
obohacení izotopem ^{57}Fe	50%
teplota žihání	$235^\circ C$
beamline	P01, PETRA III
energie svazku	14,41 keV
charakter záření	pulzní
energetická šířka	5 meV
doba náměru jednoho interferogramu	1 min

Tab. 7.1.: Tabulka parametrů experimentu NFS. Převzato z [2].

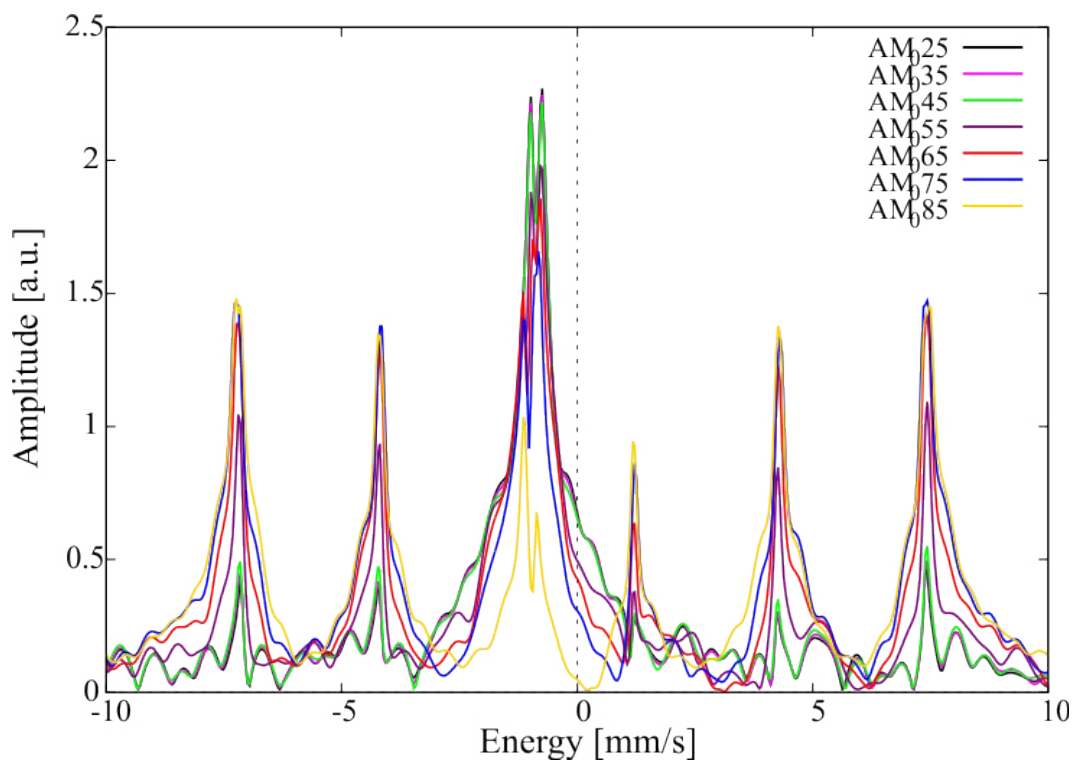


Obr. 7.1.: Mapa transformace oxidu vysokovaenčního železa $K_2Fe^{+VI}O_4$ při teplotě 235°C. Převzato z [2].

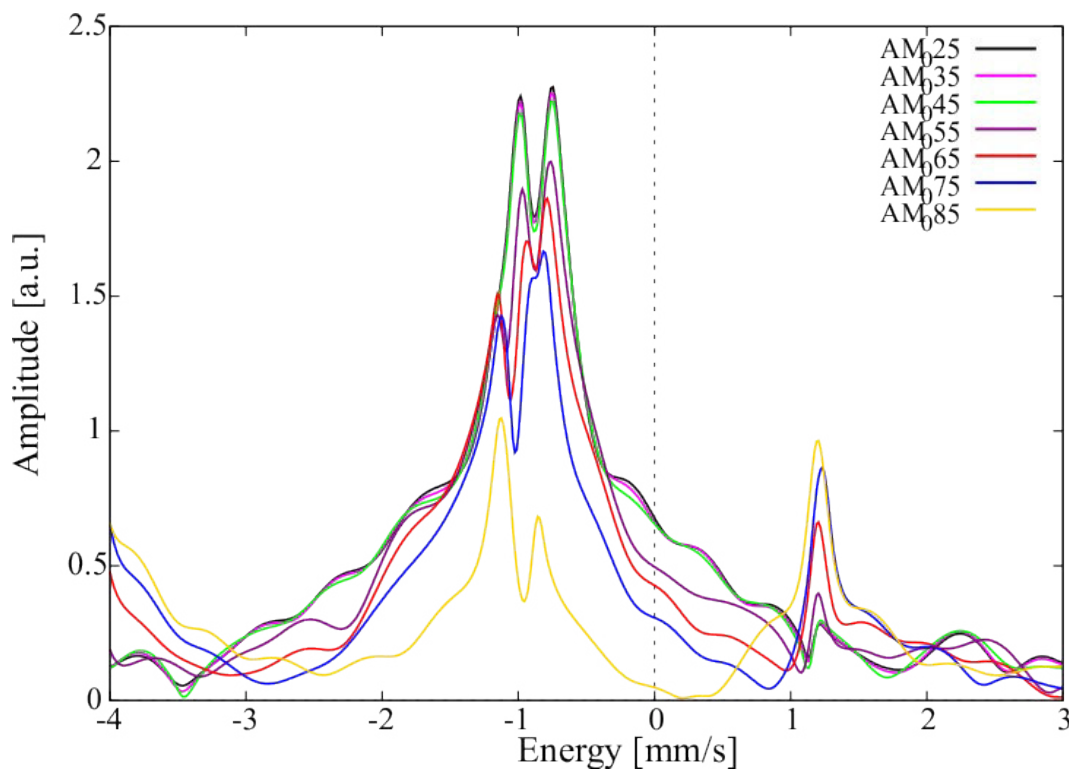
Na obrázku 7.1. je znázorněn na konturovém grafu průběh experimentu, kde osa x reprezentuje zpoždění signálu NFS za excitačním pulzem, osa y znázorňuje dobu žíhání a barevná škála odpovídá intenzitě detekovaného záření. Z charakteru kvantových záznejů je zřejmé, že kolem 60. minuty dochází k nejrychlejší transformaci.

Interferogramy byly zaznamenávány vždy po dobu jedné minuty. Experiment byl vyhodnocen po dvacátý interferogram. Od dvacátého do devadesátého interferogramu byla použita metoda extrapolace fází. Vybrané transformované interferogramy do energetické domény jsou vykresleny na obrázku 7.2.

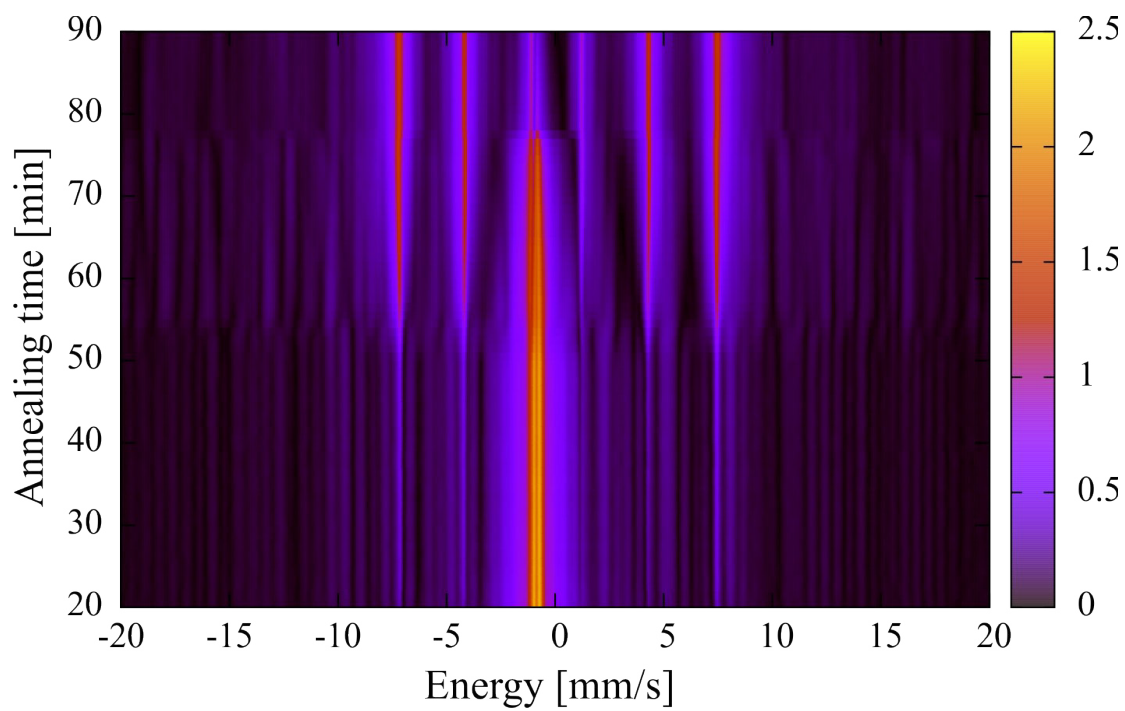
V obrázku 7.2 je patrná postupná změna spektrálních komponent v průběhu žíhání. Zásadní změny jsou v intervalu mezi 75. a 85. minutou, kdy dominantní singlet ustupuje dopozadí a začíná být výraznější sextet. Lze si také všimnout, že okolo 5 mm/s je výrazný pík, který může naznačovat přítomnost další spektrální komponenty. Může se jednat o meziprodukt vysokoteplotní přeměny. Na obrázku 7.3 je také zřejmé rozšíření píku v oblasti od -2 do 0 mm/s. Toto rozšíření může ukazovat na přítomnost meziproduktu. Nicméně pro interferogramy s delším časem žíhání již není splněna podmínka malé změny spektra a výsledek transformace tím bude výrazně ovlivněn. I přes to jsou v transformovaných datech patrné oblasti nejrychlejší krystalizace. Celková mapa spektrálních komponent je uvedena na obrázku 7.4.



Obr. 7.2.: Spektrum vybraných interferometrů v časech 25 min (černá), 35 min (růžová), 45 min (zelená), 55 min (fialová), 65 min (červená), 75 min (modrá) a 85 min (žlutá).



Obr. 7.3.: Zvětšená obůast spektra vybraných interferometrů v časech 25 min (černá), 35 min (růžová), 45 min (zelená), 55 min (fialová), 65 min (červená), 75 min (modrá) a 85 min (žlutá).



Obr. 7.4.: Mapa energetických spekter průběhu transformace oxidu vysokovalenčního železa za vysoké teploty (235°C).

Závěr

Fázový problém, kdy ztrácíme při detekci rozptýleného záření informaci o fázi, komplikuje vyhodnocování experimentů jaderného dopředného rozptylu. V textu byly popsány experimentální metody získávání fáze, ty jsou však technicky i časově velice náročné. V případě in-situ experimentů měřených v reálném čase jsou nepoužitelné.

Existují tři možné metody vyhodnocení interferogramů. Klasický přístup vyžaduje znalosti o měřeném vzorku, metoda Monte-Carlo využívá principu náhodného procesu k určení parametrů jednotlivých spektrálních komponent. Monte-Carlo metoda však není schopná dohledat spektrální komponenty, které nebyly na vstupu do fyzikálního modelu zadány.

V rámci této práce byla navržena a otestována metoda simulované fáze, která pomocí fáze získané z přibližného fitu experimentu umožňuje částečně dohledat chybějící spektrální komponenty. Nejdříve byla testována možnost přímého výpočtu fáze. Ta byla vypočítána z fitu experimentu a data byla navázána do modelové amplitudy v jednom kroku. Tento postup byl vyzkoušen na modelových sadách dat, a to dvou dubletů s chybějícím singletem, dvou sextetů s chybějícím singletem a dvou sextetů s chybějícím dubletem. Chybějící spektrální komponenty byly úspěšně dohledány. Přístup přímého výpočtu fáze metody simulované fáze byl testován také na reálných datech vzorku $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, i zde jsme byli schopni dohledat chybějící komponentu.

Dále byl testován přístup postupného zpřesňování fáze. Postup je analogií řešení fázového problému v rentgenové difrakci. Princip spočívá v postupném navazování experimentálních dat do fyzikálního modelu. Z takto upravené amplitudy se vypočítala modifikovaná fáze, která se použila pro převod do energetické domény v dalším iteračním kroku. Stěžejní částí procedury by měla být úprava amplitudy v energetické doméně. Zde se nepodařilo najít vhodnou úpravu, která by zaručila konvergenci iteračního procesu k očekávanému výsledku. Podařilo se však navrhnout modifikaci tohoto postupu (srovnávání amplitud), při kterém by konvergence byla pravděpodobnější. Návrh je však nutné ještě prověřit.

Třetí možnost zlepšení fyzikálního modelu pomocí metody simulované fáze je extrapolace fáze. Ta má využití především pro měření dynamických procesů, při kterých dochází k transformaci spektrálních komponent. Jedná se o dodání fáze do experimentálních dat, která se nepodařilo dostatečně přesně nafitovat. Výměna experimentálních dat zde probíhá naráz. Bylo by však vhodnější použít postupné navazování, čímž by se zpřesňovala i fáze experimentálních dat.

Metoda simulované fáze byla navržena za účelem dohledání chybějících spektrálních komponent pro usnadnění fitu experimentálních dat v programu CONUSS. Je schopna odhalit i malé chyby fitu, řádově 5 – 20%. Metoda přímého výpočtu fáze poskytuje dobré výsledky a je možné ji použít při vyhodnocování experimentů jaderného dopředného rozptylu.

Reference

- [1] Callens, R.; Coussement, R.; L'abbé, C.; Nasu, S.; Vyvey, K.; Yamada, T.; Yoda, Y. and Odeurs, J.: Stromboscopic detection of nuclear forward-scattered synchrotron radiation. *Physical Review B* **65** (2002) 180404(R). DOI: 10.1103/PhysRevB.65.180404.
- [2] Machala, L.; Procházka, V.; Miglierini, M.; Sharma, V. K.; Marušák, Z.; Wille, H. - C. and Zbořil, R.: Direct evidence of Fe(V) and Fe(IV) intermediates during reduction of Fe(VI) to Fe(III): a nuclear forward scattering of synchrotron radiation approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (2015) 21787-21790. DOI: 10.1039/C5CP03784K.
- [3] Miglierini, M.; Prochazka, V.; Stankov, S.; Svec, P., Sr.; Zajac, M.; Kohout, J.; Lancok, A.; Janickovic, D. and Svec, P.: Crystallization kinetics of nanocrystalline alloys revealed by in situ nuclear forward scattering of synchrotron radiation. *Phys. Rev. B* **86** (2012) 020202(R). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.020202.
- [4] Miglierini, M.: Evolution of structure and local magnetic fields during crystallization of HITPERM glassy alloys studied by in situ diffraction and nuclear forward scattering of synchrotron radiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 28239-28249. DOI: 10.1039/C5CP00245A.
- [5] V. Procházka, V. Vrba, D. Smrčka, R. Rüffer, P. Matúš, M. Mašláň, M.B. Miglierini - Structural transformation of NANOPERM-type metallic glasses followed in situ by synchrotron radiation during thermal annealing in external magnetic field - *Journal of Alloys and Compounds* **638** (2015) 398-404.
- [6] Cornacchia, M.: Lattices. In Winick, H. *Synchrotron Radiation Sources – A Primer*. River Edge, N.J.: World Scientific, c1994. ISBN: 978-981-02-1856-0.
- [7] Winickl, H.: Introduction and overview. In Winick, H. *Synchrotron Radiation Sources – A Primer*. River Edge, N.J.: World Scientific, c1994. ISBN: 978-981-02-1856-0.

- [8] Germany's largest accelerator centre. *Deutsches Elektronen-Synchrotron. DESY*. [online]. © 2015 [2016-05-02]. Dostupné z: http://www.desy.de/index_eng.html.
- [9] Home. *ESRF | The European Synchrotron*. [online]. 10.5.2016 [2016-05-01]. Dostupné z: <http://www.esrf.eu/home.html>.
- [10] Home. *SPring – 8 Web Site*. [online]. 25.04.2016 [2016-05-01]. Dostupné z: <http://www.spring8.or.jp/en/>.
- [11] Schlueter, R., D.: Wiggler and undulator insertion devices. In Winick, H. *Synchrotron Radiation Sources – A Primer*. River Edge, N.J.: World Scientific, c1994. ISBN: 978-981-02-1856-0.
- [12] Procházka, V.: *Neobvyklá Mössbauerova spektroskopie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014. ISBN: 978-80-244-4011-8.
- [13] Janeček, I.: *Atomová a jaderná fyzika. Díl II. Fyzika atomového jádra a fyzika elementárních částic a jejich interakcí*. Ostravská univerzita, Ostrava, 2007.
- [14] Fundamental Physical Constants from NIST. *National Institute of Standards and Technology*. [online]. 21.1.2016 [2016-05-02]. Dostupné z: <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>.
- [15] Sedlák, B. a Kuz'min, R. N.: *Jaderné rezonanční metody ve fyzice pevných látek*. Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 1978.
- [16] Atomic Weight of Iron. *Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weight*. [online]. © 2007-2015 [2016-05-02]. Dostupné z: <http://www.ciaaw.org/iron.htm>.
- [17] Röhlberger, R.: *Nuclear Condensed Matter Physics with Synchrotron Radiation*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2004. ISBN 978-3-540-23244-5.
- [18] Seto, M.; Yoda, Y.; Kikuta, S.; Zhang, X. W. A Ando, M.: Observation of Nuclear Resonant Scattering Accompanied by Phonon Excitation Using Synchrotron Radiation. *Phys. Rev. Lett.* [online] **74** (1995) 3828. DOI: 10.1103/PhysRevLett.74.

3828. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.74.3828>.

[19] Sinmyo, R.; Glazyrin, K.; McCammon, C.; Kuppenko, I.; Kantor, A.; Potapkin, V.; Chumakov, A.I.; Rüffer, R. a Dubrovinsky, L.: The influence of solid solution on elastic wave velocity determination in (Mg,Fe)O using nuclear inelastic scattering. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* [online] **229** (2014) 16 – 23. DOI: 10.1016/j.pepi.2013.12.002. ISSN 00319201. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0031920113001921>.

[20] Sturhahn, W. a Kohn, V. G.: Theoretical aspects of incoherent nuclear resonant scattering. *Hyperfine Interact.* **123/124** (1999) 367. DOI: 10.1023/A:1017071806895. ISSN 03043834. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1017071806895>.

[21] Rüffer, R.; Gerdau, E.; Rüter, H. D.; Sturhahn, W.; Hollatz, R. a Schneider, A.: Pure Nuclear Reflection in Case of Nuclear Level Crossing. *Physical Review Letters*, **63** (1989) 2677. 10.1103/PhysRevLett.63.2677. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.63.2677>.

[22] SETO, M.; MASUDA, R.; HIGASHITANIGUCHI, S.; KITAO, S.; KOBAYASHI, Y.; INABA, C.; MITSUI T. a YODA, Y.: Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectroscopy. *Physical Review Letters*, **102** (2009) 217602-1. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.217602. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.217602>

[23] Sturhahn, W. a Gerdau, E.: Evaluation of time-differential measurements of nuclear-resonance scattering of x rays. *Physical Review B*, **49** (1994) 7-22.

[24] Kunz, C.: Synchrotron radiation:third generation sources. *Journal of Physics: Condensed Matter* **13** (2001) 7499-7510.

[25] Ruby, S. L.: Mossbauer experiments without conventional sources. *Le Journal de Physique Colloques* **12** (1974) 35: C6-209. DOI: 10.1051/jphyscol:1974623.

- [26] Kagan, Yu. M.; Afanas'ev, A. M. a Kohn, V. G.: On excitation of isomeric nuclear states in a crystal by synchrotron radiation. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **12** (1978) 165.
- [27] Gerdau, E.; Ruffer, R.; Winkler, H.; Tolksdorf, W.; Klages, C. P. a Hannon, J. P.: Nuclear Bragg diffraction of synchrotron radiation in yttrium iron garnet. *Physical Review Letters* **54** (1985) 835.
- [28] *Advanced Photon Source*. [online]. [2016-05-01]. Dostupné z: <https://www1.aps.anl.gov/>.
- [29] Shvyd'ko, Y. V.: Nuclear resonant forward scattering of x rays: Time and space picture. *Physical Review B* **59** (1999) 9132.
- [30] Vogl, G. And Sepiol, B.: Diffusion in crystalline materials. *Hyperfine Interactions* **123/124** (1990) 595-609.
- [31] Hauptman, H. A.: *Twentieth Century Harmonic Analysis — A Celebration: The Phase Problem of X-ray Crystallography*. Springer Netherlands, 2001. str 163 – 171. [Online]. ISBN: 978-94-010-0662-0.
- [32] Sturhahn, W.: Phase problem in synchrotron Mössbauer spectroscopy. *Physical Review B* **63** (2001) 094105-1. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.094105.
- [33] Callens, R.; L'abbé, C.; Meersschaut, J.; Serdons, I.; Sturhahn, W. a Toellner, T. S.: Phase determination in nuclear resonant scattering using a velocity drive as an interferometr and phase shifter. *Physical Review B* **72** (2005) 081402(R). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.081402.
- [34] Gabor, D.: Microscopy by Reconstructed Wave-Fronts. *Proc. Roy. Soc. A*, **197** (1949) 454.
- [35] Brown, D. E.: Nuclear Dynamical Diffraction Using Synchrotron Radiation. Stanford, 1993. Disertační práce. Stanford Linear Accelerator Centre, Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Stanford University.

- [36] Baron, A. Q. R.: Resonant Nuclear Scattering of Synchrotron Radiation: Detecto Development and Specular Scattering from a Thin Layer of ^{57}Fe . Stanford, 1995. Stanford Linear Accelerator Centre, Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Stanford University.
- [37] Sturhahn W.: CONUSS and PHOENIX: Evaluation of nuclear resonance scattering data. *Hyperfine Interaction*, 125 (2006) 149-172.
- [38] Shvyd'ko, Y. V.: Motif: Evaluation of time spectra for nuclear forward scattering. *Hyperfine Interactions*, **125** (2000) 173–188. DOI:10.1023/A:1012633620524.
- [39] Sajti, Sz.; Deák, L.; Bottyán, L.: Fitsuite a general program for simultaneous fitting (and simulation) of experimental data. 2009. arXiv preprint arXiv:0907.2805.
- [40] Procházka, V.; Vrba, V.: Hubert User Guide: Software for NRS time spectra analysis. Olomouc, 2015.
- [41] PRESS, W.: H. *Numerical recipes in C: the art of scientific computing*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1992. ISBN 0-521-43108-5.
- [42] Tronc, E.; Chanéac, C. a Jolivet, J. P.: Structural and Magnetic Characterization of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 139 (1998) 93-104.
- [43] Zbořil, R.: Iron(III) Oxides from Thermal Processes – Synthesis, Structural and Magnetic Propertiess, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Application. *Chem. Mater.* 14 (2002) 969-982. DOI: 10.1021/cm0111074.

Příloha A

54
0 ===DOMÉNA SPEKTRA (1-časová doména, 2-energetivká doména)===
1: 2
0 ===OVLIVNĚNÍ (1-reálné, 2-imaginární, 3-obou)===
2: 3
0 ===POČET KROKŮ ITERAČNÍHO CYKLU===
3: 1
0 ===TYP ÚPRAVY AMPLITUDY (2-Gaussova fce; 5-useknutý Gauss; 6-násobení obdélníkem)===
4: 0
0 ===GRAF(1-vykreslí soubor COMPARE.dat)===
5: 1
0 ===VYHLAZENÍ DAT MIMO DANÝ INTERVAL (58:-59:)
6: 0
0 ===ČÍSLO PRVNÍHO PRACOVNÍHO ADRESÁŘE===
7: 50
0 ===ČÍSLO POSLEDNÍHO PRACOVNÍHO ADRESÁŘE===
8: 50
0 === ===
9: 0
0 === ===
10: 0
0 === ===
11: 0
0 === ===
12: 0
20: 0
50: 0
0 ===PARAMETR MI GAUSSOVSKÉ FCE===
51: 0.75
0 ===PARAMETR SIGMA GAUSSOVSKÉ FCE===
52: 7.0
0 ===TIME MIN===
53: 20.0
0 ===TIME MAX===
54: 180.0
0 ===MÍRA AMPLITUDY EXPERIMENTÁLNÍCH DAT [%]===
55: 1.0
0 ===MÍRA PŮVODNÍ AMPLITUDY [%]===
56: 0.0
0 === ===
57: 0.0
0 ===VELIKOST neOŘEZU ZLEVA (-113.64354 až 0) [mm/s]===
58: 0.0
0 ===VELIKOST neOŘEZU ZPRAVA (0 až 113.64354) [mm/s]===
59: 0.0
0 ===STŘED GAUSSE S UŘÍZNUTOU ŠPIČKOU // OBDÉLNÍKU [v mm/s]
60: 0.75
0 ===ŠÍŘKA GAUSSE S UŘÍZNUTOU ŠPIČKOU // OBDÉLNÍKU [v mm/s]
61: 10
0 === VÝŠKA OBDÉLNÍKU (v a.u.)
62: 1.1
97: 0.0
98: 0.0
99: 0.0
100:0.0