

INSTITUTUL POLITEHNIC "T R A I A N V U I A" TIMISOARA
Facultatea de Electrotehnică

LUCRARE DE DOCTORAT

UTILIZAREA CALCULATORULUI IN SPECTROMETRIA DE MASA

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

CONDUCATOR ȘTIINȚIFIC
Prof. dr. ing. A.ROGOJAN

DOCTORAND:
Ing.G.TODEREAN

- 1 9 8 1

INSTITUTUL POLITEHNIC TIMIȘOARA	
DISC	CA
Voluntul Nr.	406 799
Dușap	13 F

C U P R I N S

INTRODUCERE

1. STADIUL ACTUAL AL UTILIZARII CALCULATORULUI IN SPECTROMETRIA DE MASA	... 7
1.1. Considerații generale asupra necesității utili- zării calculatoarelor în spectrometria de masă	... 7
1.1.1. Părțile componente ale unui spectrometru de masă și rolul lor	... 7
1.1.2. Forma datelor furnizate de un spectrometru de masă și posibilitățile de utilizare a a- cestor date	... 9
1.1.3. Parametrii principali care descriu și influ- ențează performanțele spectrometrelor de masă	... 13
1.2. Stadiul actual al prelucrării datelor furnizate de spectrometrele de masă cu destinație terestră...	16
1.3. Cerințe și limitări impuse spectrometrelor de masă destinate cercetărilor spațiului cosmic și stadiul actual de rezolvare a lor	... 18
1.4. Stadiul actual al utilizării calculatoarelor la spectrometrele de masă destinate cercetărilor spațiului cosmic	... 21
2. CUPLAJ "ON-LINE" SPECTROMETRU DE MASA CUADRU- POLAR-CALCULATOR	... 24
2.1. Spectrometrul de masă cuadrupolar	... 24
2.1.1. Descrierea aparatului	... 24
2.1.2. Analizorul de masă cuadrupolar	... 26
2.1.3. Condițiile de stabilitate necesare pentru realizarea unui analizor de masă cuadrupolar	... 31
2.1.4. Blocul electronic al spectrometrului	... 34

...//...

2.2. Caracteristicile convertoarelor analog nume- rice utilizate la cuplajul "on line" spectro- metru de masă-calculator	...	37
2.2.1. Limitări în viteza de baleiaj a unui spec- trometru de masă	...	37
2.2.2. Metodă de calcul a frecvenței de eşantionare a unui spectru de masă	...	41
2.2.3. Timpul de conversie analog numerică	...	45
2.3. Calculatorul realizat pe baza microprocesorului 8080	...	46
2.3.1. Structura sistemului de calcul	...	46
2.3.1.1. Generatorul de tact	...	48
2.3.1.2. Controlul stărilor transmise pe liniile de date	...	49
2.3.1.3. Unitatea centrală	...	51
2.3.1.4. Memoria sistemului	...	53
2.3.1.5. Comanda pas cu pas sau instrucție cu in- strucție	...	54
2.3.2. Dispozitive periferice	...	59
2.3.2.1. Tastatura	...	59
2.3.2.2. ieşirea analogică programabilă	...	62
2.3.2.3. Intrarea de la convertorul analog numeric	...	63
2.3.2.4. Convertorul analog numeric cu detecție de maxim	...	65
2.3.2.5. Cititorul de bandă perforată	...	69
2.4. Programele sistemului de calcul	...	71
2.4.1. Biblioteca aritmetică în sistemul cu virgulă mobilă	...	71
2.4.1.1. Considerații generale	...	71
2.4.1.2. Reprezentarea numerelor în calculator	...	73
2.4.1.3. Adunarea și scăderea	...	75
2.4.1.4. Înmulțirea	...	78
2.4.1.5. Impărțirea	...	80
2.4.1.6. Negativarea unui număr	...	80
2.4.1.7. Transformarea din sistemul binar în siste- mul cu virgulă mobilă	...	80
2.4.1.8. Transformarea din sistemul cu virgulă mo- bilă în cod BCD	...	82

...//...

2.4.1.9. Transformarea din cod BCD în sistemul cu virgulă mobilă	...	82
2.4.2. Programe pentru achiziția datelor	...	84
3. ÎMBUNĂTĂȚIREA PARAMETRILOR DE FUNCȚIONARE AI SPECTROMETRELOR DE MASA PRIN REALIZAREA CUPLAJULUI CU CALCULATORUL	...	90
3.1. Creșterea sensibilității spectrometrului	...	90
3.2. Creșterea preciziei de determinare a parametrilor spectrelor de masă prin utilizarea sistemului de achiziție	...	93
3.3. Metodă de calcul pentru creșterea rezoluției în cazul eşantionării spectrului de masă	...	101
3.3.1. Considerații generale	...	101
3.3.2. Particularitățile cazului real când funcția este dată sub formă tabelată	...	103
4. METODE HEURISTICE UTILIZATE LA PRELUCRAREA DATELOR DIN SPECTROMETRIA DE MASA	...	117
4.1. Formularea problemei	...	117
4.2. Algoritm pentru determinarea formulei chimice brute	...	119
4.2.1. Algoritm care utilizează parametri auxiliari	...	119
4.2.2. Algoritm care utilizează un tablou auxiliar	...	120
4.2.3. Algoritm care pornește de la o soluție particulară	...	125
4.3. Compararea algoritmilor de calcul prezentați	...	132
5. CONCLUZII	...	135
BIBLIOGRAFIE	...	139
ANEXE	...	146

INTRODUCERE

În stadiul actual de dezvoltare a aparaturii științifice de cercetare din diverse domenii, utilizarea calculatoarelor devine tot mai necesară atât pentru comandă și control, cât și pentru achiziția datelor, prelucrarea lor și îmbunătățirea performanțelor acestei aparaturi.

Pe de altă parte creșterea densității de componente electronice și a puterii de calcul pe unitatea de volum permite introducerea sistemelor de calcul realizate cu circuite integrate pe scară largă în domenii noi, ducând la obținerea unor performanțe deosebite, la o mai mare maleabilitate și funcționalitate a sistemelor realizate astfel. În acest sens există tendința trecerii de la sistemele "on-line", în care unul sau mai multe aparate sînt cuplate la un calculator, la sistemele "in-line", în care calculatorul este înglobat în aparat ca parte componentă a acestuia.

Spectrometrele de masă constituie aparate complexe de analiză cu aplicații în multe domenii atât în cercetare cât și în industrie, impunînd în stadiul actual de dezvoltare a lor utilizarea calculatoarelor pentru realizarea tuturor funcțiilor enumerate mai sus /1,2,3/. În prezent există cuplaje "on-line" între spectrometre de masă și calculatoare de capacitate medie sau mare, dar nu s-a ajuns la o părere unanimă în ce privește modul de organizare a informației în acest domeniu /4/. Prin dezvoltarea și utilizarea sistemelor multimicroprocesor, considerăm că se vor realiza în viitor sisteme automate de prelucrare a datelor spectrometrice de masă pentru domenii specifice de analiză, conform unor algoritmi de calcul adecvați /5/. În acest fel s-ar mări mult eficiența spectrometrelor de masă, aparate care dau într-un timp scurt o cantitate mare de informație sub forma așa numitelor spectre de masă. Sistemele multimicroprocesor care s-ar utiliza în acest domeniu pot constitui sisteme de

calculul satelit pentru controlul, comanda și selectarea datelor care urmează să se prelucreze pe un calculator central, în cazul unor analize mai complexe, nespecifice.

Spectrometrele de masă fiind aparate de analiză foarte sensibile, s-au impus în majoritatea programelor de cercetări ale spațiului cosmic, atât pentru studiul păturilor superioare ale atmosferei terestre, cât și pentru studiul atmosferei altor planete /6/. Deși stadiul actual al dezvoltării spectrometrelor de masă pentru cercetare în condițiile terestre este avansat, realizarea unor spectrometre de masă destinate cercetărilor spațiale ridică probleme de cercetare deosebite în vederea găsirii unor soluții noi adecvate. La realizarea unui spectrometru de masă destinat cercetărilor spațiale se impun limitări în puterea electrică consumată, în gabarit, în greutate, precum și o funcționare corectă la variații mari de temperatură, rezistență la vibrații, domeniu dinamic ridicat (raportul între semnalul cel mai mare și cel mai mic care mai pot fi măsurate), sensibilitate mare, viteză mare de lucru, flexibilitate mare în efectuarea măsurărilor, fiabilitate ridicată /7,8,9/.

Unele din aceste cerințe se pot îndeplini prin realizarea părții analogice a aparatelor cu circuite integrate care au performanțe deosebite. Există însă limitări care ar putea fi depășite în stadiul actual de dezvoltare tehnologică doar prin utilizarea unor sisteme de calcul integrate pe scară largă (microprocesoare) cuplate în sistem "in-line" cu astfel de aparate /10/. De asemenea reducerea numărului imens de date furnizate de spectrometrele de masă utilizate în cercetarea spațiului cosmic, în vederea transmiterii spre Pământ a unor informații cantitativ reduse și calitativ superioare, impune selectarea și prelucrarea primară a datelor prin utilizarea unor sisteme de calcul care să lucreze "in-line" cu spectrometrele lansate în spațiul cosmic. Această reducere de date este necesară pentru a nu încărca mult sistemul de telemetrie și a crește eficiența experimentelor spațiale de acest gen /10/.

Dificultățile tehnice care se ivesc la realizarea

spectrometrelor de masă destinate cercetărilor spațiului cosmic nu au permis decât unor țări avansate din punct de vedere tehnologic să construiască astfel de aparate. De exemplu spectrometre de masă de tip cuadrupolar, tipul studiat și construit de noi, au fost realizate doar de următoarele țări : SUA, URSS, Japonia, RFG (conform informațiilor bibliografice care le avem) /6/.

În ceea ce privește realizarea sistemelor de calcul cuplate cu spectrometre de masă destinate cercetărilor spațiului cosmic, există pe plan mondial sisteme numerice care efectuează diverse funcții de comandă și control fără a realiza o prelucrare primară a datelor /11,12,13,14/.

Obiectul prezentei lucrări se situează pe linia extinderii utilizării microprocesoarelor în aparatura destinată cercetării spațiului cosmic, având aplicații și în aparatura de analiză cu destinație terestră. Lucrarea constituie sinteza cercetărilor întreprinse de autor în acest domeniu începând din anul 1972, în cadrul Institutului de Tehnologie Izotopică și Moleculară din Cluj-Napoca. Vom prezenta în continuare principalele realizări obținute în cadrul acestei cercetări.

Autorul a conceput și experimentat partea de electronică a unui spectrometru de masă de tip cuadrupolar destinat cercetării spațiului cosmic precum și interfața cu sistemul de telemetrie și telecomandă. Un exemplar al acestui aparat a fost lansat pe racheta sovietică de mare altitudine (1500 km) de tip Intercosmos - Vertical 7 în anul 1978 și o nouă variantă a aparatului s-a utilizat pe racheta Vertical 9 lansată în anul 1980 /15/. Spectrometrul de masă cuadrupolar a fost cuplat "on-line" cu un calculator realizat de autor pe baza microprocesorului 8080 /16/. Cuplajul celor două aparate a permis stabilirea, pe baza unei metode de calcul originale, a frecvenței optime de eșantionare a unui spectru de masă în vederea transmiterii lui spre Pământ către stațiile de urmărire /17/. De asemenea pe cuplajul realizat s-au studiat posibilitățile de îmbunătățire a parametrilor de funcționare a spectrometrului de masă și s-au implementat și

testat: algoritmi noi de prelucrare a informației din acest domeniu. Prin realizarea unor programe adecvate de achiziție a datelor de la spectrometrul de masă cuadrupolar s-a demonstrat posibilitatea de creștere a sensibilității spectrometrului, de îmbunătățire a raportului semnal/zgomot și de creștere a domeniului dinamic. Îmbunătățirea acestor parametri este importantă în cazul utilizării spectrometrelor de masă pentru măsurători izotopice, măsurători care constituie obiectivul principal al grupului de cercetări spațiale din cadrul institutului.

Datele obținute cu ajutorul programelor de achiziție au fost prelucrate pe un calculator de capacitate medie (Nova 3) conform unor algoritmi de calcul originali demonstrându-se posibilitatea de creștere prin calcul a rezoluției unui spectrometru de masă. Posibilitatea de creștere prin calcul a rezoluției este importantă deoarece limitările impuse spectrometrelor de masă cu destinație spațială nu permit obținerea unei rezoluții ridicate pe alte căi.

Prin implementarea pe sistemul de calcul a unei biblioteci aritmetice care operează cu numerele reprezentate în sistemul cu virgulă mobilă /18/, realizată de autor, a fost posibilă testarea unor algoritmi originali de prelucrare off-line a informației furnizate de la spectrometrele de masă terestre de înaltă rezoluție /19/ (indiferent de tipul spectrometrului). Acest fapt constituie o aplicație posibilă a sistemului de calcul la spectrometrele cu destinație terestră. În viitor vor putea fi realizate sisteme de calcul cu periferice adecvate și cu partea de software specifică, în vederea dotării spectrometrelor de masă care se produc în ITIM Cluj-Napoca în cadrul secției de microproducție.

Pe același sistem de calcul s-au testat de asemenea o serie de algoritmi de prelucrare a datelor rezultate de la un spectrometru de masă cu doi colectori, destinat analizei concentrației de deuteriu din apă. Acești algoritmi vor fi implementați pe un sistem automat de prelucrare a datelor, sistem care este în curs de realizare fiind bazat pe microprocesorul 8080 /20/.

Pentru achiziția datelor de la spectrometrele de masă terestre autorul a realizat în colaborare un convertor analog-numeric cu detector de maxim, convertor care poate lucra independent sau cuplat la sistemul de calcul /21/.

Un sistem de calcul bazat pe microprocesorul 8085 este în curs de realizare fiind propus să se utilizeze pentru comanda și controlul unui complex de aparate formate dintr-un spectrometru de masă cuadrupolar și două dispozitive de etalonare (concepute și realizate de autor în colaborare /22/) într-un experiment tehnologic pe o navă sovietică cu om la bord (odată cu lansarea cosmonautului român).

Lucrarea este organizată în 5 capitole totalizând 145 pagini și cuprinde 9 anexe, 42 figuri, 15 tabele și 94 titluri bibliografice.

Capitolul 1 prezintă problemele ridicate de utilizarea calculatoarelor în spectrometria de masă și o scurtă trecere în revistă a principalelor rezultate obținute pe plan mondial în acest domeniu.

În capitolul 2 este descris cuplajul "on-line" al spectrometrului de masă cuadrupolar destinat cercetărilor spațiului cosmic cu un calculator realizat pe baza microprocesorului 8080. Pentru înțelegerea modului de realizare a cuplajului este descris sumar spectrometrul de masă cuadrupolar. Sînt deduse de către autor condițiile de stabilitate care trebuie să le îndeplinească partea de electronică a spectrometrului pentru a obține o rezoluție impusă R /23/. Sînt prezentate de asemenea structura calculatorului, sistemul de operare, biblioteca aritmetică în sistemul cu virgulă mobilă, algoritmi și programele de conversie din cod BCD în sistemul cu virgulă mobilă și invers precum și programele de achiziție a datelor.

În capitolul 3 sînt prezentate metodele numerice originale de tratare a informației furnizate de cuplajul spectrometru de masă calculator, metode care duc la creșterea rezoluției și a sensibilității spectrometrului de masă. Sînt arătate rezultatele obținute cu ajutorul cuplajului realizat.

Capitolul 4 prezintă metode heuristice noi cu aplicații în prelucrarea off-line a spectrelor de masă, precum și rezultatele obținute prin implementarea acestora pe sistemul de calcul bazat pe μ P 8080.

Capitolul 5 este un capitol de concluzii și perspective. Sînt trecute în revistă rezultatele obținute și perspectivele care se întrevăd prin utilizarea sistemelor multimicroprocesor în aparatura complexă de analiză.

Doresc să mulțumesc tovarășului profesor dr.ing. Rogojan Alexandru, conducătorul prezentei teze de doctorat, pentru îndrumarea atentă și competentă pe care mi-a acordat-o, pentru sugestiile și reflexiile critice primite din partea domniei sale. Discuțiile purtate cu tovarășul profesor Rogojan Alexandru au fost de fiecare dată deosebit de fructuoase pentru mine.

De asemenea doresc să mulțumesc tov.prof.dr.doc. Victor Morcea, membru corespondent al Academiei RSR, directorul Institutului de Tehnologie Izotopică și Moleculară din Cluj-Napoca, pentru discuțiile purtate, pentru receptivitatea domniei sale față de tendințele noi în domeniul calculatoarelor și electronicii, pentru entuziasmul cu care a aderat la ideea introducerii microprocesoarelor în aparatura de analiză din fizică, pentru tot sprijinul și facilitățile acordate în acest sens.

Adresez mulțumiri tovarășului dr.doc.V.Istomin, șeful Laboratorului de spectrometrie de masă pentru cercetări spațiale din cadrul Institutului de Cercetări cosmice din Moscova, pentru sprijinul și interesul încurajator care l-a manifestat față de realizarea ideilor de bază ale lucrării atît în perioada în care am lucrat în laboratorul condus de domnia sa, cît și la toate întîlnirile de lucru pentru testarea în comun a aparatului destinat lansării.

Mulțumesc matematicianului Ioan Covaici cu care am colaborat la elaborarea unor părți ale lucrării, precum și tuturor colegilor care într-un fel sau altul și-au adus aportul la realizarea lucrării.

Capitolul 1

STADIUL ACTUAL AL UTILIZĂRII CALCULATOARELOR ÎN SPECTROMETRIA DE MASA

1.1. Considerații generale asupra necesității utilizării calculatoarelor în spectrometria de masă

Este dificil de determinat, nefiind întotdeauna certă, limita la care complexitatea unui sistem impune utilizarea calculatorului sau realizarea unei unități specializate de control. Pentru ilustrarea complexității spectrometrelor de masă din punct de vedere al comenzii, controlului și prelucrării datelor, vom schița în cele ce urmează:

1. părțile componente ale unui spectrometru de masă și rolul lor;
2. forma datelor furnizate de un spectrometru de masă și posibilitățile de utilizare a acestor date, prin prelucrarea lor;
3. parametrii principali care descriu și influențează performanțele spectrometrelor de masă.

1.1.1. Părțile componente ale unui spectrometru de masă și rolul lor

Spectrometrele de masă sînt aparate complexe folosite în scopul studierii substanțelor aflate în stare gazoasă, lichidă sau solidă, scop care se realizează prin transformarea probei într-un fascicul de ioni și analiza acestuia.

Principalele părți componente ale spectrometrelor de masă sînt (fig.1):

1. sistemul de producere a fasciculului de ioni,
2. sistemul de analiză a ionilor (separatorul de ioni),
3. sistemul de detecție a ionilor,

4. sistemul de vidare a primelor două părți și a căilor de acces dintre primele 3 părți,
5. sistemul electronic de comandă și control al tuturor părților componente.

1. Sistemul de producere a fasciculului de ioni este compus la rîndul său din:

- un sistem de introducere a probelor, cu specificația oă probele lichide se introduc după o prealabilă trecere a lor în stare de vapori;
- o cameră de ionizare în care moleculele substanței probă, sînt ionizate, iar în cazul substanțelor solide aici se efectuează trecerea lor în stare de vapori;
- un sistem de accelerare, care extrage ionii din camera de ionizare și îi accelerează formînd un fascicul de ioni,

Există o gamă largă de posibilități de realizare a fiecărei părți componente a sistemului de producere a fasciculului de ioni /24/ și de combinare a acestora. De exemplu ionizarea moleculelor substanței care se analizează se poate realiza prin:

- bombardarea cu un fascicul de electroni, descărcarea în arc sau scînteie, evaporarea și ionizarea în vid în prezența unor cîmpuri electrice puternice (constante sau de radiofrecvență), termoionizarea, ionizarea prin bombardare cu ioni, fotoni (inclusiv fascicul laser), atomi metastabili. La spectrometrul de masă realizat de autor în colaborare pentru cercetarea spațiului cosmic, ionizarea se realizează prin bombardarea cu un fascicul de electroni avînd intensitatea stabilizată /25/.

2. Sistemul de analiză a ionilor, separă fasciculul de ioni în fascicule de ioni de aceeași masă specifică $m_i/q_k e$ unde: m_i este masa ionului de specie i , q_k este numărul de sarcini elementare purtate de ionul de specie i , iar e este sarcina elementară. Dacă $q_k=1$ se poate deduce direct masa ionilor.

Există o mare varietate de sisteme de analiză a fasciculului de ioni /26/ (sisteme care dau tipul spectrome-

trului de masă), de exemplu: cu câmp magnetic transversal (sectorial, toroidal), cu câmp electric cuadrupolar, cu timp de zbor, cu combinații între câmp electric și magnetic, ciclodidal, etc. Dintre acestea, din motive care nu le prezentăm aici, pentru spectrometrul destinat cerșetărilor spațiale realizat de noi, am ales analizorul cuadrupolar. Principiul de separare a ionilor în acest tip de analizor va fi prezentat în subcapitolul 2.1.2.

3. Sistemul de detecție transformă fasciculele de curenți ionici rezultate din analizorul de mase, având intensitatea foarte mică (10^{-12} - 10^{-19} A) în semnale electrice care pot fi înregistrate analogic sau numeric /26/.

4. Sistemul de vidare are rolul de a asigura o presiune de 10^{-3} până la 10^{-4} torri în sistemul de producere a fascicului de ioni și de 10^{-5} - 10^{-6} torri în restul spectrometrului.

Pentru comanda, controlul și corelarea funcționării părților componente ale unui spectrometru de masă cu o eficiență ridicată este necesară utilizarea calculatorului /27,28/. În figura 1 sînt notate cu asterisc părțile componente ale unui spectrometru de masă unde este utilă cuplarea calculatorului.

1.1.2. Forma datelor furnizate de un spectrometru de masă și posibilitățile de utilizare a acestor date

Am arătat că în analizorul de mase al unui spectrometru, ionii sînt separați după masa lor specifică.

În cazul analizorului de mase cuadrupolar, de care ne-am ocupat noi, câmpul electric cuadrupolar acționînd asupra fascicului de ioni va imprima ionilor de diferite mase specifice, diferite traiectorii. Astfel pentru anumiți parametri ai acestui câmp, doar ionii de o anumită masă specifică vor avea traiectorii stabile, ajungînd la fanta de ieșire din analizorul de mase și putînd fi detectați de sistemul de detecție.

Schimbînd parametrii câmpului cuadrupolar, se

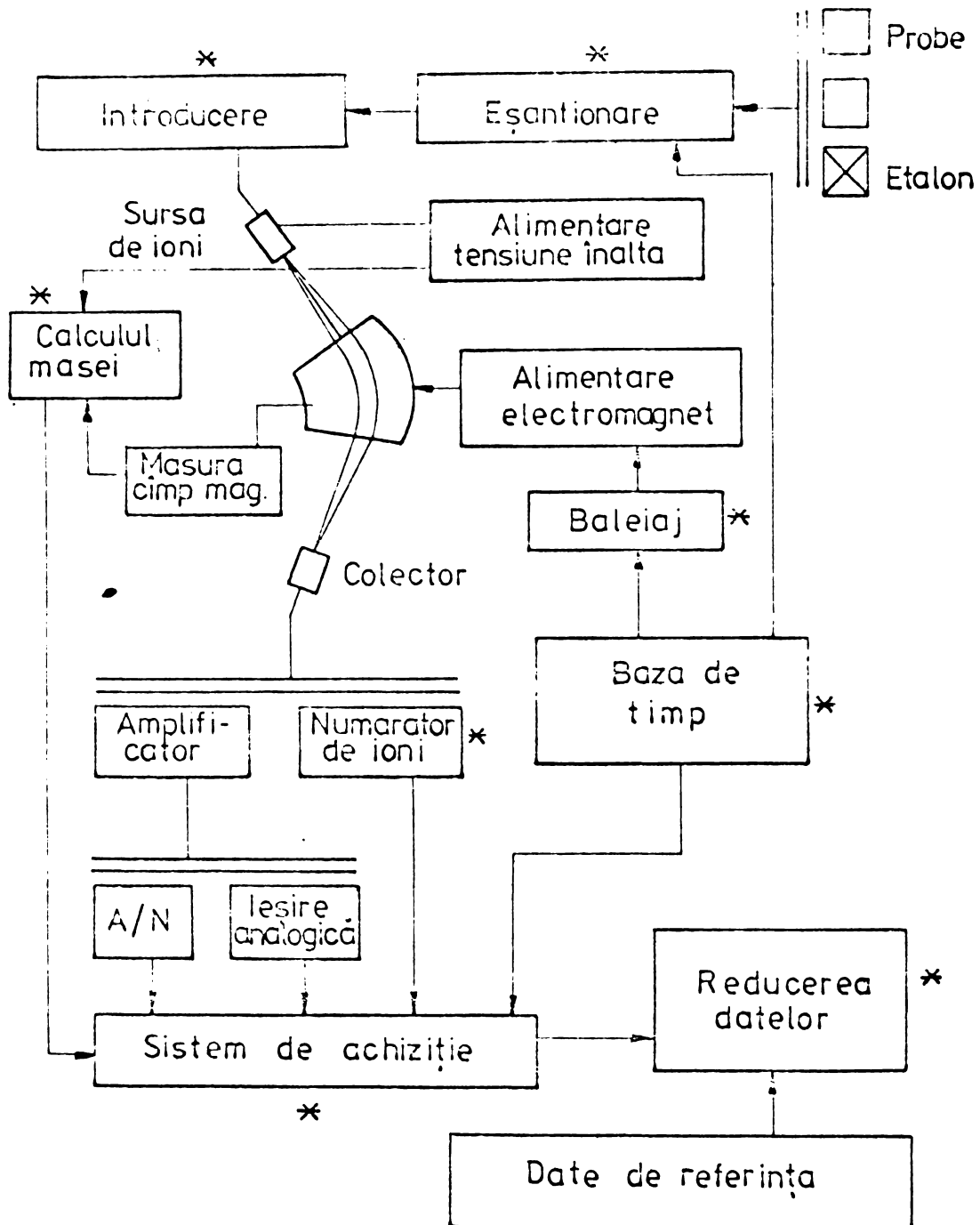


Fig. 1

Fig.1. Părțile componente ale unui spectrometru de masă.

* punctele pentru cuplarea calculatorului.

va schimba masa specifică a ionilor care vor descrie o traiectorie stabilă, străbătînd astfel analizorul de mase. Prin realizarea unui baleiaj liniar în timp, a parametrilor cîmpului cuadrupolar, la sistemul de detecție se va înregistra un spectru de masă. Rezultă că informația dată de un spectrometru de masă este de formă bidimensională:

$$y = f(x) \quad (1)$$

în care y reprezintă intensitățile curenților ionici generați de ioni avînd masa specifică x .

Din relația (1) se observă că spectrele de masă pot fi memorate sub formă numerică prin perechi de valori $y_1 - x_1$. Valorile y_1 pot reprezenta curenți, tensiuni, variații în intensitate luminoasă, etc, iar valorile x_1 pot reprezenta timp, cîmp magnetic, tensiuni, curenți etc.

În cazul realizării unui baleiaj liniar al parametrilor diferitelor tipuri de analizoare de masă, masele specifice apar în spectrul de masă după o anumită funcție de timp /29/, funcție care depinde de tipul analizorului.

Pentru spectrometrul de masă de tip cuadrupolar, masele apar în funcție de timp după o relație liniară de forma:

$$m = m_0 + k_1 t \quad (2)$$

În figura 2 este arătat spectrul de masă al gazului rezidual obținut la spectrometrul cuadrupolar Varian-AMP-04. Din acest spectru de masă se pot deduce elementele componente ale gazului rezidual și abundențele lor conform tabelului 1.

În cazul substanțelor organice sau în cazul amestecurilor de gaze numărul picurilor (termenul "pic" se utilizează pentru vîrfurile înregistrate la o anumită masă specifică) înregistrate într-un spectru de masă poate crește pînă la cîteva sute sau chiar mii /30/.

Prin prelucrarea informației primare rezultată de la spectrometrele de masă, se pot rezolva prin algoritmi

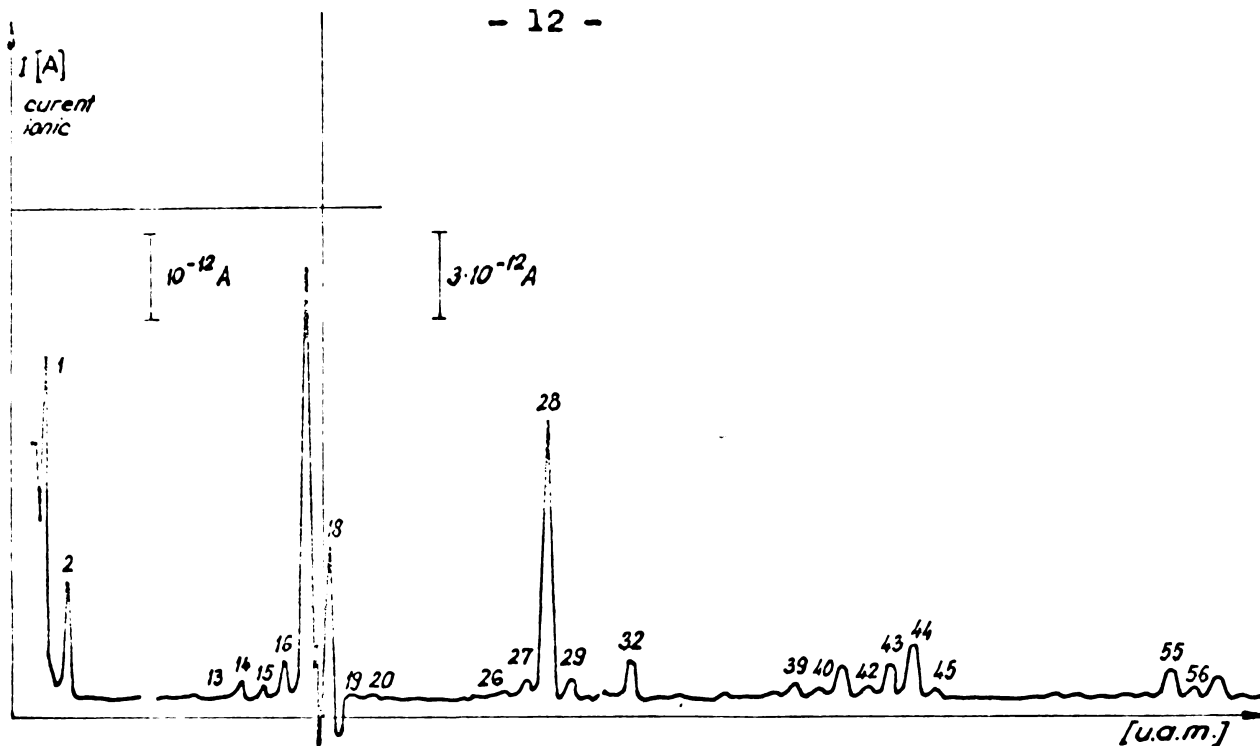


Fig.2. Spectrul de masă al gazului rezidual rezultat de la spectrometrul de masă cuadrupolar Varian-AMP-04.

Tabelul 1.

Masa specifică	Tipul ionilor	Masa specifică	Tipul ionilor
1	H^+	18	H_2O^+
2	H_2^+	19	HDO^+
12	$^{12}C^+$	20	Ar^{++}
14	$^{14}N^+$	28	$^{14}N_2^+$
15	$^{13}CH_3^+$ și $^{15}N^+$	29	$^{14}N^{15}N^+$
16	O^+	32	O^+
17	OH^+	40	Ar^+

de calcul adecvați, pe lângă compoziția calitativă și cantitativă a probelor studiate și o serie de alte probleme de

analiză și cercetare /24/, printre care amintim:

- determinarea masei exacte a elementelor și a izotopilor elementelor /31/;
- determinări structurale pentru stabilirea compoziției amestecurilor de hidrocarburi, pentru reacțiile petrochimice și urmărirea proceselor în industria chimică /29/;
- determinarea abundențelor izotopice naturale, cu aplicații în studiul și depistarea materialelor nucleare /24/;
- în hidrologie, geologie, meteorologie pentru studiul vârstei sau genezei probelor și a mișcării materiei în natură;
- studiul proceselor de ionizare a atomilor și moleculelor;
- determinarea potențialelor de ionizare simple și multiple;
- studiul stărilor de excitație în special al celor metastabile, a atomilor și moleculelor, determinarea energiilor și modurilor de fragmentare a moleculelor, viețile medii ale stărilor metastabile ale acestora;
- realizarea unor reacții chimice individuale, așa numitele reacții ion-moleculă și studiul lor din punct de vedere energetic;
- detectarea produselor reacțiilor nucleare, permițând elaborarea și înțelegerea mecanismului acestor reacții.

Obținerea unor astfel de informații presupune de multe ori calcule laborioase, după algoritmi specifici, fiind inevitabilă utilizarea calculatoarelor.

În unele din domeniile enumerate mai sus se depun eforturi susținute în vederea găsirii unor algoritmi de calcul adecvați, care să permită prelucrarea automată a datelor spectrometrice de masă cu calculatorul /32,33,34/.

1.1.3. Parametrii principali care descriu și influențează performanțele spectrometrelor de masă

Prin realizarea cuplajului spectrometru de masă - calculator, parametrii de funcționare ai spectrometrelor de masă pot fi îmbunătățiți, fapt demonstrat în cadrul prezentei lucrări (Capitolul 3). De aceea vom defini în continuare principalii parametri care descriu și influențează performanțele spectrometrelor de masă.

Acești parametri sînt /26,35/:

1. Domeniul de masă care indică masa specifică minimă și maximă care mai poate fi măsurată cu spectrometrul de masă.
2. Puterea de rezoluție a unui spectrometru de masă este capacitatea acestuia de a separa ionii de mase specifice apropiate.

Dacă se consideră două picuri adiacente, de intensități egale, corespunzătoare ionilor cu masele specifice m_1 și m_2 (fig.3), puterea de rezoluție pentru a separa cei doi ioni este dată de raportul $m_1/\Delta m$ unde $\Delta m = m_2 - m_1$.

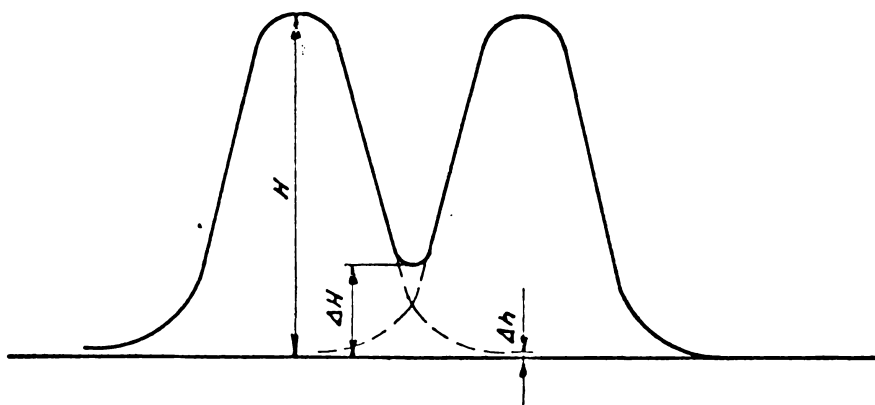


Fig.3. Două picuri adiacente și parametrii care definesc rezoluția.

Aprecierea faptului dacă două specii de ioni sînt separate sau nu, este convențională. Astfel cînd se indică puterea de rezoluție $m/\Delta m$ a unui aparat se dă și valoarea $\Delta H/H$, adică înălțimea relativă a "văii", dintre cele două picuri rezolvate (1%, 5%, 10% sau 50%).

Pentru măsurători cantitative, e foarte important să se poată aprecia contribuția fiecărei specii de ioni la înălțimea picului vecin, adică gradul de "interferență" a celor două picuri /35 pag.27/. In acest sens, două picuri se consideră rezolvate dacă raportul $\Delta h/H$ are valoarea mai mică de 1% sau 1 la mie. Pentru creșterea acestui raport, echivalentă cu creșterea puterii de rezoluție a spectrometrului

de masă, vom prezenta o metodă de calcul proprie în subcapitolul 3.3.

3. Pragul de sensibilitate este definit ca fiind concentrația minimă a unei componente dintr-o substanță pentru care spectrometrul de masă dă un semnal ce depășește de două ori nivelul de zgomot al aparatului /26/. Pragul de sensibilitate, depinde de sensibilitatea sistemului de detecție, de transmisia analizorului de mase și de eficiența sursei de ioni. În capitolul 3 vom arăta modalități de îmbunătățire a pragului de sensibilitate prin cuplajul spectrometrului cu un calculator.

4. Viteza de baleiaj este caracterizată prin timpul necesar pentru înregistrarea unui pic și depinde de tipul analizorului și de timpul de răspuns al sistemului de măsură și detecție al curenților ionici. În cadrul lucrării sînt prezentate metode de calcul a timpului de răspuns a sistemului de detecție și a frecvenței optime de eșantionare a unui spectru de masă în funcție de viteza de baleiaj (2.2.1 și 2.2.2).

5. Eroarea de măsură a aparatului se caracterizează prin diferența între media aritmetică a rezultatelor a cinci măsurători /26 pag.15/ și măsurătoarea singulară a înălțimii unui pic.

6. Reproducibilitatea măsurărilor se caracterizează prin abaterea în procente a mediei pătratice a măsurărilor față de media aritmetică a rezultatelor mai multor măsurători.

7. Sensibilitatea statică este caracterizată prin variația semnalului de ieșire al spectrometrului în funcție de schimbarea presiunii probei (amperi/torr).

Datorită caracteristicilor constructive ale spectrometrelor de masă, acești parametri se află într-o strînsă interdependență. Astfel, modificînd caracteristicile constructive pentru a îmbunătăți anumiți parametri, se obține o înrăutățire a altora (de exemplu creșterea puterii de rezoluție duce la scăderea sensibilității). Prin utilizarea calculatorului în cuplaj cu spectrometrul și prin metode de calcul dezvoltate de autor se pot îmbunătăți unii dintre pa-

rametri fără a-i afecta pe ceilalți.

1.2. Stadiul actual al prelucrării datelor furnizate de spectrometrele de masă cu destinație terestră

Am arătat că prin prelucrarea spectrelor de masă se pot obține informații cu aplicabilitate în multe domenii. Ne vom referi în cele ce urmează numai la stadiul actual al prelucrării datelor spectrometrice de masă în vederea determinării compoziției chimice calitative, cantitative și structurale a substanțelor, domeniu de interes pentru această lucrare.

În acest caz prelucrarea datelor conținute în spectrele de masă se poate împărți în două etape:

- O etapă de prelucrare primară, care constă în achiziția și îmbunătățirea calitativă a informației, printr-o serie de algoritmi simpli de calcul obținându-se astfel o determinare cât mai exactă a parametrilor picurilor (masa, înălțimea și aria) /31,36/. Determinarea parametrilor picurilor presupune uneori efectuarea unei scăderi a spectrului de fond, datorat gazului rezidual din spectrometru, precum și o normare și ordonare a picurilor după anumite criterii /29,30/.
- A 2-a etapă de prelucrare constă în determinarea formulei chimice brute și a structurii probei (ordonarea spațială și legăturile chimice a atomilor componentelor).

În legătură cu problemele de prelucrare din prima etapă, nu am întâlnit în literatura de specialitate o tratare sistematică a posibilităților de îmbunătățire a calității informației spectrometrice de masă, prin achiziția spectrelor de masă în cazul utilizării cuplajului on-line spectrometru de masă - calculator. Există astfel de tratări pentru cazuri particulare în spectrometria de masă /36/ sau pentru cuplajul on-line a altor tipuri de aparate de cercetare (spectrometru cu rezonanță magnetică)/37/.

Problemele de prelucrare din etapa a 2-a permit interpretarea datelor. Problema determinării formulei chimi-

ce brute /38,39/ și algoritmi propuși de autor pentru rezolvare vor fi prezentați în capitolul 4 ca o aplicație posibilă a sistemului de calcul realizat la spectrometrele de masă cu destinație terestră.

Pentru determinarea structurii substanțelor cu ajutorul calculatoarelor, utilizând informația conținută în spectrele de masă, există 3 categorii de metode /33/:

1. metode care utilizează teoria quasi-echilibrului,
2. metode matematice bazate pe algoritmi de căutare,
3. metode de comparare cu o bibliotecă de spectre.

Teoria quasi-echilibrului a fost propusă în 1952 de Rosenstock, Wallenstein, Whrhafting și Eyring /40/ pentru a explica modul de formare a spectrelor de masă. Exemple de aplicare a acestei teorii la identificarea spectrelor de masă sînt arătate în lucrările /41,42/.

În a 2-a categorie de metode intră cele care folosesc algoritmi de căutare care se pot implementa pe calculator. Aceste metode includ proceduri interative; o parte din ele fiind bazate pe regulile de realizare a legăturilor chimice /43,44/, reguli care limitează lista de necunoscute, sau pe baza altor relații deduse experimental.

Metodele de comparare sînt cele mai des utilizate în interpretarea spectrelor de masă cu calculatorul. Pentru a face o comparație a spectrului necunoscut cu spectrele cunoscute din biblioteca de spectre, acestea trebuie caracterizate și grupate după anumite criterii.

Un efort considerabil s-a depus și se depune pentru a crea scheme de memorare și metode de căutare cît mai eficiente /45,46/. Cercetările s-au orientat în acest domeniu spre stabilirea cantității minime de informație care determină univoc un spectru de masă /47/. Spectrul de masă al unei substanțe diferă de la un spectrometru la altul, în funcție de condițiile în care s-a obținut (energia de ionizare, presiunea, temperatura, caracteristicile spectroetrului). Din aceste cauze, trebuiesc stabilite criterii care să facă posibilă compararea, cu erori minime.

La ora actuală există pe plan mondial mai multe

490-709
513 F

sisteme pentru prelucrarea automată a spectrelor de masă cu calculatorul, care utilizează metode de comparare, dar nu s-a ajuns la o părere unanimă în ce privește modul de organizare a informației în acest domeniu /46,47/.

În cadrul Institutului de Tehnologie Izotopică și Moleculară Cluj-Napoca s-a realizat o bibliotecă de spectre (fișier) care ocupă o capacitate de memorie de cca 5 Mbytes, prin introducerea în memoria unui calculator NOVA-3 a cca 30.000 de spectre din catalog /48/. Calculatorul este cuplat cu un spectrometru de masă cu dublă focalizare Varian Matt 311 și se încearcă punerea la punct a unor algoritmi de căutare adecvați /49/.

1.3. Cerințe și limitări impuse spectrometrelor de masă destinate cercetărilor spațiului cosmic și stadiul actual de rezolvare a lor

Informațiile multiple care se pot obține de la spectrometrele de masă fac aceste aparate aproape nelipsite în misiunile de cercetări spațiale, atât în studiul atmosferei păturilor superioare ale atmosferei cât și a atmosferei altor planete /6/.

Spectrometrele de masă se pretează la măsurători în atmosfera înaltă, deoarece la aceste înălțimi este vid și se poate deschide direct sursa de ioni a spectrometrului spre spațiul în care se măsoară. Mai mult chiar, se pot efectua măsurători și în regim ionic când nu mai este necesară, o ionizare a gazului deoarece o parte a componentelor acestuia este deja ionizat (ionosfera).

În cazul în care spectrometrele se utilizează pentru măsurători pe alte planete, este necesar un sistem de introducere și de vidare, care să permită reducerea presiunii de la valoarea exterioară pînă la valoarea la care lucrează spectrometrele /50/.

Spectrometrele de masă care se lansează pe sateliți, pe rachete, pe stații orbitale sau pe nave cosmice care

survolează alte planete, trebuie să prezinte o serie de performanțe /8/:

- să aibă o sensibilitate ridicată (peste 1A/torr),
- să aibă o rezoluție cât mai mare (20 la 50% înălțime),
- să treacă automat de la un regim de măsurare la altul,
- să aibă un domeniu dinamic mare, pentru a putea măsura atât componentele cu concentrație mică, cât și componentele cu concentrație mare,
- să permită efectuarea unui baleiaj rapid, cerință impusă și de viteza mare de deplasare a stației purtătoare,
- să transmită într-un timp scurt o cantitate mare de informație, calitativ superioară.

Toate aceste performanțe trebuie îndeplinite în condițiile în care /7/:

- puterea electrică este limitată,
- greutatea trebuie să fie mică,
- volumul ocupat să fie cât mai mic,
- să reziste la vibrațiile și la șocurile din momentul lansării,
- să lucreze la parametri normali într-un domeniu larg de temperatură.

Analizând posibilitățile de satisfacere a tuturor acestor cerințe, în condițiile limitărilor impuse, am ajuns la concluzia că spectrometrele de masă de tip cuadrupolar sînt printre cele mai adecvate, deși din punct de vedere tehnic și tehnologic realizarea lor este mai dificilă. Alegerea s-a dovedit corectă, deoarece în ultima perioadă majoritatea spectrometrelor lansate au fost de tip cuadrupolar /6/.

În tabelul de mai jos (Tabelul 2^a) sînt arătate comparativ, caracteristicile constructive și parametrii de funcționare ale unui spectrometru de masă cuadrupolar terestru de tip Varian AMP-04 și ale spectrometrului de masă cuadrupolar realizat de noi și lansat pe racheta Vertical 7 /15/, /51/.

Pentru transmiterea și înregistrarea datelor de la spectrometrul de masă cuadrupolar lansat de noi, pe rachetele Vertical 7 și Vertical 9, au fost stabilite de comun acord cu specialiștii sovietici, 7 canale de telemetrie avînd frecvențele de eșantionare distribuite astfel: 3 canale de

Tabelul 2a

Parametrul	S M. Q AMP-04	S M. Q. spațial
Domeniul de mase	1 - 100	1 - 32
Rezoluția	100	30(10% din înălțime)
Sensibilitatea	10 A/torr	1A/torr
Domeniul dinamic	10^6	
Viteza de baleiaj	10 mase/0,1 s	10 mase/0,3 s.
Greutatea	cca 500 kg	6,3 kg
Puterea	1,5 kW	18 W

cîte 400 Hz, 2 canale de cîte 200 de Hz și unul de 100 Hz. Durata de efectuare a măsurătorilor cu spectrometrul de masă a fost de cca 27 de minute, timp în care s-au transmis și înregistrat pe Pământ de la aparatul românesc $2,73 \cdot 10^6$ date, reprezentînd fiecare 3 cifre zecimale. Inseamnă că memoria necesară pentru stocarea datelor a avut capacitatea de cca 2,73 Mbytes.

Avînd în vedere faptul că numărul total de canale de telemetrie utilizate într-un astfel de experiment, pentru toate aparatele, a fost de 256, ne putem da seama de cantitatea mare de informații care trebuie transmisă, stocată și prelucrată. Faptul că sistemul de telemetrie trebuie să transmită o cantitate mare de informații duce la dezvoltarea acestuia astfel că numai 10% din greutatea unei capsule care se lansează poate fi utilizată pentru aparatura științifică propriu-zisă (capsulă de tip Intercosmos), restul fiind rezervat pentru aparatura de serviciu (telemetrie, telecomandă, surse de alimentare, sistem de stabilizare).

În cadrul lucrării se arată (cap.3) că prin utilizarea cuplajului "in-line" spectrometru de masă calculator este posibilă reducerea numărului de date care trebuie transmise spre Pământ de cca 20 de ori, fără a pierde din informația utilă.

1.4. Stadiul actual al utilizării calculatoarelor la spectrometrele de masă destinate cercetărilor spațiale

În literatura de specialitate sînt descrise diverse sisteme numerice pentru comanda, controlul și selectarea datelor de la spectrometrele de masă destinate cercetărilor spațiale. Puterea și viteza de calcul a sistemelor utilizate și prezentate pînă la ora actuală, fiind redusă, nu permite o prelucrare primară în timp real a spectrelor de masă ci numai o selectare a datelor înaintea transmiterii lor spre Pămînt.

Astfel J.H.Hoffman și colaboratorii prezintă un spectrometru de masă cu cîmp magnetic /52/ lansat pe satelitul american Isis 2, la care semnalul rezultat de la amplificatorul electrometric este convertit din formă analogică în formă numerică și apoi este detectată amplitudinea printr-un sistem logic. Amplitudinea detectată este depusă într-un registru buffer și se transmite spre Pămînt prin sistemul de telemetrie. Poziția amplitudinii în formatul cuvîntului dat la sistemul de telemetrie, constituie informația din care se deduce masa ionilor care au generat amplitudinea respectivă. Aparatul transmite în cursul unui baleiaj cca 15-20 de date, baleiajul fiind de 1 secundă. Față de 1900 de date cîte s-au transmis de la aparatul lansat de noi /15/, se observă că sistemul numeric introduce o reducere substanțială a datelor.

N.W.Spencer și colaboratorii /13/ utilizează un procesor simplu, realizat cu circuite integrate pe scară medie, cuplat la un spectrometru de masă cuadripolar pentru comanda numărătoarelor care înregistrează numărul de ioni. Procesorul are posibilitatea de a efectua o alegere a speciei de ioni (a masei specifice) și a curențului ionic corespunzător, pentru a fi transmise spre Pămînt.

Spectrometrul de masă cu radiofrecvență (colaborare URSS-RS Cehoslovacă), lansat pe satelitul Intercosmos 18 avea un sistem numeric de comandă și control realizat cu circuite integrate pe scară medie. Acest sistem permitea efectuarea a 40 de programe de lucru diferite, care se selectau prin transmiterea unor comenzi de la sol și înscrierea lor într-un

registru buffer de adresare a memoriei sistemului numeric. Partea de comandă numerică a fost realizată la Institutul de cercetări geofizice din Praga /53/. Noi am participat la acest experiment cu un sistem de calibrare /22,54/, care a fost cuplat cu spectrometrul. Programul de comandă a calibrării a fost înscris deasemenea în memoria procesorului.

J.H.Hoffman, pentru măsurători efectuate pe satelitul Explorer XXXI, utilizează un baleiaj în trepte al tensiunii de comandă a spectrometrului dar curenții ionici sînt înregistrați analogic /55/.

D.Krankowsky și colaboratorii /11/, au realizat un programator pentru spectrometrul de masă cuadrupolar, programator care comandă și controlează schimbarea curentului de emisie al filamentului. Pentru curentul de ioni se face o detectare analogică a picurilor după care datele care se obțin sînt transmise spre sistemul de telemetrie. Pentru reducerea datelor se iau numai cîte 8 puncte de fiecare pic, efectuîndu-se un baleiaj corespunzător.

U.Von Zahn /8/ de la Universitatea din Bonn realizează la un spectrometru de masă de tip monopol, o comutare automată a domeniului de masă, prin programarea electronică a baleiajului, alegînd pentru măsurare numai curenții ionici de la 7 mase specifice preselectate.

N.W.Spencer într-un raport privind progresele în acest domeniu în cadrul NASA /10/, arată că tendința actuală este de a trece de la informația analogică la cea numerică, tendință rezultată din necesitatea efectuării unor determinări mai precise. De asemenea se arată că pentru spectrometrele de masă utilizate în experimente efectuate pe alte planete este necesară transmiterea amplitudinilor și maselor picurilor folosind un minim de date (cca 15-20 biți pentru a stabili amplitudinea unui pic). La spectrometrele de masă cuadrupolare avînd transmisia de 100% ar fi suficientă transmiterea unui singur cuvînd de 6-8 biți pentru a determina amplitudinea unui pic.

Prezenta lucrare se înscrie pe linia acestor cercetări. Astfel sînt examinate posibilitățile de îmbunătățire a calității și de reducere a cantității informației rezultate de la un spectrometru de masă destinat cercetărilor spațiului cosmic, prin cuplarea acestuia cu un sistem de calcul bazat

pe microprocesor.

Pe sistemul de calcul realizat sînt implementați algoritmi originali pentru rezolvarea problemei determinării formulei chimice brute (cap.4), fapt care constituie o aplicație posibilă pentru prelucrarea datelor de la spectrometrele de masă terestre.

Utilizarea unui microprocesor la realizarea cuplajului cu spectrometrul de masă cuadrupolar destinat cercetărilor spațiului cosmic, oferă mai multe posibilități decît sistemele de comandă și control descrise pînă la ora actuală în literatura de specialitate, fără să ducă la o creștere importantă a puterii consumate și a greutateii aparaturii.

Capitolul 2

CUPLAJ ON-LINE SPECTROMETRU DE MASA CUADROPOLAR-CALCULATOR

2.1. Spectrometrul de masă cuadrupolar

2.1.1. Descrierea aparatului

În acest capitol vom descrie în prima parte, spectrometrul de masă cuadrupolar destinat cercetărilor spațiului cosmic /15,56/, insistând asupra detaliilor de interes din punct de vedere al cuplajului cu calculatorul.

În sursa de ioni a spectrometrului moleculele neutre ale gazului de analizat sînt ionizate prin bombardarea cu un fascicul de electroni emis de filamentul f. Modul de realizare a stabilizării curentului de electroni emis de filament este descris în lucrarea /25/.

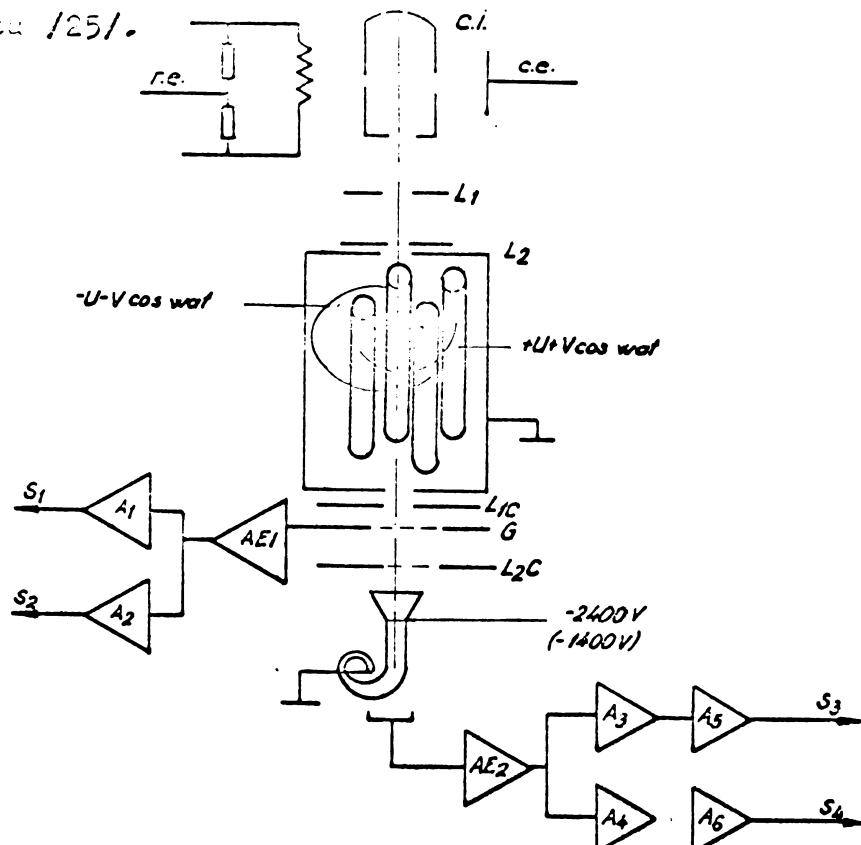


Fig.4a Schema spectrometrului de masă cuadrupolar.

Electronii fasciculului bombardant sînt cãptați de camera de ionizare (c.i.) și de colectorul de electroni (c.e.) (fig. 14).

Ionii rezultați în camera de ionizare sînt focalizați printr-un sistem de lentile electrostatice (L_1 și L_2) și apoi intră în analizorul de mase cuadrupolar. La ieșirea din analizor o parte a ionilor rezultați (60%), sînt colectați pe grila G (colector Faraday) și amplificați de amplificatorul AE_1 .

Semnalele S_1 și S_2 rezultate la ieșirea celor două canale ale amplificatorului AE_1 sînt transmise spre Pãmînt prin sistemul de telemetrie. Raportul între cele două semnale este:

$$\frac{S_1}{S_2} = 100 \quad (8)$$

Ionii care strãbat grila G (40%) cad pe pîlnia multiplicatorului de electroni și sînt multiplicați cu un factor de 10^5 . Semnalul rezultat la ieșirea din multiplicator este amplificat de amplificatorul electrometric AE_2 iar semnalele rezultate S_3 și S_4 sînt transmise spre Pãmînt. Raportul între semnale este:

$$\frac{S_3}{S_4} = 100 \quad (9)$$

Din relațiile (8) și (9) și țînînd cont de factorul de multiplicare al multiplicatorului electronic rezultă cã raportul între cel mai mare semnal și cel mai mic semnal, rezultate de la electrometru, este 1000.

Pentru a putea detecta atît curenții ionici de la presiuni relativ mari (spectrometrul a început sã mãsoare la înãlțimea de 200 km unde presiunea atmosferei este 10^{-4} - 10^{-5} torri) și valori relativ mari (10^{-12} A), cît și curenții ionici foarte mici (10^{-17} A) care se obțin la înãlțimi mari față de suprafața terestrã (1500 km unde presiunea este oca 10^{-11} torri) este necesarã creșterea raportului S_1/S_4 .

În acest scop tensiunea înaltã care alimentează

multiplicatorul de electroni este comutată de la valoarea -2400 V la -1400 V astfel că factorul de multiplicare scade de la valoarea de 10^5 la valoarea 10^2 . Comutarea sursei este comandată prin sistemul de telecomandă, pe traiectoria de cădere, la înălțimea de 350 km când fluxul de gaz care intră în spectrometru crește datorită creșterii vitezei de cădere a containerului și datorită creșterii presiunii atmosferei prin apropierea de Pământ.

În felul acesta s-a realizat domeniul dinamic de măsură a curenților ionici de 10^6 permițând detectarea curenților ionici cuprinși în domeniul 10^{-12} - 10^{-17} A. Schema electronică a electrometrului este prezentată în lucrarea /15/.

2.1.2. Analizorul de mase cuadripolar

Analizorul de mase cuadripolar se compune din 4 bare paralele, de secțiune hiperbolică așezate cu axele în colțurile unui pătrat (fig.4).

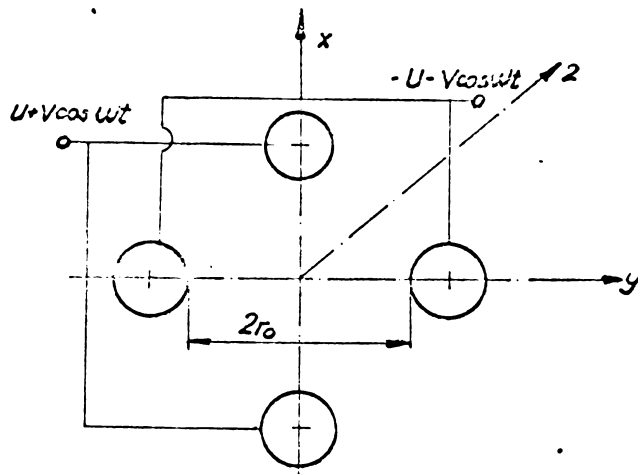


Fig.4. Schema de principiu a analizorului de mase cuadripolar.

Barele sînt alimentate, cîte două, de la o tensiune alternativă cu frecvența de ordinul 2MHz peste care se suprapune o componentă continuă proporțională cu amplitudinea tensiunii alternative. În practică, datorită dificultăților de realizare a unei secțiuni hiperbolice a barelor, acestea

sînt realizate sub formă cilindrică.

Dacă între raza barelor de formă cilindrică r și raza cîmpului cuadrupolar r_0 (fig.4) există relația:

$$r = 1,468 r_0 \quad (10)$$

atunci cîmpul creat între cele patru bare aproximează cel mai bine cîmpul cuadrupolar hiperbolic /57/.

Cîmpul electric între cele patru bare care formează analizorul cuadrupolar este dat de o relație de forma:

$$E = E_0 (\lambda x + \sigma y + \gamma z) \quad (11)$$

unde λ , σ , γ sînt constante iar E_0 este independent de poziție dar poate depinde de timp /57/.

Cîmpul între bare, prin alimentarea lor conform figurii 4, are divergența zero și aplicînd ecuația lui Laplace rezultă:

$$\nabla E = 0 \quad (12)$$

adică

$$\lambda + \sigma + \gamma = 0 \quad (13)$$

Cea mai simplă cale de a satisface ecuația (13) este de a realiza următoarele condiții:

$$\lambda = -\sigma \quad ; \quad \gamma = 0 \quad (14)$$

$$\lambda = \sigma \quad ; \quad \gamma = -2\sigma \quad (15)$$

Deoarece cîmpul are forma dată de relația (11), rezultă prin integrare potențialul:

$$\phi = -\frac{1}{2} E_0 (\lambda x^2 + \sigma y^2 + \gamma z^2) \quad (16)$$

Considerînd condițiile (14) ca adevărate rezultă:

$$\phi = -\frac{1}{2} E_0 \lambda (x^2 - y^2) \quad (17)$$

Dacă distanța între 2 bare opuse este $2r_0$ și potențialul între aceste bare se notează ϕ_0 (la mijlocul distanței) se poate scrie relația:

$$\phi = \phi_0 \frac{(x^2 - y^2)}{2r_0^2} \quad \text{și} \quad \lambda = -\frac{1}{2r_0^2} \quad (18)$$

O particulă încărcată electric avînd sarcina elementară e , se mișcă în câmpul cuadrupolar pe axa x după o traiectorie a cărei ecuație este de forma:

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = e E_x \quad (19)$$

Ținînd cont de relația (18) pentru cele trei direcții de mișcare rezultă sistemul de ecuații diferențiale:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + (e/mr_0^2)\phi_0 x &= 0 \\ \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} - (e/mr_0^2)\phi_0 y &= 0 \\ m \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} &= 0 \end{aligned} \quad (20)$$

Considerînd tensiunile aplicate pe cele 2 perechi de bare (fig.4) de forma $\pm(U + V \cos \omega t)$ rezultă:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + (e/mr_0^2)(U + V \cos \omega t)x &= 0 \\ \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} - (e/mr_0^2)(U - V \cos \omega t)y &= 0 \\ \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} &= 0 \end{aligned} \quad (21)$$

Efectuînd notațiile:

$$a_u = a_x = -a_y = \frac{4eU}{m\omega^2 r_0^2} \quad (22)$$

$$c_u = c_x = -c_y = \frac{2eV}{m\omega^2 r_0^2} \quad (23)$$

și introducînd parametrul de timp sub forma:

$$\xi = \frac{\omega t}{2} \quad (24)$$

se poate scrie:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0 \quad (25)$$

relație în care u reprezintă pe x sau pe y . În relațiile anterioare am notat cu V - amplitudinea tensiunii de radiofrecvență, U - componenta continuă a tensiunii, ω pulsația.

Ecuatia diferențială (25) este un caz particular al ecuațiilor de tip Hill, fiind cunoscută sub denumirea de ecuație de tip Mathieu /58/.

Soluția ecuației diferențiale (25) poate fi exprimată printr-o relație de forma:

$$u = \alpha_1 e^{i\mu\xi} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_{2n} e^{2in\xi} + \alpha_2 e^{-i\mu\xi} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_{2n} e^{-2in\xi} \quad (26)$$

în care α_1 și α_2 sînt constante de integrare depinzînd de condițiile inițiale $u_0, \xi_0, \frac{du}{d\xi}$ /57/.

Constantele C_{2n} și μ depind de valorile lui a și q fiind independente de condițiile inițiale /57/.

Rezultă în primul rînd că mișcarea ionilor în cîmpul cuadrupolar depinde de parametrii a și q și nu de condițiile inițiale. Cu alte cuvinte toți ionii avînd aceeași periodicitate a mișcării vor avea același a și q . Se observă de asemenea din relația (26) că există două tipuri de soluții depinzînd de natura parametrului μ . Astfel pot exista soluții stabile cînd μ rămîne finit pentru $\xi \rightarrow \infty$, soluții care sînt utile pentru cazul instrumentului creat de noi cu condiția ca valoarea u_{\max} să nu depășească r_0 , limita fizică a cîmpului electric. Al 2-lea grup de soluții pentru care μ crește nelimitat cînd $\xi \rightarrow \infty$ reprezintă domeniul neutilizat în cazul spectrometrului de masă cuadru-

polar.

Dacă parametrul μ depinde numai de parametrii a și q condițiile de stabilitate ale soluțiilor pot fi reprezentate printr-o diagramă de stabilitate în planul a, q (fig.5).

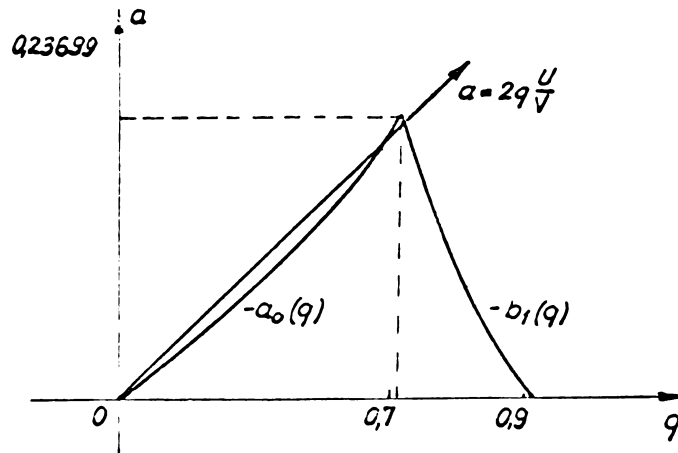


Fig.5. Domeniul de stabilitate în planul a, q .

Din domeniul de stabilitate al soluțiilor sistemului (25) porțiunea cuprinsă între curbele:

$$a_0(q) = \frac{1}{2} q^2 - \frac{7}{128} q^4 + \frac{29}{2304} q^6 - \frac{68687}{18674368} q^8 + \dots$$

$$b_1(q) = 1 - q - \frac{1}{8} q^2 + \frac{1}{64} q^3 - \frac{1}{1536} q^4 \dots$$

(27)

este cea în care funcționează analizorul de mase cuadripolar /57/.

Practic alegerea porțiunii din domeniul de stabilitate în care să lucreze analizorul de mase cuadripolar se face schimbînd raportul U/V (fig.5).

Din relațiile (22) și (23) rezultă:

$$a = 2 q \frac{U}{V}$$

(28)

Relația (28) reprezintă o dreaptă care limitează domeniul de stabilitate la o suprafață mică din vârful "triumghiului" (fig.5). Schimbând panta dreptei de baleiaj masic (relația 28) se schimbă domeniul de stabilitate și ca urmare numai ionii de o anumită masă vor putea străbate analizorul de mase. Se observă că măbind raportul U/V, rezoluția crește și transmisia scade (rezoluția este precizia cu care se poate determina masa iar transmisia reprezintă raportul dintre curenții de ieșire și curentul de intrare), deoarece domeniul de stabilitate în care lucrează analizorul se micșorează.

Obținerea diferitelor mase la ieșirea din analizor se face schimbând amplitudinea tensiunii de radiofrecvență și a componentei continue astfel încât raportul U/V să rămână constant, frecvența fiind constantă.

Există și o legătură explicită între masa specifică a ionilor care se obțin la ieșirea din analizor /57/ și amplitudinea tensiunii de radiofrecvență, legătură dată de relația:

$$M = \frac{7 \times 10^6 V}{f^2 r_0^2} \quad (29)$$

Din relația (29) se observă că efectuând un baleiaj liniar al amplitudinii tensiunii de radiofrecvență V, masele M vor apărea liniar distribuite în timp în spectrul de masă, lucru arătat și prin relația (2).

2.1.3. Condițiile de stabilitate necesare pentru realizarea unui analizor de mase cuadrupolar

Pornind de la relațiile (22) și (23) și derivând în raport cu masa rezultă:

$$\frac{d a_u}{d m} = - \frac{a}{m} \quad (30)$$

și

$$\frac{d q_u}{d m} = - \frac{q}{m} \quad (31)$$

sau

$$\frac{a}{\Delta a} = - \frac{m}{\Delta m} \quad (32)$$

respectiv

$$\frac{q}{\Delta q} = - \frac{m}{\Delta m} \quad (33)$$

Ținând cont că rezoluția unui spectrometru de masă se definește prin relația:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (34)$$

și de faptul că avem două perechi de bare rezultă că parametrii a și q trebuie să îndeplinească condițiile:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{2R} \quad (35)$$

și

$$\frac{\Delta q}{q} = \frac{1}{2R} \quad (36)$$

Derivând relațiile (22) și (23) în raport cu U , V , f și r_0 și ținând cont de (35) și (36) se obține:

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{1}{2R} \quad (37)$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{2R} \quad (38)$$

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{2R} \quad (39)$$

$$\frac{\Delta r_0}{r_0} = \frac{1}{4R} \quad (40)$$

Pe lângă condițiile 37,38,39,40 deduse de noi /23/, se demonstrează /57/ că o bună funcționare a unui analizor de mase cuadrupolar este condiționată și de relația:

$$k_f \leq \frac{1}{4R} \quad (41)$$

în care k_f este coeficientul de distorsiuni al undelor sinusoidale care se aplică pe bare.

Pentru rezoluția de 100 (la jumătatea înălțimii picului) pe care am realizat-o la spectrometrul de masă cuadrupolar lansat pe racheta geofizică Vertical 7 /15/, /23/, condițiile simultane de funcționare corectă au fost:

$$\frac{\Delta U}{U} \leq \frac{1}{200}; \quad \frac{\Delta V}{V} \leq \frac{1}{200}; \quad \frac{\Delta f}{f} \leq \frac{1}{400} \quad (42)$$

$$k_f \leq \frac{1}{400} \quad (43)$$

$$\frac{\Delta r_0}{r_0} \leq \frac{1}{400} \quad (44)$$

Ținând cont de faptul că tensiunile de alimentare a celor două perechi de bare, de polaritate plus și minus, se obțin din înfășurări diferite ale transformatorului de ieșire /51/, condițiile de stabilitate cresc la număr, fiind necesară îndeplinirea a 9 condiții simultane pentru o bună funcționare a analizorului de mase cuadrupolar.

Pentru raza cîmpului cuadrupolar $r_0 = 0,485$ cm din condiția 40 rezultă neparalelismul la prelucrarea și montarea barelor

$$\Delta r_0 \leq 1,21 \times 10^{-2} \text{ mm} \quad (45)$$

Relația (45) arată că pe toată lungimea barelor analizorului de mase cuadrupolar, deci pe distanța de 19 cm cît au fost barele în cazul nostru, eroarea admisă pentru distanța dintre bare trebuie să fie mai mică de 1,21 sutimi de milimetru.

Cu o altă variantă a spectrometrului de masă am obținut rezoluția de 240 cu un generator de radiofrecvență realizat pentru frecvența de 2 Mhz /51/. Spectrometrul de masă lansat a avut rezoluția mai bună decît 100 fiind din acest punct de vedere la nivelul aparatelor bune realizate

pentru astfel de scopuri de către țări avansate din punct de vedere tehnic (SUA, RFG, Japonia, URSS /6/.

2.1.4. Blocul electronic al spectrometrului

Dificultățile în realizarea blocului electronic au constat în condițiile de stabilitate multiple impuse diferitelor tensiuni, într-un domeniu de temperatură de 0°C la 40°C precum și datorită limitării stricte a puterii consumate. De asemenea la realizarea montajelor electronice s-au impus dimensiuni de gabarit reduse și o fiabilitate ridicată atât la vibrații, cât și la variația temperaturii de depozitare (-50°C - $+50^{\circ}\text{C}$) (s-au efectuat încercări la vibrații până la accelerația de 30 g baleind frecvența de vibrație de la zero la 25 kHz).

În figura 6 este prezentată schema bloc a părții de electronică a spectrometrului.

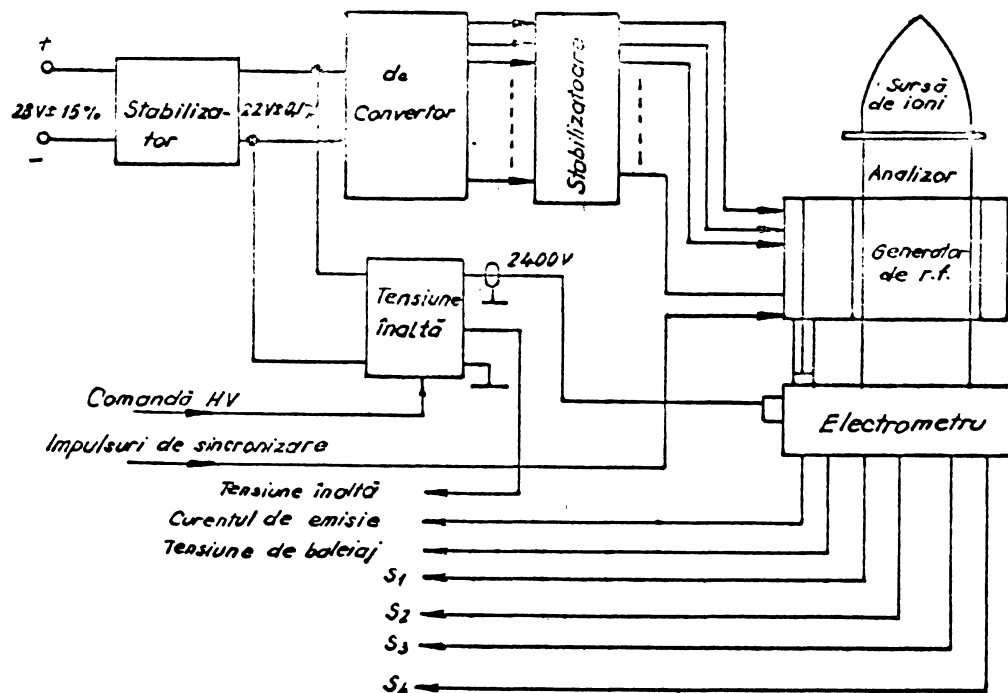


Fig.6. Schema blocului electronic.

Tensiunea de alimentare (poate fi baterie solară sau acumulator) este stabilizată și stabilizatorul alimentează convertorul de tensiune la ieșirea căruia se obțin tensiunile necesare spectrometrului de masă și unităților electronice auxiliare (amplificatorul electrometric, generatorul de radiofrecvență, stabilizatorul curentului de emisie)/15/.

Sursa de tensiune înaltă pentru alimentarea multiplicatorului de electroni este realizată cu un convertor independent, la care tensiunea de ieșire este multiplicată de șase ori.

Puterea totală consumată de întregul bloc de electronică (sursele, oscilatorul și electrometrul) este de maximum 19,6 Wați, iar puterea medie de 16,1 Wați.

Principalii parametri de funcționare ai blocului electronic precum și spectrele de masă au fost transmise spre Pământ prin intermediul sistemului de telemetrie, fiind măsurate prin eșantionare (conform Tabelului 2b).

Tabelul 2b

Parametrul	Frecvența de eșantionare Hz
Tensiunea înaltă	100
Tensiunea de baleiaj	200
Curent de emisie	100
Spectrul S ₁	200
Spectrul S ₂	400
Spectrul S ₃	400
Spectrul S ₄	400

Datele obținute astfel la stațiile de urmărire terestre au fost înregistrate în timp real în formă numerică pe bandă magnetică. Cele patru fișiere conținute pe banda magnetică primită de la stația de urmărire au fost citite și prelucrate în țară la Centrul teritorial de calcul din Cluj-

Napoca. Pentru citirea benzii s-au utilizat programe în limbajul Cobol iar pentru prelucrare, programele au fost scrise în Fortran. Nu redăm aceste programe deoarece nu sînt de interes deosebit și pentru a nu extinde lucrarea.

La stabilirea frecvențelor de eșantionare a spectrelor de masă și la alegerea benzii de frecvență a amplificatorului electrometric am utilizat metode de calcul proprii, metode care vor fi descrise în capitolele următoare.

Schema generatorului de radiofrecvență pentru alimentarea barelor analizorului de mase cuadrupolar este prezentată în figura 7. Cu acest generator am obținut o amplitudine a tensiunii de radiofrecvență $V = 250$ V la putere consumată de 5,8 wați. Stabilitatea tensiunilor generatorului a fost în limitele impuse de relațiile 42. Pentru a obține o amplitudine mare a tensiunilor de radiofrecvență, un coeficient de distorsiuni scăzut pentru tensiunile de ieșire la un consum de putere redus, etajul de ieșire al generatorului s-a realizat cu un circuit rezonant paralel /23/. În acest circuit acordat intră și capacitatea barelor, capacitate care constituie sarcina propriu-zisă.

Factorul de calitate în gol al circuitului acordat a fost de 100 și s-a măsurat ridicînd caracteristica impedanță în funcție de frecvență. Cuarțul utilizat în oscilator a putut fi măsurat din punct de vedere al factorului de calitate cu un q-metru numeric realizat de autor în colaborare /59/.

Din schema generatorului de radiofrecvență se observă că tensiunea de referință pentru amplificatorul de eroare se obține de la un circuit integrator (A_3) care generează o tensiune liniar variabilă în timp. Reluarea baleiajului este comandată prin intermediul unui releu polarizat, de către impulsurile de sincronizare de la bordul rachetei.

Pentru realizarea cuplajului on-line, spectrometru de masă cuadrupolar-calculator, tensiunea de referință dată de integrator a fost înlocuită cu o tensiune generată la ieșirea numeric-analogică a calculatorului.

2.2. Caracteristicile convertoarelor analog-numeric utilizate la cuplajul on-line spectrometru de masă- calculator

2.2.1. Limitări în viteza de baleiaj a spectrelor de masă

Pentru realizarea unui sistem de achiziție a spectrelor de masă bazat pe calculator este necesară determinarea vitezei maxime de baleiaj deoarece aceasta va dicta necesitățile referitoare la viteza de lucru a sistemului de achiziție.

Trebuie să precizăm că determinarea vitezei de baleiaj în cazul spectrometrului de masă cuadrupolar se reduce la determinarea benzii de frecvență a amplificatorului electrometric. Tendința este de a realiza viteze de baleiaj cât mai mari, pentru a obține cât mai multe date, dar la viteză mare amplificatoarele electrometrice care amplifică curenți de ordinul 10^{-11} - 10^{-15} A (convertesc curent în tensiune) nu au bandă de frecvență suficient de mare și ca urmare picurile din spectrul de masă sînt deformate /60/. Inseamnă că viteza de baleiaj este limitată de banda de frecvență a amplificatorului electrometric, respectiv de constanta de timp a acestui amplificator.

Pe de altă parte semnalul generat de curenții ionici foarte mici (10^{-12} - 10^{-15} A) cuprinde foarte mult zgomot alb /27/ și pentru efectuarea unei "netezirii" a semnalului este necesară o constantă de timp cât mai mare.

Notînd cu T durata unui pic se poate determina o frecvență echivalentă pentru amplificatorul electrometric, astfel ca acesta să permită trecerea aceluiași nivel de zgomot ca și în cazul utilizării unui integrator care să integreze zgomotul pe durata unei perioade egale cu durata picului și valoarea obținută se consideră uniform distribuită pe timpul unui pic.

Bazat pe acest criteriu putem deduce o relație care să permită o legătură între viteza de baleiaj (durata picurilor) și banda de frecvență a amplificatorului electrometric /61/.

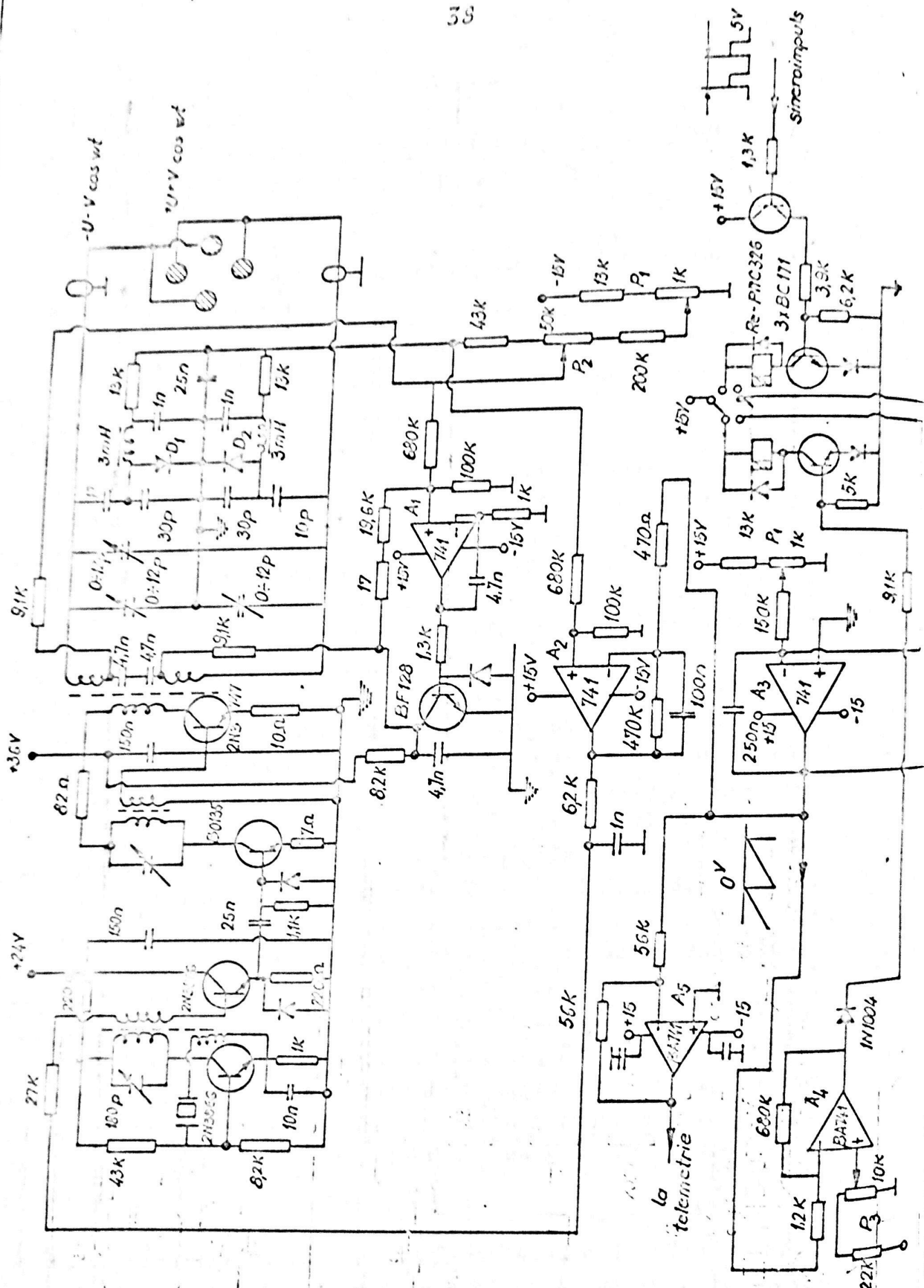


Fig 7

Este cunoscut că nivelul mediu al zgomotului reținut de un integrator în intervalul de timp T va fi dat de relația:

$$I_1 = \int_0^{\infty} \left| \frac{1}{T} \int_0^T e^{j\omega t} dt \right|^2 d\omega \quad (46)$$

în care: ω - pulsația zgomotului (spectrul)

T - timpul de integrare

I_1 - valoarea medie a zgomotului alb integrat în perioada T .

Nivelul zgomotului alb rezultat la ieșirea unui amplificator electrometric avînd constanta de timp este dat de relația

$$I_2 = \int_0^{\infty} \left| e^{j\omega t} \frac{1}{1+j\omega\tau} \right|^2 d\omega \quad (47)$$

Egalînd expresiile (46) și (47) rezultă o ecuație din care se poate determina constanta de timp a amplificatorului electrometric în funcție de durata unui pic.

Efectuînd calculele rezultă:

$$\begin{aligned} A = \int_0^T e^{j\omega t} dt &= \frac{e^{j\omega T} - 1}{j\omega} = \frac{j(1 - e^{j\omega T})}{\omega} = \frac{j}{\omega} (1 - \cos\omega T - j\sin\omega T) \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\sin\omega T}{\omega} + j \frac{1 - \cos\omega T}{\omega} \right) \end{aligned} \quad (48)$$

$$|A|^2 = \frac{1}{T^2} \left[\frac{\sin^2\omega T}{\omega^2} + \frac{(1 - \cos\omega T)^2}{\omega^2} \right] = \frac{2(1 - \cos\omega T)}{T^2\omega^2} \quad (49)$$

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{1 - \cos\omega T}{T^2\omega^2} d\omega &= \frac{2}{T^2} \int_0^{\infty} (1 - \cos\omega T) d\left(-\frac{1}{\omega T}\right) = \frac{2}{T^2} \left[\frac{\cos\omega T - 1}{\omega} \right]_0^{\infty} + \\ &+ \int_0^{\infty} \frac{d(1 - \cos\omega T)}{\omega} = \frac{2}{T} \int_0^{\infty} \frac{\sin\omega T}{\omega} d\omega = \frac{\pi}{T} \end{aligned} \quad (50)$$

Decarece

$$\int_0^{\infty} \frac{\sin \omega T}{\omega} d\omega = \frac{\pi}{2} \quad \text{sinus integrat } (194) \quad (51)$$

Pentru termenul I_2 rezultă:

$$\begin{aligned} \bar{0} &= \left| \frac{e^{j\omega t}}{1+j\omega\zeta} \right|^2 = \left| \frac{\cos \omega t + j \sin \omega t}{1+j\omega\zeta} \right|^2 = \\ &= \frac{1}{[1+(\omega\zeta)^2]^2} \left[(\cos \omega t + \omega\zeta \sin \omega t)^2 + (\sin \omega t - \omega\zeta \cos \omega t)^2 \right] = \\ &= \frac{1}{1+(\omega\zeta)^2} \end{aligned} \quad (52)$$

Efectuînd integrala rezultă:

$$\int_0^{\infty} \frac{d\omega}{1+(\omega\zeta)^2} = \frac{1}{\zeta} \int_0^{\infty} \frac{d(\omega\zeta)}{1+(\omega\zeta)^2} = \frac{1}{\zeta} \arctg \omega\zeta \Big|_0^{\infty} = \frac{\pi}{2\zeta} \quad (53)$$

Din relațiile (50) și (53) rezultă:

$$\zeta = 0,5T \quad (54)$$

Relația (54) stabilește o legătură între timpul de baleiaj al unui pic (timpul T) și constanta de timp a amplificatorului electrometric care detectează curenții ionici. Timpul cît durează un pic depinde nu numai de viteza de baleiaj ci și de rezoluția spectrometrului. De acest lucru trebuie ținut cont cînd se determină durata T a unui pic. Se poate face această determinare înregistrînd un pic cu viteză mică de baleiaj și comprimînd scara timpului; rezultă din calcul durata picului la viteze de baleiaj mai mari și se poate deduce banda de frecvență a amplificatorului electrometric.

Rezultatele prezentate de noi pentru determinarea benzii de frecvență a amplificatoarelor electrometrice utilizate în spectrometria de masă sînt asemănătoare cu cele raportate de A.E. Banner în lucrarea /60/ printr-o altă metodă de calcul.

Pe lângă limitările de viteză datorate electrometrului în cazul cuplajului on-line a spectrometrului de masă cu un sistem de calcul sau în cazul utilizării spectrometrului în cercetarea spațiului cosmic, spectrul de masă trebuie eşantionat.

Pentru spectrometrul de masă lansat de noi a fost necesară determinarea frecvenței de eşantionare a sistemului de telemetrie de la bordul rachetei în funcție de parametrii spectrometrului și de viteza de baleiaj /17/.

2.2.2. Metodă de calcul a frecvenței de eşantionare a unui spectru de masă

Dacă baleiajul maselor se face după o funcție liniară de timp, semnalul gaussian /62/, care reprezintă distribuția în timp a ionilor de o anumită masă specifică la sistemul de detecție, este dată de relația:

$$y = A_0 e^{-\beta t^2} \quad (55)$$

în care: y - este valoarea momentană a semnalului (reprezentînd curentul ionic parțial)

t - timpul în secunde

β - factor de formă

Considerăm semnalul gaussian singular, caz care poate apare în cadrul unui spectru de masă, dacă distanța între două picuri este foarte mare în raport cu lățimea picurilor.

Calculînd funcția spectrală corespunzătoare /63/ semnalului singular, descris de relația 55, rezultă:

$$S(\omega) = \frac{A_0 \sqrt{\pi}}{\beta} e^{-\frac{\omega^2}{4\beta}} \quad (56)$$

în care $S(\omega)$ este funcția spectrală iar ω este frecvența unghiulară.

Se observă că un semnal singular de durată finită are componente pe întreaga axă a frecvențelor. Se poate defini însă o lățime de bandă B ca fiind domeniul de frec-

vențe în care este cuprinsă $p\%$ din energia semnalului /64/.

Ținând cont că energia semnalului este:

$$e(\omega) = |s(\omega)|^2 \quad (57)$$

rezultă:

$$\int_{-\frac{B}{2}}^{+\frac{B}{2}} \left| \frac{A\sqrt{f}}{\rho} e^{-\frac{\omega^2}{4\rho^2}} \right|^2 d\omega = \frac{A^2}{4\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{Ae/\sqrt{\pi}}{\rho} e^{-\frac{\omega^2}{4\rho^2}} \right|^2 d\omega \quad (58)$$

Utilizând notațiile:

$$\frac{\omega}{\sqrt{2}\rho} = \xi \quad ; \quad \frac{A^2}{4\rho} = d \quad (59)$$

relația (22) devine:

$$\int_0^{\frac{B}{\sqrt{2}\rho}} e^{-\xi^2} d\xi = d \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi \quad (60)$$

Decarece:

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (61)$$

relația (60) se poate scrie:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{B}{\sqrt{2}\rho}} e^{-\xi^2} d\xi = d \quad (62)$$

Dacă notăm:

$$\frac{B}{\sqrt{2}\rho} = x \quad (63)$$

rezultă

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi = d \quad (64)$$

Recunoaștem în membrul stîng al acestei ecuații, funcția erorilor. Integrînd în mod succesiv prin părți se obține:

$$\delta = 1 - \frac{e^{-x^2}}{x} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{2x^3} + \frac{1 \cdot 3}{2^2 x^5} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2^3 \cdot x^7} + \dots \right) \quad (65)$$

În această relație membrul drept este convergent pentru $x > 1$. Expresia (65) reprezintă o ecuație transcendentă în raport cu x , care se poate rezolva prin metode numerice. Termenii de ordin superior se neglijează în funcție de precizia cerută /65/. În Tabelul 3 se dau valorile argumentului x funcție de valoarea lui δ .

Tabelul 3

x	0,95	1,2	2,4	2,8	3
δ	0,820890	0,910314	0,999311	0,999925	0,999978

Din relația (63) se poate calcula banda de frecvență B a semnalului gaussian 55, dacă se cunoaște factorul de formă β .

Pentru determinarea lui β s-a înregistrat un pic (prezentat în figura 8) de la spectrometrul de masă cuadrupolar Varian AMP-04 cu sistemul de achiziție care va fi prezentat în capitolele următoare.

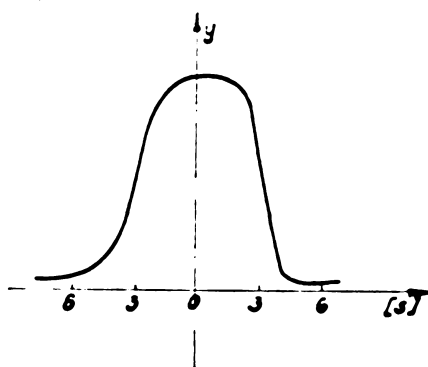


Fig.8. Forma picului înregistrat.

S-au obținut valorile cuprinse în Tabelul 4.

Viteza maximă de baleiaj a spectrometrului amintit este 0,32 secunde pentru 100 u.a.m. (unități atomice de masă),

Tabelul 4

$y(t)$	$t_{\max}/\text{sec.}/$	$t_{\min}/\text{msec}/$
6	+3,5	+2,8
12	-3,5	-2,08
17,3	+3	+1,78
20,2	-3	-1,78
29,2	+2,5	+1,49
26,5	-2,5	-1,49
35	+2	+1,185
31,5	-2	-1,185

iar viteza minimă este 5,0 secunde pentru 100 u.a.m.

Cu punctele astfel obținute se pot calcula două curbe de regresie de formă gaussiană prin utilizarea metodei de aproximare a celor mai mici pătrate. Au rezultat mărimile caracteristice acestor curbe: $A_0 = 72$ mm și $\beta = 0,4$ pentru viteza cea mai mică de baleiaj și $A_0 = 72$ mm și $\beta = 687,169$ pentru viteza cea mai mare de baleiaj. Calculele s-au efectuat pe un calculator Hewlett Packard 9100 B (și pe un calculator Nova 3-programul în anexa 8).

Utilizând valorile astfel calculate, din relația (63) se poate determina banda de frecvență corespunzătoare celor două viteze de baleiaj. Pentru $\delta = 0,999978$ și viteza minimă de baleiaj, rezultă:

$$B_{\min} = 2\sqrt{2} \cdot x = 2\sqrt{2} \cdot 0,4 \cdot 3 = 3,4 \text{ Hz} \quad (66)$$

$$B_{\max} = 2\sqrt{2} \cdot 687,169 \cdot 3 = 1860 \text{ Hz} \quad (67)$$

Conform teoremei eșantionării /63/ rezultă că frecvența de eșantionare în cele două cazuri trebuie să fie:

$$f_{\min} = 2 B_{\min} = 6,8 \text{ Hz} \quad (68)$$

$$f_{\max} = 2 B_{\max} = 11670 \text{ Hz} \quad (69)$$

S-au calculat frecvențele de eșantionare conform relației (63) și schimbând valorile lui x conform tabelului 3. Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabelul 5.

Tabelul 5

	x	f_{\min}	f_{\max}	Nr. puncte/pic
0,820890	0,95	2,16	3680	11,6
0,910314	1,2	2,72	4640	14,65
0,999311	2,4	5,43	9280	29,3
0,999925	2,8	6,33	10810	34,6
0,999978	3	6,8	11670	36,7

Aceste rezultate sînt asemănătoare cu cele raportate în literatură /66/ care însă s-au obținut luînd în considerare parametri spectrometrului (t_{10} - timpul de baleiaj al unei decade și R rezoluția), sau cu rezultatele obținute experimental fără o justificare prin calcul /67,68/. Avantajul metodei prezentate constă în faptul că se poate calcula exact frecvența de eșantionare în funcție de precizia dorită, sau se poate determina timpul de baleiaj al unui pic astfel încît la o frecvență de eșantionare dată să se poată stabili cu ce precizie se cunosc parametrii picului.

În cazul spectrometrului de masă lansat pe racheata Vertical 7 am ales viteza de baleiaj de 2 secunde pentru 32 u.a.m. asigurînd la frecvența de eșantionare de 400 Hz oca. 24 de puncte pentru un pic.

Metoda de calcul se poate aplica și pentru cazul cînd picul este aproximat printr-un trapez /28/ sau printr-o altă formă de undă.

2.2.3. Timpul de conversie analog - numerică

Luarea fiecărui eșantion din semnalul analogic care reprezintă spectrul de masă, durează un timp finit $\Delta t > 0$.

În acest interval de timp la intrarea convertorului analog-numerice, semnalul variabil și această variație poate constitui o erorare în anumite situații (schimbarea frecvenței de eșantionare). Din această cauză se va determina timpul de conversie astfel încât variația semnalului să fie mai mică decât o limită impusă. Considerând spectrul de masă ca o funcție de timp și aplicând formula creșterilor finite rezultă:

$$y(t + \Delta t) - y(t) = \Delta t y'(t + \theta t) \quad (70)$$

unde y este derivata întâia iar θ este o valoare numerică cuprinsă în intervalul $[0 + 1]$.

Se observă că variația semnalului este maximă când derivata funcției y este maximă. Notând cu y'_{\max} mărimea derivatei, condiția care trebuie îndeplinită se poate scrie sub forma:

$$\Delta t |y'_{\max}| \leq \varepsilon \quad (71)$$

unde ε este variația de semnal admisă la intrarea în convertor în timpul Δt .

Calculând maximumul derivatei pentru funcția dată de relația (55) și ținând cont de condiția (71) se obține:

$$\Delta t \leq \frac{\varepsilon}{A_0 \beta \sqrt{\frac{2}{\pi}}} \quad (72)$$

Relația (72) stabilește timpul de conversie în funcție de variația admisă pentru semnalul de intrare în convertor.

2.3. Caracteristicile realizat pe baza microprocesorului 8080

2.3.1. Structura sistemului de calcul

În schema bloc din figura 9 se observă că structura calculatorului realizat cuprinde pe lângă unitatea centrală și o serie de periferice necesare pentru achiziția da-

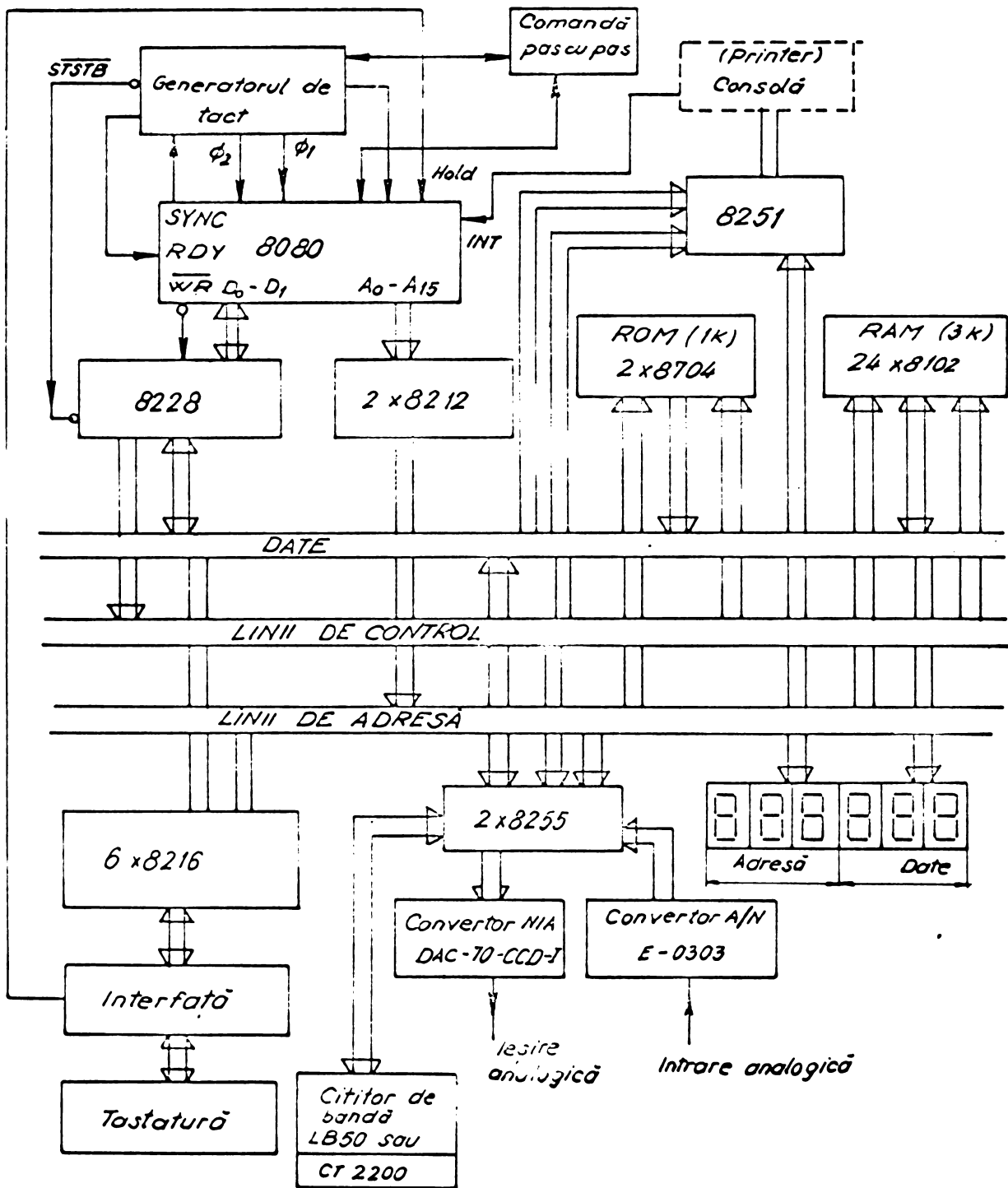


Fig. 9

structura calculatorului

telor de la spectrometrul de masă. Astfel există o ieşire analogică programabilă şi o intrare de la un convertor analog-numeric. De asemenea pentru a cunoaşte starea în care se găseşte sistemul de calcul, liniile de date şi de adrese sînt cuplate prin intermediul unor decodificatoare la sistemul de afişaj. Pentru depanarea programelor sistemul are posibilitatea realizării comenzii pas cu pas sau instrucţie cu instrucţie.

Introducerea programelor se poate efectua prin intermediul unui cititor de bandă perforată sau direct de la testatură.

Vom descrie sumar părţile componente ale sistemului de calcul arătînd modul de funcţionare al circuitelor standard produse de firma Intel precum şi al circuitelor auxiliare realizate de autor.

2.3.1.1. Generatorul de tact

Generatorul de tact a fost realizat cu circuite integrate pe scară medie. Astfel pentru a obţine semnalele de tact (fig.10), frecvenţa de 10 MHz rezultată de la un oscilator pilotat cu cuarţ, a fost divizată cu 9 utilizînd un numărător SN74490 (fig.10). Perioada impulsurilor de tact este:

$$t = \frac{9}{10 \cdot 10^6} = 900 \text{ nsec.} \quad (73)$$

Din tabelul de adevăr care descrie funcţionarea circuitului SN74490 /78/, rezultă pentru impulsurile de tact următoarele funcţii logice sintetizate cu circuite SI-NU:

$$\phi_2 = \overline{Q_C} \quad (74)$$

$$\phi_1 = \overline{Q_B \cdot Q_C} \quad (75)$$

$$R_{01} = \overline{Q_D \cdot Q_A \cdot \text{tact}} \quad (76)$$

$$R_{g1} = 0 \quad (77)$$

$$R_{o2} = 1 \quad (78)$$

Transformarea nivelului de tensiune rezultat de

la circuitele TTL, în nivelul de 12 V cerut de microprocesor, s-a realizat cu un circuit inversor (fig.10) care asigură timpi de comutare scăzuți (cca 20 nsec).

Pe lângă impulsurile de tact, de la generatorul de tact se obține și semnalul RESET care șterge numărătorul de adrese trecând astfel microprocesorul în starea zero. Durata semnalului RESET trebuie să fie de trei ori mai mare decât durata unui ciclu de lucru al microprocesorului. Pentru a genera acest impuls s-a utilizat circuitul monostabil 74121 intrarea pe triggerul Schmit. Comanda RESET este condiționată de impulsul de tact .

Comanda HOLD trece liniile de date și de adrese în stare de impedanță ridicată, permițând lucrul direct cu memoria (DMA).

REDDY este o comandă care se dă microprocesorului de la perifericele lente indicând faptul că perifericul respectiv este gata să primească o nouă comandă de la unitatea centrală. Semnalul REDDY este sincronizat cu impulsul de tact.

Semnalul STSB este generat la începutul fiecărui ciclu mașină și comandă memorarea stărilor de pe liniile de date în registrele "controlerului" - circuitul 8228.

2.3.1.2. Controlul stărilor transmise pe liniile de date

Pentru obținerea semnalelor de comandă corespunzătoare stărilor prin care trece unitatea centrală este utilizat circuitul Intel 8228.

Acest circuit are un registru în care sînt memorate stările de pe liniile de adrese în momentul cînd se dă comanda STSB. Stările de pe liniile de adrese odată memorate sînt decodificate și se obțin semnalele de comandă pentru înscrierea și citirea memoriei și pentru înscrierea și citirea perifericelor.

Semnalul BUSEN condiționează funcționarea circuitului 8228. Astfel dacă BUSEN = 0 circuitul rămîne blocat și nu acceptă alte comenzi iar pentru BUSEN = 1 , Circuitul lucrează normal.

Semnalul INTA generat de către circuitul 8228 rezultă ca răspuns la o cerere de întrerupere /69,70/. Odată

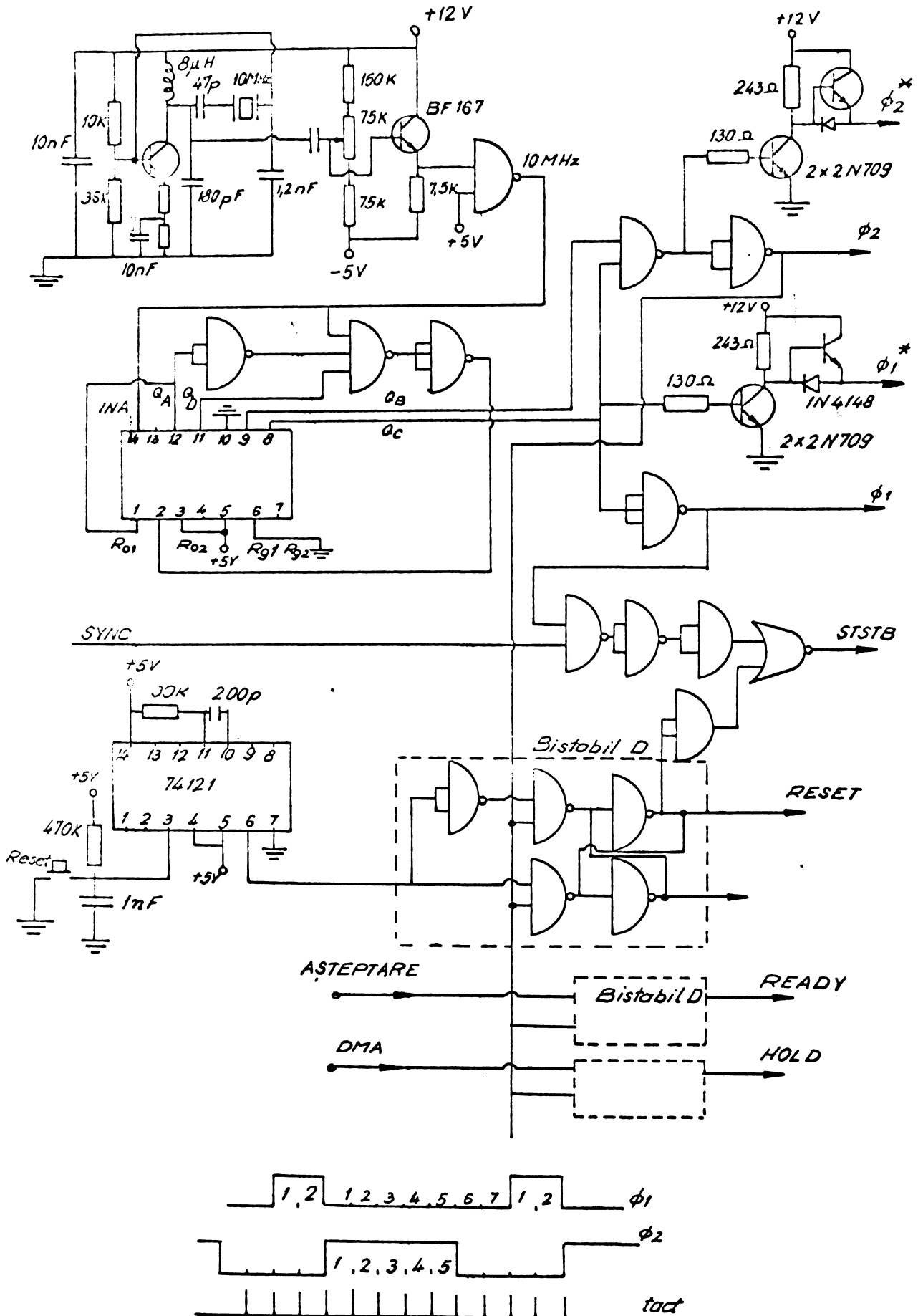


Fig. 10 Generatorul de tact

cu generarea semnalului INTA, microprocesorul nu mai emite altă comandă și trece în starea de așteptare a unei noi instrucții. Când pe liniile de date apare noua instrucție, aceasta este transmisă în registrul de instrucții, este decodificată și sînt emise de către unitatea de comandă și control semnalele semnificative.

Salvarea vechiului conținut al numărătorului de adrese, în cazul unei întreruperi, rămîne în sarcina programatorului.

După acceptarea întreruperii, instrucțiunea necesară în program este de tipul RST-N, instrucțiune care este trecută de pe liniile de date direct în registrul de instrucții. Odată cu decodificarea instrucției RST-N conținutul numărătorului de adrese este salvat în memoria stivă, după care programul este cuplat la una din cele 8 subrutine, specificate prin numărul N .

Prin utilizarea instrucției de tip RST-N între două adrese succesive specificate prin numărul N, există un domeniu de memorie limitat la 8 octeți. Dacă subrutina de întrerupere necesită mai multă capacitate de memorie, atunci este necesară efectuarea unui salt la o porțiune din memorie unde este tratată întreruperea. Ultima instrucție din această subrutină va fi o instrucție de reîntoarcere de tip RET.

Posibilitatea microprocesorului 8080 de a accepta o cerere de întrerupere prin instrucția INT, oferă posibilitatea de a crea, fie prin program fie prin hard, modalități multiple de a realiza întreruperile și de stabilire a priorităților /71,72,73/.

Circuitul 8228 are și rolul de adaptare între liniile de date care ies direct din unitatea centrală și celelalte circuite cuplate la aceste linii, interfețe, memorie, etc. Astfel curentul care poate fi generat de unitatea centrală este de maxim 1,9 mA pe linie iar după circuitul 8228 se obține un curent pînă la valoarea de 10 mA /77/.

2.3.1.3. Unitatea centrală

Unitatea centrală cuprinde: dispozitivul aritmetic și logic (ALU), registrul de instrucții și decodicatorul,

numărătorul de program, șase registre care pot fi utilizate și în prelungire (3 perechi), numărătorul de stivă (fig.11). Unitatea centrală primește și generează o serie de semnale de la către circuitele cu care se realizează sistemul de calcul. Astfel:

- 16 semnale sînt generate pe liniile de adresă, prin care unitatea centrală poate adresa direct $2^{16} = 65536$ adrese de memorie sau 256 unități periferice pentru intrarea datelor și 256 pentru ieșirea datelor (grupate pe primele 8 sau pe ultimele 8 linii).

- 8 semnale se transmit pe liniile de date prin care are loc comunicarea centrală pe unul din terminale și indică începutul fiecărui ciclu mașină,

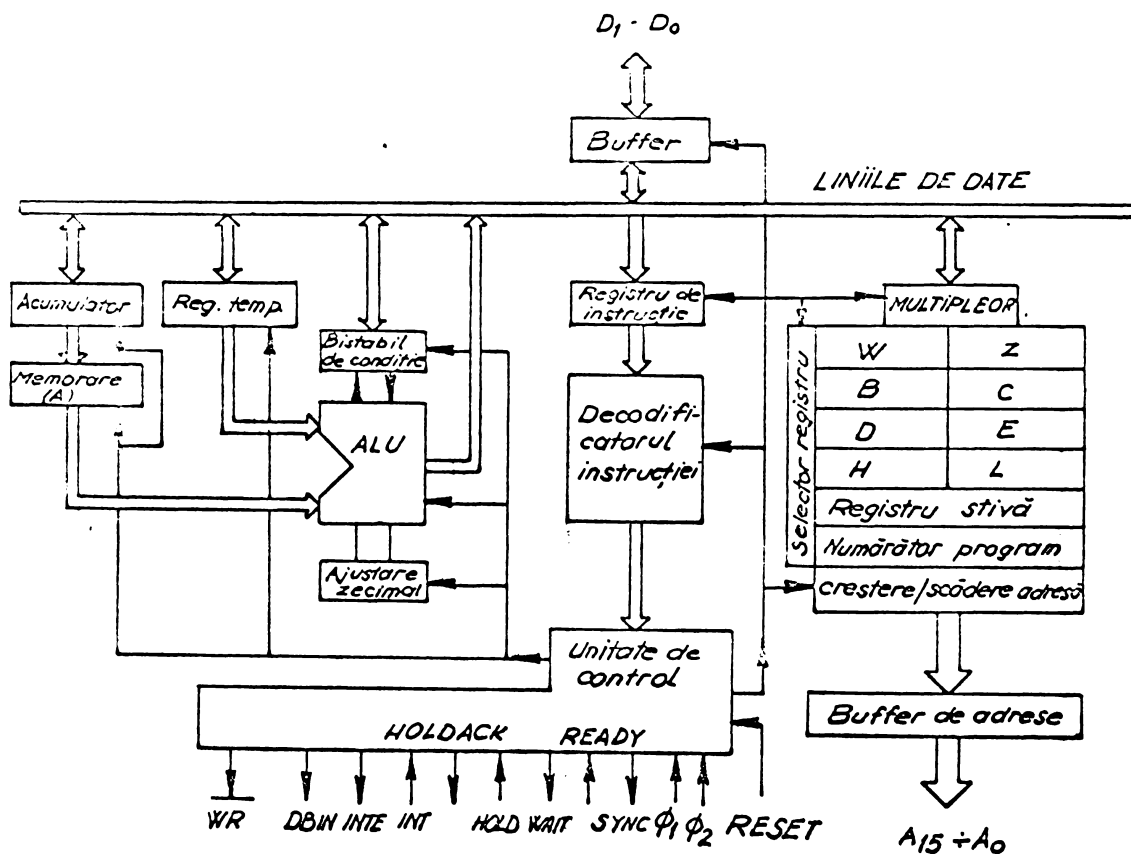


Fig.11. Unitatea centrală a microprocesorului 8080.

- Semnalul DEBIN indică circuitelor exterioare că liniile de date sînt în starea în care acceptă date pentru intrare. Acest semnal se poate utiliza pentru a condiționa intrarea datelor de la memorie sau de la dispozitivele periferice spre unitatea centrală.

- Semnalul READY este un semnal de intrare și indică unității centrale faptul că datele de la memorie sau de la dispozitivele periferice sînt disponibile pe liniile de date. Dacă după trimiterea unei adrese pe liniile de adrese nu se primește un semnal READY, microprocesorul va intra în stare de așteptare semnalizată prin generarea unui nivel de tensiune ridicat la ieșire WAIT .

- Semnalul de ieșire WR este utilizat pentru a înscris memoria. Datele sînt stabile la ieșirea pe liniile de date cînd semnalul WR este în nivel logic zero.

- Semnalul HOLD primit de unitatea centrală provoacă intrarea liniilor de adresă și de date în starea de impedanță ridicată. Trecerea în această stare este semnalizată prin semnalul HLDA generat de unitatea centrală. Prin intrarea liniilor de adrese și de date ale unității centrale într-o stare de impedanță ridicată, este posibilă trecerea controlului acestora către o altă unitate.

- Semnalul INT după cum s-a specificat deja este o cerere de întrerupere adresată unității centrale. Răspunsul, în cazul acceptării întreruperii, este semnalizat prin generarea semnalului INTE.

- Intrarea RESET produce ștergerea numărătorului de program iar stările INTE și HLDA sînt stări care se anulează în acest caz. Totuși bistabili de condiție, acumulatorul și numărătorul dez stivă nu sînt șterse.

Legăturile între semnalele de la generatorul de tact, unitatea centrală și controlerul sistemului se pot urmări în figura 12.

2.3.1.4. Memoria sistemului

La realizarea memoriei am utilizat circuitul produs de firma Intel, 8102 pentru memoria de înscris-citire

și 8704 pentru memoria de citire (ROM).

Circuitul 8102 are capacitatea de 1024 x 1 biți și necesită următoarele semnale de comandă:

$A_0 - A_9$ liniile de adrese,
 D_{1n} - intrarea pentru date,
Dout - ieșirea de date
CE activarea circuitului
R/W - scriere sau citire.

Aceste circuite au fost grupate câte 8 pentru a forma un koctet și fiecare koctet este selectat prin decodificarea stărilor de pe liniile de adresă cu ponderea mai mare (A_{15}, A_{14} etc), iar în cadrul koctetului, adresa este selectată prin decodificarea stărilor de pe primele linii de adresă ($A_0 - A_9$). S-a realizat această selecție (liniară) a unei adrese de memorie deoarece capacitatea totală a memoriei este mică și nu sînt necesare alte tipuri de selecție /71,75/. Pentru adaptare între unitatea centrală și circuitele de memorie și între ieșirile de la memorie și liniile de date s-au utilizat circuite de adaptare 8212.

2.3.1.5. Comanda pas cu pas sau instrucție cu instrucție

Pentru testarea programelor este important ca acestea să poată fi executate pas cu pas sau instrucție cu instrucție. Există posibilitatea de a efectua o întrerupere în execuția unui program prin intermediul sistemului de operare /76/, dar o astfel de întrerupere are dezavantajul că nu se poate efectua după fiecare pas al programului ci numai după terminarea unei instrucții.

O comandă pas cu pas sau instrucție cu instrucție este posibilă la sistemul 8080 prin anexarea circuitului exterior prezentat în figura 14.

Se observă din schemă (fig.14) faptul că oprirea sau pornirea sistemului poate fi comandată prin intermediul semnalului RDIN. Astfel dacă semnalele A și B sînt în stările logice $A = 0$, $B = 1$, semnalul STOP=1 și bascularea bistabilului 7474/2 este condiționată de semnalele WAIT și CK. Semnalul

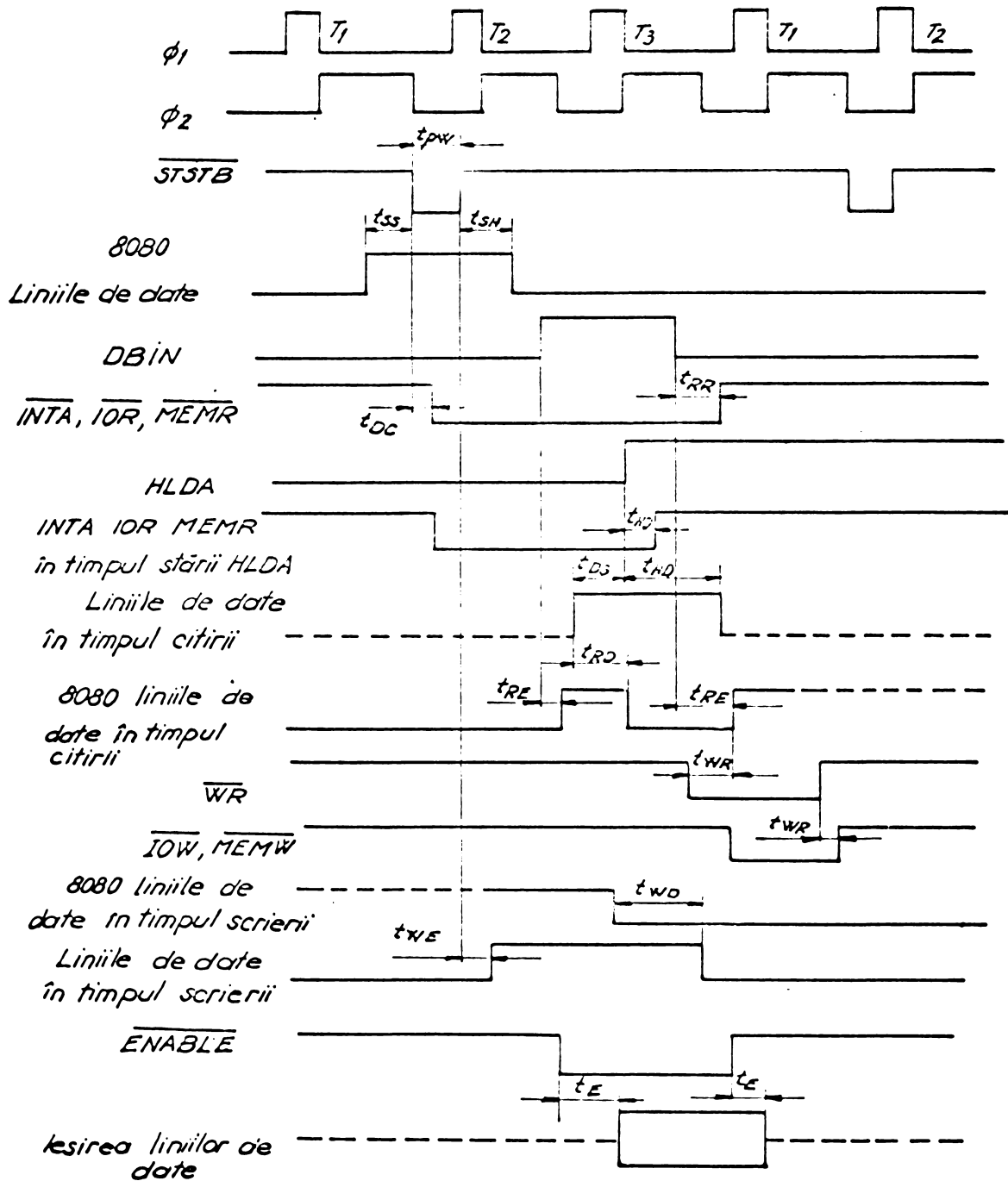


Fig.12. Semnalele generate de unitatea centrală.

Valorile limită pentru acești timpi sînt date în catalogul firmei producătoare /74/, iar semnificația lor este următoarea:

- t_{pw} - lățimea impulsului "strob",
- t_{SS} - timpul de stabilizare a stării pe liniile de date ale unității centrale 8080,
- t_{SH} - timpul de stare stabilă pe liniile de date ale 8080,
- t_{DC} - întârzierea între "strob" și semnalele de control a dispozitivelor periferice,
- t_{RR} - întârzierea între DBIN și controlul perifericelor,
- t_{RE} - întârzierea între DBIN și activarea sau blocarea liniilor de date ale unității centrale 8080,
- t_{RD} - întârzierea la citire între semnalul de pe liniile de date și apariția lui pe liniile de date ale unității centrale,
- t_{WR} - întârzierea între comanda de scriere WR și apariția semnalelor de comandă pentru înscrisura perifericelor,
- t_{WE} - întârzierea între semnalul "strob" și activarea liniilor de date,
- t_{WD} - întârzierea la scriere între semnalul generat de unitatea centrală pe liniile de date și apariția efectivă a acestui semnal pe liniile de date ale sistemului,
- t_E - întârzierea între comanda de activare a liniilor de date și realizarea acestei comenzi,
- t_{HD} - întârzierea între comanda HOLD și terminarea citirii perifericelor,
- t_{DS} - timpul de trecere în starea HOLD a intrărilor liniilor de date,
- t_{DH} - timpul de menținere a stării HOLD pentru intrările liniilor de date.

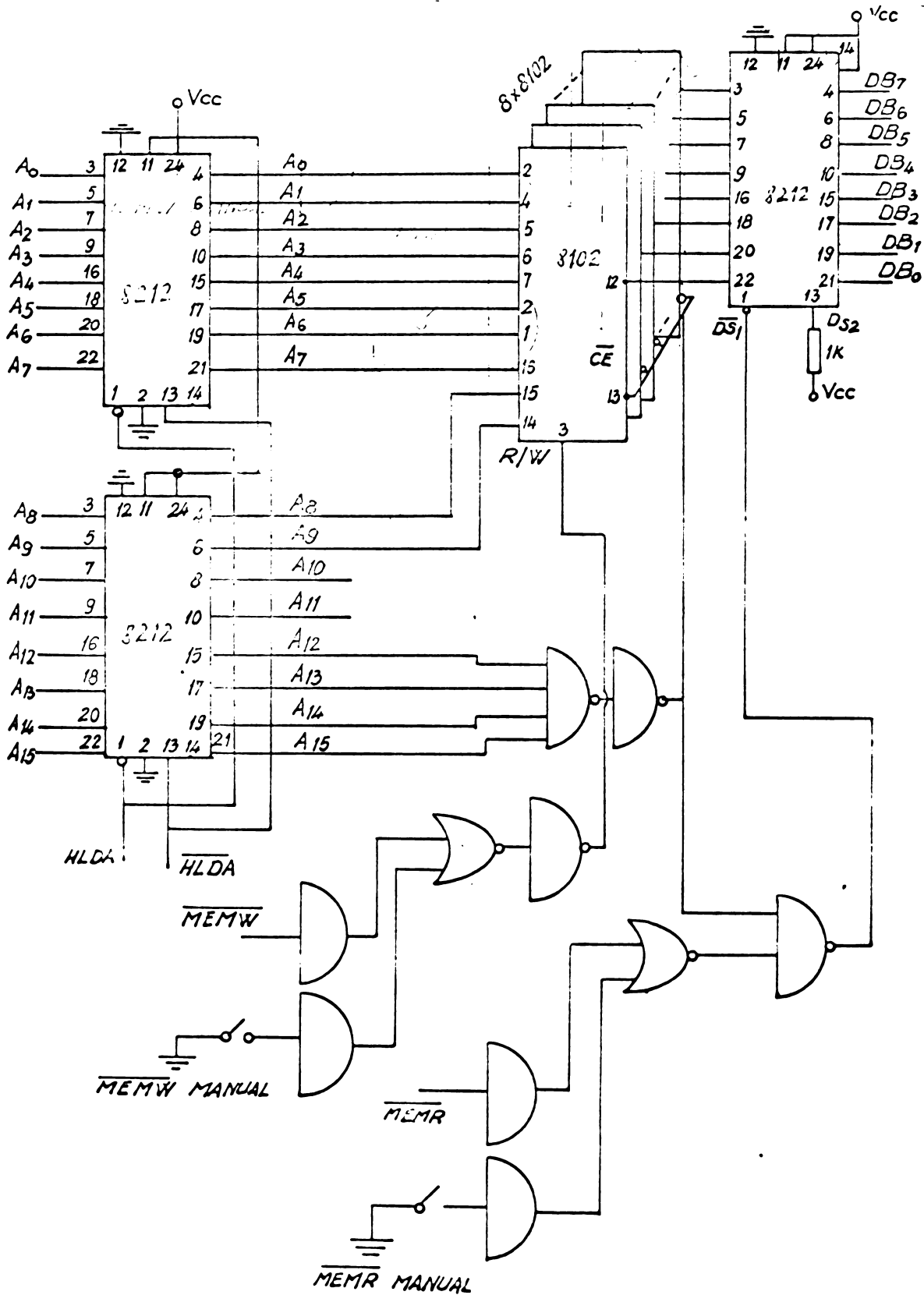


Fig. 14 Memoria RAM

WAIT și CK. Semnalul WAIT devine însă zero după trimiterea

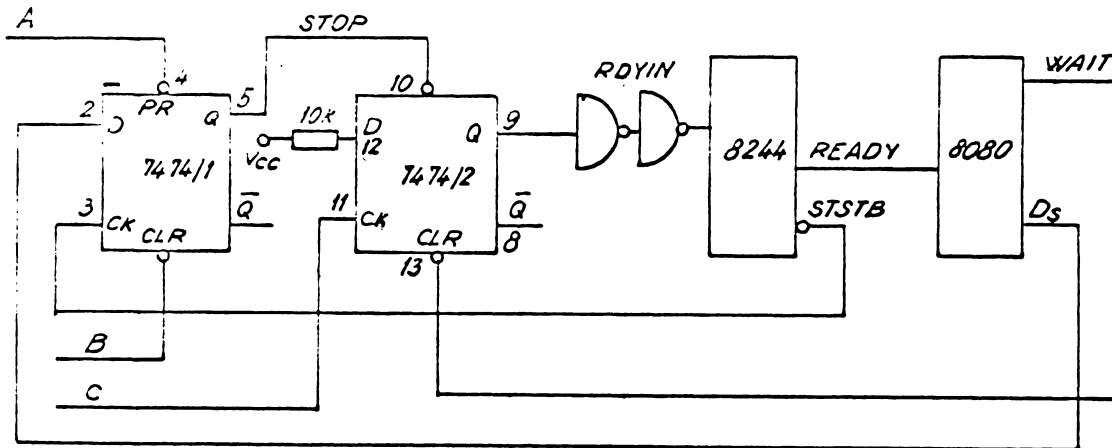


Fig.14. Schema de comandă pas cu pas sau instrucție cu instrucție.

adresei pe liniile de adrese și ca urmare bistabilul 7474/2 este basculat, RDIN trece în zero iar WAIT devine egal cu unu logic. O nouă pornire se poate genera rebasculând bistabilul 7474/2 cu ajutorul semnalului CK .

Dacă se dorește oprire la fiecare ciclu mașină, atunci se utilizează bistabilul 7474/1 care este comandat la fiecare impuls generat pe linia D₅ și sincronizat cu semnalul STSTB, cu condiția A=1 și B=1 .

Pentru lucrul automat se poziționează A=1 și B=0, fapt care produce STOP=0 și ca urmare RDIN=1 .

Sinterizarea funcționării sistemului de comandă pas cu pas sau instrucție cu instrucție este arătat în tabelul 6.

Tabelul 6

A	B	Modul de lucru
0	1	ciclu instrucție
1	1	ciclu mașină
1	0	automat

2.3.2. Dispozitivele periferice

2.3.2.1. Tastatura

Pentru a înscrie în memoria RAM programe sau secvențe de program scurte și pentru a corecta anumite secvențe de program s-a utilizat o tastatură care permite generarea codului hexagesimal.

La apăsarea fiecăreia din cele 15 taste la ieșirea din deodificatorul tastaturii /77/, se obține o trecere din 1 logic în zero logic pentru ieșirea corespunzătoare tastei respective. Bazăți pe această observație, rezultă că cele patru linii corespunzătoare ponderilor $2^0, 2^1, 2^2, 2^3$ pe care se generează codul hexagesimal vor corespunde următoarelor ecuații logice:

$$2^3 = L_3 = \overline{8 \cdot 9 \cdot A \cdot B \cdot C \cdot F \cdot E \cdot D} \quad (79)$$

$$2^2 = L_2 = \overline{7 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6 \cdot C \cdot F \cdot E \cdot D} \quad (80)$$

$$2^1 = L_1 = \overline{7 \cdot A \cdot 6 \cdot B \cdot 2 \cdot 3 \cdot F \cdot E} \quad (81)$$

$$2^0 = L_0 = \overline{7 \cdot 9 \cdot 5 \cdot B \cdot 1 \cdot 3 \cdot F \cdot D} \quad (82)$$

În care 1,2,3,4,5,6,7,8,9, A,B,C,D,E,F, reprezintă semnalele generate de tastele respective.

Pentru buna funcționare a tastaturii la apăsarea fiecăreia taste este necesară producerea unui impuls pentru înscrierea informației generată de tasta respectivă într-un registru tampon. Acest semnal se obține prin declanșarea unui circuit monostabil de către semnalul generat de funcția logi-

că dată de relația (83).

$$F = \overline{L_0} \overline{L_1} \overline{L_2} \overline{L_3} \overline{Z} \quad (83)$$

În relația (83), Z reprezintă semnalul generat de tasta de zero.

Schema logică a interfeței este prezentată în figura 15. Tastatura poate lucra în două regimuri: un regim pas cu pas în care se mărește cu 1 conținutul adresei și un regim de introducere a adresei în cod hexagesimal prin apăsarea succesivă a 4 taste. Regimul de lucru al tastaturii este ales de poziția comutatorului N. Astfel pentru N=1 logic avem avans pas cu pas iar pentru N=0 logic se face o înscrisiere succesivă pe grupe de patru biți începînd de la cifra cea mai semnificativă. Modurile de lucru ale interfeței sînt descrise concis în tabelul 7.

Tabelul 7

N	PAS	F	HOLD	Modul de lucru
x	x	x	0	lucru fără tastatură
0	x	x	1	avans pas cu pas a adresei
1	x	x	1	înscriere caracter de 4 biți
1		x	1	crește adresa cu 1 și pregătirea pentru înscrisiere date.

Dacă se lucrează în poziția N=1, după patru înscrisieri de caractere în registrul de adresă, se trece automat pe înscrisierea de date iar după alte două apăsări de clape se revine în poziția inițială.

La apăsarea oricărei taste, monostabilul 74121 (fig.15) este declanșat de semnalul F și în timpul scurt dat de acest monostabil (cca 2 μsec), se înscrie informația în registrul de adrese sau de date. La impulsul generat de monostabil se produce și o deplasare a conținutului registru-

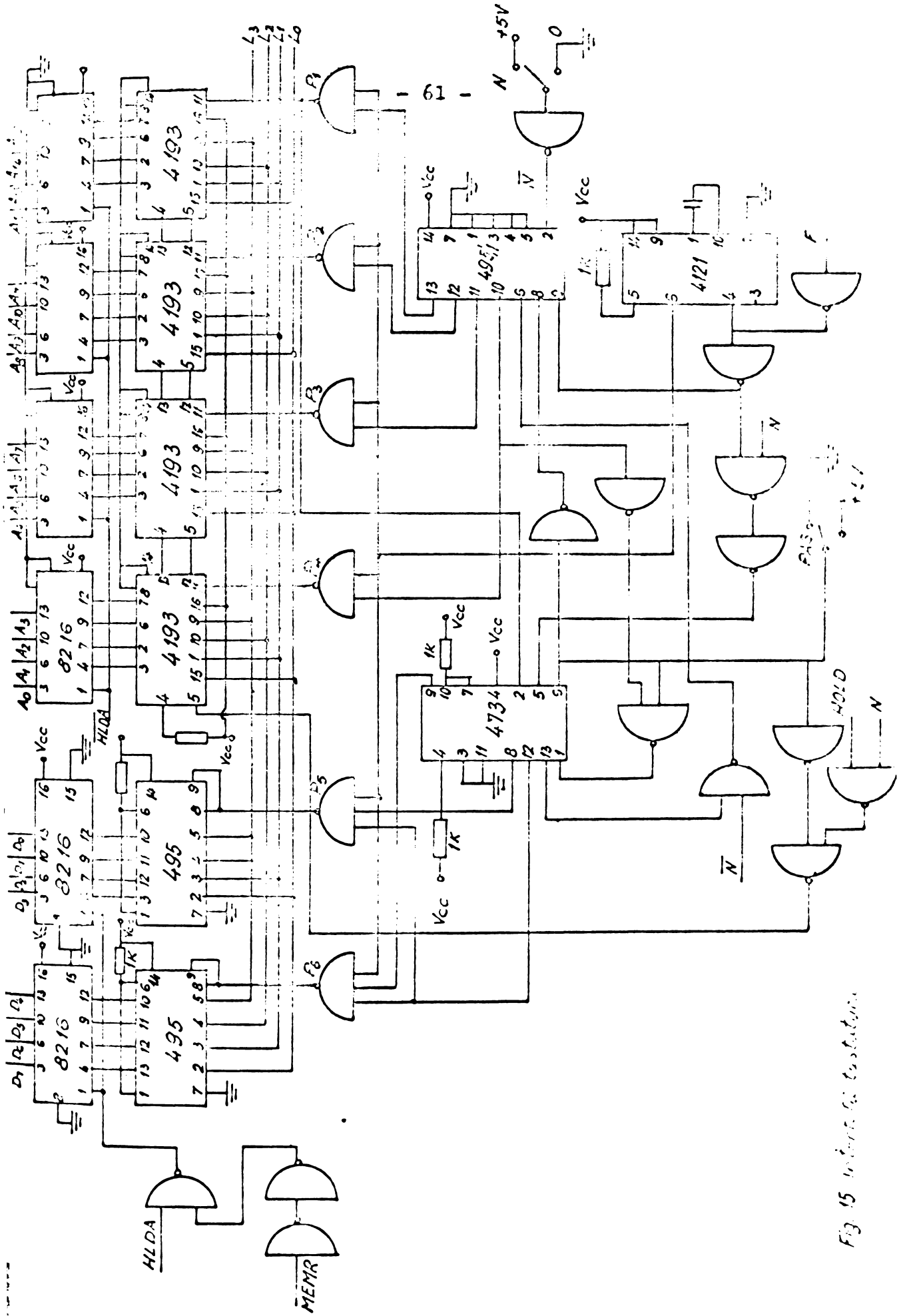


Fig. 15. 4-bit adder circuit.

la 413/1 și de urmare o altă poartă P_2 va fi deschisă pentru a permite o nouă valoare de informație.

Pentru a fi porțile P_1-P_4 sînt blocate iar porțile P_5 și P_6 sînt deschise. De asemenea în acest caz după acționarea a clapetăi DAC se mărește conținutul adresei cu 1 și se pot înscrie sau citi datele în funcție de starea semnalului \bar{L}_1 .

Registrul tampon pentru înscrierea adresei este format din patru circuite 4193, care permit atît un transfer de date cît și o numărare în cod hexagesimal. Registrul pentru date este format din 2 circuite CDB 495 care permit numai transferul paralel de date.

Pentru separarea liniilor de date și de adrese de ieșirile registrilor respectivi, s-au utilizat circuitele Intel 8216 care pe lîngă faptul că asigură o adaptare de impedanță pot fi comandate și în starea de impedanță ridicată.

Vizualizarea stărilor de pe liniile de adrese și de date se face cu segmente de diode luminescente (TIL-302) comandate de la decodificatoarele 7474 /78/.

2.3.2.2. Ieșirea analogică programabilă

Tensiunea de baleiaj cu care se face controlul domeniului de mase pe care lucrează spectrometrul, se obține la ieșirea unui convertor numeric-analogic DAC-70-CCD-I /79/. Acest tip de convertor acceptă datele de intrare în codul BCD-complementat, are o precizie de 4 cifre zecimale iar eroarea de neliniaritate a tensiunii de ieșire pe întreg domeniul (0-10 V) este mai mică de $\pm 0,005\%$.

Pentru transformarea datelor din unitatea centrală în convertorul analog-numeric am utilizat o interfață programabilă de tip 8255 - Intel /74/.

Deoarece microprocesorul 8080 operează cu date formate din 8 biți, pentru a genera 16 biți la intrarea convertorului numeric-analogic s-a realizat un registru tampon format din 4 circuite CDB 495 (fig.16).

Prin intermediul interfeței (8255) sînt înscriși în primul pas 8 biți, cei mai puțin semnificativi (poarta P_A

a interfeței) după care în al doilea pas se înscriu următorii 8 biți (poarta P_B) iar la al 3-lea pas se efectuează încărcarea cuvântului de la biți din interfață în registrul tampon.

Funcțiile logice pentru adresarea circuitului de interfață (CS) și pentru transferul datelor în registrul tampon (validare convertor) au fost sintetizate cu circuite NU-SI conform relațiilor:

$$CS = (\overline{I/OR} + \overline{I/OW}) A_6 A_5 A_4 \quad (84)$$

$$\text{Validare convertor} = \overline{I/OW} A_1 A_2 \quad (85)$$

Transmitând pe liniile de adresă codurile:

- X7 se efectuează transferul de date din interfață în registrul buffer al convertorului,
- 71 (sau F1) se deschide comunicarea cu poarta P_B a interfeței,
- 70 (sau F0) se deschide comunicarea cu poarta P_A din interfață. Aceste coduri au importanță la scrierea programelor care comandă transferul datelor spre convertorul analog-numeric.

Programele pentru generarea funcției de baleiaj și pentru achiziția datelor de la un spectrometru de masă cuadrupolar vor fi descrise în capitolul următor.

2.3.2.3. Intrarea de la convertorul analog-numeric.

Pentru conversia analog-numerică a datelor rezultate de la spectrometrul de masă cuadrupolar, s-a utilizat voltmetrul digital E-0303 /80/. Acest voltmetru măsoară tensiune continuă în domeniul 0-1000 V cu rezoluția de 10 μV. Mărimea tensiunii măsurate este afișată prin 4 1/2 (19999) cifre cu indicarea automată a polarității și a virgulei și cu semnalizarea depășirii domeniului de măsură. Rezultatul conversiei poate fi preluat de către interfața paralelă a sistemului de calcul (8255/1) de la ieșirea în cod BCD a voltme-

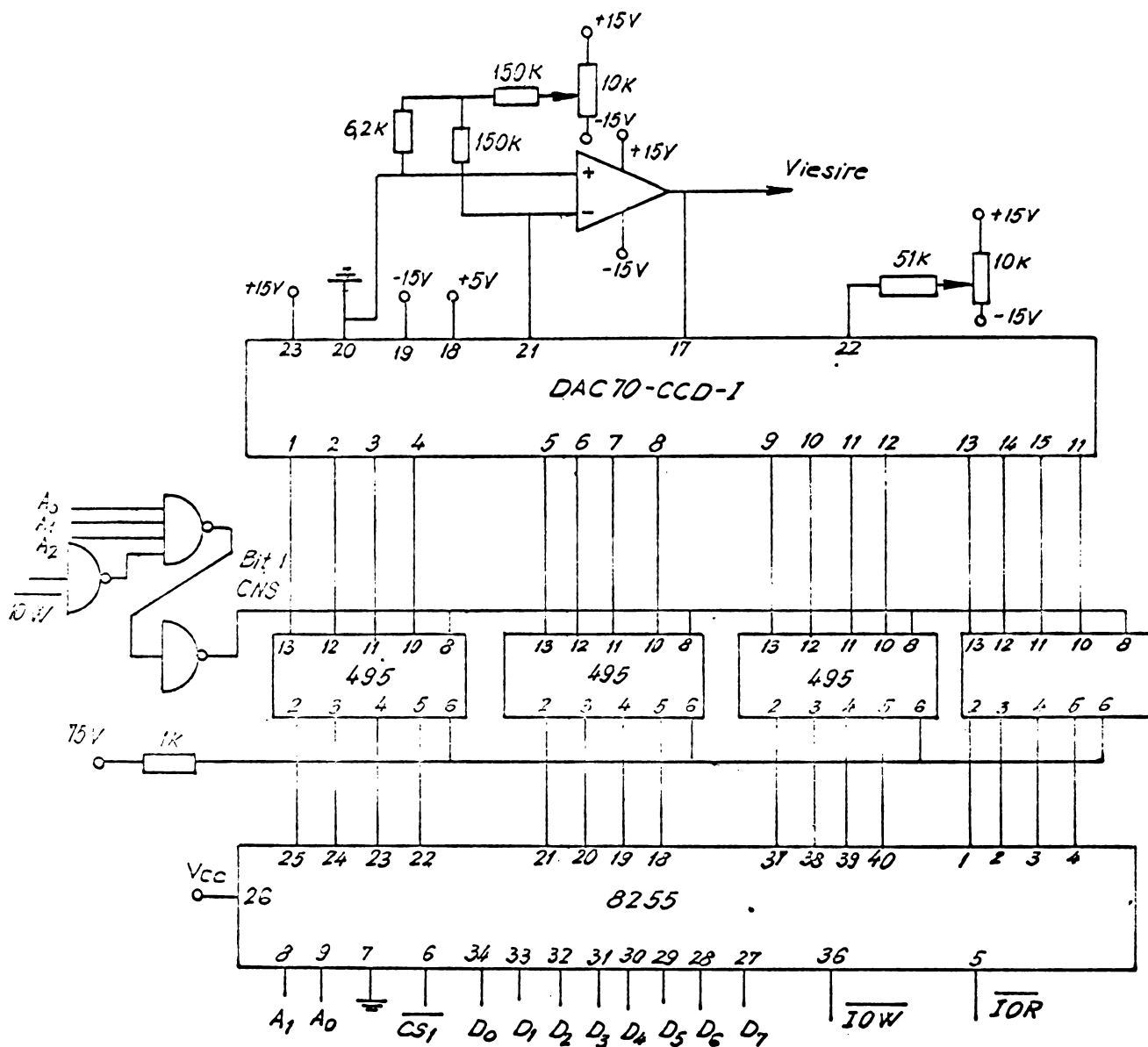


Fig.16. Interfață pentru ieșirea analogică programabilă.

trului.

Declanșarea unei conversii se efectuează la o comandă primită de la sistemul de calcul și după terminarea

conversiei datele obținute sînt trecute în memoria sistemului de calcul. Detalii în legătură cu aceste operații vor fi prezentate odată cu descrierea programelor de achiziție a datelor.

Funcția logică care selectează interfața paralelă 8255 corespunzătoare voltmetrului digital este dată de relația:

$$\overline{CS/1} = \overline{\overline{I/OR} + \overline{I/OW}} A_6 A_5 \overline{A}_4 \quad (85)$$

Pe lângă voltmetrul amintit, a mai fost încercat la conversia analog numerică a spectrelor de masă și un voltmetru Hewlett Packard 34 80C rapid, dar limitările în viteză de achiziție datorate sistemului de calcul nu au justificat utilizarea acestui tip de voltmetru pentru scopul propus.

2.3.2.4. Convertorul analog-numeric cu detecție de maxim

Am arătat că în cazul unui baleiaj rapid numărul de date care trebuie citite în unitatea de timp crește deoarece frecvența de eșantionare trebuie să crească pentru a menține același număr de puncte citite pe durata unui pic. Se ajunge astfel la frecvențe de eșantionare de zeci de KHz și capacități de memorie mari (Mbytes) pentru achiziția datelor.

Există situații în care este suficientă reținerea maximelor din spectrul de masă și ca urmare numărul datelor care se achiziționează poate fi redus iar frecvența de eșantionare poate fi scăzută. Pe baza acestei observații am realizat în colaborare /21/ un convertor analog numeric cu detector de maxim, care permite reducerea datelor și a frecvenței de eșantionare de cca 25 de ori (dacă presupunem picul format din 25 de puncte).

În figura 17 este prezentată schema detectorului de maxim. La intrarea S (amplificatorul A_1) este cuplat spectrul de masă iar la ieșirea amplificatorului A_2 rezultă maximul tensiunii de intrare U_p . Comparatorul C_1 are rolul de a șterge maximul picului anterior (comandă descărcarea condensatorului C) în momentul trecerii tensiunii de intrare

sub nivelul tensiunii de prag stabilit prin potențiometrul P_1 (fig.18).

Pentru a detecta momentul trecerii prin maxim, a semnalului S , semnalele U_p și S sînt comparate iar în momentul cînd S este mai mic decît U_p , înseamnă că s-a trecut prin maxim și se comandă începerea conversiei, prin generarea impulsurilor U_D de către un circuit monostabil.

Sistemul de detecție al maximului picurilor realizat astfel, are dezavantajul că spectrele trebuie să fie cu zgomot mic pentru a nu se produce impulsuri U_D false.

Convertorul analog numeric este de tipul cu integrare cu dublă pantă. Schema integratorului este arătată în figura 19. În starea de așteptare, semnalele de comandă Z și G (fig.19) sînt de nivel 1 logic și ca urmare condensatorul integratorului C_1 este scurtcircuitat iar intrarea în amplificatorul AD 40k este pusă la masă (fig.19). Semnalul T este în starea zero logic și tranzistorul T_2 este blocat. La inițializarea procesului de conversie, semnalul de comandă G trece în starea zero logic, semnalul T trece în 1 logic, Z trece în zero logic iar semnalul R în zero logic (logică pozitivă). Ca urmare a acestor stări tensiunea U_p este integrată un timp fix pînă cînd numărătorul convertorului este umplut (prin numărarea impulsurilor de la oscilator). În momentul în care se umple numărătorul se dă un impuls la blocul de comandă, care comută semnalul R din zero logic în unu logic, semnalul T din unu logic în zero logic și semnalul G din unu logic în zero logic. Ca urmare tranzistorul T_2 se blochează, T_3 și T_4 intră în conducție astfel încît tensiunea negativă dată de dioda Zener 1N939 generează un curent prin rezistența R_3 , curent care este integrat pe condensatorul C_1 .

Tensiunea rezultată la ieșirea integratorului începe să scadă și în momentul trecerii prin zero, numărătorul convertorului va fi blocat. Se poate demonstra simplu că timpul cît este integrată tensiunea negativă $|81|$ și care este măsurat prin numărul conținut în numărător, este proporțional cu tensiunea de intrare U_p .

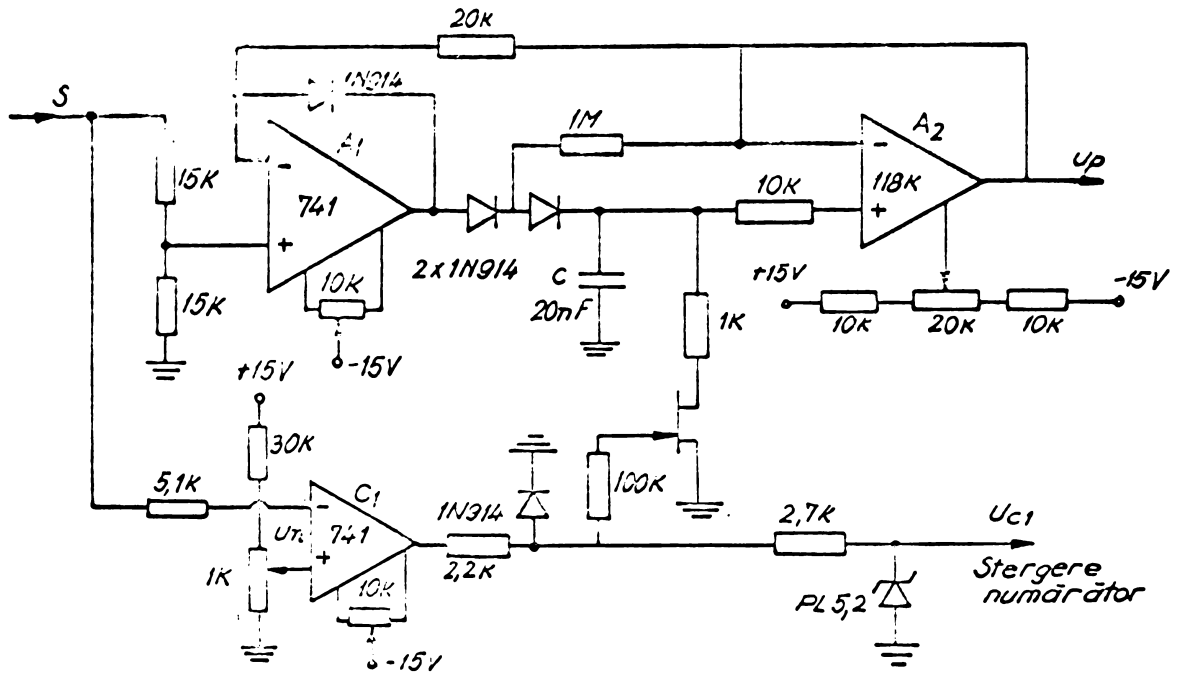


Fig 17 Detectorul de maxim.

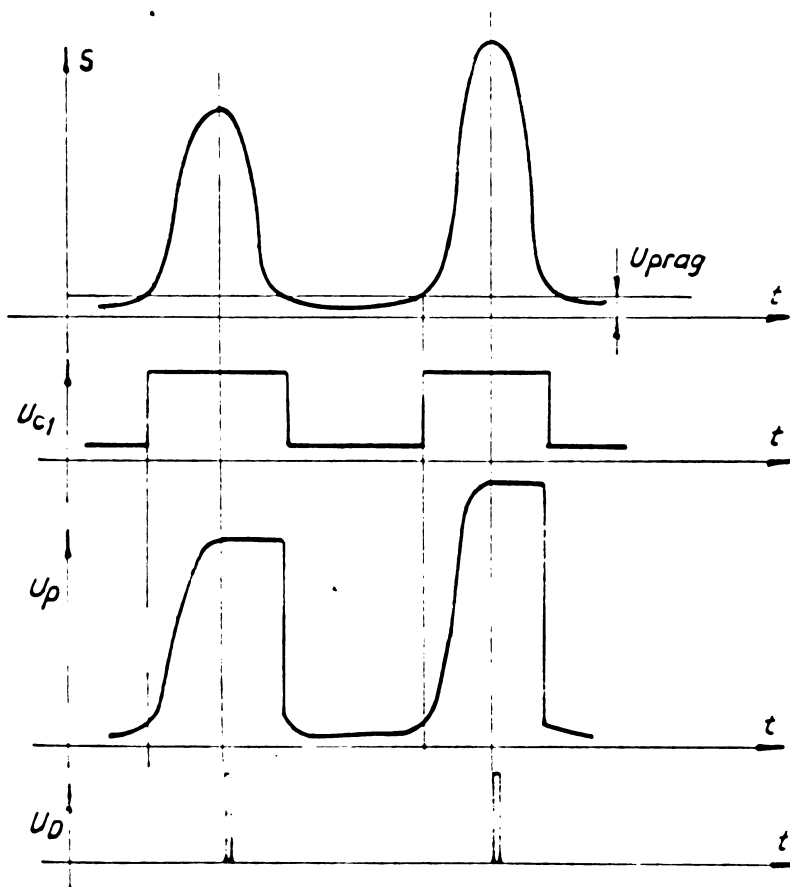


Fig.18 Forma semnalelor.

$$t_x = \frac{k_1 U_p t_1}{k_2 U_R} = K U_p t_1 \quad (87)$$

în care K este constantă care depinde de tensiunea de referință U_R și de constanta integratorului $R_3 C_1$.

Stările prin care trece integratorul în funcție de semnalele de comandă sînt redată în tabelul 8.

Eroarea de determinare a amplitudinii picurilor cu sistemul realizat este de cca 1%. Cu toate acestea sistemul este avantajos față de o prelucrare manuală în care picurile sînt înregistrate și apoi se măsoară amplitudinile cu rigla, erorile de determinare fiind de cca 5%.

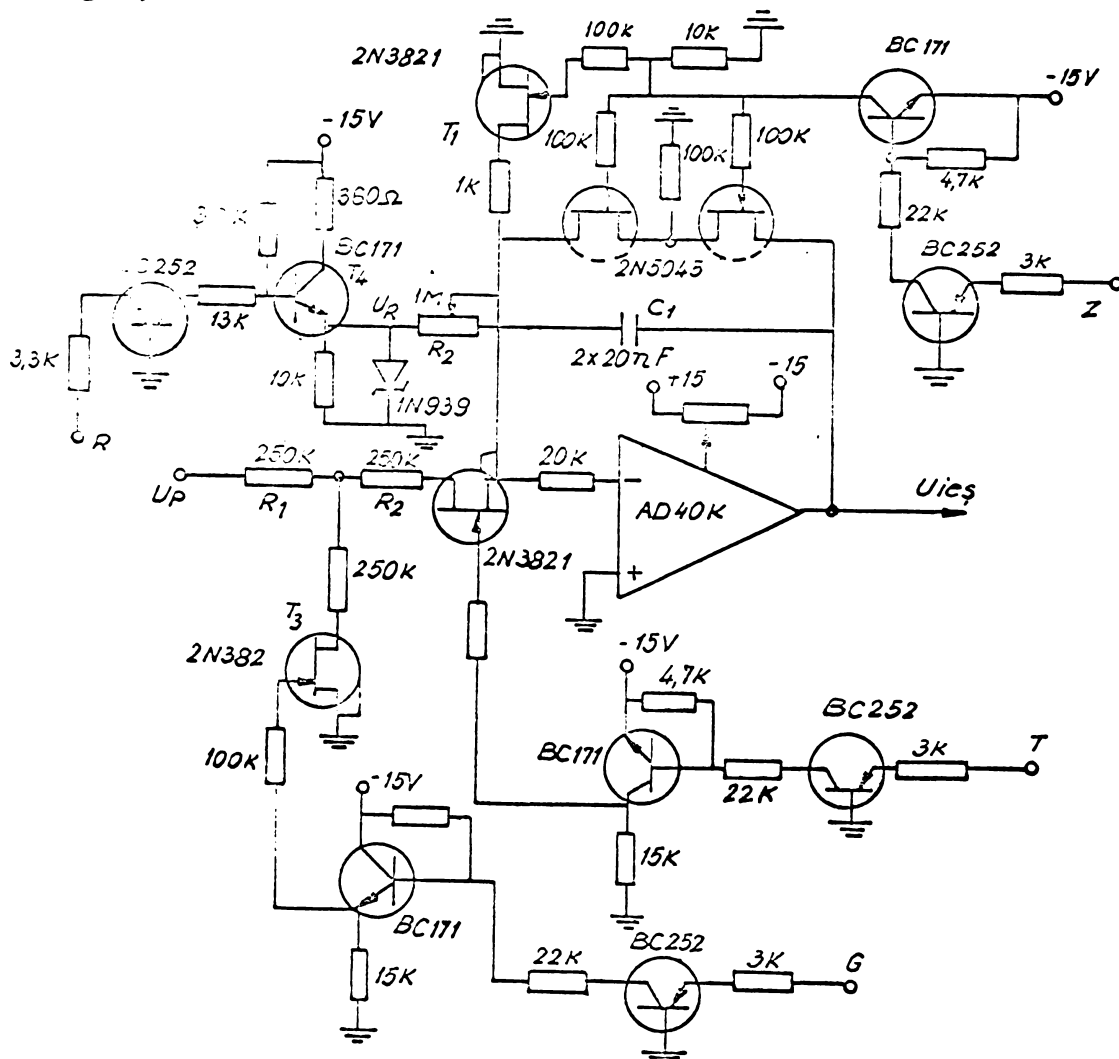


Fig.19. Schema integratorului.

Tabelul 3

Z	R	T	G	Starea integratorului	Comanda de trecere
1	0	0	1	așteptare	U_D
0	0	1	0	integrează U_p	umplerea numărător
0	1	0	1	integrează U_R	un nou U_D

Convertorul a fost testat independent și poate funcționa cuplat cu un perforator de bandă, în cazul că se efectuează o prelucrare off-line a datelor.

În cazul cuplajului on-line, convertorul prezentat poate constitui un periferic al sistemului de calcul fiind avantajos deoarece efectuează o reducere a datelor care urmează să fie prelucrate.

2.3.2.5. Cititorul de bandă perforată

Pentru introducerea programelor și a datelor în memoria sistemului de calcul, s-a utilizat un cititor de bandă perforată LB-50.

Comanda cititorului de bandă precum și citirea datelor de pe banda perforată se efectuează prin intermediul unei interfețe paralele. Forma semnalelor pentru comanda cititorului este prezentată în figura 20 iar semnalele au următoarele semnificații:

- Semnalul NVAL (în momentul trecerii din 1 logic în zero logic), indică faptul că banda perforată a efectuat pasul și datele sînt disponibile pentru a fi citite. Acest semnal este condiționat de apariția semnalelor NSTP și SYNCRO.

- Semnalul NSTSP comandă efectuarea unui pas al benzii perforate la fiecare front de coborîre.

- Semnalul SYNCRO permite citirea numai după ce s-a efectuat un pas al benzii perforate (în zona hașurată fig. 20).

Cuplarea semnalelor de la cititorul de bandă la interfața cu buclă 8255 s-a efectuat conform tabelului 9.

Tabclul 9

Semnal perforator	Semnal interfață
1 - 8 informația	P_A
9 NSTP	PC_0
10 NVAL	PC_7

Schema logică după care se face citirea benzii perforate este prezentată în figura 21 iar programul corespunzător scris în cod mașină după această schemă logică este redat în anexa 1.

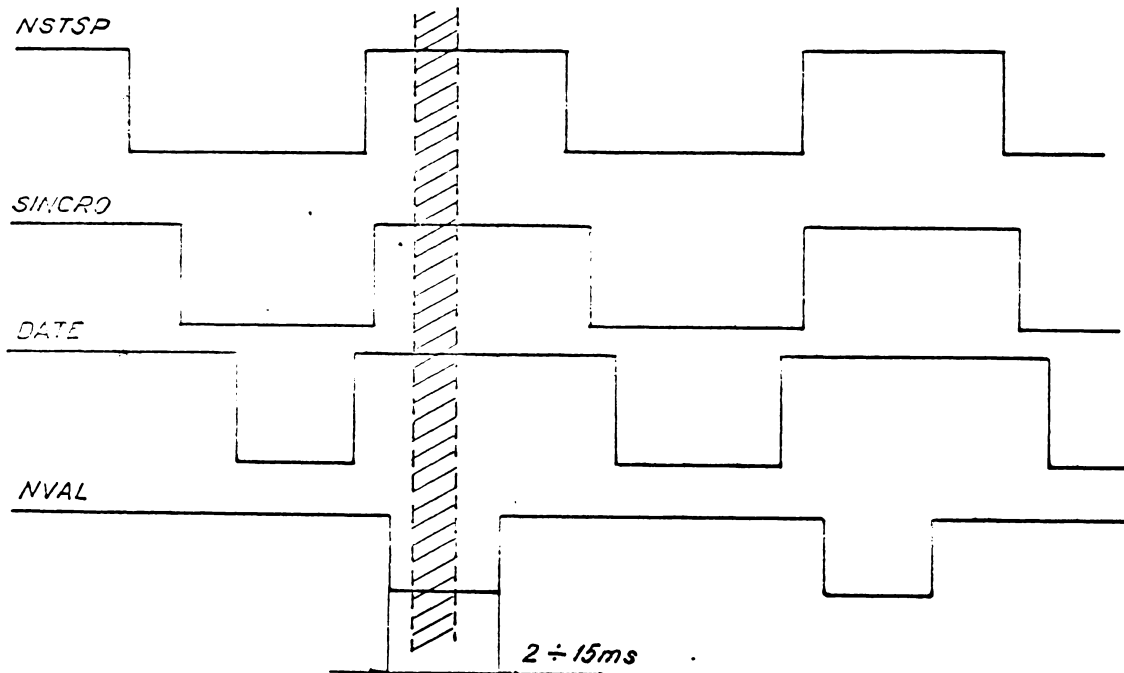


Fig.20. Semnalele de comandă la cititorului de bandă perforată.

Banda de hîrtie a fost perforată utilizînd codul ASCII și pentru a obține informația sub formă de octeți dintr-un rînd al benzii perforate s-au utilizat numai patru biți fiind necesară o grupare de cîte două rînduri pentru a realiza un cuvînt.

Avantajul împachetării informației în forma arătată constă în faptul că perforarea se poate face normal, adică perforând de exemplu litera A în cod ASCII la citire se va citi tot litera A în cod hexagesimal (după o corectare).

Programul de citire a benzii perforate inversează informația citită deoarece cititorul LB-50 o dă inversată (prezența perforației înseamnă nivel scăzut de tensiune), apoi se elimină bitul de paritate prin înmulțirea logică cu 7F (fig.21). După aceste operații se face o comparare cu 30 și cu 47 numere a căror cod reprezentat în octal delimitează zona de interes în care trebuie să fie cuprinse cifrele sau literele codului hexagesimal. Astfel în cazul când informația citită nu se găsește în acest domeniu, este ignorată și se dă comanda pentru efectuarea unui nou pas a benzii perforate (fig.21).

Dacă s-a citit un semnal util se testează dacă este literă sau cifră și se efectuează o corelație prin adunarea cu 09 în cazul literelor. După aceasta se testează dacă sîntem la prima sau la a doua citire (în funcție de conținutul registrului B) și în cazul că sîntem la a 2-a citire se efectuează o grupare a informației alături de citirea anterioară (prin înmulțirea logică a conținutului registrului A cu registrul C) și se depune în memorie.

După efectuarea unui test de oprire în cazul că nu este oprire (nu s-a ajuns la adresa fixată) se reia ciclul.

Deoarece la citirea benzii perforate nu se face un control de paritate, pentru a verifica dacă citirea s-a efectuat corect se testează ultimele adrese înscrise deoarece în cazul unei împachetări incorecte la ultimele adrese apare eroarea.

2.4. Programele sistemului de calcul

2 4 1 Biblioteca aritmetică în sistemul cu virgulă mobilă

2.4.1.1. Considerații generale

Pentru efectuarea operațiilor aritmetice necesare prelucrării datelor s-au realizat o serie de programe care

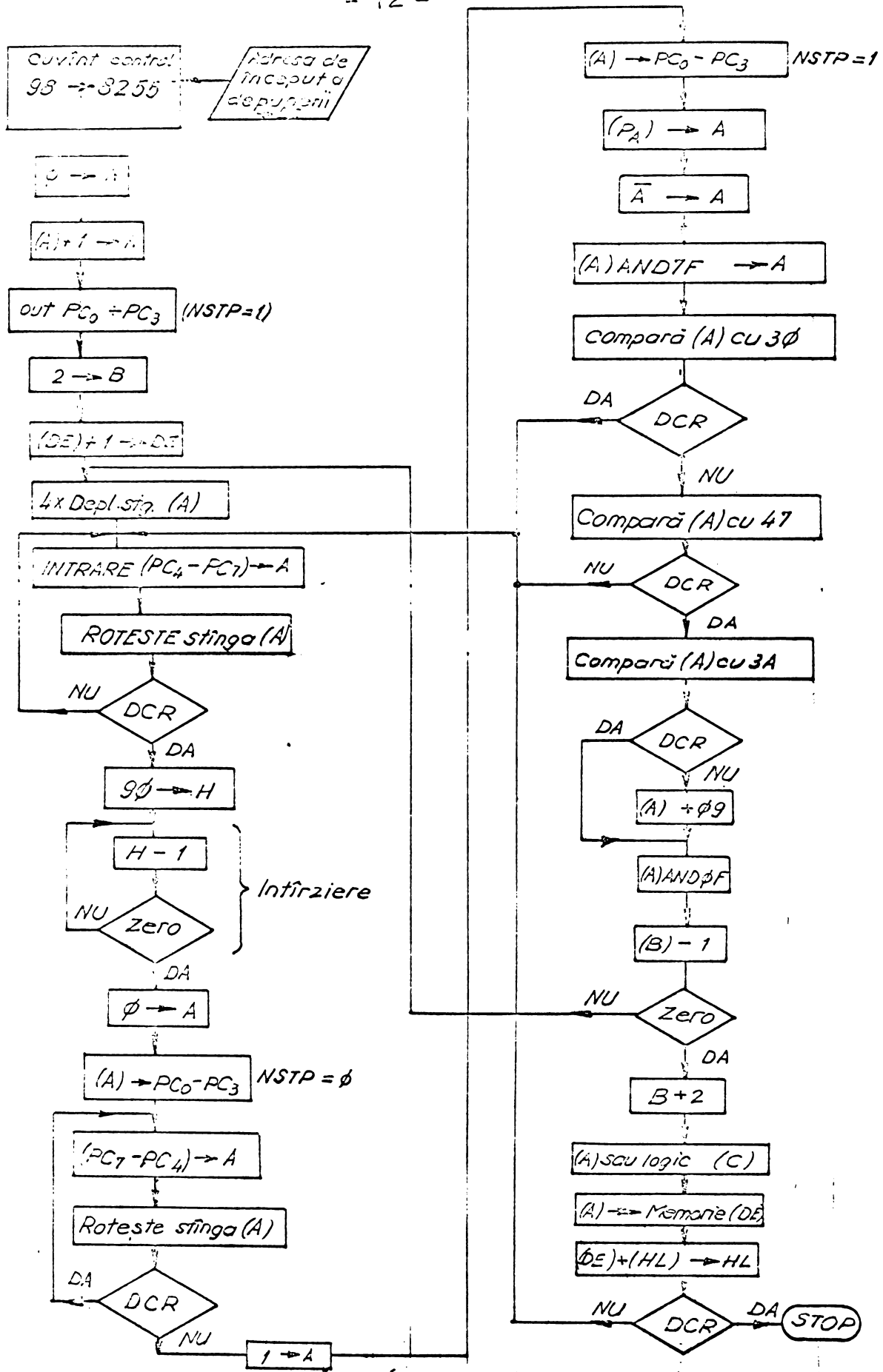


Fig. 21 Citirea informatiei

pot fi apelate ca subrutine, constituind biblioteca aritmetică /18/ a sistemului de calcul.

La efectuarea operațiilor aritmetice, numerele au fost reprezentate în virgulă mobilă având lungimea de 3 oceteți. Pentru introducerea și extragerea la reprezentarea numerelor este utilizat codul BCD.

Algoritmii realizați pentru diverse operații aritmetice au particularitatea că utilizează registrele din unitatea aritmetică a microprocesorului 8080, în prelungire (HL,DE,BC). Realizarea operațiilor elementare între registre în prelungire ne-a permis reducerea capacității de memorie necesară pentru biblioteca aritmetică. Astfel pentru efectuarea operațiilor de adunare, scădere, înmulțire, împărțire, conversie din cod BCD în cod binar virgulă mobilă, conversie din cod binar virgulă mobilă în cod BCD, inversare, conversie din cod binar în cod binar virgulă mobilă, a fost necesară o capacitate de memorie mai mică de un kictet.

La efectuarea operațiilor aritmetice și de conversie, serie de părți din programe se repetă și pentru a evita scrierea lor de mai multe ori s-au grupat aceste părți în 13 subprograme care sînt apelate cînd este necesar.

Nu se vor prezenta în detaliu algoritmii de lucru pentru toate operațiile cuprinse în biblioteca aritmetică. Dacă este necesar detaliile pot fi urmărite în programele din anexa 2, programe care constituie biblioteca aritmetică.

2.4.1.2. Reprezentarea numerelor în calculator

În codul BCD numerele ocupă 3 oceteți în calculator și reprezentarea lor în memorie se face conform schemei din figura 22.

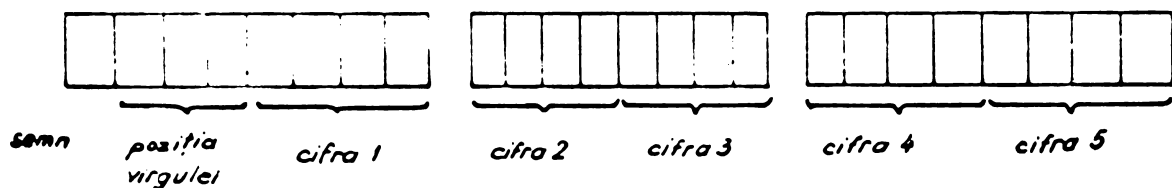


Fig. 22 Reprezentarea numerelor în cod BCD

Din figură se observă că primul bit al primului octet reprezintă semnul numărului, adică zero pentru semnul plus și unu pentru semnul minus. Următorii patru biți înscrșiți în cod BCD reprezintă poziția virgulei, deci zero înscrșiți în această poziție indică un număr cu cinci cifre întregi. Ultimei patru biți din primul octet, înscrșiți în cod BCD, reprezintă cifra având rangul cel mai semnificativ din număr, iar în al doilea și al treilea octet urmează cifrele de rang mai puțin semnificativ înscrșițe fiecare în cod BCD.

De exemplu numărul +12,303 se reprezintă sub forma

```
001000010010001100000011
+ 2 1 2 3 0 3
```

iar numărul - 12303 se reprezintă astfel

```
110100010010001100000011
- 5 1 2 3 0 3
```

În sistemul cu virgulă mobilă înscrșierea numerelor în cei trei octeți se efectuează în felul următor:

- primul octet cuprinde semnul exponentului și exponentul,
- al 2-lea octet cuprinde partea cea mai puțin semnificativă a mantisei,
- al 3-lea octet cuprinde semnul mantisei și partea cea mai semnificativă a mantisei

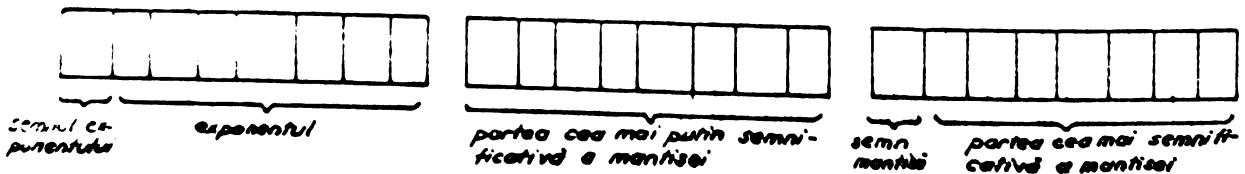


Fig. 23
Reprezentarea numerelor în sistemul cu virgulă mobilă

În structura arătată numerele sînt reprezentate prin complementul față de doi /82/.

De exemplu numărul:

00000101000000001000110

reprezintă în codul zecimal:

$$N = 2^5 + 0 \cdot 2^4 + 0 \cdot 2^3 + 0 \cdot 2^2 + 1 \cdot 2^1 + 1 \cdot 2^0 + \dots + 0 \cdot 2^{-9} = 35$$

În mod analog se poate calcula că numărul

11111011000000001000110

reprezintă în cod zecimal:

$$N = 2^{-5} + 0 \cdot 2^{-6} + \dots + 1 \cdot 2^{-9} + 1 \cdot 2^{-10} + \dots + 0 \cdot 2^{-19} = 0,03417968$$

Din modul de reprezentare se observă că cel mai mare exponent care poate fi înscris în calculator este:

$$e_{\max} = 107$$

iar cel mai mic exponent este:

$$e_{\min} = -107$$

Inseamnă că numerele care pot fi înscrise în calculator sînt cuprinse între 2^{-108} și 2^{+108} . Limitările care apar la reprezentarea numerelor în calculator se datoresc modului de reprezentare în codul BCD, cod în care conform convenției (fig.22) pot fi cuprinse numai numere cu maximum 5 cifre zecimale. Ne-am limitat la această valoare deoarece precizia care se obține este suficient de mare pentru problemele de prelucrare abordate în cadrul spectrometriei de masă (capitolul 4).

2.4.1.3. Adunarea și scăderea a două numere reprezentate în sistem cu virgulă mobilă.

În cazul acestei reprezentări numerele se pot exprima prin relații de forma:

$$\begin{aligned}x &= X_m 2^{x_e} \\y &= Y_m 2^{y_e}\end{aligned}\tag{88}$$

relații în care X_m și Y_m reprezintă mantisele normalizate ale numerelor x și y iar x_e și y_e reprezintă exponenții.

Algoritmul care realizează operația de adunare și scădere este prezentat într-o formă simplificată în figura 24. Acest algoritm realizează operația de adunare și scădere conform relației:

$$x \pm y = (X_m \pm Y_m) 2^{-(x_e - y_e)} 2^{x_e}\tag{89}$$

În programul cuprins în anexa 2 se poate urmări în detaliu modul de efectuare a operațiilor de adunare și scădere începînd de la adresa hexagesimală 16E .

Programul efectuează o comparare a exponenților și în funcție de rezultatul comparării se normalizează numerele /83/, adică se face o deplasare relativă a unuia din numere pentru a permite efectuarea adunării și scăderii biților de aceeași pondere.

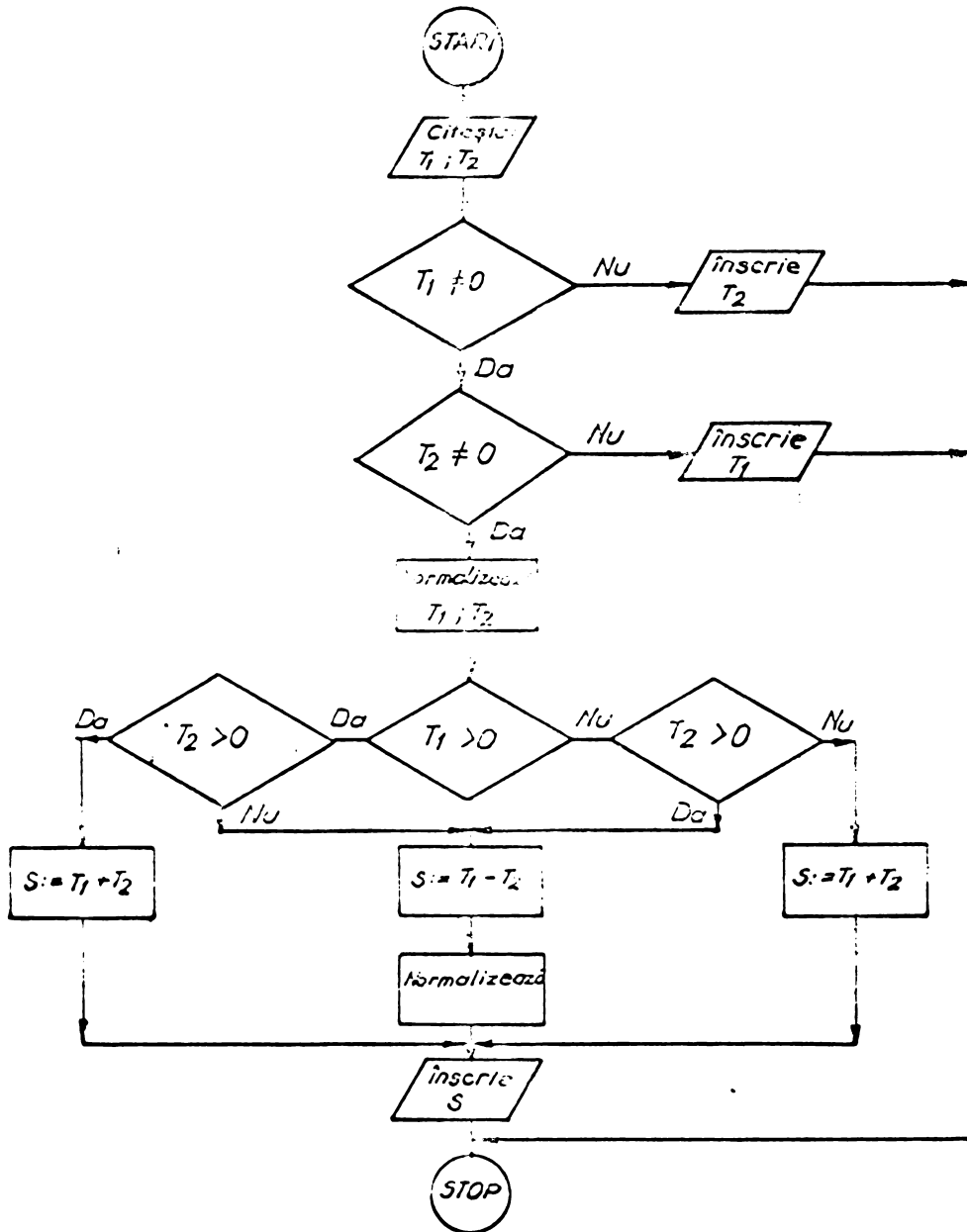
Deoarece în final programul a fost înscris în memoria ROM a sistemului, cei doi operanzi și rezultatul operației sînt localizați prin adrese fixe care se găsesc în memoria RAM.

În cazul programului din anexa 2, adresa operandului T_1 este în codul hexagesimal 0008 și reprezintă adresa octetului de început al operandului T_1 , adică a octetului în care este memorat exponentul. Această adresă este fixă și este conținută în memorie la adresele succesive 0013 și 0014.

Asemănător adresa operandului T_2 este în codul hexagesimal 000E iar această adresă este înscrisă în memorie la adresele hexagesimale 0016 și 0015. Rezultatul operației care se efectuează va fi depus în memorie la adresa hexagesimală 000B, adresă conținută în memorie în octeții 0019 și 0018. S-au dat aceste detalii pentru a se putea urmări și u-

A

Adunare a 2 numere pe 16 biti



NOTĂ:

T_1 = Termenul 1

T_2 = Termenul 2

S = Suma

Prin normalizare se înțelege deplasarea relativă a numerelor care să permită adunarea cifrelor de coeșic pondere.

—

tiliza mai ușor programul.

Pentru a realiza scăderea numerelor reprezentate în sistemul cu virgulă mobilă, se efectuează o negativare a operandului care constituie scăzătorul după care se apelează la adunare. Programul de efectuare a negativării este înscris în anexă începînd de la adresa hexagesimală 02A3.

2.4.1.4. Înmulțirea a două numere reprezentate în sistemul cu virgulă mobilă

În figura 25 este prezentat algoritmul după care s-a realizat programul pentru înmulțirea a două numere reprezentate în sistemul cu virgulă flotantă. Se observă că la început se efectuează înmulțiri între părțile mantiselor numerelor iar prin adunarea produselor parțiale se obține mantisa produsului, exponentul produsului fiind suma algebrică a exponenților numerelor.

Dacă considerăm mantisele numerelor de forma:

$$m_x = a_1 + b_1 \quad (90)$$

$$m_y = a_2 + b_2$$

programul de calcul realizează succesiv operațiile:

$$S_0 = b_1 b_2 \quad (91)$$

$$S_1 = b_1 b_2 + b_1 a_2 \quad (92)$$

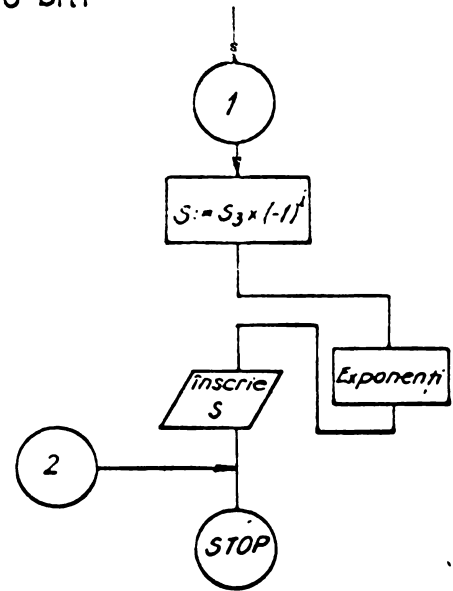
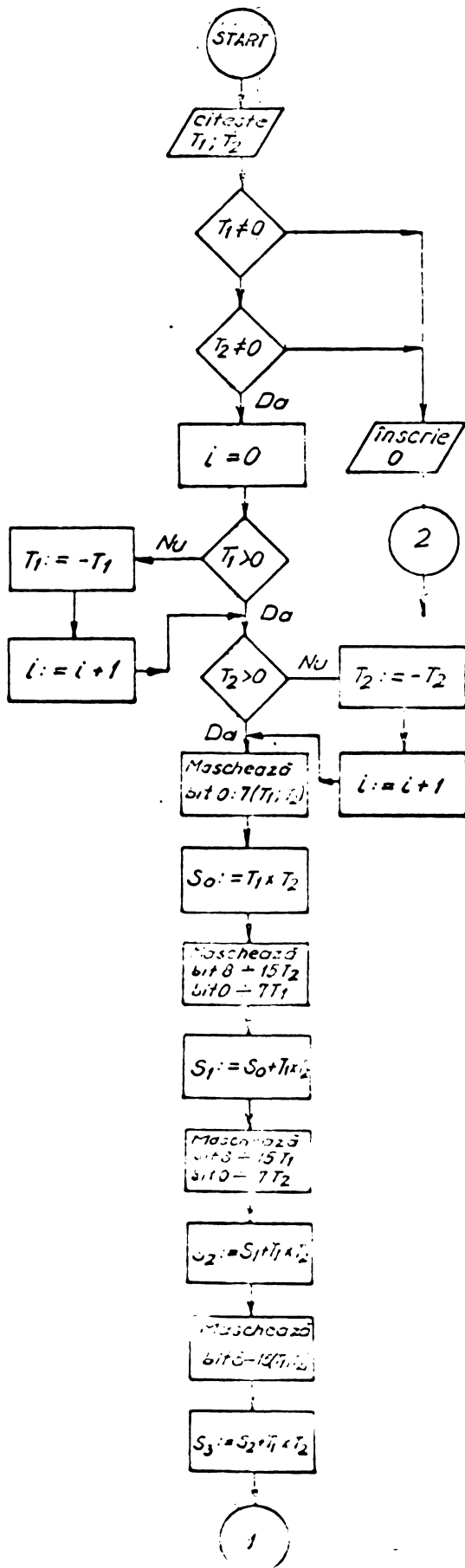
$$S_2 = b_1 b_2 + b_1 a_2 + a_1 b_2 \quad (93)$$

$$S_3 = b_1 b_2 + b_1 a_2 + a_1 b_2 + a_1 a_2 \quad (94)$$

relații în care S_3 reprezintă produsul celor două mantise iar S_0, S_1, S_2 sînt termeni intermediari.

Programul care efectuează înmulțirea este redat în anexa 2 începînd de la adresa hexagesimală 1F8. Adresele pentru cei doi operanzi și pentru rezultat sînt aceleași ca și în cazul operațiilor de adunare și scădere.

M Înmulțirea a 2 numere pe 16 biti



NOTĂ:

T_1 = Factorul 1

T_2 = Factorul 2

S = Produsul

2.4.1.5. Impărțirea a două numere în sistemul cu virgulă mobilă

Algoritmul simplificat al operației de împărțire este prezentat în figura 26. Se observă că se efectuează inițial o împărțire a mantiselor celor două numere și rezultă mantisa cîtului iar prin scăderea exponenților rezultă exponenții cîtului.

Algoritmul poate fi urmărit în detaliu în programul din anexa 2 începînd de la adresa hexagesimală 24A. Adresele operanzilor și a rezultatului sînt aceleași ca și la operațiile de înmulțire și adunare.

2.4.1.6. Negativarea unui număr

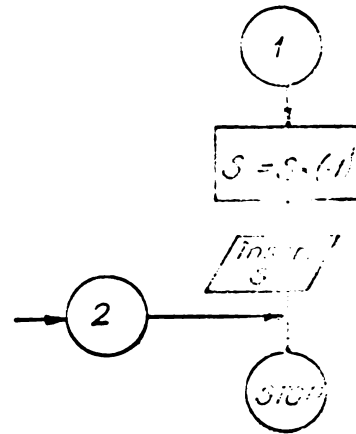
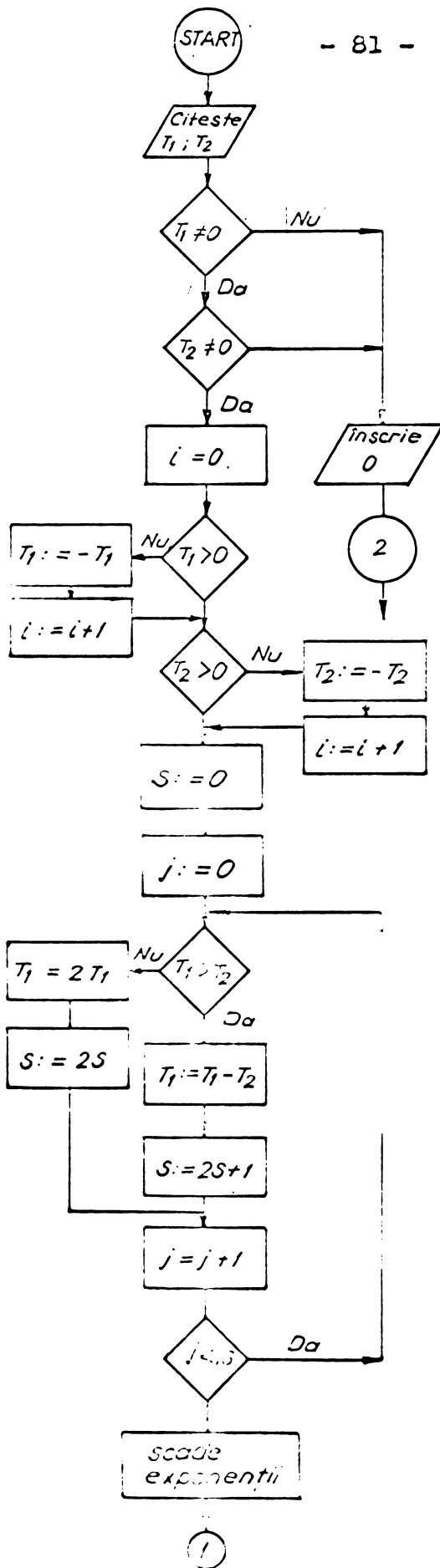
Algoritmul care efectuează schimbarea semnului poate fi urmărit în programul din anexa 2 începînd de la adresa 2A1. Termenul care trebuie negativat este plasat la adresa hexagesimală 0008 (adresa termenului T_1) iar rezultatul este depus la adresa hexagesimală 000B.

2.4.1.7. Transformarea unui număr din sistemul binar în sistemul cu virgulă mobilă

Pentru a efectua această transformare, numărul binar este depus în registrul DE iar în registrul B se înscrie cifra 15. Se efectuează apoi deplasări stînga a regiștrilor DE în prelungire și la fiecare deplasare se scade cifra 1 din registrul B. La apariția primei depășiri = 1) se face o revenire prin deplasare dreapta și numărul rezultat în registrul B reprezintă exponentul numărului iar în registrul DE rezultă mantisa numărului.

Programul care realizează această transformare este cuprins în anexa 2 începînd de la adresa hexagesimală 2B0. Numărul care trebuie transformat se depune în memorie la adresa hexagesimală 0008 iar rezultatul este depus în trei octeți începînd de la adresa hexagesimală 000B.

D Impărțirea a 2 numere pe 16 biți



NOTĂ:

T_1 = Deimpărțitul

T_2 = Impartitorul

S = Cîț

Fig .

2.4.1.8. Transformarea unui număr din sistemul cu virgulă mobilă în cod BCD .

În cazul acestei transformări se efectuează în început o comparare a numărului cu puterile succesiv crescătoare ale lui zece (puteri înscrise în memorie la adrese fixe și reprezentate în sistemul cu virgulă mobilă), pentru a stabili poziția virgulei. După aceasta, se calculează cifrele numărului în cod BCD efectuând scăderi succesive din numere care reprezintă puterile lui zece (fig.27), începând de la cea mai mare putere cuprinsă în număr.

De exemplu dacă s-a constatat (în urma comparării) că numărul conține o cifră în rangul sutelor, atunci din numărul 1000 se fac scăderi succesive până când apare primul rest negativ. După aceasta se corectează restul prin adunarea numărului și se trece la primul rest pozitiv. Numărul de scăderi efectuate micșorat cu unu reprezintă cifra care se înscrie în rangul sutelor. Restul pozitiv cel mai mic se scade apoi din numărul 100 pentru a stabili cifra care se va înscrie în rangul zecilor. Procedul se continuă până la epuizarea numărului.

Mai specificăm că odată stabilită poziția virgulei, numărul în cod BCD este tratat de program ca fiind întreg. Din această cauză puterile lui zece sînt numere cuprinse între 1 (10^0) și 100000 (10^5) și sînt memorate în calculator începînd de la adresa hexagesimală 0022 și pînă la adresa 0031.

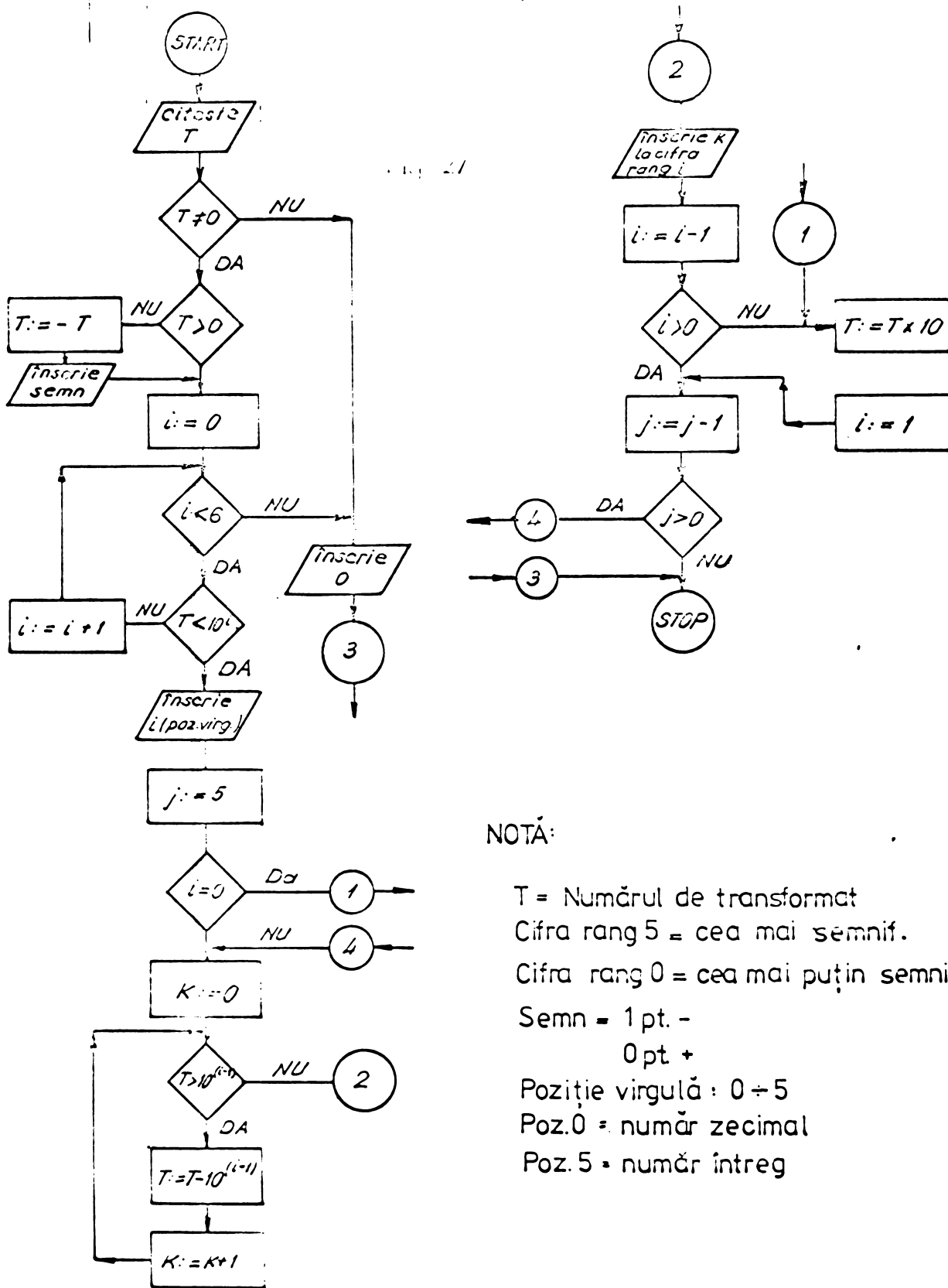
Programul de conversie poate fi urmărit în detaliu începînd de la adresa hexagesimală 2C9, numărul care trebuie convertit fiind înscris la adresa hexagesimală 000B iar rezultatul conversiei este depus la aceeași adresă.

2.4.1.9. Transformarea unui număr din cod BCD în sistemul cu virgulă mobilă.

La această transformare se efectuează operațiile inverse față de transformarea din sistemul cu virgulă mobilă în cod BCD.

Z

Transformarea unui număr din cod binar pe 16 biți în cod BCD.



NOTĂ:

- T = Numărul de transformat
- Cifra rang 5 = cea mai semnif.
- Cifra rang 0 = cea mai puțin semnif
- Semn = 1 pt. -
- 0 pt. +
- Poziție virgulă : 0 ÷ 5
- Poz.0 = număr zecimal
- Poz.5 = număr întreg

Fig. 27

Se înmulțesc succesiv cifrele numărului cu puterile corespunzătoare ale lui 10 exprimate în sistemul cu virgulă mobilă și se adună toate produsele.

La efectuarea acestor operații se consideră numărul întreg iar pentru stabilirea numărului corect, se împarte suma obținută cu 10 la puterea corespunzătoare poziției virgulei (fig.28). Partea de program care realizează această conversie începe în programul din anexa 2 de la adresa hexagesimală 0366 iar operandul se găsește tot la adresa 000B. Rezultatul conversiei este depus în aceeași adresă.

2.4.2. Programe pentru achiziția datelor în cadrul cuplajului on-line spectrometru de masă - calculator

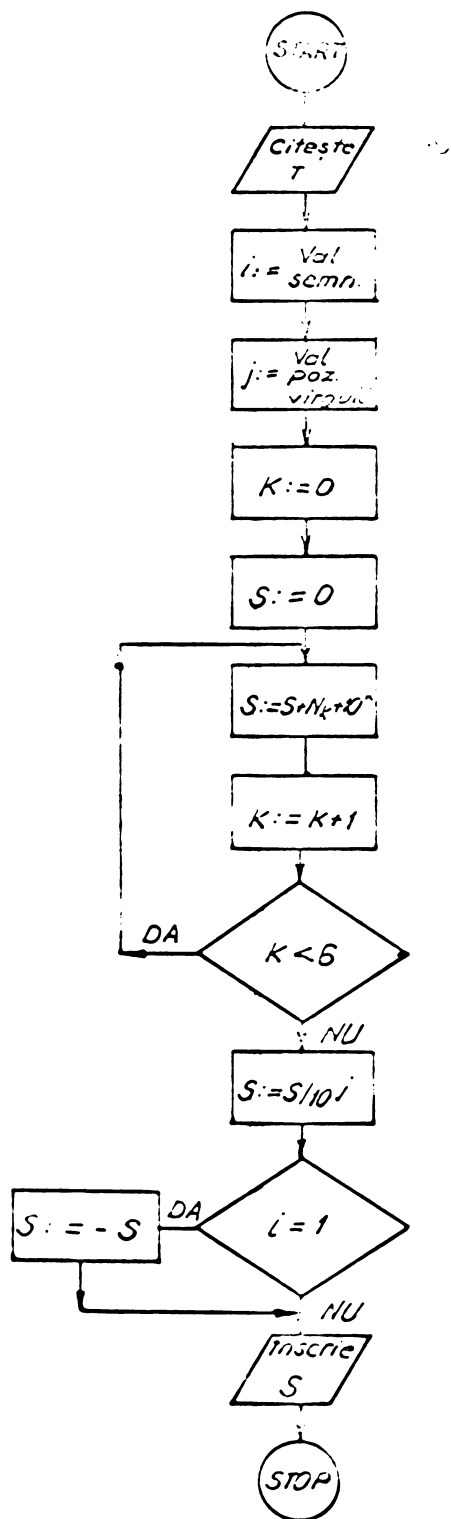
Efectuarea achiziției datelor rezultate de la un spectrometru de masă, presupune trecerea în memoria calculatorului a funcției descrisă de relația (1). Acest lucru necesită în cazul cuplajului on-line, generarea la o ieșire numeric-analogică a funcției de baleiaj $x(t)$ (ca funcție de timp), apoi conversia analog-numerică a valorii y și memorarea perechilor de valori $x-y$, sau numai a valorii y , cunoscând că valorile x pe abscisă se pot obține la intervale echidistante.

În cazul spectrometrului de masă cuadrupolar este necesară generarea unei tensiuni de baleiaj liniar variabilă și distribuția maselor rezultă liniară în timp (relația (2)).

În schema generatorului de radiofrecvență care alimentează barele analizorului de mase cuadrupolar (fig.7) se observă că tensiunea de referință care se aplică la amplificatorul de eroare, poate fi o tensiune generată la ieșirea numeric analogică a calculatorului. În felul acesta amplitudinea tensiunii de radio-frecvență dată de generator și ca urmare masa specifică a ionilor care se obțin la sistemul de colectare (relația 29) poate fi controlată prin program.

Dacă se generează o tensiune de referință variabilă liniar în trepte și pe fiecare treaptă se efectuează o citire a datelor rezultate de la convertorul analog-numeric

B Transformarea unui numar din cod BCD in cod binar pe 16 biti



NOTĂ:

T = Numarul de transformat

S = Numarul transformat

Val. semn = 0 pt. +

1 pt. -

Poz virgula = 0 ÷ 5, 0 pt. zecimal

5 pt. intreg

N_K = Cifra în cod BCD

N₀ = Cifra în cod BCD cea mai puțin semnificativă

N₅ = Cifra în cod BCD cea mai semnificativă

Fig 28

care măsoară tensiunea produsă de curenții ionici la ieșirea amplificatorului electrometric, se obține în memorie un spectru de masă.

Pentru îmbunătățirea raportului semnal/zgomot se pot efectua mai multe citiri de la convertorul analog-numeric pe aceeași treaptă a tensiunii de baleiaj, iar aceste citiri se cumulează în aceeași adresă din memoria calculatorului.

O altă posibilitate este de a efectua baleiajul de mai multe ori cu suprapunerea în memorie a valorilor curenților ionici obținuți la ieșirea convertorului analog-numeric.

Ordinogramele de operare pentru cele două situații sînt prezentate în figurile 29 și 30. Programele corespunzătoare pentru cele două situații sînt redată în anexa 3. În aceste programe se dau inițial: tensiunea de la care trebuie să înceapă baleiajul, pasul de creștere a tensiunii, numărul de puncte care trebuiesc achiziționate, adresa de început a depunerii în memorie a spectrului de masă. Pentru schimbarea vitezei de baleiaj a spectrului de masă, s-au introdus întârzieri programabile. Aceste întârzieri se pot utiliza și pentru a fixa timpul între două comenzi pe care trebuie să le dea sistemul de calcul. De exemplu în cazul etalonării spectrometrelor în timpul zborului la măsurători care se efectuează pe satelit /22,83/, comanda pornirii și opririi etalonării spectrometrului de masă se poate face prin program iar timpul de lucru al etalonului este de asemenea stabilit prin program.

Se pot efectua și programe cu salt pentru a baleia numai anumite picuri care se găsesc la "distanță" de mai multe mase. Acest mod de a efectua baleiajul este util pentru cazul cînd spectrometrul este cuplat într-un proces /84/ și se cere urmărirea evoluției curenților ionici de la anumite mase, evoluție în funcție de care se iau decizii pentru reglarea anumitor parametri.

Pe lîngă programele amintite sistemul de calcul permite realizarea unor programe care să selecteze informația din spectrele de masă aducînd-o la un nivel calitativ superior. Astfel se poate realiza un program simplu care să selecteze amplitudinile picurilor, considerînd aceste valori ca informație semnificativă conținută în spectrul de masă /28/.

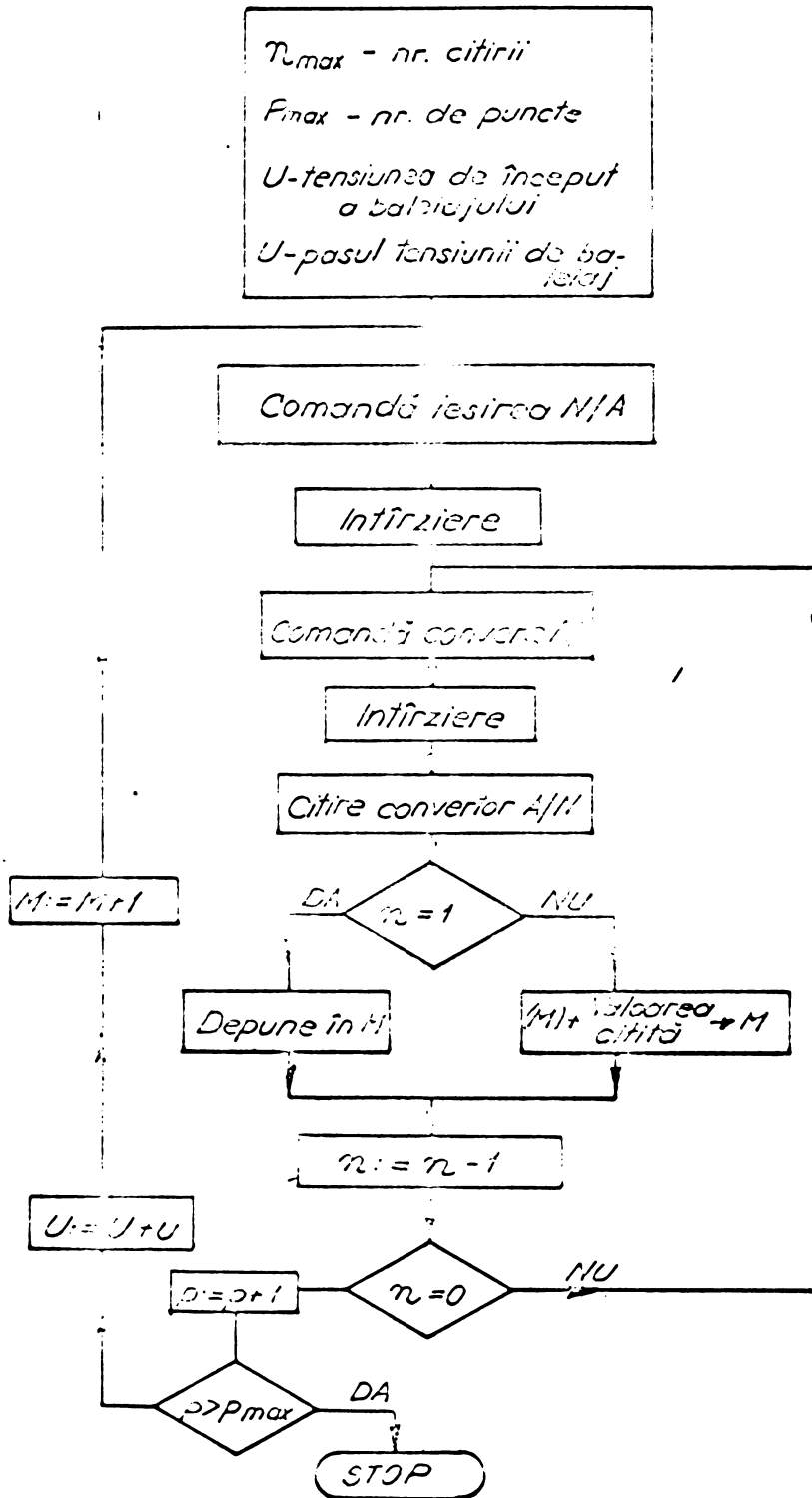


Fig. 29

Aciziția datelor și relaxarea balnearului

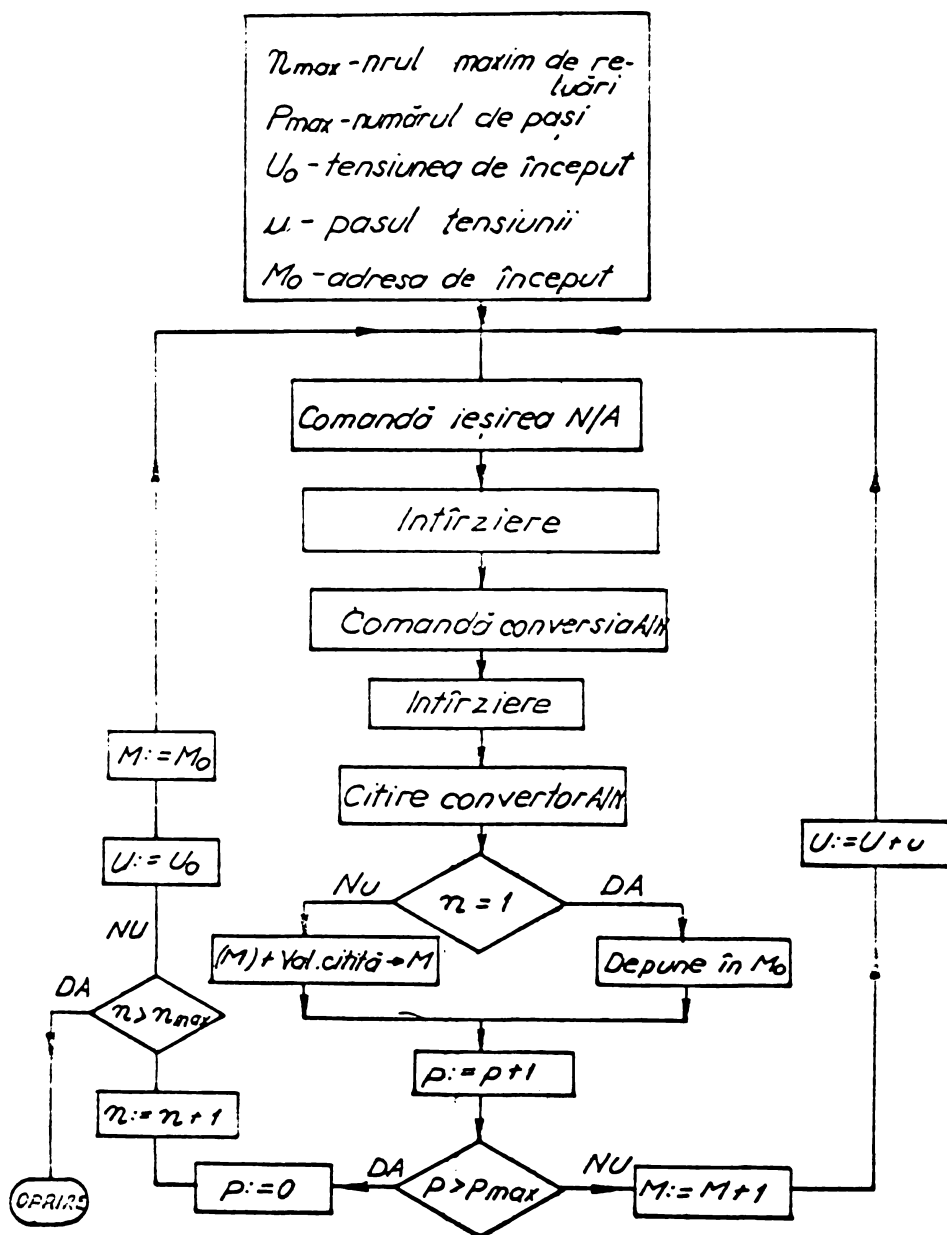


Fig 30

Achiziția datelor cu reluarea balenajului

Acest fapt este util pentru cazul spectrometrelor utilizate în cercetarea spațiului cosmic, deoarece datele care trebuie transmise prin sistemul de telemetrie spre Pământ, se reduc considerabil.

Dacă se cere o precizie mai ridicată la determinarea parametrilor picului, se pot realiza programe simple pentru determinarea ariei de sub pic, a amplitudinii și a poziției picurilor /28/. De asemenea, determinarea precisă a masei se poate efectua printr-un sistem controlat de calculator /31/.

Capitolul 3

IMBUNATĂȚIREA PARAMETRILOR DE FUNCȚIONARE A UNUI SPECTROMETRU DE MASĂ PRIN CUPLAJUL ON-LINE CU CALCULATORUL

3.1. Creșterea sensibilității spectrometrului

Deoarece zgomotele sînt mărimi aleatoare centrate, adică au valoarea medie nulă /85/, influența lor asupra spectrului de masă se poate reduce prin cumulări succesive.

După cumularăa spectrelor în memoria calculatorului sub forma unor succesiuni de puncte, acestea au fost redată la ieșirea numeric-analogică și au fost înregistrate în vederea comparării cu spectrele obișnuite. Ordinograma operațiilor care le efectuează calculatorul pentru redarea spectrelor din memorie prin intermediul convertorului numeric analogic este prezentată în figura 31 iar programul corespunzător este cuprins în anexa 4. Din ordinogramă se observă că este introdusă o întârziere programată care permite modificarea scării de pe abscisă la redarea unui spectru de masă.

Cu acest program s-au obținut spectrele din figura 3 b, după 6 reluări succesive ale baleiajului. Comparativ este arătat (în fig.32 a) același spectru după o singură baleiere. În figura 33 b este prezentată aceeași porțiune din spectrul de masă obținută după un singur baleiaj dar cu 8 citiri succesive ale valorilor curenților pentru fiecare treaptă a tensiunii de baleiaj și adunarea acestor citiri pentru a obține un punct din spectrul de masă.

Din cele două figuri se observă că spectrul de masă obținut în urma achiziției datelor are zgomotul mult redus și parametrii picurilor pot fi mai precis determinați (înălțimea, lățimea, aria). De asemenea unele picuri care nu pot fi determinate din spectrul baleiat o singură dată (exemplu masa 12-carbonul din fig.31 a), din cauza zgomotului, apar clar după o cumulare în memorie.

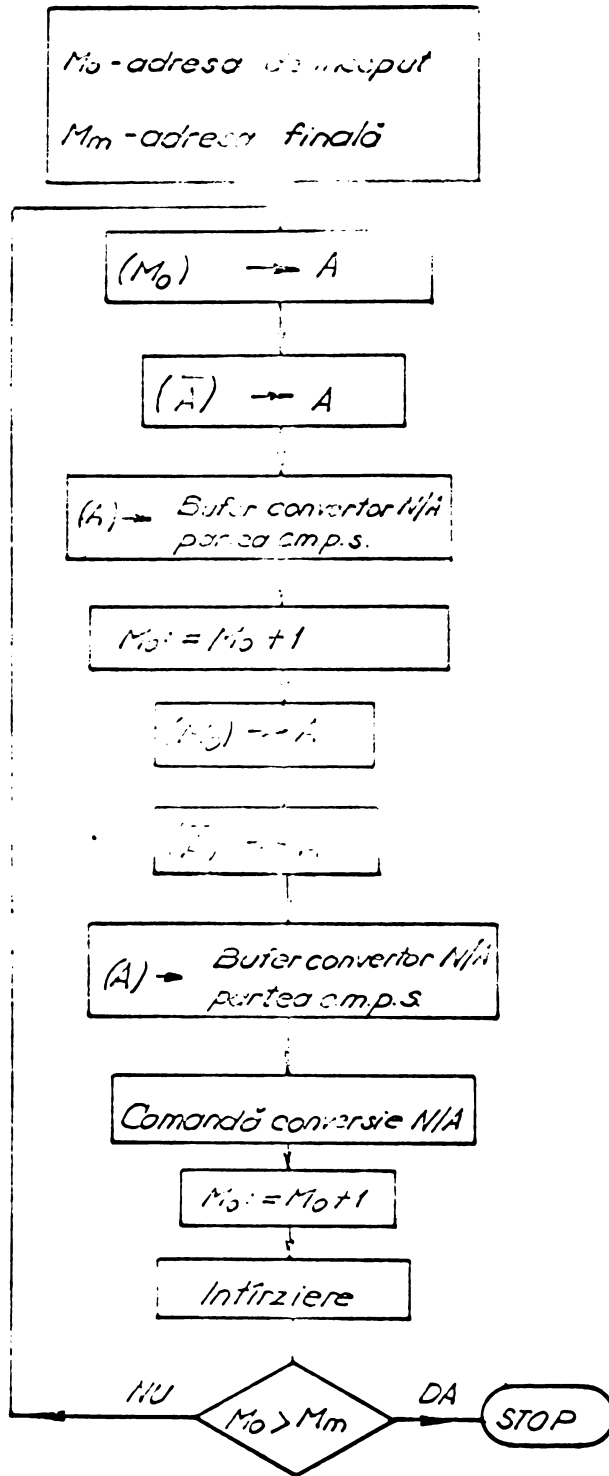


Fig. 31

Redarea spectrelor memorate

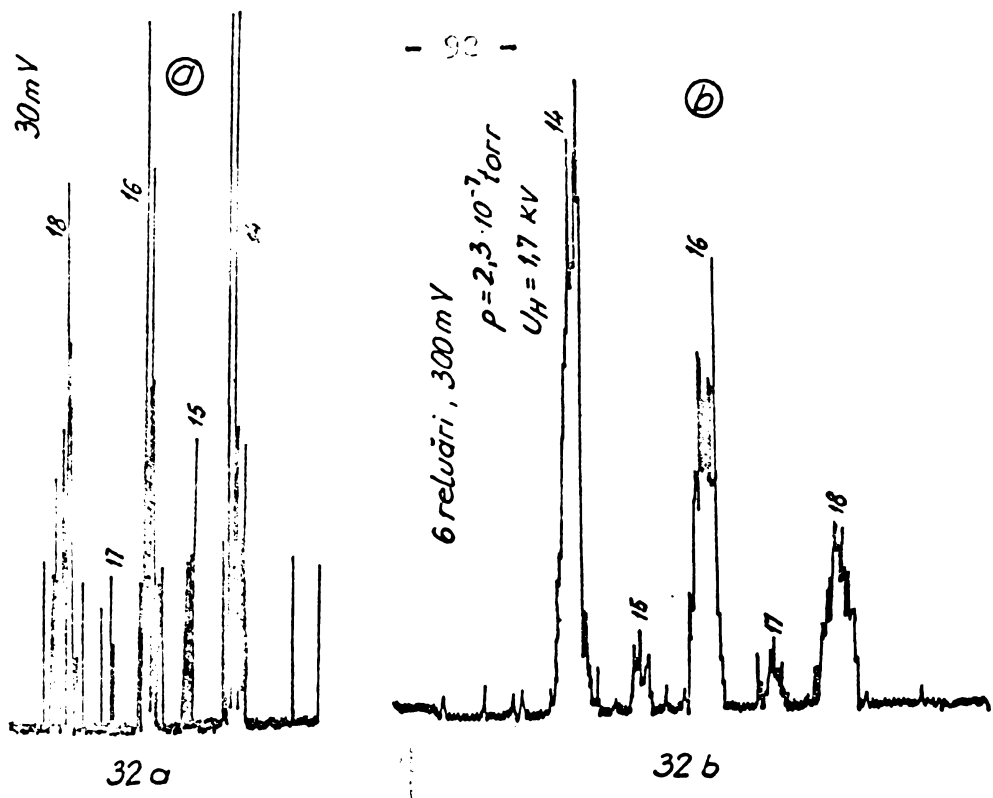


Fig 32

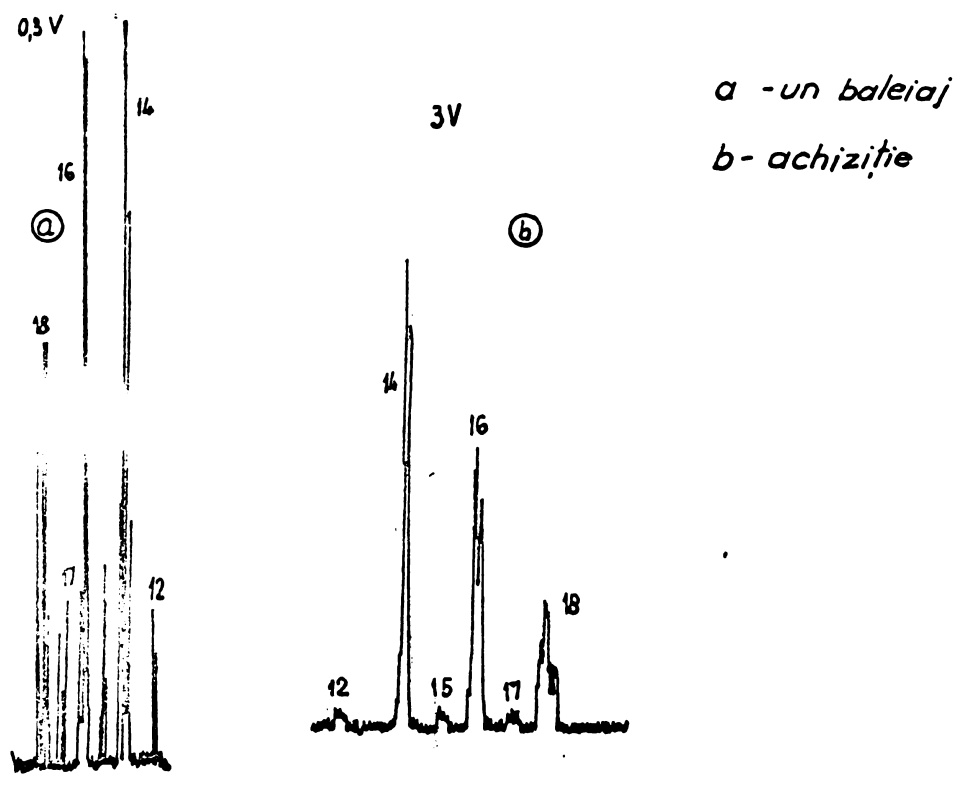


Fig. 33

Această ultimă observație este importantă pentru cazul când spectrometrul de masă este utilizat la măsurarea concentrațiilor izotopilor din atmosfera superioară a Pământului. De exemplu dacă considerăm două picuri alăturate la masă 14 (N^{14+}) și la masă 15 (N^{15+}) a căror intensitate se află în raportul 1/300 /24/, picul de la masă 15 este greu de pus în evidență datorită zgomotului și datorită picului alăturat care este de 300 de ori mai mare. Prin cumulara spectrului în memoria calculatorului, picul mic va crește în intensitate și spectrul astfel obținut va fi transmis spre Pământ prin sistemul de telemetrie.

Este cunoscut faptul că prin medierea rezultatelor măsurate raportul semnal/zgomot se reduce cantitativ de N ori /86/, unde N este numărul de reluări ale baleiajului.

Pe lângă efectul de reducere a zgomotului, medierea rezultatelor obținute prin măsurarea eșantioanelor prelevate la intervale care să asigure necorelarea lor, duce la micșorarea importantă a erorii de cuantizare a convertorului analog-numeric /87/.

3.2. Creșterea preciziei de determinare a parametrilor spectrelor de masă prin utilizarea sistemului de achiziție

Prin cuantizarea semnalului rezultat de la un spectrometru de masă și prin efectuarea unei medii aritmetice a măsurărilor precizia de determinare a parametrilor spectrului crește. Vom demonstra în continuare acest fapt prin evaluarea pe cale matematică a erorii în funcție de numărul de măsurători N .

Convertorul A/N care eșantionează și convertește spectrul de masă este un dispozitiv de cuantizare și dacă la intrarea lui se aplică semnalul x , acesta va fi împărțit în intervale de clasă adiacente /85/ de aceeași lățime Δx (fig.34).

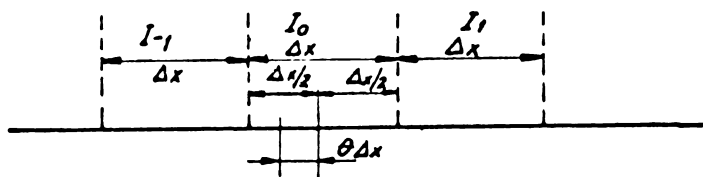


Fig.34. Intervalele de cuantizare.

Cuantizarea înseamnă înlocuirea lui x prin x_k dat de relația:

$$x_k = k \Delta x + \theta \Delta x \quad (95)$$

pentru

$$(k - 1/2) \Delta x + \theta \Delta x < x \leq (k + 1/2) \Delta x + \theta \Delta x$$

Se pot întîlni 2 situații particulare:

$$1) \theta = 0 \text{ cînd } x_k = k \Delta x \text{ pentru } (k - \frac{1}{2}) \Delta x < x \leq (k + \frac{1}{2}) \Delta x \quad (96)$$

$$2) \theta = \pm \frac{1}{2}; \quad x_k = (k + \frac{1}{2}) \Delta x \quad k \Delta x < x \leq (k + 1) \Delta x$$

Presupunînd că eşantioanele de la intrarea cuantizorului sînt independente, probabilitatea ca x să aparțină intervalului I_k este dată de relația:

$$\int_{k - \frac{1}{2} + \theta}^{k + \frac{1}{2} + \theta} p(x) dx = P(x_k) \quad (97)$$

în care $p(x)$ este densitatea de probabilitate /88/ iar $P(x_k)$ este probabilitatea de apariție a lui x_k .

Introducînd o funcție dreptunghiulară definită astfel:

$$\text{rectang } \frac{\lambda}{\Delta x} = \begin{cases} 1 & \text{pentru } |\lambda| \leq \frac{\Delta x}{2} \\ 0 & \text{pentru } |\lambda| > \frac{\Delta x}{2} \end{cases} \quad (98)$$

și schimbarea de variabilă

$$\lambda = x - (k + \theta) \Delta x \quad (99)$$

relația (97) devine:

$$p(x_k) = \int_{-\infty}^{+\infty} p[\lambda + (k + \theta) \Delta x] \text{rectang } \frac{\lambda}{\Delta x} d\lambda \quad (100)$$

Prin definiție /88/ funcția caracteristică a mărimii de ieșire este dată de relația:

$$p(y) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} P(x_k) e^{j\omega x_k} = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} e^{j\omega(k+\theta)\Delta x} \int_{-\infty}^{+\infty} p[\lambda + (k+\theta)\Delta x] \text{rectang } \frac{\lambda}{\Delta x} d\lambda \quad (101)$$

Dacă se notează cu $\varphi(u)$ funcția caracteristică a mărimii de intrare din modul de definire a acestei funcții rezultă:

$$p(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(u) e^{-j\omega x} du = \frac{1}{2\pi} \tilde{\mathcal{F}}\{\varphi(u)\} \quad (102)$$

înseamnă că:

$$p[\lambda + (k + \theta) \Delta x] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(u) e^{-j\omega(k+\theta)\Delta x} du = \frac{1}{2\pi} \tilde{\mathcal{F}}\{\varphi(u) e^{-j\omega(k+\theta)\Delta x}\} \quad (103)$$

unde prin $\tilde{\mathcal{F}}$ s-a notat transformata Fourier a funcțiilor.

Relația (97) se mai poate scrie:

$$\text{rectang } \frac{\lambda}{\Delta x} = \begin{cases} 1, & \frac{\lambda}{\Delta x} \leq \frac{1}{2} \\ 0, & \frac{\lambda}{\Delta x} > \frac{1}{2} \end{cases} \quad (104)$$

sau ținând cont că $\text{rectang } \frac{\lambda}{\Delta x}$ este o funcție reală

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{-1}[\text{rectang } \frac{\lambda}{\Delta x}] &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\frac{\Delta x}{2}}^{\frac{\Delta x}{2}} e^{j u \lambda} d\lambda = \frac{1}{2\pi j n} \left. e^{i u \lambda} \right|_{-\frac{\Delta x}{2}}^{\frac{\Delta x}{2}} = \frac{1}{\pi n} \sin\left(\frac{u \Delta x}{2}\right) = \\ &= \frac{\Delta x}{2\pi} \frac{\sin \pi \frac{\Delta x}{2}}{\pi \frac{\Delta x}{2}} \end{aligned} \quad (105)$$

$$\text{rectang } \frac{\lambda}{\Delta x} = \mathcal{F} \left\{ \frac{\Delta x}{2\pi} \frac{\sin u \frac{\Delta x}{2}}{u \frac{\Delta x}{2}} \right\} \quad (106)$$

Tinând cont de relațiile (105) și (106) relația (101) devine

$$\begin{aligned} \varphi(v) &= \sum_{k=-\infty}^{\infty} e^{j v (k+\theta) \Delta x} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F} \{ e^{-j u (k+\theta) \Delta x} \varphi(u) \} \mathcal{F}^{-1} \left\{ \frac{\Delta x}{2\pi} \frac{\sin u \frac{\Delta x}{2}}{u \frac{\Delta x}{2}} \right\} du = \\ &= \sum_{k=-\infty}^{+\infty} e^{j v (k+\theta) \Delta x} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-j u (k+\theta) \Delta x} \varphi(u) \frac{\Delta x}{2\pi} \frac{\sin u \frac{\Delta x}{2}}{u \frac{\Delta x}{2}} du = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \delta(u-v-k \frac{2\pi}{\Delta x}) e^{-j \theta \Delta x (u-v)} \varphi(u) \frac{\sin u \frac{\Delta x}{2}}{u \frac{\Delta x}{2}} du = \\ &= \sum_{k=-\infty}^{+\infty} e^{-j \theta 2\pi k} \varphi(v+k \frac{2\pi}{\Delta x}) \frac{\sin(v+k \frac{2\pi}{\Delta x}) \frac{\Delta x}{2}}{(v+k \frac{2\pi}{\Delta x}) \frac{\Delta x}{2}} \end{aligned} \quad (107)$$

unde \int este abaterea medie /88/.

Cunoscând funcția caracteristică, valoarea medie (speranța matematică) a mărimii de ieșire /88/ rezultă prin definiție:

$$M(x_k) = -j \frac{\partial \varphi}{\partial v} \Big|_{v=0} = M(x) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\Delta x}{\pi k} \text{Im} \{ e^{j 2\pi k (1/2 - \theta)} \varphi(\frac{2\pi k}{\Delta x}) \} \quad (108)$$

Pentru cazul spectrelor de masă presupunând semnalul de intrare gaussian /62/ densitatea de probabilitate este dată de relația:

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{[x - M(x)]^2}{2\sigma^2}} \quad (109)$$

în care $M(x)$ este media semnalului de intrare, $\hat{\sigma}$ este eroarea medie pătratică iar funcția caracteristică corespunzătoare este:

$$\varphi_S(u) = e^{ju M(x) - \frac{u^2 \hat{\sigma}^2}{2}} \quad (110)$$

Cu aceste relații media semnalului cuantizat este

$$M(x_k) = M(x) + \frac{\Delta x}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} \operatorname{Im} \left\{ e^{j \left[2\pi k \left(\frac{1}{2} - \epsilon \right) + \frac{2k\pi}{\Delta x} M(x) \right]} \right\} e^{-\left(\frac{2\pi k}{\Delta x} \right)^2 \frac{\hat{\sigma}^2}{2}} \quad (111)$$

Dacă peste semnal se suprapune un zgomot de distribuție gaussiană normală; funcția caracteristică a zgomotului este:

$$\varphi_Z \left(k \frac{2\pi}{\Delta x} \right) = \exp \left[- \left(k \frac{2\pi}{\Delta x} \right)^2 \frac{\hat{\sigma}^2}{2} \right] \quad (112)$$

Prin suprapunerea peste semnal a zgomotului:

$$\varphi_x = \varphi_S \cdot \varphi_Z \quad (113)$$

Dacă se presupune semnalul de intrare constant $= S_0$

$$M(x) = S_0$$

sau

$$\varphi_S \left(k \frac{2\pi}{\Delta x} \right) = \exp j k \frac{2\pi}{\Delta x} S_0 \quad (114)$$

Notînd

$$\varphi' = \frac{\hat{\sigma}}{\Delta x} \quad (115)$$

rezultă

$$M(x_k) = M(x) + \frac{\Delta x}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} \exp(-2\pi^2 k^2 \varphi'^2) \sin 2k\pi \left[\left(\frac{1}{2} - \epsilon \right) + \frac{M(x)}{\Delta x} \right] \quad (116)$$

Dacă se notează

$$M(x) = (k + \theta)\Delta x + \beta \Delta x \quad -\frac{1}{2} < \beta \leq \frac{1}{2} \quad (117)$$

$$\begin{aligned} M(x_k) - M(x) &= \frac{\Delta x}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} \exp(-2k^2 \pi^2 \psi^2) \sin(\pi k + 2\pi k \beta) = \\ &= \frac{\Delta x}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k} e^{-\left(\frac{2\pi k}{\Delta x}\right)^2 \frac{\hat{\sigma}^2}{2}} \sin 2\pi k \beta \end{aligned} \quad (118)$$

Din relația (118) rezultă scăderea erorii sistematice (ε_s) odată cu creșterea zgomotului deoarece valoarea lui ψ crește prin creșterea abaterii medii pătratice $\hat{\sigma}$. Pentru $0,2$ din dezvoltarea relației (118) în serie se poate păstra doar primul termen și rezultă:

$$\varepsilon_s = -\frac{\Delta x}{\pi} \exp(-2\pi^2 \psi^2) \sin 2\pi \beta \quad (119)$$

Admițând o anumită probabilitate de încredere $(1 - \alpha)$ pentru intervalul în care se găsește $M(x_k)$ rezultă:

$$M(x) = x_k - \varepsilon_s \pm z_{\alpha/2} \sqrt{\text{disp}(\bar{x}_k)} \quad (120)$$

relație în care z este valoarea variabilei gaussiene normale pentru care

$$P(z > z_{\alpha/2}) = \frac{\alpha}{2} \quad \text{sau} \quad P(-z_{\alpha/2} < z < z_{\alpha/2}) = 1 - \alpha \quad (121)$$

iar dispersia mediei de selecție \bar{x}_k dintr-un volum de selecție N se calculează cu relația:

$$\text{disp}\{\bar{x}_k\} = \frac{1}{N} \text{disp}\{x_k\} \quad (122)$$

Insumând că eroarea de cuantizare este dată de relația

$$\varepsilon_c = \bar{x}_k - M(x) = \varepsilon_s \pm 2\alpha/2 \sqrt{\text{disp } \bar{x}_k} \quad (123)$$

Din relația (123) se observă prin creșterea valorii efective a zgomotului scade eroarea de cuantizare și crește dispersia.

Din această cauză, rezultă posibilitatea determinării unei valori optime pentru β , valoare pentru care eroarea de cuantizare este minimă. Având în vedere modul de calcul a dispersiei /90/ pentru cazul considerat de noi se obține:

$$\begin{aligned} \text{disp}\{x_k\} = & \sigma^2 + \frac{(\Delta x)^2}{12} + \left(\frac{\Delta x}{\pi}\right)^2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k^2} \exp(-2\tilde{\pi}^2 k^2 \psi^2) \cos 2\tilde{\pi} k \beta - \\ & - \left(\frac{\Delta x}{\pi}\right)^2 \left[\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k} \exp(-\tilde{\pi}^2 k^2 \psi^2) \sin 2\tilde{\pi} k \beta \right]^2 + \\ & + 4\tilde{\pi}^2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \exp(-\tilde{\pi}^2 k^2 \psi^2) \cos 2\tilde{\pi} k \beta. \end{aligned} \quad (124)$$

Pentru $\lambda > 0,3$ se pot neglija unii termeni și rezultă

$$\varepsilon_c = - \frac{\Delta x}{\pi} \exp(-2\tilde{\pi}^2 \psi^2) \sin 2\tilde{\pi} \beta - 2\alpha/2 \frac{\Delta x}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{1}{12} + \psi^2} \quad (125)$$

Anulând derivata erorii de cuantizare în raport cu β se obține

$$\exp(2\tilde{\pi}^2 \psi_{opt}^2) \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{12} + \psi_{opt}^2}} = 4\tilde{\pi} \frac{N}{2\alpha/2} \cdot \frac{1}{\sin 2\tilde{\pi} \beta} \quad (126)$$

Din relația (126) se observă că ψ_{opt} depinde de β , N , $2\alpha/2$. Deoarece ψ_{opt} nu se poate modifica în funcție de mărimea semnalului de măsurat (poziția semnalului într-un interval I_k depinde de β), se poate alege acea valoare a lui ψ care face minimă valoarea maximă de cuantizare (pentru $\beta = \frac{1}{4}$). Eroarea minimă de cuantizare se poate exprima ținând cont de relațiile (126) și (125) astfel:

$$\varepsilon_{c \min} = - \frac{\Delta x}{\pi} \exp[-2\tilde{\pi}^2 \psi_{opt}^2] \left[1 + 4\tilde{\pi}^2 \left(\frac{1}{12} + \psi_{opt}^2 \right) \right] \quad (127)$$

Dacă se reprezintă grafic $e_{cmin}/\Delta x$ în funcție de N (numărul de măsurători) N și probabilitatea de încredere $z_{\alpha/2}$ (fig.35) se observă că la creșterea raportului $N/(z_{\alpha/2})^2$ eroarea scade iar ψ_{opt} crește.

Pentru a urmări influența lui ψ asupra erorii de cuantizare în figura 36 s-a reprezentat raportul e_c/e_{cmin} în funcție de ψ pentru N și $z_{\alpha/2}$ corespunzătoare lui ψ_{opt} . Se observă din figură că modificarea lui ψ în jurul valorii optime nu produce creșteri apreciable ale erorii.

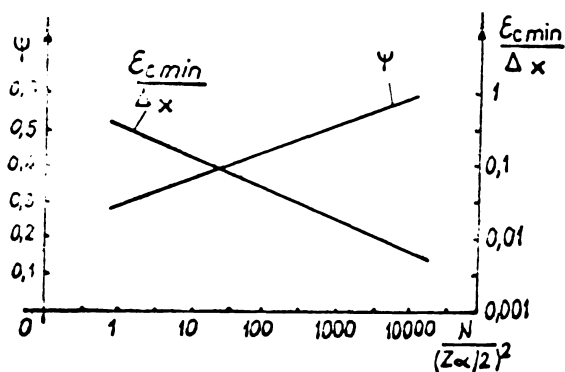


Fig.35. Dependenta erorii de cuantizare de numărul de eșantioane N .

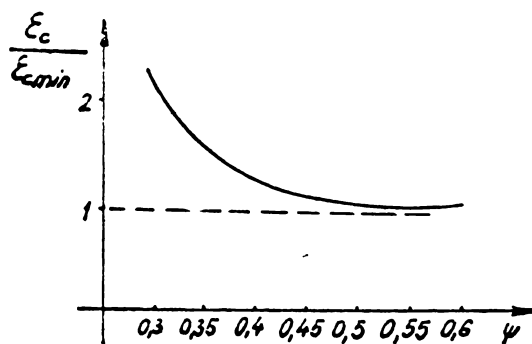


Fig.36. Eroarea de cuantizare raportată în funcție de puterea zgomotului.

De asemenea din figura 35 se observă că este necesar un număr mare de reluări ale balciajului (N) la spectrometrul de masă pentru a obține o scădere substanțială a erorii de cuantizare în cazul utilizării unui sistem de acumulație a datelor. Totuși față de cazul măsurătorii singulare, medierea rezultatelor obținute prin măsurarea eșantioanelor duce la micșorarea importantă a erorii de cuantizare chiar în cazul suprapunerii unui zgomot aleator peste semnalul util.

3.3. Metodă de calcul pentru creșterea rezoluției în cazul eșantionării spectrului de masă

3.3.1. Considerații generale

În cazul unei rezoluții scăzute a spectrometrului de masă picurile se pot suprapune (fig.37) (cap. 1.3) și se pune problema găsirii picurilor componente prin suprapunerea cărora se obține spectrul de masă dat.

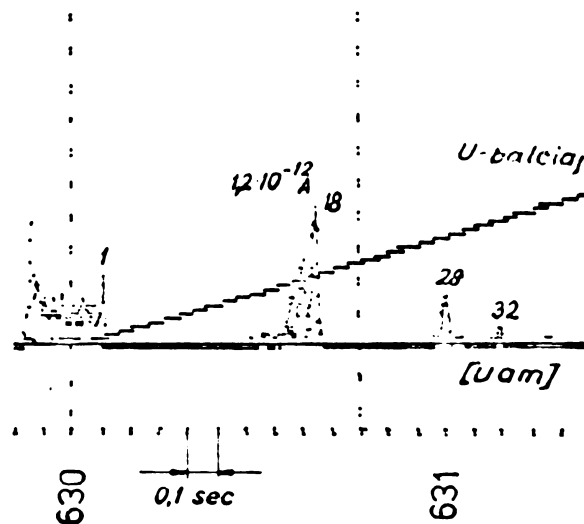


Fig.37. Spectrul de masă de joasă rezoluție (de pe racheta Vertical-7 1978).

Această problemă este întâlnită și în cromatografia de gaze, în spectroscopie optică, la spectrele de energie și ca atare

în literatură se găsesc metode de calcul /89/, /90/, dar au dezavantajul că necesită date suplimentare care de cele mai multe ori nu sînt disponibile.

Bazați pe ideea cuprinsă în lucrarea /91/ am realizat un algoritm și un program de calcul care separă picurile suprapuse în cazul unui spectru de masă dat sub formă tabelată (eșantionat), formă în care se obține spectrul de masă în cazul utilizării unui sistem de achiziție a datelor sau în cazul transmiterii spectrului de pe o navă spațială prin sistemul de telemetrie (fig.3.7).

Presupunînd funcția care dă spectrul de masă, o funcție de timp $F(t)$ iar forma unui pic o funcție gaussiană /62/ este de interes pentru măsurători poziția unde apare maximumul unui pic și valoarea acestui maxim. Pentru a determina aceste valori se introduc doi coeficienți: un coeficient de poziție și un coeficient pentru amplitudine. Aplicînd metoda celor mai mici pătrate rezultă o eroare de forma:

$$E(\alpha, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \{F'(t) - \alpha \phi'(t+\tau)\}^2 dt \quad (128)$$

Condiția de minim se poate scrie astfel:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} [F'(t) - \alpha \phi'(t+\tau)] [-\phi'(t)] dt = 0 \quad (129)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \tau} = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} [F'(t) - \alpha \phi'(t+\tau)] [-\alpha \phi''(t+\tau)] dt = 0 \quad (130)$$

Din relația (129) rezultă

$$\alpha = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} F'(t) \phi'(t+\tau) dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} [\phi'(t+\tau)]^2 dt} \quad (131)$$

Integrînd prin părți numărătorul relației 131 rezultă

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F'(t) \phi'(t+\tau) dt = F(t) \phi'(t+\tau) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} F(t) \phi''(t+\tau) dt = - \int_{-\infty}^{+\infty} F(t) \phi'(t+\tau) dt \quad (132)$$

deoarece $\phi(t)$ este de formă gaussiană

$$F(t)\phi'(t+\tau) \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0 \quad (133)$$

și prin urmare relația (131) devine

$$\alpha = \frac{- \int_{-\infty}^{+\infty} F(t)\phi''(t+\tau)dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} [\phi'(t+\tau)]^2 dt} \quad (134)$$

Din relația (130) rezultă:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(t)\phi''(t+\tau)dt = \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} \phi'(t+\tau)\phi''(t+\tau)dt \quad (135)$$

Dar

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi'(t)\phi'(t)dt = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} d[\phi'(t)]dt = \frac{1}{2} \phi'(t) \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0 \quad (136)$$

și ca atare după integrare prin părți se obține

$$\beta(\tau) = - \int_{-\infty}^{+\infty} F(t)\phi'''(t+\tau)dt \quad (137)$$

Încercăm că cea mai exactă aproximare a curbei $F(t)$ prin descompunerea în gaussiene este condiționată de îndeplinirea simultană a relațiilor (134) și (137). Poziția maximului unui pic rezultă în cazul când valoarea lui β își schimbă semnul trecând din minus în plus.

Dacă la funcția $F(t)$ se adaugă o derivă de forma $f(t) = c_1 + c_2 t$ în care c_1 și c_2 sînt constante, se poate ușor demonstra că funcția rezultată $F(t) + f(t)$ dă aceleași relații pentru coeficienții C_1 și C_2 ca și funcția $F(t)$. Cu alte cuvinte deriva nu influențează asupra metodei de calcul.

3.3.2. Particularitățile cazului real cînd funcția este dată sub formă tabelată

În cazul real cînd funcția este dată sub formă

tabelată intervalul de integrare este limitat la un domeniu finit cuprins între o valoare minimă a timpului t_m și o valoare maximă t_M care trebuie să satisfacă condiția:

$$0 \leq t_m \leq t_M < \infty \quad (138)$$

Pentru a determina limitele de integrare alegem parametrii care satisfac condițiile:

$$\delta > 0 ; \quad \varepsilon > 0 ; \quad \varepsilon \ll 1 \quad (139)$$

ca atare

$$\xi \in [t_m + \delta, t_M - \delta] \quad (140)$$

Punînd condiția

$$\phi(t - \xi) \leq \varepsilon \text{ pentru } t = t_m \text{ sau } t = t_M \quad (141)$$

la un $\varepsilon > 0$ fixat, se poate determina $\delta > 0$ astfel ca

$$\phi(\pm \delta) \leq \varepsilon \quad (142)$$

Ținînd cont de limitele finite de integrare condiția (128) devine:

$$E(\alpha, \xi) = \int_{t_m}^{t_M} [F'(t) - \alpha \phi'(t - \xi)]^2 dt \quad (143)$$

În mod analog se obține:

$$\beta(\xi) = - \int_{t_m}^{t_M} F(t) \phi'''(t - \xi) dt = 0$$

$$\alpha(\xi) = - \int_{t_m}^{t_M} F(t) \phi''(t - \xi) dt / \int_{t_m}^{t_M} [\phi'(t)]^2 dt \quad (144)$$

Dacă se ține cont de relația care dă funcția gaussiană condiția (142) se scrie:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2a^2}} \leq \varepsilon \quad (145)$$

sau

$$\delta \geq \delta_c = a\sqrt{2} \ln^{1/2} [1/\varepsilon\sqrt{2\pi}] \quad (146)$$

în care a este parametrul gaussianei (amplitudinea se consideră egală cu 1).

Un punct curent pe axa timpului se fixează prin relația

$$t_i = t_m + (i-1)h; \quad i=1, \dots, n \quad (147)$$

h - pasul pe abscisă.

Din condiția $t_1 = t_M$ rezultă

$$n = \left[1 + \frac{t_M - t_m}{h} \right] \quad (148)$$

relație cu care se calculează numărul de puncte când se cunoaște intervalul de lucru și pasul.

Presupunem un n_s astfel încît:

$$t_{n_s} \leq d_c \leq t_{n_s + 1} \quad (149)$$

condiție din care rezultă:

$$\begin{aligned} (n_s - 1)h &\leq d_c - t_m \\ n_s h &> d_c - t_m \end{aligned} \quad (150)$$

Din aceste condiții se deduce:

$$n_s = \left[1 + \frac{d_c - t_m}{h} \right] \quad (151)$$

în care prin paranteze drepte am notat partea întreagă.

De asemenea

$$t_{n_s} = t_{n_s} \quad (152)$$

În mod asemănător

$$\begin{aligned} d_c &\geq t_M - t_{n_d} \\ d_c &< t_M - t_{n_d - 1} \end{aligned} \quad (153)$$

sau

$$\begin{aligned} t_M - [t_m + (n_d - 1)h] &\leq d_c \\ t_M - [t_m + (n_d - 2)h] &> d_c \end{aligned} \quad (154)$$

rezultă:

$$\begin{aligned} (n_d - 1)h &\geq t_M - t_m - d_c \\ (n_d - 2)h &\leq t_M - t_m - d_c \end{aligned} \quad (155)$$

de unde

$$1 + \frac{t_M - t_m - d_c}{h} \leq n_d < 2 + \frac{t_M - t_m - d_c}{h} \quad (156)$$

$$n_d = \left[1 + \frac{t_M - t_m - d_c}{h} \right] \Rightarrow \tau_{max} = t_{nd} \quad (157)$$

Picurile sînt situate astfel încît

$$\tau_{min} \leq \tau \leq \tau_{max} \quad (158)$$

Vom încerca o evaluare a parametrilor α și β în funcție de valorile F_i ale funcției tabelate.

Considerînd un interval

$$J_i = [t_i, t_{i+1}] ; \quad i = \overline{1, n-1} \quad (159)$$

se va aproxima funcția pe intervalul J_i cu un polinom de gradul trei, $p_{4,i}$ (funcția spline cubică) /92/.

$$F_i \approx p_{4,i} \quad (160)$$

unde

$$p_{4,i} = C_{1,i} + C_{2,i}(t-t_i) + \frac{1}{2!} C_{3,i}(t-t_i)^2 + \frac{1}{3!} C_{4,i}(t-t_i)^3 \quad (161)$$

$C_{1,i}, C_{2,i}, C_{3,i}, C_{4,i}$ sînt coeficienți care se determină pe fiecare interval.

Cu aceasta numărătorul relației care determină coeficientul devine (relația 144):

$$\int_{J_i} F(t) \phi''(a, t-\varepsilon) dt = \frac{1}{(2!)^2} \left\{ C_{1,i} \int_{J_i} \tilde{F}(a, t-\varepsilon) dt + C_{2,i} \int_{J_i} (t-t_i) \tilde{F}''(a, t-\varepsilon) dt + \frac{1}{2} C_{3,i} \int_{J_i} (t-t_i)^2 \tilde{F}'''(a, t-\varepsilon) dt + \frac{1}{6} C_{4,i} \int_{J_i} (t-t_i)^3 \tilde{F}^{(4)}(a, t-\varepsilon) dt \right\} \quad (162)$$

în care

$$\tilde{\varphi} = e^{-\frac{(t-\tau)^2}{2\sigma^2}}$$

Să analizăm pe rând fiecare termen din membrul drept al relației (162).

$$\int_{\mathcal{J}_\varepsilon} \tilde{\varphi}(a, t-\tau) dt = \tilde{\varphi}'(a, t-\tau) \Big|_{\mathcal{J}_\varepsilon} = \tilde{\varphi}'(a, t_{i+1}-\tau) - \tilde{\varphi}'(a, t_i-\tau) \tag{163}$$

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{J}_\varepsilon} (t-t_i) \tilde{\varphi}''(a, t-\tau) dt &= (t-t_i) \tilde{\varphi}'(a, t-\tau) \Big|_{\mathcal{J}_\varepsilon} - \int_{\mathcal{J}_\varepsilon} \tilde{\varphi}'(a, t-\tau) dt = \\ &= (t_{i+1}-t_i) \tilde{\varphi}'(a, t_{i+1}-\tau) - \tilde{\varphi}'(a, t_{i+1}-\tau) + \tilde{\varphi}'(a, t_i-\tau) \end{aligned} \tag{164}$$

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{J}_\varepsilon} (t-t_i)^2 \tilde{\varphi}'''(a, t-\tau) dt &= (t-t_i)^2 \tilde{\varphi}''(a, t-\tau) \Big|_{\mathcal{J}_\varepsilon} - 2 \int_{\mathcal{J}_\varepsilon} (t-t_i) \tilde{\varphi}''(a, t-\tau) dt = \\ &= (t_{i+1}-t_i)^2 \tilde{\varphi}''(a, t_{i+1}-\tau) - 2(t_{i+1}-t_i) \tilde{\varphi}'(a, t_{i+1}-\tau) + 2 \int_{\mathcal{J}_\varepsilon} \tilde{\varphi}'(a, t-\tau) dt \end{aligned} \tag{165}$$

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{J}_\varepsilon} (t-t_i)^3 \tilde{\varphi}^{(4)}(a, t-\tau) dt &= (t-t_i)^3 \tilde{\varphi}'''(a, t-\tau) \Big|_{\mathcal{J}_\varepsilon} - 3 \int_{\mathcal{J}_\varepsilon} (t-t_i)^2 \tilde{\varphi}'''(a, t-\tau) dt = \\ &= (t_{i+1}-t_i)^3 \tilde{\varphi}'''(a, t_{i+1}-\tau) - 3 \left[(t-t_i)^2 \tilde{\varphi}''(a, t-\tau) \Big|_{\mathcal{J}_\varepsilon} - 2 \int_{\mathcal{J}_\varepsilon} (t-t_i) \tilde{\varphi}''(a, t-\tau) dt \right] = \\ &= (t_{i+1}-t_i)^3 \tilde{\varphi}'''(a, t_{i+1}-\tau) - 3(t_{i+1}-t_i)^2 \tilde{\varphi}''(a, t_{i+1}-\tau) + 6 \int_{\mathcal{J}_\varepsilon} (t-t_i) \tilde{\varphi}''(a, t-\tau) dt \end{aligned} \tag{166}$$

Cu aceasta relația 162 devine:

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{J}_\varepsilon} F(t) \varphi''(a, t-\tau) dt &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left\{ C_{1,i} [\tilde{\varphi}'(a, t_{i+1}-\tau) - \tilde{\varphi}'(a, t_i-\tau)] + \right. \\ &+ C_{2,i} [\varepsilon t_i \tilde{\varphi}'(a, t_{i+1}-\tau) - \tilde{\varphi}'(a, t_{i+1}-\tau) + \tilde{\varphi}'(a, t_i-\tau)] + \\ &+ \frac{1}{2} C_{3,i} [\varepsilon t_i (\varepsilon t_i \tilde{\varphi}''(a, t_{i+1}-\tau) - 2 \tilde{\varphi}''(a, t_{i+1}-\tau))] + 2 \int_{\mathcal{J}_\varepsilon} \tilde{\varphi}'(a, t-\tau) dt \Big\} + \\ &+ \frac{1}{6} C_{4,i} [\varepsilon t_i^2 (\varepsilon t_i \tilde{\varphi}'''(a, t_{i+1}-\tau) - 3 \tilde{\varphi}'''(a, t_{i+1}-\tau) + 6 \int_{\mathcal{J}_\varepsilon} (t-t_i) \tilde{\varphi}''(a, t-\tau) dt) \Big\} \end{aligned} \tag{167}$$

În mod similar

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{J}_\varepsilon} F(t) \varphi'''(a, t-\tau) dt &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left\{ C_{1,i} \int_{\mathcal{J}_\varepsilon} \tilde{\varphi}'''(a, t-\tau) dt + C_{2,i} \int_{\mathcal{J}_\varepsilon} (t-t_i) \tilde{\varphi}''(a, t-\tau) dt + \right. \\ &+ \frac{1}{2} C_{3,i} \int_{\mathcal{J}_\varepsilon} (t-t_i)^2 \tilde{\varphi}'''(a, t-\tau) dt + \frac{1}{6} C_{4,i} \int_{\mathcal{J}_\varepsilon} (t-t_i)^3 \tilde{\varphi}^{(4)}(a, t-\tau) dt \Big\} \end{aligned} \tag{168}$$

Efectuând calculele rezultă

$$\int_{J_i} \tilde{\varphi}'''(a, t-z) dt = \tilde{\varphi}''(a, t_{i+1}-z) - \tilde{\varphi}''(a, t_i-z)$$

$$\int_{J_i} (t-t_i) \tilde{\varphi}'''(a, t-z) dt = \Delta t_i \tilde{\varphi}''(a, t_{i+1}-z) - [\tilde{\varphi}'(a, t_{i+1}-z) - \tilde{\varphi}'(a, t_i-z)] \quad (169)$$

$$\int_{J_i} (t-t_i)^2 \tilde{\varphi}'''(a, t-z) dt = \Delta t_i^2 \tilde{\varphi}''(a, t_{i+1}-z) - 2\Delta t_i \tilde{\varphi}'(a, t_{i+1}-z) + 2\tilde{\varphi}(a, t_{i+1}-z) - 2\tilde{\varphi}(a, t_i-z) \quad (170)$$

$$\int_{J_i} (t-t_i)^3 \tilde{\varphi}'''(a, t-z) dt = \Delta t_i^3 \tilde{\varphi}''(a, t_{i+1}-z) - 3 \int_{J_i} (t-t_i)^2 \tilde{\varphi}''(a, t-z) dt =$$

$$= \Delta t_i^3 \tilde{\varphi}''(a, t_{i+1}-z) - 3[\Delta t_i^2 \tilde{\varphi}'(a, t_{i+1}-z) - 2\Delta t_i \tilde{\varphi}(a, t_{i+1}-z) + 2 \int_{J_i} \tilde{\varphi}(a, t-z) dt] \quad (171)$$

Cu aceste calcule relația (168) devine

$$\int_{J_i} F(t) \tilde{\varphi}'''(a, t-z) dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left\{ c_{1,i} [\tilde{\varphi}''(a, t_{i+1}-z) - \tilde{\varphi}''(a, t_i-z)] + \right.$$

$$+ c_{2,i} [\Delta t_i \tilde{\varphi}''(a, t_{i+1}-z) - \tilde{\varphi}'(a, t_{i+1}-z) + \tilde{\varphi}'(a, t_i-z) +$$

$$+ \frac{1}{3} c_{3,i} [\Delta t_i^2 \tilde{\varphi}''(a, t_{i+1}-z) - 2\Delta t_i \tilde{\varphi}'(a, t_{i+1}-z) + 2\tilde{\varphi}(a, t_{i+1}-z) - 2\tilde{\varphi}(a, t_i-z)] +$$

$$+ \frac{1}{6} c_{4,i} [\Delta t_i^3 \tilde{\varphi}''(a, t_{i+1}-z) - 3\Delta t_i \tilde{\varphi}'(a, t_{i+1}-z) + 6\Delta t_i \tilde{\varphi}(a, t_{i+1}-z) -$$

$$\left. - 6 \int_{J_i} \tilde{\varphi}(a, t_i-z) dt] \right\} \quad (172)$$

Deoarece

$$(t-t_i) \tilde{\varphi} = (t-z) \tilde{\varphi} + (t-t_i) \tilde{\varphi} \quad (173)$$

rezultă

$$\int_{J_i} (t-t_i) \tilde{\varphi}(a, t-z) dt = (z-t_i) \int_{J_i} \tilde{\varphi}(a, t-z) dt - a^2 \int_{J_i} \frac{2(t-z)}{2a^2} e^{-\frac{(t-z)^2}{2a^2}} dt =$$

$$= a^2 [\tilde{\varphi}(a, t_{i+1}-z) - \tilde{\varphi}(a, t_i-z)] + (z-t_i) \int_{J_i} \tilde{\varphi}(a, t-z) dt \quad (174)$$

Din calculele efectuate rezultă că integralele

$$\int_{j_i} F(t) \phi''(a, t-\tau) dt = \int_{j_i} F(t) \phi''(a, t-\tau) dt$$

comportă evoluții de funcții și executarea cuadraturii

$$F = \int_{j_i} \tilde{F}(a, t-\tau) dt \quad (175)$$

Se observă că pe această cale se ajunge la utilizarea unei formule de cuadratură pentru calculul integralelor. Pe lângă faptul că se utilizează o formulă de cuadratură, relațiile (167) și (174) la care s-a ajuns, sînt relativ dificile de programat deoarece conțin mulți termeni. De aceea am utilizat o cale care folosește numai relații de cuadratură.

Pentru aproximarea integralelor am utilizat formula lui Gauss /93/ pag.608, care dă integrala sub următoarea formă:

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{b-a}{2} \sum_{i=1}^n c_i f(x_i) \quad (176)$$

$$\text{unde } x_i = \frac{b+a}{2} + \frac{b-a}{2} t_i ; \quad i=1, \dots, n$$

t_i - rădăcinile polinoamelor lui Legendre de grad n pe intervalul $-1,1$. Pentru gradul 4 al polinomului, rădăcinile t_i și coeficienții c_i sînt prezentați în tabelul de mai jos (tabelul 10)

Tabelul 10

i	t_i	c_i
1; 4	$\pm 0,86113631$	0,34785484
2; 3	$\pm 0,33998104$	0,65214516

iar restul aproximării prin relația 176 este dat de relația

$$R = \frac{1}{3472175} \left(\frac{b-a}{2} \right)^9 f^{(9)}(\xi), \quad \xi \in (a, b) \quad (177)$$

Pe baza relației (176) s-a realizat un program cuprins în anexa 7 pentru calculul coeficienților α și β . Limitele de integrare se aleg în cadrul programului conform

criteriilor stabilite prin relațiile (151) pentru limita la stînga și (157) pentru limita la dreapta. Prima parte a programului generează un spectru prin suprapunerea unor gaussiene avînd centrul și amplitudinea stabilite prin datele de intrare. Datele produse prin acest program (tabelul 2 din anexă) servesc la verificarea algoritmului de calcul care trebuie să regăsească pozițiile și amplitudinile picurilor primare din care s-a generat spectrul cu programul anterior. În programul realizat s-au introdus limitări la calculul integralelor pentru a evita depășirea capacității registrelor.

Condiția care se impune este de forma:

$$e^{-\frac{t^2}{2a^2}} < \frac{0,4 A_j}{\varepsilon} \quad (178)$$

în care A_j - amplitudinea unei gaussiene ε este o valoare mică iar a este parametrul gaussienei.

Condiția (178) se poate scrie sub forma:

$$|t_i - t_0| < \sqrt{2} a \left[\ln \left(\frac{0,4 A_j}{\varepsilon} \right) \right]^{1/2}$$
$$\varepsilon_i = 10^{-8}$$

(179)

ca urmare la evaluarea integralelor care determină parametrii α și β se iau numai valorile pînă la rangul j pentru care sînt îndeplinite condițiile (179).

Programul reține din totalitatea coeficienților calculați, numai cei de interes, adică aceia în care trece din minus în plus, semnalînd prezența unui pic. Rezultatele obținute comparativ cu cele reale sînt arătate în tabelul de mai jos pentru două valori ale parametrului a al curbei gaussiene. (Tabelul 11).

Tabelul 11

real	calculat $a=1,5$	calculat $a=1,7$
10,3	9,81759	9,75
15,4	15,35	15,4
20	20,2	20,1
24,95	25,53	25,5

Odată precizată poziția picurilor în punctele calculate se poate deduce și aria picurilor calculând valoarea coeficientului \mathcal{C} , valoare care în cazul picurilor singulare este corectă. În cazul suprapunerii picurilor alăturate este necesară efectuarea unor corecții pentru determinarea amplitudinilor picurilor.

Pentru evaluarea lui \mathcal{C} deci a amplitudinii unui pic în cazul unor suprapuneri relația (134) se poate dezvolta. Se observă că pentru schimbarea de variabilă:

$$t + \tau = t^*$$

numitorul relației (134) devine

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} [\phi'(t^*)]^2 dt^* &= 2 \int_0^{\infty} [\phi'(t^*)]^2 dt^* = \\ &= \frac{1}{2\pi a^2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{t^{*2}}{a^2}} dt^* \end{aligned}$$

Dar /93/:

$$\int_0^{\infty} e^{-2x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{2}} \quad ; \quad 2 > 0 \quad (180)$$

și ca atare

$$\frac{1}{2\pi a^2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{t^{*2}}{a^2}} dt^* = \frac{1}{4\sqrt{\pi} a} \quad (181)$$

Presupunând funcția $F(t)$ o gaussiană, numărătorul relației (134) va fi de forma

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(t) \phi''(t+\tau) dt$$

În cazul a două gaussiene translatate din definiția curbei gaussiene se poate arăta că:

$$\phi\left(\frac{t+t_1}{a}\right) \phi\left(\frac{t-t_1}{b}\right) = \phi\left(\frac{A}{c}\right) \phi\left(\frac{t+B}{c}\right) \quad (182)$$

relație în care s-a notat

$$A = \frac{2at_1}{a^2+b^2} ; \quad B = \frac{(b^2-a^2)t_1}{a^2+b^2} ; \quad \frac{t}{c} = \frac{t}{\frac{ab}{\sqrt{a^2+b^2}}} \quad (183)$$

Din relația (182) rezultă imediat

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi\left(\frac{t+t_1}{a}\right) \phi\left(\frac{t-t_1}{b}\right) dt = \phi\left(\frac{A}{c}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \phi\left(\frac{t+B}{c}\right) dt = \phi\left(\frac{A}{c}\right) c \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(z) dz = c \phi\left(\frac{A}{c}\right) \quad (184)$$

adică

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi\left(\frac{t+t_1}{a}\right) \phi\left(\frac{t-t_1}{b}\right) dt = \frac{ab}{\sqrt{a^2+b^2}} \phi\left(\frac{2t_1}{\sqrt{a^2+b^2}}\right) \quad (185)$$

In general avem relația:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi^{(n)}\left(\frac{t-t_1}{b}\right) \phi^{(m)}\left(\frac{t+t_1}{a}\right) dt = -\frac{a}{b} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^{(n+1)}\left(\frac{t-t_1}{b}\right) \phi^{(m-1)}\left(\frac{t+t_1}{a}\right) dt \quad (186)$$

deoarece:

$$\lim_{t \rightarrow \pm\infty} \phi^{(n)}\left(\frac{t-t_1}{b}\right) \phi^{(m-1)}\left(\frac{t+t_1}{a}\right) = 0 \quad \text{pentru} \quad \forall a, b, t_1 \in \mathbb{R} \quad (187)$$

$n, m \in \mathbb{N}$

Derivând relația (185) rezultă:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{1}{a} \phi'\left(\frac{t+t_1}{a}\right) \phi\left(\frac{t-t_1}{b}\right) - \frac{1}{b} \phi\left(\frac{t+t_1}{a}\right) \phi'\left(\frac{t-t_1}{b}\right) \right] dt = \frac{2ab}{a^2+b^2} \phi'\left(\frac{2t_1}{\sqrt{a^2+b^2}}\right) \quad (188)$$

iar relația (186) devine pentru $m=1, n=0$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi\left(\frac{t+t_1}{a}\right) \phi'\left(\frac{t-t_1}{b}\right) dt = -\frac{ab^2}{a^2+b^2} \phi'\left(\frac{2t_1}{\sqrt{a^2+b^2}}\right) \quad (189)$$

Derivând relația (193) în raport cu t_1 rezultă

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{1}{a} \phi'\left(\frac{t+t_1}{a}\right) \phi'\left(\frac{t-t_1}{b}\right) - \frac{1}{b} \phi\left(\frac{t+t_1}{a}\right) \phi''\left(\frac{t-t_1}{b}\right) \right] dt = -\frac{2ab}{(a^2+b^2)^{3/2}} \phi''\left(\frac{2t_1}{\sqrt{a^2+b^2}}\right) \quad (190)$$

dar:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi\left(\frac{t-t_0}{a}\right) \phi\left(\frac{t-t_1}{b}\right) dt = \frac{a}{b} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi\left(\frac{t-t_0}{a}\right) \phi''\left(\frac{t-t_1}{b}\right) dt \quad (191)$$

și prin urmare rezultă

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi\left(\frac{t-t_0}{a}\right) \phi''\left(\frac{t-t_1}{b}\right) dt = \frac{a b^3}{(a^2 + b^2)^{3/2}} \phi''\left(\frac{2t_1}{\sqrt{a^2 + b^2}}\right) \quad (191')$$

$$\text{și} \quad \alpha = 2\sqrt{\pi} a \cdot \phi''\left(\frac{\sqrt{a^2 + b^2}}{a} \frac{t_1}{a}\right) \quad (192)$$

Funcția $\phi''(x)$ poate fi tabelată în funcție de argumentul x/a . Pentru $a=1$ funcția gaussiană are forma

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}}$$

iar valorile derivatei de ordinul doi sînt date în tabelul de mai jos (Tabelul 12).

Tabelul 12

x	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4
$\phi''(x)$	-0,399	-0,375	-0,309	-0,213	-0,104	0	0,085	0,144
x	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3
$\phi''(x)$	0,173	0,177	0,162	0,136	0,107	0,078	0,054	0,035
x	3,2	3,4	3,6	3,8	4	4,2	4,4	
$\phi''(x)$	0,022	0,013	0,007	0,004	0,002	0,00098	0,00046	
x	4,6	4,8	5					
$\phi''(x)$	0,0002	0,00009	0,00004					

Ținînd cont de valoarea parametrului a al gaussianei și de faptul că valoarea argumentului funcției conform relației (192) este

$$x = \frac{at}{a} \sqrt{2} \quad (193)$$

se pot calcula coeficienții α cunoscând distanțele dintre picuri Δt (după determinarea în prealabil a coeficientului a). Dacă avem două picuri alăturate valoarea funcției $F(t)$ fiind în punctele unde am determinat existența picurilor $f_1(t)$ și $f_2(t)$ iar A_1 și A_2 amplitudinile gaussienelor care reprezintă picul respectiv se pot scrie relațiile

$$\begin{aligned} f_1(t) &= A_1 + \alpha_{21} A_2 \\ f_2(t) &= A_2 + \alpha_{12} A_1 \end{aligned} \quad (194)$$

În aceste relații α_{21}, α_{12} se calculează cu relație (192). Corecțiile exprimate prin relațiile (194) se pot generaliza pentru 3 sau mai multe picuri alăturate și suprapuse parțial. Prin rezolvarea sistemului (194) rezultă

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{f_1(t) - \alpha_{21} f_2(t)}{1 - \alpha_{12} \alpha_{21}} \\ A_2 &= \frac{f_2(t) - \alpha_{12} f_1(t)}{1 - \alpha_{21} \alpha_{12}} \end{aligned} \quad (195)$$

Efectuînd calculele pentru datele cuprinse în anexa se obțin rezultatele din tabelul de mai jos (Tabelul 13)

Tabelul 13

Amplitudinea reală	Amplitudinea pt. a = 1,5	Amplitudinea pt. a = 1,7
200	188,3	186,2
400	398,7	399,1
280	278,5	279,3
120	114,2	114,5

Se observă că precizia de determinare a amplitudinii este bună avînd în vedere că în prelucrarea spectrului de masă are importanță raportul amplitudinilor. În cazul cînd picurile sînt de amplitudini apropiate eroarea scade. De asemenea în cazul cînd avem numai 2 picuri suprapuse precizia de determinare crește.

În cazul unui spectru de masă eșantionat pentru

a efectua calculele conform metodei descrise este necesară determinarea parametrilor curbei gaussiene generată de spectrometru. Pentru a efectua această determinare în cazul unui pic (singular) dat sub formă unor valori discrete (t_i, F_i) , $i=1, \overline{N}$ notăm

$$G_i = \ln F_i \quad (196)$$

Presupunînd gaussiană de forma

$$f(t) = A e^{-B(t-t_0)^2} \quad (197)$$

Condiția care se impune pentru determinarea parametrilor A și B este de forma:

$$E = \sum_{i=1}^N [\ln A - B(t_i - t_0)^2 - G_i]^2 = \text{minim} \quad (198)$$

Din această condiție rezultă:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial A} &= \frac{1}{A} \sum_{i=1}^N [\ln A - B(t_i - t_0)^2] = 0 \\ -\frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial B} &= \sum_{i=1}^N [\ln A - B(t_i - t_0)^2 - G_i] (t_i - t_0)^2 = 0 \end{aligned} \quad (199)$$

sau

$$\begin{aligned} N \ln A - B \sum_{i=1}^N (t_i - t_0)^2 &= \sum_{i=1}^N G_i \\ \sum_{i=1}^N (t_i - t_0)^2 \ln A - \sum_{i=1}^N (t_i - t_0)^4 B &= \sum_{i=1}^N G_i (t_i - t_0)^2 \end{aligned} \quad (200)$$

Notînd:

$$\begin{aligned} S_1 &= \sum_{i=1}^N (t_i - t_0)^2; \quad S_2 = \sum_{i=1}^N G_i; \quad S_3 = \sum_{i=1}^N (t_i - t_0)^4 \\ S_4 &= \sum_{i=1}^N G_i (t_i - t_0)^2 \end{aligned} \quad (201)$$

rezultă

$$\begin{aligned} N \ln A - S_1 B &= S_2 \\ S_1 \ln A - S_3 B &= S_4 \end{aligned} \quad (202)$$

Prin rezolvarea sistemului (202) se obține

$$\begin{aligned} \ln A &= \frac{S_2 S_3 - S_1 S_4}{N S_3 - S_1^2} \\ B &= \frac{S_1 S_2 - N S_4}{N S_3 - S_1^2} \end{aligned} \quad (203)$$

Odată determinat A și B ținând cont de reprezentarea standard a curbei gaussiene /94/ parametrul a este dat de relația

$$a = (2B)^{\frac{1}{2}} \quad (204)$$

Pe baza acestor relații s-a realizat programul din anexa 8, care determină parametrii gaussienei când aceasta este dată sub formă tabelată.

Pentru cazul când datele inițiale trebuie netezite și îndesate am realizat programul cuprins în anexa 9, program care se bazează pe utilizarea unor funcții "spline" (spline sub tensiune) /92/.

Algoritmii de calcul prezentați permit creșterea rezoluției unui spectrometru prin separarea picurilor suprapuse. Metoda are importanță deosebită în cazul spectrelor de masă obținute din spațiul cosmic, când se cere o sensibilitate mare și ca atare rezoluția este mai mică. și nu există altă posibilitate de creștere a rezoluției.

Capitolul 4

METODE HEURISTICE UTILIZATE LA PRELUCRAREA DATELOR DIN SPECTROMETRIA DE MASA

4.1. Formularea problemei

Analiza calitativă a probelor, cu ajutorul spectrometrelor de masă, presupune determinarea cât mai precisă a masei constituenților acestor probe și a formulei chimice brute corespunzătoare lor. Spectrometrele de masă pot determina cu o precizie ridicată /24/, masa specifică a ionilor corespunzători constituenților probei, din care se poate deduce ușor masa lor. Pentru determinarea formulei chimice brute, deci a speciilor atomice care intră în compoziția respectivului component al probei, se poate formula următoarea condiție:

$$\left| \sum_{i=1}^n x_i m_i - M \right| < \varepsilon \quad (205)$$

În care m_i sînt masele atomice care intră în compoziția moleculei respective, iar x_i este numărul de atomi din specia atomică m_i , ε este eroarea de determinare a maselor cu ajutorul spectrometrului. De exemplu molecula CH_2N are masa $M = 28,018723$ u.a.m. (unități atomice de masă). Această masă se obține din masa unui atom de carbon ($m_1=12$ u.a.m.) de două ori masa atomului de hidrogen ($m_2=1,007852$) și o dată masa atomului de azot ($m_3=14,003074$ u.a.m.), deci $x_1 = 1$, $x_2=2$, $x_3=3$. Există însă și alte combinații care dau mase apropiate de 28 u.a.m; $\text{C}_2\text{H}_4 = 28,031299$ u.a.m.

Se observă că problema determinării formulei chimice brute constă în a determina combinațiile de elemente care satisfac pentru un ε cât mai mic inegalitatea (205).

Deseori există mai multe combinații posibile care satisfac condiția (205) mai ales că ε nu poate fi făcut oricât de mic, fiind condiționat de precizia cu care lucrează spectrometrul (în mod obișnuit $\varepsilon = 10^{-3}$).

Un criteriu de reducere a combinațiilor posibile este dat de utilizarea legilor de valență din chimie, care pot fi formulate astfel:

$$x_i d_{ij} \leq b_j \quad (206)$$

în care d_{ij} și b_j sînt coeficienți care depind de elementele chimice luate în discuție.

În cadrul unui congres de aplicații ale calculatoarelor în spectrometria de masă, a fost prezentată o metodă de rezolvare a problemei expuse mai sus /38/. Algoritmul descris în această lucrare are dezavantajul că necesită un volum mare de memorie și se efectuează multe calcule pentru a obține toate soluțiile posibile.

În laboratoarele de cercetare se folosesc tabele cu combinații chimice posibile pentru o masă dată, dar aceste tabele sînt limitate (cuprind cel mult 5 elemente) și sînt greu de utilizat.

Vom prezenta în continuare cîțiva algoritmi noi care au permis rezolvarea mai avantajoasă decît problema expusă. Algoritmii au fost concepuți și testați în cadrul ITIM Cluj-Napoca /19,39/. Treptat am ajuns la simplificarea acestor algoritmi, astfel încît în final am realizat un program care ocupă o capacitate de memorie sub 1 koctet pe sistemul de calcul realizat cu microprocesorul 8080.

Inegalitatea (205) se poate împărți în două relații mai simple. Astfel masa M se poate descompune conform relației:

$$M = A + \Delta \quad (207)$$

unde $A \in N$; N - numerele întregi naturale
 $\Delta \in R$; R - numerele reale

și prin urmare masa unui element chimic se poate scrie sub forma

$$m_i = a_i + \delta_i \quad (208)$$

unde a_i N și R

Inseamnă că avem de rezolvat o ecuație de forma

$$\sum_{i=1}^n a_i x_i = A \quad (209)$$

iar soluțiile acestei ecuații trebuie să satisfacă inegalitatea

$$\left| \sum_{i=1}^n x_i d_i - \Delta \right| < \varepsilon \quad (210)$$

4.2. Algoritmi pentru determinarea formulei chimice brute

4 2 1 Algoritm care utilizează parametri auxiliari

Față de metoda prezentată în lucrarea /38/ acest algoritm necesită un volum de memorie mult mai redus dar are dezavantajul că poate fi utilizat luând în considerare cel mult 10 elemente fără a complica mult programul /39/. De cele mai multe ori sînt suficiente zece elemente deoarece substanțe (moleculare) care înglobează mai mult de zece elemente se întîlnesc rar în Elementele luate în considerare ca fiind cel mai frecvent întîlnite sînt: H, C, O, F, S, Cl, Br, I, masele lor atomice fiind date în tabelul din anexă.

Pentru rezolvarea ecuației (209) se ordonează descrescător termenii a_i și se introduce un parametru auxiliar S_i . Soluțiile se vor obține din sistemul de ecuații:

$$\begin{aligned} x_{10} &= [A/127] - S_{10} \\ x_9 &= [A/79] - S_9 - x_{10} \\ x_8 &= [A/35] - S_8 - 3x_{10} - 2x_9 \\ x_7 &= [A/32] - S_7 - 4x_{10} - 2x_9 - x_8 \\ x_6 &= [A/19] - S_6 - 6x_{10} - 4x_9 - x_8 - x_7 \\ x_5 &= [A/16] - S_5 - 7x_{10} - 4x_9 - 2x_8 - 2x_7 - x_6 \\ x_4 &= [A/14] - S_4 - 9x_{10} - 5x_9 - 2x_8 - 2x_7 - x_6 - x_5 \\ x_3 &= [A/13] - S_3 - 9x_{10} - 6x_9 - 2x_8 - 2x_7 - 2x_6 - x_5 - x_4 \\ x_2 &= [A/12] - S_2 - 10x_{10} - 6x_9 - 2x_8 - 2x_7 - x_6 - x_5 - x_4 - x_3 \\ x_1 &= [A/1] - a_1 x_1 - a_2 x_2 - \dots - a_9 x_9 - a_{10} x_{10} \end{aligned} \quad (211)$$

sistem în care prin paranteze drepte s-a notat partea întreagă a numărului. Numerele 127, 79, 35, 32, 19, 16, 14, 13, 12, 1 reprezintă partea întreagă din masa elementelor luate în discuție (anexa 6).

Parametrii auxiliari S îndeplinesc condițiile:

$$\begin{aligned}
 0 \leq S_{10} &\leq [A/127] \\
 0 \leq S_9 &\leq [A/79] - x_{10} \\
 0 \leq S_8 &\leq [A/35] - 3x_{10} - 2x_9 \\
 0 \leq S_7 &\leq [A/32] - 4x_{10} - 2x_9 - x_8 \\
 0 \leq S_6 &\leq [A/19] - 6x_{10} - 4x_9 - x_8 - x_7 \\
 0 \leq S_5 &\leq [A/16] - 7x_{10} - 4x_9 - 2x_8 - 2x_7 - x_6 \\
 0 \leq S_4 &\leq [A/14] - 9x_{10} - 5x_9 - 2x_8 - 2x_7 - x_6 - x_5 \\
 0 \leq S_3 &\leq [A/13] - 9x_{10} - 6x_9 - 2x_8 - 2x_7 - x_6 - x_5 - x_4 \\
 0 \leq S_2 &\leq [A/12] - 10x_{10} - 6x_9 - 2x_8 - 2x_7 - x_6 - x_5 - x_4 - x_3
 \end{aligned} \tag{212}$$

Pe baza relațiilor 211 și 212 rezultă schema logică de calcul din fig.38 .

4.2.2. Algoritm care utilizează un tablou auxiliar

Această metodă se bazează pe observația că valoarea pe care o poate lua x_i trebuie însă îndeplinească condiția:

$$0 \leq x_i \leq [M/m_i] \tag{213}$$

pentru $i=1, \dots, n$

Inseamnă că sistemul care trebuie să-l rezolvăm poate fi scris sub forma:

$$\left| \sum_{i=1}^n x_i m_i - M \right| < \varepsilon \tag{214}$$

$$0 \leq x_i \leq [M/m_i] = a_i$$

pentru $i=1, \dots, n$. Considerînd relațiile(207)și(208) rezultă sistemul

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^n x_i a_i &= A \\
 \left| \sum_{i=1}^n x_i d_i - \Delta \right| &< \varepsilon \\
 0 \leq x_i &\leq [M/a_i] = d_i
 \end{aligned} \tag{215}$$

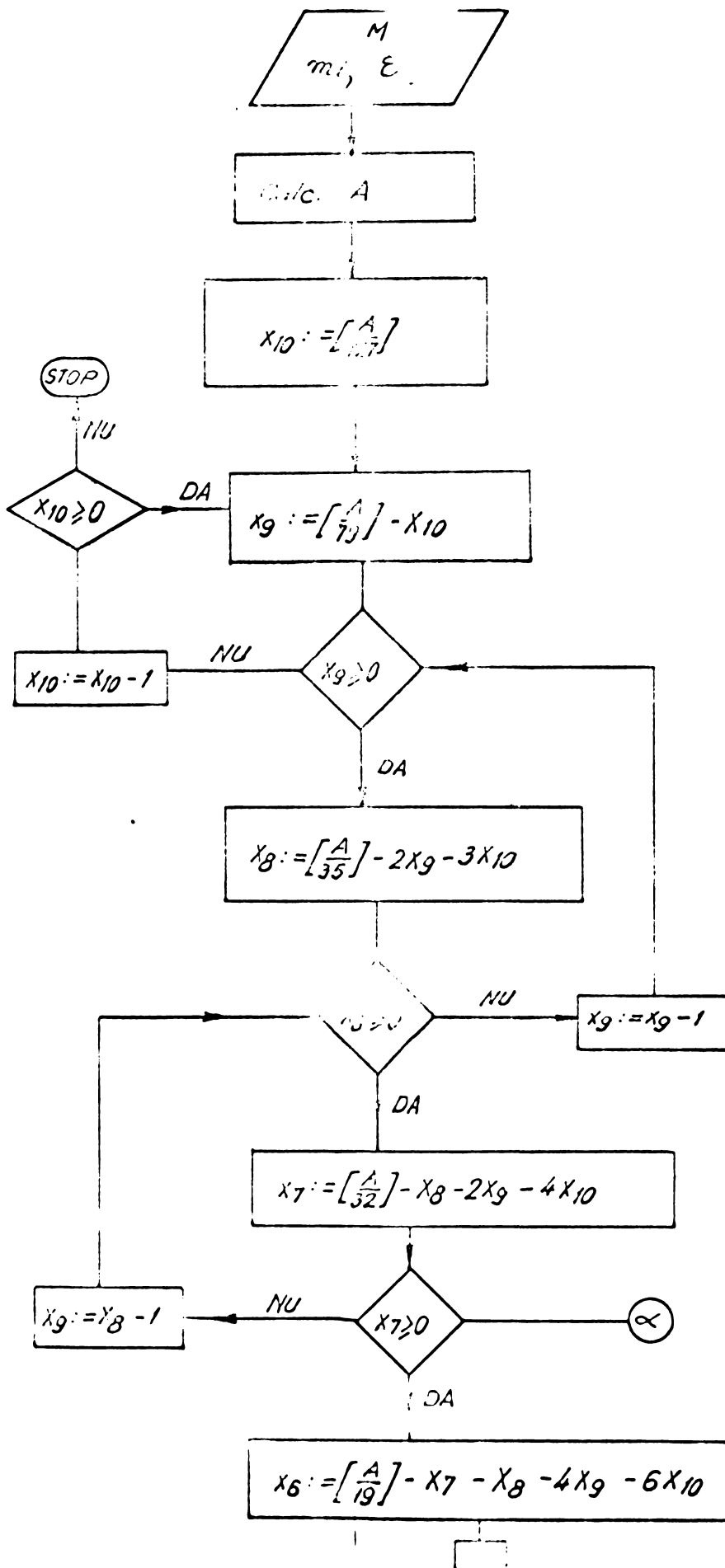
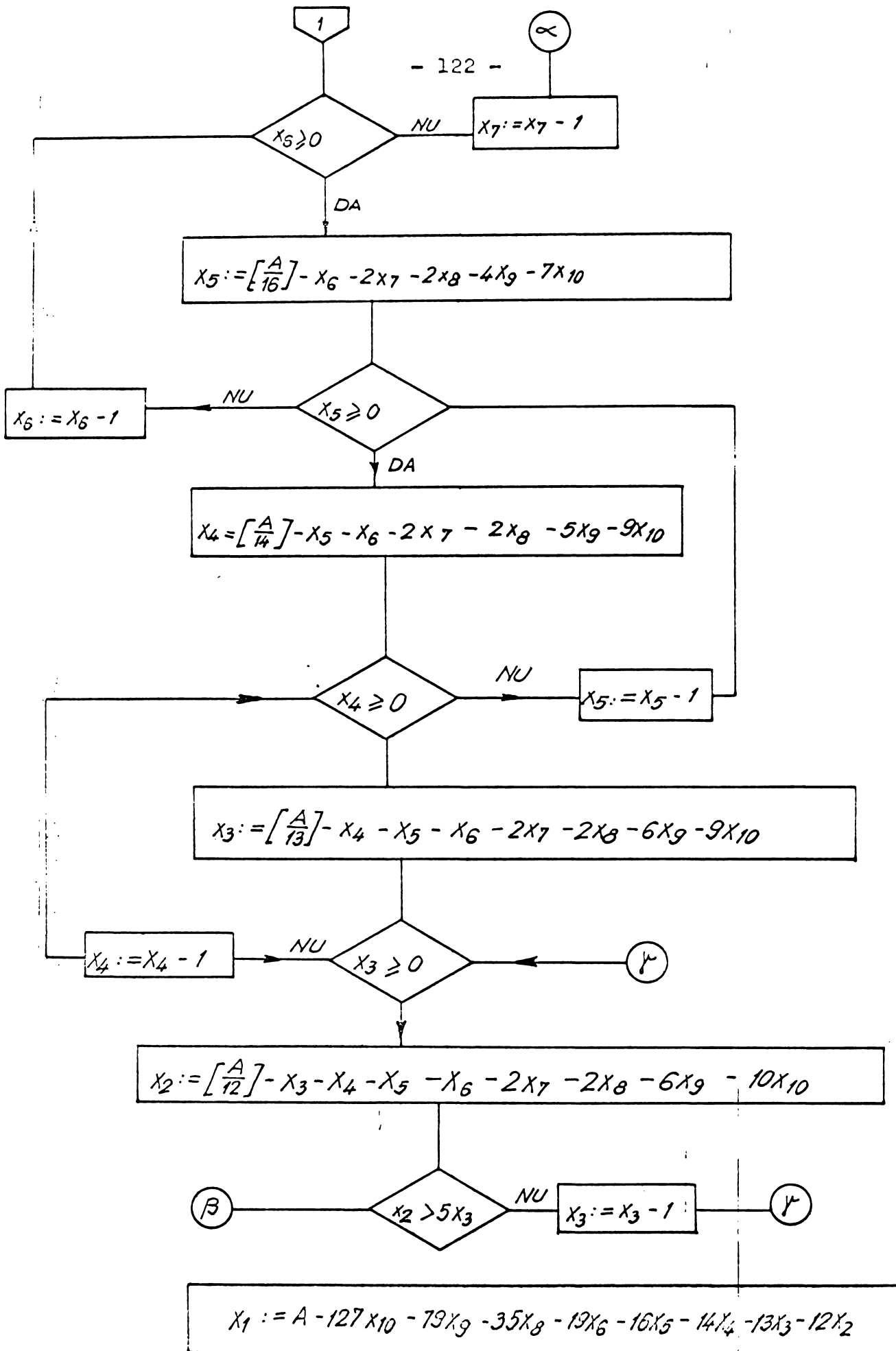


Fig. 38a



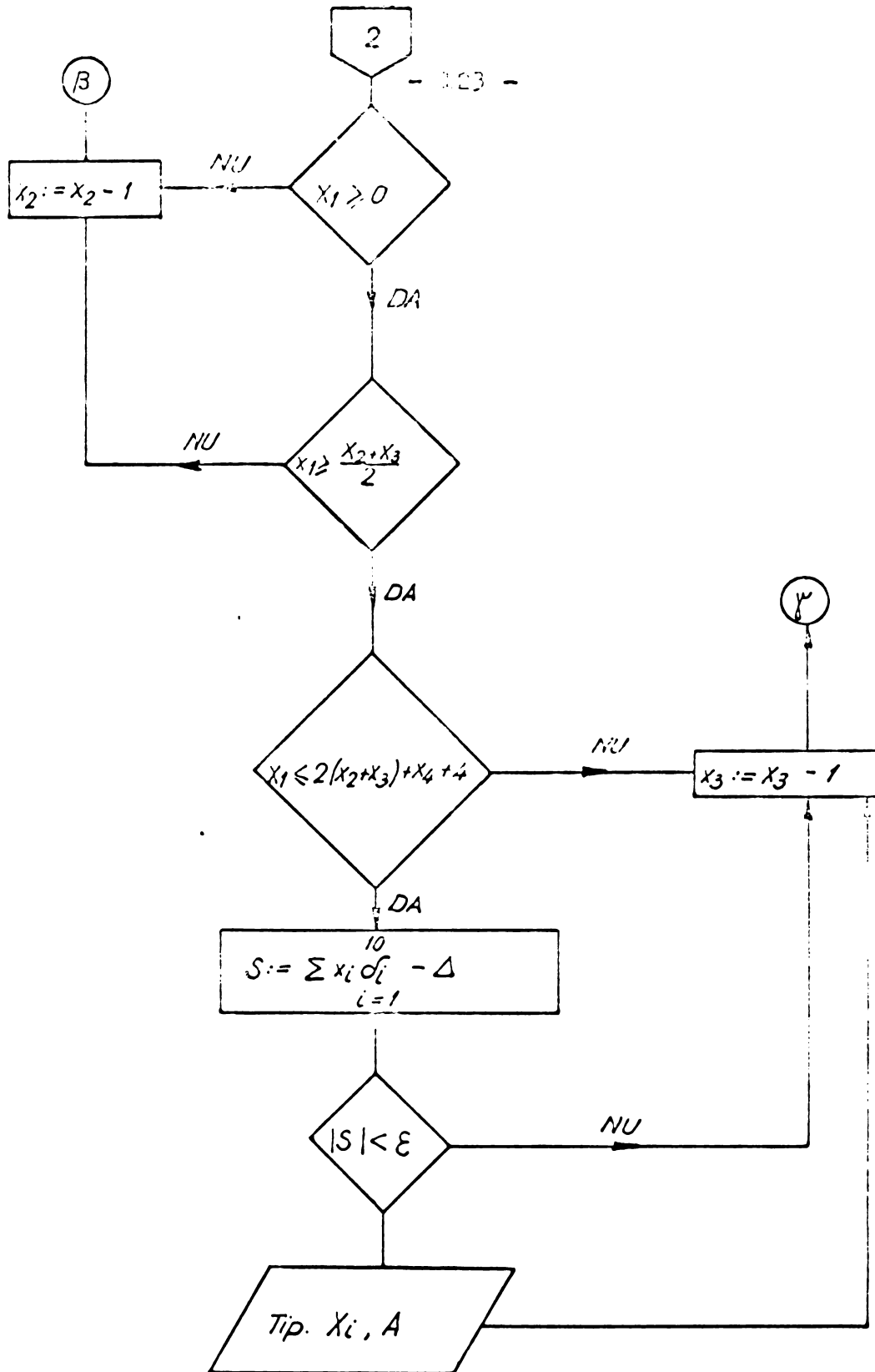


Fig. 38 c. Schema logică de calcul pentru metoda parametrilor S.

Faptul că $0 \leq x_i \leq d_i$ a sugerat ideea că soluțiile sistemului de mai sus se găsesc printre elementele tabloului $T(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n)$ unde $0 \leq x_i \leq d_i$ pentru $i=1, \dots, n$. Scriind dezvoltat acest tablou rezultă:

0,0,.....0	1,0,0.....0	2,0,0,.....0	...	$d_1,0,0,....0$
0,1,0...0	1,1,0.....0	2,1,0,.....0	...	$d_1,1,0,....0$
0,2,0...0	1,2,0,....0	2,2,0,.....0	...	$d_1,2,0,....0$
.....
0, d_2 ,0...0	1, d_2 ,0...0	2, d_2 ,0,---0	...	$d_1,d_2,....0$
0,0,1...0	1,0,1.....0	2,0,1.....0	...	$d_1,0,1....0$
.....
0, $d_2, \dots d_n$	1, $d_2, \dots d_n$	2, $d_2, \dots d_n$...	$d_1, d_2, \dots d_n$

Odată construit acest tablou rezultă un algoritm flexibil, adică un algoritm valabil pentru oricâte elemente dorim cu condiția să nu se depășească capacitatea memoriei.

Pentru a găsi soluțiile problemei din acest tablou, se pornește pe linie și se cercetează care dintre elementele liniei verifică condițiile problemei. Chiar dacă nu s-a ajuns la capătul liniei, atunci când este îndeplinită condiția

$$M \leq \sum_{i=1}^{n'} x_i m_i \tag{216}$$

vom trece pe linia următoare. Pe linia următoare se trece și atunci când s-a găsit o soluție a problemei. În fig.39 este prezentată schema logică după care se face căutarea soluțiilor în tabloul odată construit, p fiind numărul liniei și k numărul coloanei.

Pentru ca algoritmul să poată fi urmărit vom particulariza pentru următoarea ecuație

$$3x_1 + 4x_2 + 9x_3 = 16 \tag{217}$$

Tabloul va fi

000	100	200	300	400	500
010	110	210	310	410	510
020	120	220	320	420	520
030	130	230	330	430	530
040	140	240	340	440	540
001	101	201	301	401	501
011	111	211	311	411	511
021	121	221	321	421	521
031	131	231	331	431	531

Soluțiile ecuației sînt încadrate în dreptunghiuri.

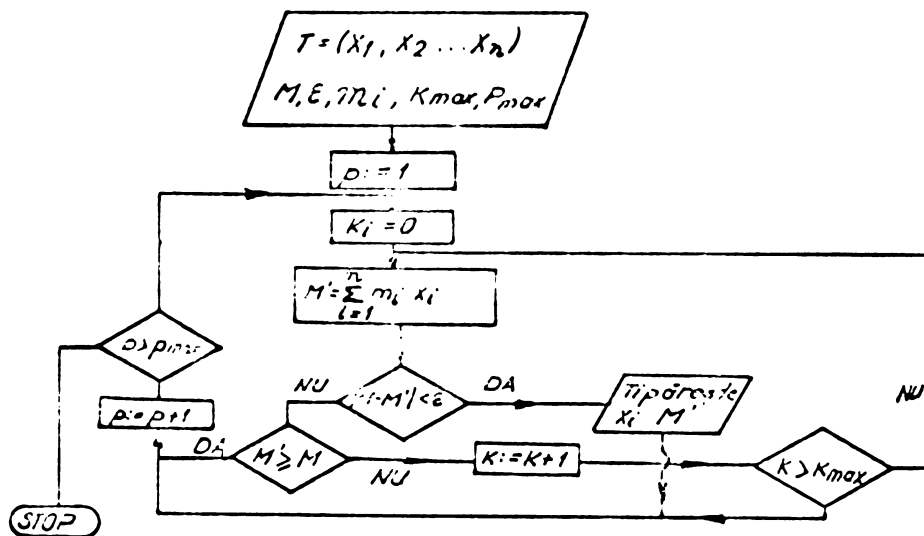


Fig. 39. Schema logică de căutare a soluțiilor din tablou.

4.2.3. Algoritm care pornește de la o soluție particulară

Dacă se cunoaște o soluție particulară a ecuației atunci este posibilă ca pornind de la această soluție să se determine toate soluțiile întregi nenegative cu algoritmul de calcul prezentat în figura 40.

Pentru găsirea unei soluții de bază există metode matematice /39/ dar în cazul nostru dacă se consideră că hidrogenul participă întotdeauna la formarea moleculei, lucrurile

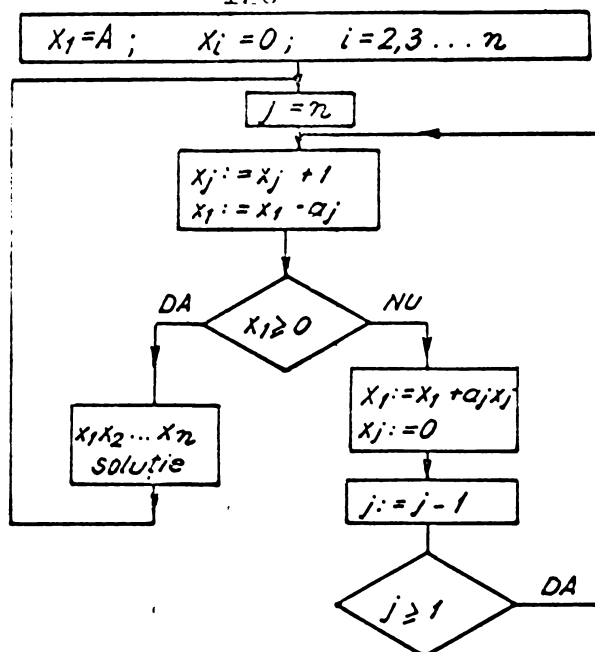


Fig.40 . Algoritm de calcul pornind de la o soluție de bază.

se simplifică deoarece în acest caz o soluție particulară a ecuației (209) este: .

$$x_1 = A ; x_i = 0 \text{ pentru } i=2,3,\dots,n \quad (218)$$

Algoritmii de calcul prezentați au fost testați prin realizarea unor programe de calcul pe un minicalculator Hewlett-Packard 9100 B. Pentru a implementa un program de calcul pe calculatorul realizat pe baza microprocesorului 8080 am conceput un algoritm care pornește tot de la o soluție banală și permite rezolvarea ecuației efectuând un număr minim de operații.

Pentru a ilustra ideile care stau la baza acestui algoritm vom da un exemplu.

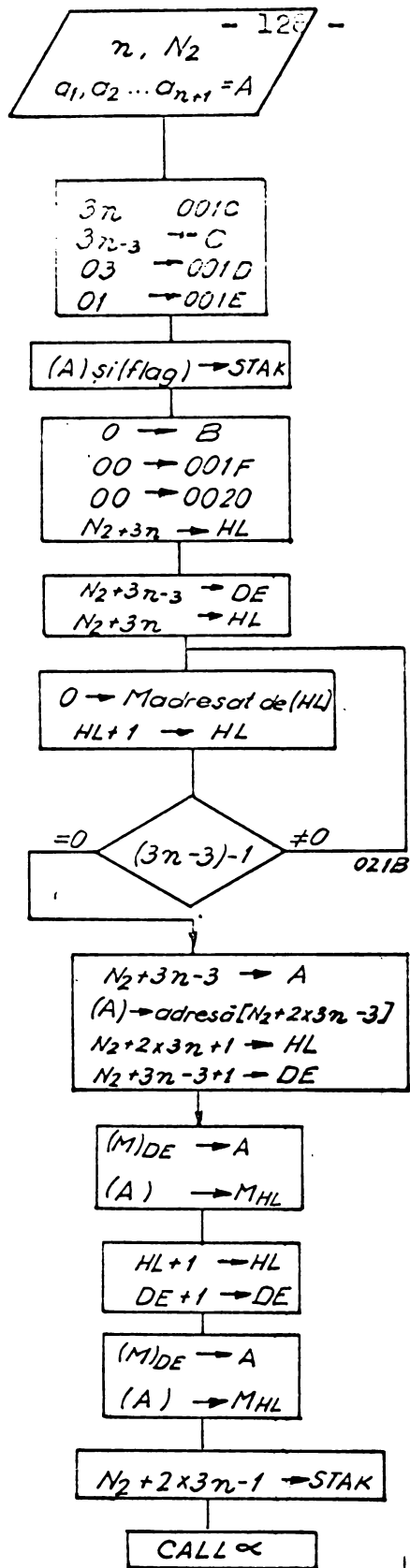
Presupunem că la formarea moleculei contribuie 5 elemente avînd partea întregă a masei atomice $a_1=1$; $a_2=12$; $a_3=13$; $a_4=20$; $a_5=35$, iar partea întregă a masei moleculare este $A=60$. In acest caz soluția banală a ecuației este $x_1=60$; $x_2=0$; $x_3=0$; $x_4=0$; $x_5=0$. Pornind de la această soluție dacă se efectuează operația $A-a_2=60-12=48$ rezultă soluția $x_1=48$; $x_2=1$; $x_3=0$; $x_4=0$; $x_5=0$. In mod asemănător din aproape

în aproape se pot deduce și celelalte soluții conform tabelului 14.

Tabelul 14

S_x	x_5	x_4	x_3	x_2	x_1	S_x	x_5	x_4	x_3	x_2	x_1
S_0	0	0	0	0	60	S_{34}	0	2	0	1	8
S_1	0	0	0	1	48	S_{35}	0	1	0	2	16
S_2	0	0	0	2	36	S_{36}	0	1	0	3	4
S_3	0	0	0	3	24	S_{37}	0	1	1	0	27
S_4	0	0	0	4	12	S_{38}	0	2	1	0	7
S_5	0	0	0	5	0	S_{39}	0	1	2	0	14
S_{10}	0	0	1	0	47	S_{310}	0	1	3	0	1
S_{11}	0	0	2	0	34	S_{311}	0	1	1	1	15
S_{12}	0	0	3	0	21	S_{312}	0	1	2	1	00
S_{14}	0	0	4	0	8	S_{313}	0	1	1	2	3
S_{20}	0	0	1	1	35	S_{40}	1	0	0	0	25
S_{21}	0	0	2	1	22	S_{41}	1	0	0	1	13
S_{22}	0	0	3	1	9	S_{42}	1	0	0	2	1
S_{23}	0	0	1	2	23	S_{43}	1	0	0	0	12
S_{24}	0	0	2	2	10	S_{44}	1	0	1	1	0
S_{25}	0	0	1	3	11	S_{45}	1	1	0	0	5
S_{30}	0	1	0	0	40						
S_{31}	0	2	0	0	20						
S_{32}	0	3	0	0	0						
S_{33}	0	1	0	1	28						

Schema logică de calcul care descrie algoritmul pentru obținerea soluțiilor pe calculatorul realizat cu microprocesorul 8080 este prezentată în fig 41. În această schemă cu n s-a notat numărul de elemente care se iau în considerare și care se depune la adresă fixă (001B în programul din anexa 6), cu N_2 adresa de început a termenului a_2 (memorat pe 3 octeți), cu M s-a notat adresa de memorie, cu paranteze rotunde conținutul unui registru sau al memoriei, cu A s-a notat acumulatorul iar cu BC, DE, HL registrele din unitatea centrală a microprocesorului. Cu aceste notații în schema logică se poate urmări cum se construiesc succesiv soluțiile.



M_{HL} - memoria adresată prin (HL)

$(M)_{DE}$ - conținutul memoriei adresată prin (DE)

Fig. 41 a Schema logică pentru determinarea soluțiilor pornind de la soluția banală.

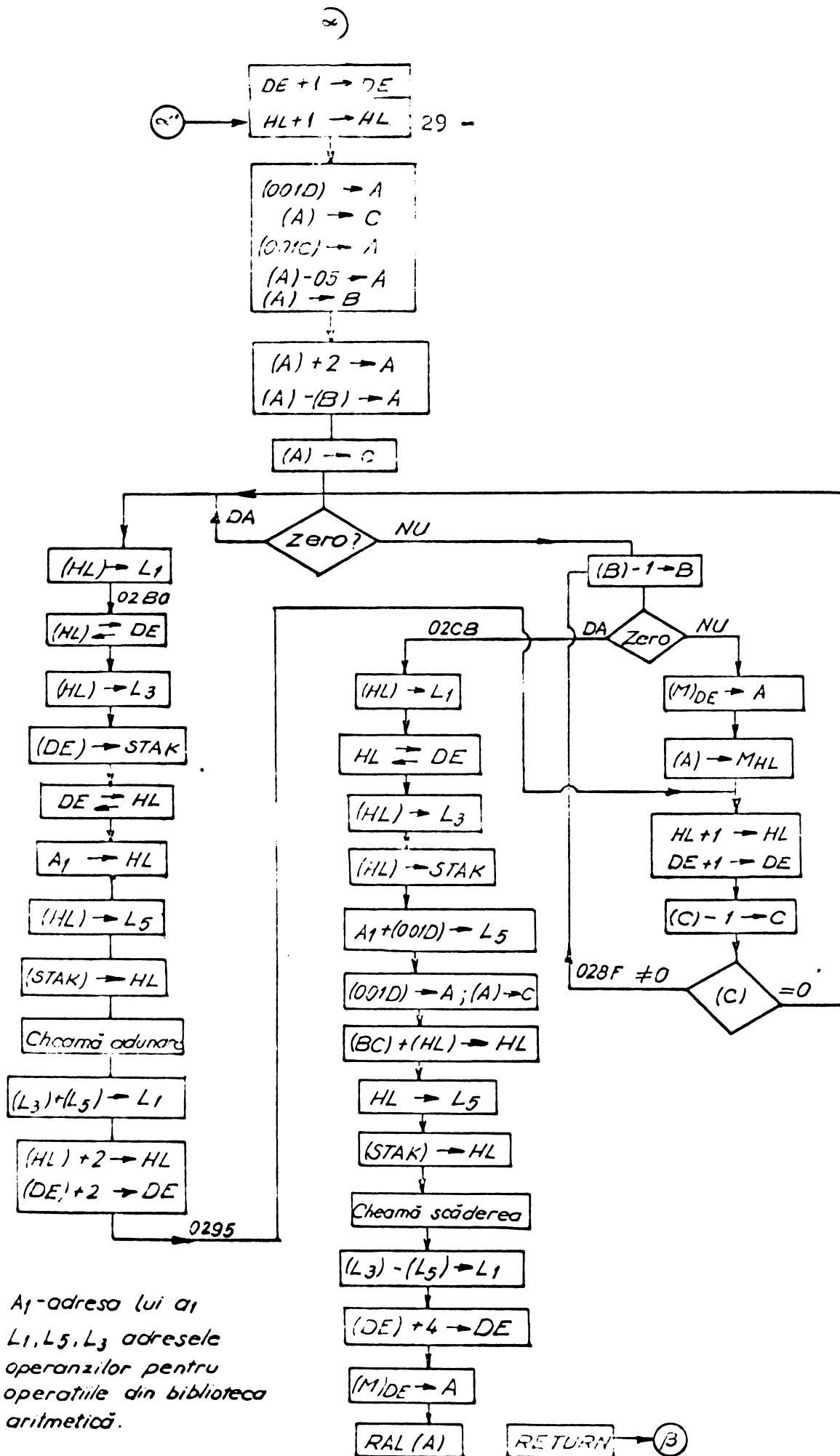


Fig. 41 b

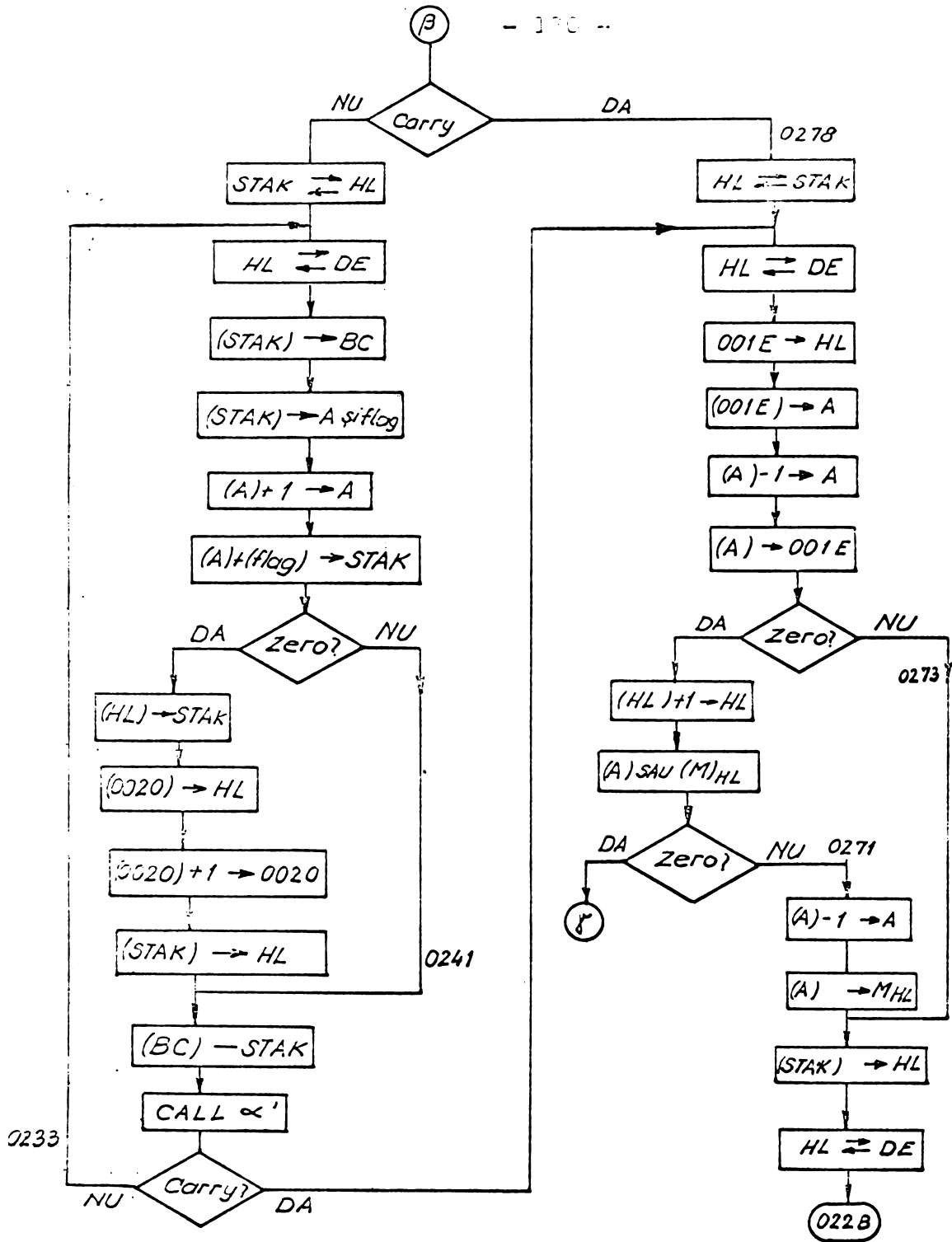


Fig 41 c

Astfel partea de schemă logică cuprinsă în fig. 41a descrie modul de formare și înscriere în memorie a soluției banale. Subrutina α calculează următoarele soluții iar subrutina β reține soluția de la care trebuie să pornească subrutina α pentru a construi o nouă soluție. Modul de lucru poate fi urmărit în detaliu pe programul din anexă 6.

Programul începe de la adresa hexagesimală 1F8 ocupând 241 de pași (de octeți). Incepând de la adresa hexagesimală 2E9 (ultima adresă a programului) trebuie înscriși în memorie termenii $a_1, a_2, \dots, a_n, a_n = A$, în ordine crescătoare cuprinzând fiecare câte 3 octeți și fiind reprezentați în sistemul cu virgulă mobilă.

Algoritmul descris permite obținerea soluțiilor ecuației dar aceste soluții mai trebuie să verifice condițiile și condițiile de valență. Considerând elementele care intră în formula chimică în ordinea creșterii masei atomice H, C, N, F, S₁, P, S, Cl, Br, I, condițiile de valență exprimate în cazul general prin relația se pot explicita astfel:

$$1/2(x_2+x_6) < x_1+x_5+x_9+x_{10} < 2(x_2+x_3+x_6+x_7) + 4 \quad (219)$$

$$2(x_2+x_6+1) + x_3+x_7 < x_1+x_5+x_9+x_{10} \quad (220)$$

$$1/2 [2(x_2+x_6) + x_3+x_7 - x_1 - x_5 - x_9 - x_{10} + 2] = \text{număr întreg} \quad (221)$$

$$A = \text{număr impar, atunci și } x_3 = \text{număr impar} \quad (222)$$

Condițiile (221) și (222) sînt valabile numai în cazul cînd M este masa unei molecule și nu a unui fragment de moleculă. Ținînd cont de aceste condiții soluțiile obținute trebuie testate conform ordinogramei de calcul din figura 42. Menționăm că un astfel de program se poate realiza relativ simplu pe baza operațiilor existente în biblioteca aritmetică a calculatorului.

4.3. Compararea algoritmilor de calcul prezentați

Metodele de determinare a formulei chimice brute prezentate au avantaje și dezavantaje în funcție de scopul propus. Astfel dacă dorim să utilizăm cât mai puțină memorie, algoritmul de calcul care pornește de la o soluție de bază este cel mai adecvat, iar dacă se dorește obținerea rezultatului cât mai rapid se poate utiliza metoda parametrilor auxiliari. Programele pentru metoda parametrilor auxiliari sînt însă destul de vaste și rigide și cu cât numărul elementelor chimice crește timpul de rulare al programelor crește exponențial.

Cele mai bune rezultate se obțin folosind metoda care pornește de la o soluție de bază deoarece este suficient de rapidă, este flexibilă și ocupă un volum redus de memorie. Prin introducerea testelor se elimină rapid soluțiile neadevărate.

La valori mari ale masei (A mare) se iau în discuție mai multe elemente și ca atare există posibilitatea de a rezulta mai multe soluții care satisfac din punct de vedere matematic, relațiile impuse. În acest caz operatorul va alege soluția adecvată. Există și posibilitatea de a identifica soluția reală, calculînd distribuția izotopică din formula chimică brută /68/ pentru masele M , $M+1$, $M+2$ în vecinătatea ionului molecular. Pentru fiecare variantă de formulă chimică rezultă un spectru cu distribuții izotopice și se va alege acea formulă al cărei spectru în porțiunea $M, M+1, M+2$ coincide (în limitele de eroare) cu spectrul măsurat.

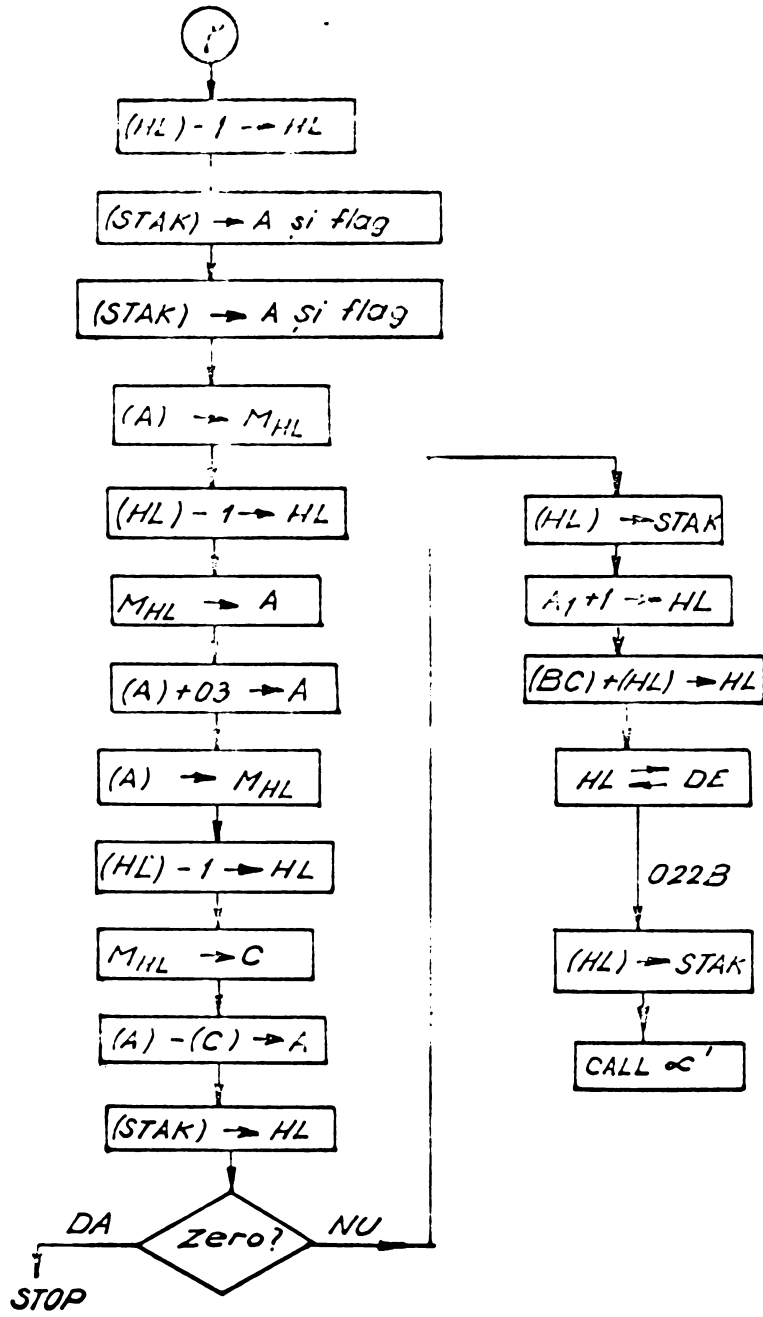
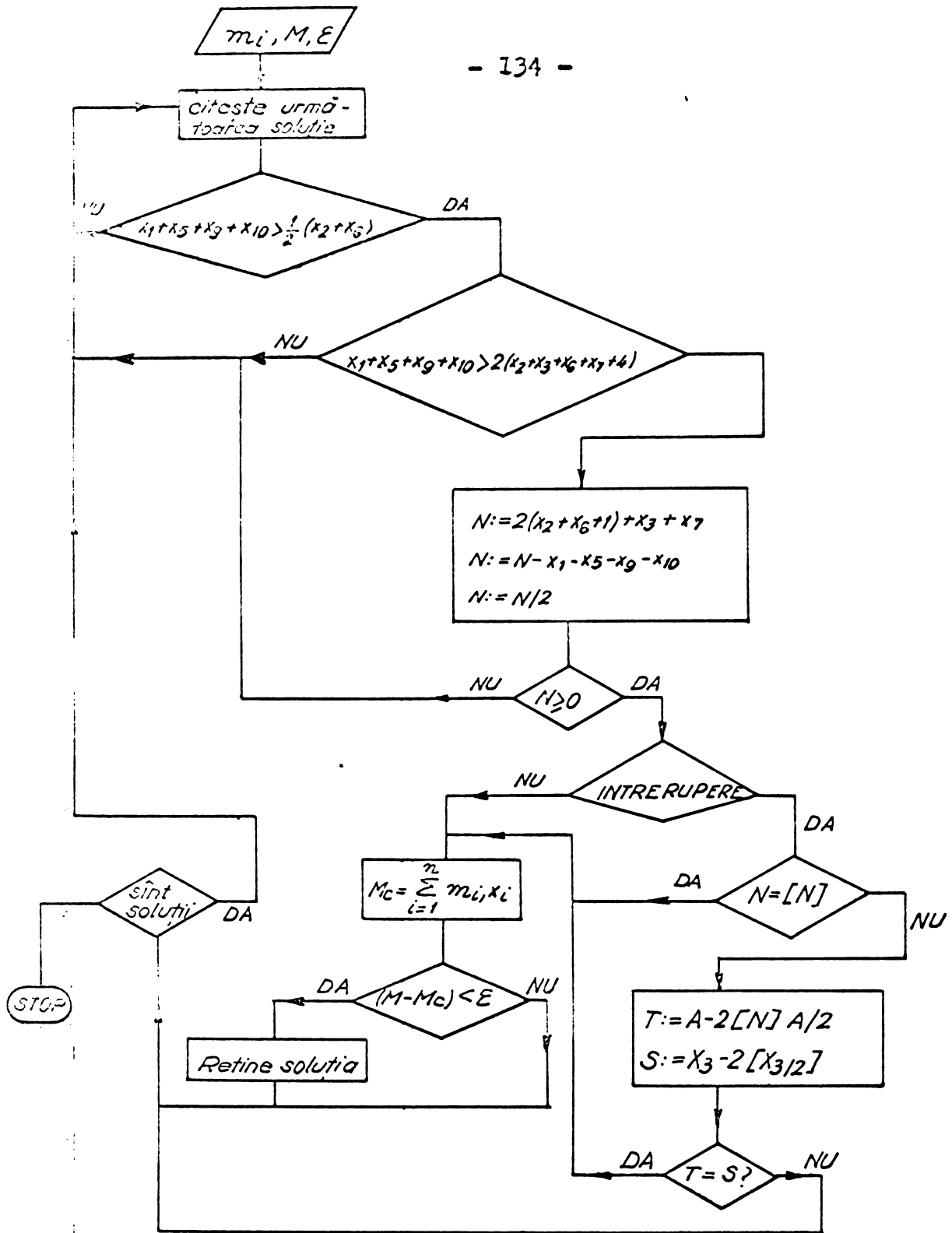


Fig. 41d



[] - partea întreagă a numărului

Fig. 42

Testarea soluțiilor

5. CONCLUZII

Efortul principal al cercetării întreprinse în cadrul acestei lucrări s-a axat pe îmbunătățirea parametrilor unui spectrometru de masă destinat cercetării spațiului cosmic prin utilizarea calculatoarelor electronice. Rezultatele obținute pe parcursul lucrării au permis să se întrevadă și importante aplicații în aparatura de analiză și cercetare științifică terestră, fapt pentru care s-au studiat unele din aceste posibilități.

Pentru atingerea scopului propus autorul a realizat un calculator bazat pe microprocesorul 8080, pe care l-a cuplat cu un spectrometru de masă cuadripolar destinat cercetărilor spațiului cosmic. Spectrometrul de masă a fost realizat de autor în colaborare și experimentat în cadrul a două lansări pe rachete sovietice în programul INTERCOSMOS. Contribuțiile originale ale autorului, la realizarea spectrometrului de masă au fost: deducerea condițiilor de stabilitate pentru partea de electronică, în cazul unei rezoluții R impuse aparatului, și realizarea părții de electronică astfel încât să corespundă condițiilor cerute pentru un aparat destinat cercetării spațiului cosmic.

Deoarece informația furnizată de spectrometrul de masă a fost transmisă de pe racheta purtătoare sub formă eșantionată, a fost necesară stabilirea frecvenței optime de eșantionare. Pentru această determinare, autorul propune o metodă de calcul care utilizează datele achiziționate de la spectrometrul de masă cu calculatorul. Metoda este valabilă pentru cazul unui baleiaj lent, când constantele de timp nu duc la deformarea spectrului de masă. Algoritmul de calcul propus permite evaluarea corectă a frecvenței de eșantionare, fapt verificat de noi, atât experimental, cât și prin comparație cu datele furnizate de literatura de specialitate.

În cazul cuplajului spectrometru de masă - calculator, cu metodele de calcul propuse de autor se pot face stu-

luări ale vitezei cu care trebuie să lucreze sistemul de achiziție în funcție de viteza de baleiaj și rezoluția spectrometrului.

Pentru obținerea unei informații calitativ superioare, autorul introduce un criteriu de determinare a constantei de timp amplificatoarelor electrometrice utilizate la spectrometrele de masă. Acest criteriu a permis deducerea unei relații între viteza de baleiaj, rezoluția aparatului sub forma lățimii picului și nivelul de zgomot.

Pentru reducerea cantității de date fără a diminua calitatea informațiilor obținute de la un spectrometru de masă, autorul prezintă un convertor analog numeric cu un detector analogic al amplitudinii picurilor. Acest sistem se poate utiliza în cazul prelucrării "off line" sau "on-line" a datelor, constituind și o interfață adecvată între spectrometrul de masă și calculator pentru aplicațiile terestre.

Pe calculatorul realizat cu microprocesorul 8080 au fost implementați o serie de algoritmi pentru achiziția și prelucrarea datelor în vederea îmbunătățirii informației furnizate de cuplajul "on line" spectrometru de masă-calculator. Lucrarea prezintă și o analiză teoretică a posibilităților de creștere a preciziei și de îmbunătățire a raportului semnal zgomot în cazul utilizării algoritmilor de achiziție propuși.

În vederea creșterii rezoluției spectrometrului de masă, autorul propune un algoritm de prelucrare pe un calculator de capacitate medie a datelor achiziționate în sistemul de achiziție bazat pe microprocesorul 8080. Algoritmul și programele de calcul au fost testate, evidențiindu-se faptul că ele duc la o îmbunătățire a rezoluției fără a influența alți parametri, cum ar fi sensibilitatea. În tabelul de mai jos sînt prezentate comparativ performanțele unui spectrometru de masă cuplat la un calculator și cele ale unui spectrometru de masă simplu. (Tabelul 15)

Pentru lărgirea domeniului de utilizare a calculatoarelor la spectrometrele de masă terestre, în capitolul 4 sînt prezentați algoritmi noi de prelucrare a informației din acest domeniu. Unul din algoritmi propuși de autor în acest capitol a fost implementat și testat cu rezultate bune pe calcu-

latorul realizat, constituind astfel o aplicație terestră utilă.
Tabelul 15

Parametrul	Spectrometru de masă	Spectrometru- calculator	Observații
Sensibilitatea	S	N S	N-nr.de reluări ale baleiajului.
Rezoluția	R	2 R	R-rezoluția
Nr. de date	Q	Q/20	Q-nr.de puncte
Timp de baleiaj	t	t/N	t-durata unui baleiaj
Semnal/zgomot	s/z	$\frac{s}{z}$ N	

Biblioteca aritmetică realizată pentru a demonstra corectitudinea algoritmului propus are ca originalitate faptul că utilizează la efectuarea operațiilor registrele microprocesorului 8080 în prelungire. Astfel operațiile se efectuează mai rapid, programele fiind mai scurte decât în cazul efectuării operațiilor prin acumulator.

Prin extinderea utilizării microprocesoarelor în aparatura destinată cercetării spațiului cosmic vor crește mult posibilitățile acestei aparaturi, permițând obținerea unor informații noi din acest domeniu.

Lucrarea prezentă constituie un început în această direcție, relevând totodată noi posibilități de utilizare a microprocesoarelor în aparatura de analiză și de cercetare științifică terestră.

Pe sistemul de achiziție cu microprocesor realizat au fost testați și algoritmi de prelucrare a datelor furnizate de un spectrometru de masă cu doi colectori, destinat măsurării concentrației de deuteriu din apa grea. Aparatul este inclus în planul energetic nuclear, înlocuind aparate similare din import și algoritmi testați constituie o aplicare imediată în aparatura terestră a unora din rezultatele lucrării de față.

Este propusă de asemenea utilizarea unui sistem de achiziție a datelor furnizate de un spectrometru de masă cuadrupolar în cadrul unei instalații de separare a izotopilor cu ajutorul laserului, pentru urmărirea rapidă a evoluției separării prin realizarea baleiajului programat al tipurilor de la masele de interes. Utilizarea microprocesoarelor în acest

domeniu, va permite realizarea unor sisteme de comandă și control al instalațiilor de separare, în vederea măririi eficienței procesului de separare.

Rezultatele relevate și aplicațiile amintite, considerăm că justifică efortul depus pentru extinderea utilizării microprocesoarelor în aparatura de analiză din fizică și din chimie.

BIBLIOGRAFIE

1. D.Henneberg, H.Damen and B.Waimann , "Computer aided Automatic Extraction of Relevant Data from Mass Spectra Series", Proceedings of the 7-th Int.Mass Spectrometry Conference - Florence 3 sept.1976.
2. C.Merritt Jr., D.H.Robertson and R.A.Graham, "Elucidation of Functional Groups by Means of Selected Binary Encoded Spectra", Advances in Mass Spectrometry vol.7B - Heyden and son Ltd.London 1978.
3. W.Riepe, H.Küper and H.Hilling , "Automation of a Mass Spectrometer - Problems and Solutions", Advances in Mass Spectrometry vol.7B- London 1978.
4. V.DaGrangano and J.H.Harris, "Application and Optimization of Hardware/Software considerations for Quantitative Selective Ion Recording", 7-th International Mass Spectrometry Conference - Florence 1976.
5. Isao Nishi, Gūchi Tomizawa and Shigeru Sugai, Keny-Sazaki, A Micro-Computer Aided Respiratory Mass Spectrometer with Analogue Computing Circuits", 7-th International Conference - Computer applications in Mass Spectrometry , Florence 1976.
6. James I.Vette, Robert W.Vestreys, Richard Horovitz, "Report on Active and Planned Spacecraft and Experiments" - National Space Science Data Center-SUA aug.1975.
7. "Technicheskie trebovania K naucinoi aparature, ustanavlivaemoi na visotnih zondah - VZA". Institutul de Cercetări Cosmice Moscova - 1978.
8. U.Von Zahn, "Space Mass Spectrometry" - Advances in Mass Spectrometry vol.4 1972.
9. Hans Joachim Fischer "Achievements with on-board electronic units for space research and their reliability", Conferință Intercosmos - Secția electronică, construcție de aparatură - Berlin 1976.
10. N.W.Spencer, "Upper Atmosphere Studies by Mass Spectrometry"

- try" NASA/Progress Report - 1978 - Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Maryland, USA.
11. D.Krankowsky, P.Lünnerzahl, F.Bonner and H.Wieder
"The AEROS Neutral and Ion Mass-Spectrometer"
Journal of Geophysics nr.40, 601-611, 1974.
 12. H.Trinks and U.Von Zahn, " The ESRO 4 gas analyser " Rev.
of scientific instruments" vol.46 nr.2 1975.
 13. N.W.Spencer, D.T.Pelz, H.B.Niemann, G.R.Carignan, Jr.
Caldwell, "The Neutral Atmosphere Temperature
Experiment", J.Geophys.40,613-624, 1974.
 14. A.Johannsen and D.Krankowsky "Positive Ion Composition
Measurements in the Upper Mesosphere and Lower
Thermosphere at High Latitude during Summer",
J.of.Geophysical Research, June, 1,1972,vol.77,6.
 15. G.Todorean, D.Ristoiu, V.Mercea, "Quadrupolar Mass-Spec-
trometer launched on geophysical rocket Vertical-7"
Revue Roumaine de Phys.1979.
 16. G.Todorean, "Cuplaj on-line spectrometru de masă-calcula-
tor" Simpozionul de informatică Cluj-Napoca, mai
1980.
 17. G.Todorean și I.Covaci, "Calculul frecvenței de eșantiona-
re și a vitezei de conversie a unui spectru de
masă", Studii și cercetări de fizică tom.29 nr.2
1978.
 18. G.Todorean și A.Buza, "Bibliotecă aritmetică în virgulă
flotantă pentru sistem de calcul bazat pe micro-
procesorul 8080" Simpozionul de informatică Cluj-
Napoca, 1980.
 19. G.Todorean, "Algoritmi dlia obrabotka danih polucena ot
mass spectrometra", Simpozion prelucrarea datelor
în programul Intercosmis - Budapesta 1977.
 20. G.Todorean, S.Romanțan și A.Buza, "Prelucrarea datelor
de la un spectrometru de masă cu 2 colectori" Con-
ferința anuală de fizică Cluj-Napoca iunie 1980.
 21. G.Todorean și Supp O., "Unitate prelucrare date la spec-
trometrul de masă cu dublă focalizare. Raport de
cercetare științifică la Contractul 776, dec.1979.
 22. I.Chereji, G.Todorean, V.Mercea, V.Istomin, " Device for
in flight calibration of Mass Spectrometer" - Space
Science Instrumentation 4 , 1978.

23. G.Toderean, "Condiții de stabilitate la alimentarea unui filtru de masă cuadrupol". Sesiune de comunicări ICCE Timișul de Jos 1979.
24. V.Mercea și colectiv, "Introducere în spectrometria de masă" Ed.Tehnică - București 1978.
25. G.Toderean, "Stabilizarea curentului de emisie la o sursă de ioni cu impact". Studii și cercetări de fizică nr.5, 1980.
26. A.E.Rafalson și A.M.Serejevski "Mass-Spectrometriceskie priborî" - Atomizdat Moscova - 1968.
27. W.E.Reynolds and ol "A computer Opereted Mass Spectrometer System" . Analytical Chemistry vol.42, nr.11.
28. R.Bir "Techniques digitales et traitement de l'information appliques a la spectrometrie de masse" Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay - 1970.
29. W.H.Mc Fadden "Techniques of combined gas chromatography/ mass spectrometry" p.244 John Wiley and Sons - 1973.
30. G.G.Cameresi et B.Costa "Real Time Control of Industrial Processes by Application of Quadrupole Mass Spectrometer Computer System" Hayden and Son LTD 1978.
31. J.O.Meredith, F.C.Southon, R.C.Barber, P.Williams and H.E.Duckeworth "Precise atomic mass differences using peak-matching by computer". Inst.J.Mass Spectrometry and Ion Physics nr.10, 1972.
32. Massot R. și colectiv "Explorarea automată a spectrelor de masă cu putere mare de rezolvare". Documente selective Tehnica măsurării nr.4, 1970.
33. S.H.Heller, H.M.Fales, G.W.Milne, R.J.Feldman, N.R.Daly, D.C.Maxwell and McCormik "An experimental international conversational mass spectral search sistem" Advances in Mass Spectrometry vol.6, 1974.
34. H.A.Klooster, J.S.Varkamp Lijuse and G.Dijkstra "Dinamic Man-Computer Interactive Data Processing for High and Low Resolution Mass Spectrometry Applied to Sequence Analysis of Peptide Mixtures. Adv.in Mass Spectrometry, vol.6, 1974.
35. Ioan Oprean "Spectrometria de masă a compușilor organici" Editura Dacia 1974.
36. V.Raznikov, A.F.Dodonov, E.V.Lanin, "Data acquisition and processing in high-resolution mass spectrometry using

- Ion counting" Int.Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, nr.25 , 1977.
37. R.R.Ernest "Sensitivity Enhancement in Magnetic Resonance. Analysis of the Method of Time Averaging" The Review of Scientific Instruments vol.36,12,1965.
 38. Tibbals H.V., "A heuristic determination of best match empirical formulae for mass spectrometric measurements". International Conference on Computers in Chemical Research and Education, Ljubljana, 1973.
 39. I.Silași "Lucrare de diplomă" Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca, 1977.
 40. Henry M.Rosenstock, Austin L.Wahrhafting, Henry Eyring Technical report nr.2 - 29 iunie 1952, University of Utah Salt Lake City.
 41. Vestal M., "Theoretical Studies of the Unimolecular Reactions of Polyatomic Ions" J.Chem.Phys.1965, 43, pag.1356.
 42. Kropf A., "Mass Spectrum of Propane: Isotope Effect and Metastable Ions" J.Chem.Phys., 1960,32,149.
 43. Armand Bucks, A.B.Delfino and al."The Applications of Artificial Intelligence in The Interpretation of Low-Resolution Mass Spectra", Adv.in Mass Spectrometry vol.5, 1971, p.314.
 44. B.R.Kowalski and G.F.Bender,"The Hadarman Transform and Spectral Analysis by Pattern Recognition",Analyt-chemistry vol.45, nr.13,nov.1973.
 45. Talrose V.L, Raznikov V.V. and Tansyrev G.D., Dokladi Akademii Nauk SSSR, 1964, 159,182.
 46. A.Burlingame, R.W.Olsen and R.Mc Pheron, "A Large scale, real-Time Computer System for Multiple instrument Mass Spectrometry, Including Low and High Resolution G.C.-M.S. and Spectrum Management Application" Adv.in M.S. vol.6,1974.
 47. R.Venkatarghaven and al "Computer aided Iterative and Retrieval Systems for Mass Spectra" 7-th Conference : in Computer application in chemistry, Florence 1976.
 48. "Eight.peak index of mass Spectra", Mass Spectrometry Data Center AVRE Aldermaston, Reading RG7 4PR U.K-1974.
 49. C.Jalobeanu,"Sistem de memorare-regăsire a informațiilor pentru identificarea spectrelor de masă", Progrese

în fizică - iunie 1980 Cluj-Napoca.

50. V.Istomin, K.Kocinev, V.Grecinev, I.Sulcișin " Spectrometru de masă cu radio-frecvență lansat pe planeta Venus" - Comunicare în cadrul Institutului de Cercetări cosmice din Moscova - martie 1978.
51. G.Todorean, D.Ristoiu, V.Mercea, "Generator de radiofrecvență pentru alimentarea unui filtru de mase cuadripolar" Studii și cercetări de fizică tom 28, nr.7.976.
52. J.H.Hoffman, W.H.Dodson, C.R.Lippincottand, H.D.Hammack "Inițial Ion Compositions Results From Isis 2 Satellite". J.of Geophysical Research vol.79,29.1974.
53. Jan Smelauer."Spectrometru cu radiofrecvență controlat cu procesor" - Comunicare în cadrul întâlnirii pentru lansarea aparaturii științifice pe satelitul Intercosmos 18, martie 1978.
54. V.Mercea, V.Istomin, I.Chereji, G.Todorean and D.Ristoiu "Calibrator for space flight Mass Spectrometer". Rev.Roum.Phys., tom 20, nr.8, 1975.
55. J.H.Hoffman "Ion Mass Spectrometer on Explorer XXXI Satellite" Proceedings, of the IEEE vol.57, nr.6 iunie 1969.
56. D.Ristoiu, V.Mercea, S.Romanțan G.Todorean și M.Trifu "Rezultate preliminare obținute cu spectrometrul de masă cuadripolar lansat pe racheta Vertical 7" Progrese în fizică - București, iunie 1979.
57. P.H.Dawson "Quadrupole mass spectrometry and its applications" Elsevier Company (1976).
58. N.M.Mc Lachlan "Theory and Application of Mathieu Functions" Oxford Univ.Press 1951.
59. I.Păcuraru și G.Todorean "Q-metru numeric pentru cuarțuri" Automatică, Electronică, calculatoare nr.7, oct. 1977.
60. A.E.Banner "Distorsion of peak shape in fast scanning of mass spectra". Journal of Scientific Instruments nr.43, 138, 1966.
61. G.Todorean "Limitări în viteza de baleiaj a unui spectrometru de masă" Progrese în fizică Cluj-Napoca, 1980.
62. R.Venkataraman, Anal.chem.,1967, nr.39, 178.
63. A.Spătaru "Teoria transmisiei informației" Ed.Tehnică București, 1965.

64. E.Beber "Perehodnîe protesî v lineinîh tepiah vol.I.
Moscova 1958.
65. H.S.Carslaw and J.C.Jaeger "Conduction of heat in solids"
Oxford University Press - 1959.
66. Habsfast "Data Acqusition-A Review of the Field" Adv.
in M.S. vol. 4 sept.1967.
67. C.Merritt and al "Desing and Performance of a Direct-
Coupled Real Time Spectrum Digitizer and a Rapid
Scanning High-Resolution Mass Spectrometer",Con-
ference în Mass spectrometry Berlin sept.1967.
68. H.Kienitz "Massenspektrometrie Verlag Chemie" GmbH
Weinheim Bergstr.1968.
69. Peter R.Rony, David G.Larsen, Jonathan A.Titus "The
8080 Microcomputer Interfacing and Programming"
New York, Sons Publication 1976.
70. I.Dancea "Microprocesoare - Arhitectură internă, programa-
re aplicații" - Ed. Dacia Cluj, 1979.
71. Rodnay Zaks "Microprocesors and microcomputers" John
Wiley and Son-1976.
72. Branko Soucek "Microprocesors and microcomputers" John
Wiley and Son - 1976.
73. Robert Lyon-Caen et Jean Maurice Crozet "Microprocesseurs
et microordinateurs" Masson - 1977.
74. 8080 Microcomputer systems Users Manual 1975.
75. John L.Hibburs and Paul Julich "Microcomputers/microppoce-
sors - Hardware, Software and Applications" - Pren-
tice Hall 1976.
76. Electronics, Junie, 24, 1976, p.105.
77. Catalog Micro-Switch - Profesional Keyboard, 1979.
78. The TTL Data Book.- Texas Instruments - 1976.
79. Catalog Burr-Brown 1979.
80. Cartea tehnică voltmetru numeric TIP 0303 IEMI - București.
81. D.Hoeschelle Jr."Aaalog to Digital/Digital to Analog Con-
version Techniques" John Wiley - 1968.
82. Al.Rogojan "Calculatoare numerice vol.I.,I.P.Timișoara 1973.
83. V.Pop "Bazele logice ale calculatoarelor numerice" I.P.
Timișoara 1972.
84. J.Yinon, Y.Ashkenzi, Ch.Gilath M.M."Computerized Mass
Spectrometer Control of Thermal Diffusion Plant
for Isotope Separation Chemical Instrumentation nr.
4.1972.

85. E.Pop și V.Stoica "Principii și metode de măsurare numerică. Ed.Facla 1977.
86. Abraham Savinsky and Marcel J.E.Golay "Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Last Squares Procedures" Analytical Chemistry vol.8 nr.8 ,1964.
87. Gerald J.Diebold "Effects of A/D converter resolution in signal averaging", Rev.Sci.Instruments vol.48, nr.12,dec.1977.
88. Andrei Angot "Complemente de matematici pentru inginerii din electrotehnică și telecomunicații" Ed.tehnică 1965.
89. David G.Luenberger and Ulric E.Dennis "Computational Methods for Resolution of Mass Spectra" Analytical chemistry vol.38, nr.6 , mai 1966.
90. M.A.Mariscotti, "A method for automatic identification of peaks in the presence of background and its applications to spectrum analysis". Nucl.Instr.50,1967.
91. Geert Brouwer and J.A.Jansen "Deconvolution Method for Identification of Peaks in Digitized Spectra" Analytical chemistry vol.45 nr.13,1973.
92. Carl de Boor,"A Practical Guide to Splines" Springer-Verlag - 1978.
93. B.Denidovitch și I.Maron "Elements de calcul numerriques" Ed.Moscou - 1973.
94. L.M.Rijik și I.S.Gradstein "Tabele de integrale, sume serii și produse" Ed.tehnică 1955.

A N E X A 1

Program pentru comanda cititorului de bandă LB-50 și pentru citirea și împachetarea informației de pe banda perforată.

Codurile utilizate pentru adresarea interfeței paralele S255 dintre cititorul de bandă și unitatea centrală a sistemului de calcul sînt următoarele:

- F3 - pentru adresarea registrului de control al interfeței,
- F2 - selectează comunicarea cu liniile $PC_0 - FC_3$, (4 biți),
- F1 - selectează comunicarea cu liniile PB (8 biți),
- F0 - selectează comunicarea cu liniile PA (8 biți).

Nr.	Adresa		Codul		Comentarii
	Hexa	Mnemonic	Hexagonal		
1	00	LXI D	11		Incarcă reg. DE cu A_0-2
2	01	A_0-2	56		Adresa de început A_0
3	02		00		
4	03	MVI A	5E		Incarcă acumulatorul
5	04	98	98		
6	05	OUT	D3		Transfer la PA control
7	06	F3	F3		Codul I/O
8	07	SUB A	97		Sterge A
9	08	INR A	3C		(A) + 1
10	09	OUT	D3		Transfer la PA
11	0A	F2	F2		Codul I/O
12	0B	MVI B	06		Incarcă reg. B
13	0C	02	02		
14	0D	INX D	13		(DE) + 1
15	0E	RLC	07		Rotește a stînga
16	0F	RLC	07		"
17	10	RLC	07		"
18	11	RLC	07		"
19	12	MOV C,A	4F		(A) trece în reg C
20	13	IN	DB		Intrare
21	14	F2	F2		Codul I/O
22	15	RAL	17		Rotește A dreapta
23	16	JNC	D2		Salt dacă nu avem DCR
24	17	13	13		Adresa de salt

25	18	00	00	
26	19	KVI H	26	Mută imediat în reg. H
27	1A	EO	EO	
28	1B	DCR H	25	(H) - 1
29	1C	JNZ	C2	Salt dacă $\neq 0$
30	1D	1B	1B	Adresa de salt
31	1E	00	00	"
32	1F	SUB A	97	O A
33	20	OUT	D3	Ieșire
34	21	F2	F2	Codul I/O
35	22	IN	DB	Intrare
36	23	F2	F2	
37	24	RAL	17	Rotește A stînga
38	25	JC	DA	Salt dacă DCR
39	26	22	22	Adresa
40	27	00	00	"
41	28	SUB A	97	O A
42	29	INR A	3C	(A) + 1
43	2A	OUT	D3	Ieșire
44	2B	F2	F2	
45	2C	IN	DB	Intrare
46	2D	FO	FO	
47	2E	CMA	2F	Complementează A
48	2F	ANI	E6	și logic
49	30	7F	7F	
50	31	CPI	FE	Compară (A)
51	32	30	30	
52	33	JC	DA	Salt dacă DCR
53	34	13	13	Adresa
54	35	00	00	"
55	36	CPI	FE	Compară cu (A)
56	37	47	47	
57	38	JNC	D2	Salt dacă nu avem DCR
58	39	13	13	Adresa
59	3A	00	00	"
60	3B	CPI	FE	Compară (A)
61	3C	3A	3A	
62	3D	JC	DA	Salt dacă DCR
63	3E	42	42	Adresa
64	3F	00	00	"

65	40	ADI	C6	Adună la (A)
66	41	O9	O9	O9
67	42	ANI	E6	SI logic (A) cu
68	43	OF	OF	OF
69	44	DCR B	C5	(B)-1
70	45	JNZ	C2	Salt dacă $\neq 0$
71	46	OD	OD	Adresa
72	47	OO	OO	"
73	48	INR B	O4	(B)+1
74	49	INR B	O4	(B)+1
75	4A	ORA C	E1	SMU logic între (A) și (C)
76	4B	STAX D	12	(A) trece în M specificat DE
77	4C	LXIH	21	Adresa finală complementată
78	4D	XX	XX	se încarcă în HL.
79	4E	XX	XX	
80	4F	DAD D	19	(DE) + (HL)
81	50	JNC	D2	Salt dacă nu avem DCR
82	51	13	13	Adresa
83	52	OO	OO	"
84	53	HLT	76	Oprire

A N E X A 2

BIBLIOTECA ARITMETICA

In cadrul bibliotecii aritmetice sînt cuprinse programe pentru următoarele operații și transformări:

A - adunarea începînd de la adresa hexagesimală	016C
S - scăderea începînd de la adresa hexagesimală	01EO
M - înmulțirea " " " "	01F8
I - împărțirea " " " "	024A
N - negativarea unui număr începe de la adresa	02A1
E - transformarea unui număr binar în sistemul cu virgulă mobilă	02BO
Z - transformarea din sistemul cu virgulă mobilă în cod BCD	02C9
B - transformarea din cod BCD în sistemul cu vir- gulă mobilă	0366
1 + 13 treisprezece subrutine auxiliare	
CO + C9 puterile succesive ale lui 10, de la 10 ⁰ + 10 ⁵ reprezentate în sistemul cu virgulă mobilă înce- pînd de la adresa hexagesimală	3EE

Nr.	Adresa		Codul		Comentarii
	hexa	Mnemonic	Hexa	Hexa	
1	00	NOP	00		
2	01		31		Inițializează nrtoar stivă
3	02	58	58		Adresa din stivă
4	03	00	00		
5	04	CALL	CD		Cheamă
6	05	XX	XX		Adresa operației dorite
7	06	XX	XX		
8	07	HLT	76		Oprire
9	08	T1	T1		Exponentul primului operand
10	09	T1	T1		Mantisa partea cms
11	0A	T1	T1		Mantisa partea cms
12	0B				Exponentul rezultatului
13	0C				Mantisa rezultatului cms
14	0D				" " " cms
15	0E	T2	T2		Exponentul operandului doi
16	0F	T2	T2		Mantisa " " cms

17	10	T2	T2	Mantisa operandului doi cms
18	11	L1	0B	L2,L1 Adresa adresei termenului
19	12	L2	00	cursă la transformarea Z
20	13	L3	08	L4,L3 Adresa care conține adresa
21	14	L4	00	termenului T1
22	15	L5	0E	L6,L5 Adresa care conține adresa
23	16	L6	00	termenului T2
24	17	L7		Rezultate parțiale la I
25	18	L8	0B	L9,L8 Adresa adresei de destinație
26	19	L9	00	la o conversie
27	1A	L10	08	L11,L10 Adresa care conține adre-
28	1B	L11	00	sa termenului de transformat
29	1C	L12		L12,L13 Adresa pentru rezultate
30	1D	L13		parțiale la B
31	1E	L14		L14,L15 Rezultate parțiale la
32	1F	L15		operația Z
33	20	L16		L17,L16 Rezultate parțiale la
34	21	L17		transformarea Z

SUBRUTINA 1

1	058	DADB	09	
2	059	XCHG	EB	Schimbă (HL) cu (DE)
3	05A	SUB A	97	Sterge A
4	05B	ORA D	B2	SAU logic (A) și (D)
5	05C	JNZ	C2	Salt dacă ≠ 0
6	05D	64	64	
7	05E	00	00	
8	05F	ORA E	B3	SAU logic (A) și (E)
9	060	JZ	CA	Salt dacă =0
10	061	66	66	
11	062	00	00	
12	063	MOVA,D	7A	(D) - A
13	064	RAL	17	Rotește a stînga prin carry
14	065	RET	C9	Revenire
15	066	POP B	C1	(M) _{SP} - BC
16	067	MOVW,A	77	(A) - M
17	068	JMP	C3	Salt
18	069	29	29	
19	06A	01	01	
20	06B	DCR B	05	(B) - 1

RUTINA 2

21	06C	CALL	CD	Cheama
22	06D	65	65	0165
23	06E	01	01	
24	06F	JNC	D2	Salt dacă nu avem DCR (carry=0)
25	070	6B	6B	006B
26	071	00	00	
27	072	CALL	CD	Cheamă subprogramul
28	073	7A	7A	007A
29	074	00	00	
30	075	CALL	CD	Cheamă subprogramul
31	076	79	79	0079
32	077	00	00	
33	078	RET	C9	Revenire

SUBRUTINA 3

34	079	MOVA, D	7A	(D) - A
35	07A	RAR	1F	Rotește (A) dreapta
36	07B	MOVD, A	57	(A) - D
37	07C	MOVA, E	7B	(E) - A
38	07D	RAR	1F	Rotește (A) dreapta
39	07E	MOVE, A	5F	(A) - E
40	07F	RET	C9	Revenire

SUBRUTINA 4

41	080	MOVA, D	7A	(D) - A
42	081	CMA	2F	Complementează (A)
43	082	MOVD, A	57	(A) - D
44	083	MOVA, E	7B	(E) - A
45	084	CMA	2F	Inversează A
46	085	MOVE, A	5F	(A) - E
47	086	INX D	13	(DE) + 1
48	087	RET	C9	Revenire

SUBRUTINA 5

49	088	STAX B	02	(A) - M BC
50	089	INXH	23	(HL) + 1
51	08A	MOV C, M	4E	(M) - C
52	08B	INXH	23	(HL) + 1
53	08C	MOVB, M	46	(M) - B
54	08D	XCHG	EB	(HL) - DE (DE) - HL
55	08E	INXH	23	(HL) + 1
56	08F	MOVE, M	5E	(M) - E
57	090	INXH	23	(HL) + 1

58	091	MOVD,M	56	(M) - B
59	092	SUBA	97	sterge A
60	093	MOVH,A	67	(A) - H
61	094	MOVL,A	6F	(A) - L
62	095	ORAB	E0	SAU logic
63	096	XCHG	EB	Schimă (HL) și (DE)
64	097	RZ	C8	Revenire dacă avem zero
65	098	SUB A	97	0 - A
66	099	ORAH	B4	SAU logic între A și H
67	09A	RET	C9	Revenire
				SUBRUTINA 6
68	09B	MOVA,C	79	(C) - A
69	09C	RRC	0F	Roteste A dreapta
70	09D	MOVCA,A	4F	(A) - C
71	09E	JNC	D2	Salt dacă carry= 0
72	09F	AD	AD	00AD
73	0A0	CO	00	
74	0A1	DAD D	19	(DE) + (HL)
75	0A2	JNC	D2	Salt dacă carry= 0
76	0A3	AD	AD	00AD
77	0A4	00	00	
78	0A5	CMC	3F	Inversează carry
79	0A6	LDA	3A	(M) ₀₀₁₇ - A
80	0A7	17	17	0017
81	0A8	00	00	
82	0A9	INRA	5C	(A) + 1
83	0AA	STA	32	(A) - M ₀₀₁₇
84	0AB	17	17	L7
85	0AC	00	00	
86	0AD	CALL	CD	Cheamă subprogramul de la adresa
87	0AE	65	65	0165
88	0AF	01	01	
89	0B0	SUB A	97	0 - A
90	0B1	DCR B	05	(B) - 1
91	0B2	JNZ	C2	Salt dacă ≠ 0
92	0B3	9B	9B	009B
93	0B4	00	00	
94	0B5	RET	C9	revenire
				SUBRUTINA 7
95	0B6	XTHL	E3	(M) _{SP} - HL și invers
96	0B7	PUSH B	C5	(DE) - M _{SP}

97	OBB	PUSHD	D5	(M) _{SP} va contine (DE)
98	OB9	PUHPSW	F5	Salvează (A) și (flags) în stivă
99	OBA	PUSH	E5	(HL) - M _{SP}
100	OBB	LHLD	2A	Incarcă HL cu conținutul adresăi
101	OEC	L1	11	0011
102	OBD	L1	ED	
103	OBE	MOV B,H	44	(H) - B
104	OBF	MOVC,L	4D	(L) - C
105	OCO	XTHL	E3	(M) _{SP} HL și invers
106	OC1	PUSH	E5	(HL) - M _{SP}
107	OC2	LHLD	2A	(M) _{L3} - HL
108	OC3	L3	13	0013 =L3
109	OC4	L3	00	
110	OC5	XCHG	EB	HL DE
111	OC6	LHLD	2A	(M) _{L5} - HL
112	OC7	L5	15	0015
113	OC8	L5	00	
114	OC9	SUB A	97	0 - A
115	OCA	LDAXD	1A	(M) _{DE} -A
116	OCB	RET	C9	Revenire
SUBRUTINA 8				
117	OCC	XCHG	EB	HL DE
118	OCD	RAL	17	Rotește A stînga
119	OCE	JNC	D2	Salt dacă nu avem DCR
120	OCF	D5	D5	00D5
121	OD0	00	00	
122	OD1	INRL	2C	(L) + 1
123	OD2	CALL	CD	Cheamă subprogramul
124	OD3	80	80	0080
125	OD4	00	00	
126	OD5	MOVA,B	78	(B) - A
127	OD6	RAL	17	Rotește a stînga
128	OD7	JNC	D2	Salt carry = 0
129	OD8	E7	E7	00E7
130	OD9	00	00	
131	ODA	INR L	2C	(L) + 1
132	ODB	XTHL	E3	(M) _{SP} HL și invers
133	ODC	PUSH	E5	(HL) - M _{SP}
134	ODD	XCHG	EB	Schimbă (HL) cu (DE)
135	ODE	MOVD,B	50	(B) - D
136	ODF	MOVE,C	59	(C) - E

137	OE0	CALL	CD	Cheamă subprogramul
138	OE1	80	80	0080
139	OE2	00	00	
140	OE3	XCHG	EB	DE , HL schimbă conținutul
141	OE4	MOVB,H	44	(H) - B
142	OE5	MOVC,L	4D	(L) - C
143	OE6	RET	C9	revenire
144	OE7	XTHL	E3	(M) _{SP} HL
145	OE8	PUSH H	E5	(HL) - M _{SP}
146	OE9	RET	C9	Revenire
				SUBRUTINA 9
147	OEa	CALL	CD	Cheamă subprogramul
148	OEB	65	65	0165
149	OEC	01	01	
150	OED	JC	DA	Salt la carry = 1
151	OEE	F2	F2	00F2
152	OEF	00	00	
153	OFO	INX D	13	(DE) + 1
154	OF1	RET	C9	revenire
155	OF2	POP B	C1	(M) _{SP} - BC
156	OF3	POP B	C1	"
157	OF4	POP H	E1	(M) _{SP} - HL
158	OF5	CALL	CD	Cheamă
159	OF6	79	79	0079
160	OF7	00	00	
161	OF8	CALL	CD	Cheamă
162	OF9	79	79	0079
163	OFA	00	00	
164	OFB	JMP	C3	Salt
165	OFC	21	21	0121
166	OFD	01	01	
167	OFE			SUBRUTINA 10
167	OFE	XTHL	E3	M _{SP} HL
168	OFF	PUSH B	C5	(BC) - M _{SP}
169	100	PUSH D	D5	(DE) - M _{SP}
170	101	PUSH FSW	F5	(A) și (flag) - M _{SP}
171	102	PUSH H	E5	(HL) - M _{SP}
172	103	LHLD	2A	(M) _{L8} - HL
173	104	L8	18	0018 = L8
174	105	L8	00	
175	106	XTHL	E3	M _{SP} HL

176	107	PUSH H	E5) - M_{SP}
177	108	LHLD	2A	(M) _{L10} - HL
178	109	L10	1A	001A = L10
179	10A	L10	00	
180	10B	LXI D	11	(M) _{L12} - DE
181	10C	L12	1C	001C = L12
182	10D	L12	00	
183	10E	SUB A	97	0 - A
184	10F	MOVB,A	47	(A) - B
185	110	MOVA,M	7E	(A) - M_{HL}
186	111	RET	C9	
187	112	JZ	CA	Salt la = 0
188	113	44	44	0144
189	114	01	01	
190	115	DCXH	2B	(HL) - 1
191	116	DCXD	1B	(DE) - 1
192	117	LDAXD	1A	M_{DE} - A
193	118	CMPLM	BE	Compară (M) cu (A)
194	119	RET	C9	Revenire
195	11A	XCHG	EB	HL DE
196	11B	POP PSW	F1	(A) și(flag) - M_{SP}
197	11C	POP H	E1	M_{SP} - HL
198	11D	MOV M,A	77	(A) - M
199	11E	JMP	C3	Salt
200	11F	29	29	0129
201	120	01	01	
202	121	MOV A,C	79	(C) - A
203	122	RAR	1F	Rotegte (A) dreapta
204	123	JNC	D2	Salt dacă carry = 0
205	124	29	29	0129
206	125	01	01	
207	126	CALL	CD	Cheamă subprogramul
208	127	80	80	0080
209	128	00	00	
210	129	INX H	23	(HL) + 1
211	12A	MOV M,E	73	(E) - M
212	12B	INX H	23	(HL) + 1
213	12C	MOV M,D	72	(D) - M
214	12D	POP PSW	F1	
215	12E	POP D	D1	(M) _{SP} - DE

216	12F	POP B	C1	(M) _{SP} - BC
217	130	POP H	E1	(M) _{SP} - HL
218	131	RET	C9	Revenire
219	132			SUBROUTINA 11
219	132	INX H	23	(HL) + 1
220	133	INX H	23	(HL) + 1
221	134	DCXD	1B	(DE) - 1
222	135	LDAXD	1A	(M) _{DE} - A
223	136	CMP M	BE	
224	137	DCX H	2B	(HL) - 1
225	138	DCXD	1B	(DE) + 1
226	139	JM	FA	Salt dacă minus
227	13A	44	44	0144
228	13B	01	01	
229	13C	JNZ	C2	Salt dacă ≠ 0
230	13D	12	12	0112
231	13E	01	01	
232	13F	LDAXD	1A	(M) _{DE} - A
233	140	CMPM	BE	Compară
234	141	JNC	D2	Salt la carry = 1
235	142	12	12	0112
236	143	01	01	
237	144	DCXH	2B	(HL) - 1
238	145	DCXD	1B	(DE) + 1
239	146	LDAXD	1A	(M) _{DE} - A
240	147	SUB M	96	
241	148	RM	F8	Revenire dacă minus
242	149	RNZ	C0	Revenire dacă ≠ 0
243	14A	DCRA	3D	(A) - 1
244	14B	RET	C9	Revenire
245	14C	DCXH	2B	(HL) - 1
246	14D	DCXD	1B	(DE) - 1
247	14E	LDAXD	1A	(M) _{DE} - A
248	14F	CMP M	BE	Compară
249	150	RET	C9	Revenire
				SUBROUTINA 12
250	151	SHLD	22	(HL) - M _{L1}
251	152	11	11	0011 = L1
252	153	00	00	
253	154	SHLD	22	(HL) - M _{L3}

254	155	13	13	0013 = L3
255	156	00	00	
256	157	XTHL	E3	M _{SP} HL
257	158	PUSH H	E5	(HL) - M _{SP}
258	159	LXIH	21	L15 - HL
259	15A	L15	1F	001F = L15
260	15B	L15	00	
261	15C	RLC	07	Roteste (A) stinga
262	15D	RLC	07	
263	15E	RLC	07	"
264	15F	RLC	07	"
265	160	ADDM	86	(M) + (A) - A
266	161	MOV M,A	77	(A) - M
267	162	MVIC	0E	Incarcă C
268	163	05	05	
269	164	RET	C9	Revenire
				SUBRUTINA 13
270	165	MOV A,E	7B	(E) - A
271	166	RAL	17	(A) stinga
272	167	MOV E,A	5F	(A) - E
273	168	MOV A,D	7A	(D) - A
274	169	RAL	17	(A) stinga
275	16A	MOV D,A	57	(A) - D
276	16B	RET	C9	Revenire
				ADUNAREA
277	16C	CALL	CD	
278	16D	B6	B6	
279	16E	00	00	
280	16F	SUB M	96	(A) - (M)
281	170	JP	F2	Salt dacă pozitiv
282	171	76	76	0176
283	172	01	01	
284	173	CMA	2F	Inversează (A)
285	174	INRA	3C	(A) + 1
286	175	XCHG	EB	HL DE
287	176	PUSH PSW	F5	(A) și(flag) - M _{SP}
288	177	ADDM	86	(M) + (A) - A
289	178	CALL	CD	
290	179	80	80	0080
291	17A	00	00	

292	17B	JZ	CA	Salt daeÅ = 0
293	17C	D4	D4	
294	17D	01	01	
295	17E	POP SW	F1	(M) _{SP} - A gi flag
296	17F	JZ	CA	Salt daeÅ = 0
297	180	8F	8F	
298	181	01	01	
299	182	MOV D,A	57	(D) - A
300	183	MOV A,B	78	(B) - A
301	184	RLC	C7	A rotit stinga
302	185	RAR	1F	
303	186	RAR	1F	
304	187	MOV B,A	47	(A) - B
305	188	MOV A,C	79	(C) - A
306	189	RAR	1F	
307	18A	MOV C,A	4F	(A) - C
308	18B	DCRD	15	(D) -1
309	18C	JNZ	C2	Salt daeÅ ≠ 0
310	18D	83	83	0183
311	18E	01	01	
312	18F	POP D	D1	(M) _{SP} -DE
313	190	MOV A,B	78	(B) - (A
314	191	RAL	17	(A) stinga
315	192	JC	DA	Salt carry = 1
316	193	A9	A9	01A9
317	194	01	01	
318	195	MOV A,H	7C	(H) - A
319	196	RAL	17	(A) stinga
320	197	JNC	D2	Salt carry = 0
321	198	BB	BB	01BB
322	199	01	01	
323	19A	CALL	CD	
324	19B	58	58	
325	19C	00	00	
326	19D	MOV B,M	46	(M) - B
327	19E	JC	DA	Salt carry = 1
328	19F	C8	C8	01C8
329	1A0	01	01	
330	1A1	CALL	CD	
331	1A2	6C	6C	

332	1A3	00	00	
333	1A4	MOV M,B	70	(B) - M
334	1A5	INR M	34	(M) + 1
335	1A6	JMP	C3	Salt
336	1A7	29	29	0129
337	1A8	01	01	
338	1A9	MOV A,H	7C	(H) - A
339	1AA	RAL	17	Roteste (A) stinga
340	1AB	JNC	D2	Salt la carry = 0
341	1AC	9A	9A	019A
342	1AD	01	01	
343	1AE	CALL	CD	
344	1AF	58	58	058
345	1B0	00	00	
346	1B1	JC	DA	Salt la carry = 1
347	1B2	29	29	0129
348	1B3	01	01	
349	1B4	CMC	3F	Inversează carry
350	1B5	CALL	CD	
351	1B6	79	79	0079
352	1B7	00	00	
353	1B8	JMP	C3	
354	1B9	A5	A5	01A5
355	1BA	01	01	
356	1BB	CALL	CD	
357	1BC	58	58	0058
358	1BD	00	00	
359	1BE	JNC	D2	Salt la carry = 0
360	1BF	29	29	0129
361	1C0	01	01	
362	1C1	CMC	3F	Inversează carry
363	1C2	CALL	CD	
364	1C3	79	79	0079
365	1C4	00	00	
366	1C5	JMP	C3	Salt
367	1C6	A5	A5	01A5
368	1C7	01	01	
369	1C8	CALL	CD	
370	1C9	80	80	
371	1CA	00	00	
372	1CB	CALL	CD	

373	1CC	6C	6C	006C
374	1CD	00	00	
375	1CE	CALL	CD	
376	1CF	80	80	0080
377	1D0	00	00	
378	1D1	JMP	C3	Salt
379	1D2	A4	A4	01A4
380	1D3	01	01	
381	1D4	ORA H	B4	Sau logie (A) cu (H)
382	1D5	JNZ	C2	Salt la ≠ 0
383	1D6	1A	1A	011A
384	1D7	01	01	
385	1D8	MOV D,B	50	(B) -D
386	1D9	MOV E,C	59	(C) - E
387	1DA	POP PSW	F1	
388	1DB	CMA	2F	Inversează (A)
389	1DC	INRA	3C	(A) + 1
390	1DD	JMP	C3	Salt
391	1DE	1C	1C	011C
392	1DF	01	01	
				SCADEREA
393	1E0	PUSH H	E5	(HL) - M _{SP}
394	1E1	LHLD	2A	(HL) +(M) _{L5}
395	1E2	L5	15	0015 = L5
396	1E3	L5	00	
397	1E4	SHLD	22	(HL) - M _{L10}
398	1E5	L10	1A	001A = L10
399	1E6	L10	00	
400	1E7	NOP	00	
401	1E8	NOP	00	
402	1E9	NOP	00	
403	1EA	SHLD	22	(HL) - M _{L8}
404	1EB	L8	18	0018 =L8
405	1EC	L8	00	
406	1ED	CALL	CD	
407	1EE	A1	A1	02A1 Negativarea
408	1EF	02	02	
409	1F0	CALL	CD	Cheamă
410	1F1	6C	6C	016C Adunarea
411	1F2	01	01	
412	1F3	CALL	CD	Cheamă

413	1F4	A1	A1	O2A1 Negativarea
414	1F5	O2	O2	
415	1F6	POP H	E1	(M) _{SP} - HL
416	1F7	RET	C9	Revenire
417	1F8			INMULTIREA
417	1F8	CALL	CD	
418	1F9	B6	B6	OOB6
419	1FA	OO	OO	
420	1FB	ADD M	86	(M) + (A)
421	1FC	CALL	CD	Cheamă
422	1FD	88	88	OO88
423	1FE	OO	OO	
424	1FF	JZ	CA	Salt la = 0
425	200	1C	1C	011C
426	201	01	01	
427	202	CALL	CD	Cheamă
428	203	CC	CC	OOCC
429	204	OO	OO	
430	205	CALL	CD	
431	206	65	65	0165
432	207	01	01	
433	208	PUSH B	C5	(BC) - M _{SP}
434	209	PUSH D	D5	(DE) - M _{SP}
435	20A	MVIB	06	Incercă B
436	20B	08	08	
437	20C	SUB A	97	0 - A
438	20D	MOV D,A	57	(A) - D
439	20E	MOV H,A	67	(A) - H
440	20F	MOV L,A	6F	(A) - L
441	210	STA	32	(A) - M _{L7}
442	211	L7	17	0017 = L7
443	212	L7	00	
444	213	CALL	CD	Cheamă
445	214	9B	9B	OO9B
446	215	OO	OO	
447	216	MOV L,H	6C	(H) - L
448	217	POP D	D1	(M) _{SP} - DE
449	218	PUSH D	D5	(DE) - M _{SP}
450	219	MOVH,A	67	(A) - H
451	21A	MVIB	06	Incercă B
452	21B	08	08	

453	21C	MOV E,D	5A	(D) - E
454	21D	MOV D,A	57	(A) - D
455	21E	CALL	CD	
456	21F	9B	9B	009B
457	220	00	00	
458	221	POP D	D1	(M) _{SP} - DE
459	222	POP B	C1	(M) _{SP} - BC
460	223	PUSH D	D5	(DE) - M _{SP}
461	224	MOV C,B	48	(B) - C
462	225	MVI B	06	Incarcă B
463	226	08	08	
464	227	MOV D,A	57	(A) - D
465	228	CALL	CD	
466	229	9B	9B	
467	22A	00	00	
468	22B	POP D	D1	(M) _{SP} - DE
469	22C	MOV E,D	5A	(D) - E
470	22D	MOV D,A	57	(A) - D
471	22E	MOV A,L	70	(L) - A
472	22F	RAL	17	Roteste (A) stînga
473	230	PUSH PSW	F5	
474	231	MOV L,H	6C	(H) - L
475	232	LDA	3A	Incarcă A
476	233	L7	17	0017
477	234	L7	00	
478	235	MOV H,A	67	(A) - H
479	236	MVI B	06	Incarcă B cu
480	237	08	08	
481	238	CALL	CD	Cheamă
482	239	9B	9B	009B
483	23A	00	00	
484	23B	POP PSW	F1	
485	23C	POP B	C1	
486	23D	POP D	D1	
487	23E	XCHG	EB	
488	23F	MVI B	06	Incarcă în B
489	240	02	02	
490	241	CALL	CD	Cheamă
491	242	6C	6C	006C
492	243	00	00	

493	244	MOV A,M	7E	(M) - A
494	245	ADD B	80	(B) + (A) - A
495	246	MOV M,A	77	(A) - M
496	247	JMP	C3	Salt
497	248	21	21	
498	249	01	01	
499	24A			IMPARTIREA
499	24A	CALL	CD	
500	24B	B6	B6	
501	24C	00	00	
502	24D	SUB M	96	(A) - (M) - A
503	24E	CALL	CD	
504	24F	88	88	0088
505	250	00	00	
506	251	JZ	CA	Salt la = 0
507	252	1C	1C	011C
508	253	01	01	
509	254	CALL	CD	
510	255	CC	CC	
511	256	00	00	
512	257	MOV A,D	7A	(D) - A
513	258	CMPB	B8	Compară (B)
514	259	JC	DA	Salt la carry = 1
515	25A	SUB M	96	(A) - (M) - A
516	25B	STAX B	02	(A) - M _{BC}
516	25C	JNZ	C2	Salt la ≠ 0
517	25D	65	65	0265
518	25E	02	02	
519	25F	MOV A,E	7B	(E) - A
520	260	CMP C	B9	Compară (C)
521	261	JC	DA	Salt la carry = 1
522	262	96	96	0296
523	263	02	02	
524	264	MOV A,D	7A	(D) - A
525	265	SUB B	90	(A) - (B) - A
526	266	MOV D,A	57	(A) - D
527	267	SUB A	97	0 - A
528	268	MOV H,A	67	(A) - H
529	269	MOV L,A	6F	(A) - L
530	26A	XCHG	EB	HL ↔ DE
531	26B	CALL	CD	

532	26C	EA	EA	OOEA
533	26D	CO	00	
534	26E	MOV A,L	7D	(L) - A
535	26F	SUB C	91	(A) - (C) - A
536	270	JNC	D2	Salt la carry = 0
537	271	75	75	0275
538	272	02	02	
539	273	DCR H	25	(H) - 1
540	274	CMC	3F	Inversează carry
541	275	RAL	17	Roteste stînga
542	276	MOV L,A	6F	(A) - L
543	277	MOV A,H	7C	(H) - A
544	278	RAL	17	roteste A stînga
545	279	CMPB	B8	Compară (B)
546	27A	JC	DA	Salt la carry = 1
547	27B	8C	8C	028C
548	27C	02	02	
549	27D	JNZ	C2	Salt la \neq 0
550	27E	87	87	0287
551	27F	02	02	
552	280	MOV H,A	67	(A) - H
553	281	MOV A,L	7D	(L) - A
554	282	CMPC	B9	Compară (C)
555	283	JC	DA	Salt la carry = 1
556	284	8D	8D	028D
557	285	02	02	
558	286	MOV A,H	7C	(H) - A
559	287	SUB A	90	(A) - (B) - A
560	288	MOV H,A	67	(A) - H
561	289	JMP	C3	Salt
562	28A	6B	6B	026B
563	28B	02	02	
564	28C	MOV H,A	67	(A) - H
565	28D	CMC	3F	Inversează carry
566	28E	CALL	CD	
567	28F	EA	EA	OOEA
568	290	00	00	
569	291	DCXD	1B	(DE) - 1
570	292	MOV A,L	7D	(L) - A
571	293	JMP	C3	Salt
572	294	75	75	

573	295	02	02	
574	296	POP PSW	F1	
575	297	POP H	E1	(M) _{SP} - HL
576	298	DCR M	35	(M) - 1
577	299	PUSH HL	E5	(HL) - M _{SP}
578	29A	PUSH PSW	F5	
579	29B	CALL	CD	
580	29C	65	65	
581	29D	01	01	
582	29E	JMP	C3	Salt
583	29F	65	65	0265
584	2A0	02	02	
585	2A1			NEGATIVAREA
586	2A1	CALL	CD	
587	2A2	FE	FE	
588	2A3	00	00	
589	2A4	INXH	23	(HL) + 1
590	2A5	MOV E,M	5E	(M) - E
591	2A6	INX H	23	(HL) + 1
592	2A7	MOV D,M	56	(M) - D
593	2A8	POP H	E1	(M) _{SP} - HL
594	2A9	MOV M,A	77	(A) - M
595	2AA	CALL	CD	
596	2AB	80	80	
597	2AC	00	00	
598	2AD	JMP	C3	Salt
599	2AE	29	29	
600	2AF	01	01	
601		TRANSFORMAREA		DIN BINAR IN VIRGULA MOBILA
601	2B0	CALL	CD	
602	2B1	FE	FE	
603	2B2	00	00	
604	2B3	MOV E,A	5F	(A) - E
605	2B4	INX H	23	(HL) + 1
606	2B5	MOV D,M	56	(M) - D
607	2B6	SUB A	97	0 - A
608	2B7	ORA D	B2	Sau logie (D) gi (A)
609	2B8	JNZ	C2	Salt la ≠ 0
610	2B9	BF	BF	02BF
611	2BA	02	02	
612	2B3	ORA E	B3	Sau logie (A) gi (E)

613	2BC	JZ	CA	Salt dacă = 0
614	2BD	C4	C4	02C4
615	2BE	O2	O2	
616	2BF	MVI B	O6	Invarcă în B
617	2C0	OF	OF	
618	2C1	CALL	CD	
619	2C2	6C	6C	006C
620	2C3	00	00	
621	2C4	POP H	E1	(M) _{SP} - HL
622	2C5	MOV M,B	70	(B) - M
623	2C5	JMP	C3	Salt
624	2C7	29	29	0129
625	2C8	01	01	

Pentru a nu extinde materialul lucrării, următoarele programe cuprinse în biblioteca aritmetică vor fi expuse mai sumar. Astfel se va indica numai codul hexagesimal al operațiilor, adresele de depunere succedându-se conform bazei de numărare hexagesimală începând de la adresa 02C9 inclusiv

TRANSFORMAREA DIN VIRGULA MOBILA IN COD BCD

CD,FE,00,12,EB,22,1A,00,22,18,00,23,13,1A,77,23,13,1A,BO,CA,
59,03,77,17, ,23,70,D2,EC,02,36,80,CD,A1,02,2B,11,34,00,06,
06,2B,2B,CD,32,01,FA,34,03,05,C2,F2,02,78,CD,51,01,E3,11,25,
00,EB,22,15,00,CD,F8,01,04,EB,CD,32,01,FA,3E,03,97,E3,F5,0D,
CA,5E,03,79,1F,D2,2D,03,F1,07,07,07,07,77,E3,05,CA,01,03,C3,
CD,03,F1,B6,77,23,C3,25,03,78,FE,06,D2,58,03,CD,51,01,E3,EB,
22,15,00,EB,97,F5,CD,EO,01,F1,3C,F5,13,13,13,CD,32,01,FA,45,
03,F1,C3,14,03,97,57,5F,C3,1C,01,F1,B6,77,2B,2B,C3,F8,03,

TRANSFORMAREA DIN BCD IN VIRGULA MOBILA

CD,FE,00,E6,FO,17,F5,07,07,07,E5,E5,21,1F,00,4F,07,81,4F,09,
06,06,E6,OF,CA,B2,03,EB,22,13,00,22,11,00,EB,E3,05,CA,CF,03,
78,1F,7E,DA,CB,03,1F,1F,1F,1F,E3,E6,OF,CA,A8,03,22,15,00,CD,
6C,01,3D,C2,A1,03,79,2B,2B,2B,D6,03,4F,C2,89,03,C5,78,07,80,
4F,97,47,09,F1,D1,33, ,33,E5,D5,11,1F,00,2B,2B,2B,47,97,C3,
81,03,23,C3,98,03,21,1F,00,22,11,00,22,13,00,22,18,00,22,1A,
00,D1, ,EB,E1,22,15,00,CD,4A,02,21,1C,00,22,15,00,CD,6C,
01,F1,D2,F7,03,CD,A1,02,EB,7E,23,5E,23,56,C3,1C,01

A N E X A 3

Program pentru achiziția datelor fără reluarea baleiajului.

Codurile utilizate pentru adresarea interfeței paralele 8255 dintre calculator și convertorul numeric analogic sînt:

F3 - pentru registrul de control al interfeței

F0 - comunicarea cu porțile PA ,

F1 - comunicarea cu porțile PB ,

OF - comandă bufferul convertorului N/A

Codurile pentru comanda convertorului analog numere prin intermediul interfeței paralele sînt :

63 - pentru registrul de control al interfeței,

60 - porțile PA,

61 - porțile PB,

62 - porțile PC.

Nr.	Adresa		Codul		Comentarii
	hexa	Mnemonic	Hexa		
1	00	LXI SP	31		Incarcă numărătorul stivei
2	01	50	50		0350
3	02	03	03		
4	03	JMP	C3		Salt
5	04	1E	1E		001E
6	05	00	00		
7	06	NOP	00		
		"	"		
17	10	80	80		Cuvînt de control al interfeței
18	11	NOP	00		
		"	"		
21	14	93	93		Cuvînt de control
22	15	00	00		0100 Adresa de început a depunerii
23	16	01	01		
24	17	50	50		0172 Adresa de sfîrșit a depunerii
25	18	02	02		
26	19	NOP	00		
		"	"		
31	1E	LDA	3A		Incarcă A cu conținutul
32	1F	10	10		0010
33	20	00	00		
34	21	OUT	D3		Ieșire

35	22	F3	F3	Codul perifericului
36	23	LXI D	11	Incarcă DE
37	24	33	33	
38	25	33	33	
39	26	NOP	00	
40	27	MOV A,E	7B	(E) - A
41	28	CMA	2F	Inversează A
42	29	OUT	D3	
43	2A	FO	FO	
44	2B	MOV A,D	7A	(D) - A
45	2C	CMA	2F	Inversează (A)
46	2D	OUT	D3	Ieșire
47	2E	F1	F1	
48	2F	OUT	D3	
49	30	OF	OF	
50	31	MOV A,E	7B	(E) - A
51	32	ADI	C6	Adună la (A)
52	33	u	25	Pasul de creștere a tensiunii
53	34	DAA	27	Ajustează zecimal
54	35	MOV A,E	5F	(E) - A
55	36	JNC	D2	Salt dacă carry = 0
56	37	41	41	0041
57	38	00	00	
58	39	SUB A	97	șterge A
59	3A	MOV A,D	7A	(D) - A
60	3B	INR A	3C	(A) + 1
61	3C	DAA	27	Ajustează zecimal
62	3D	JC	DA	Salt dacă DCR
63	3E	98	98	0098
64	3F	00	00	
65	40	MOV D,A	57	(A) - D
66	41	NOP	00	
67	42	CALL	CD	Cheamă întârzierea
68	43	9C	9C	009C
69	44	00	00	
70	45	LDA	3A	Incarcă A
71	46	14	14	0014
72	47	00	00	
73	48	OUT	D3	Ieșire
74	49	63	63	
75	4A	MVI B	06	

76	4B	00	00	
77	4C	LXIH	21	Incarcă HL
78	4D	50	50	0150
79	4E	01	01	
80	4F	LDA	3A	Incarcă a cu conținutul
81	50	10	10	0010
82	51	00	00	
83	52	OUT	D3	Ieșire
84	53	62	62	
85	54	CALL	CD	
86	55	9C	9C	009C Intârzierea
87	56	00	00	
88	57	SUB A	97	0 - A
89	58	OUT	D3	
90	59	62	62	
91	5A	CALL	CD	
92	5B	9C	9C	009C
93	5C	00	00	
94	5D	SUB A	97	0 - A
95	5E	ADD B	80	(A) + (B)
96	5F	JNZ	C2	Salt la \neq 0
97	60	85	85	
98	61	00	00	
99	62	IN	DB	Citire convertor A/N
100	63	61	61	Codul I/O
101	64	MOV M,A	77	(A) - M
102	65	INX H	23	(HL) + 1
103	66	IN	DB	Intrare
104	67	60	60	Codul
105	68	MOV M,A	77	(A) - M
106	69	DCX H	2B	(HL) - 1
107	6A	INR B	04	(B) + 1
108	6B	MVI A	3E	Incarcă A
109	6C	XX	XX	Numărul de citiri pe punct
110	6D	CMP B	B8	Compară (B) cu (A)
111	6E	JNZ	C2	Salt la \neq 0
112	6F	4F	4F	004F
113	70	00	00	
114	71	INX H	23	(HL) + 1
115	72	INX H	23	(HL) + 1
116	73	SHLD	22	Memorează HL

117	74	4D	4D	004D
118	75	00	00	
119	76	LDA	3A	Incarcă A cu conținutul
120	77	17	17	0017
121	78	00	00	
122	79	SUB L	95	(A) - (L)
123	7A	JNZ	C2	Salt la $\neq 0$
124	7B	26	26	0026
125	7C	00	00	
126	7D	LDA	3A	Incarcă A cu conținutul
127	7E	18	18	0018
128	7F	00	00	
129	80	SUB H	94	(A) -(H)
130	81	JNZ	C2	Salt la $\neq 0$
131	82	26	26	0026
132	83	00	00	
133	84	HLT	76	Oprire
134	85	IN	DB	
135	86	61	61	
136	87	ADD M	86	(A) + (E)
137	88	DAA	27	Ajustează zecimal
138	89	MOV M,A	77	(A) trece în memorie
139	8A	IN	DB	Intrare
140	8B	60	60	
141	8C	INX H	23	(HL) + 1
142	8D	ADC M	8E	(D) + (A)
143	8E	DAA	27	Ajustează zecimal
144	8F	JNC	D2	Salt la carry = 0
145	90	94	94	0094
146	91	00	00	
147	92	MVI A	3E	Mută în A
148	93	99	99	
149	94	MOV M,A	77	(A) trece în memorie
150	95	JMP	C3	Salt
151	96	69	69	0069
152	97	00	00	
153	98	NOP	000	
154	99	HLT	76	

PROGRAMUL CARE REALIZEAZA INTIRZIEREA

1	9C	NOP	00	
2	9D	MVI C	0E	Incarcă registrul C

3	9E	XX	XX	Număr în registrul C
4	9F	LXI D	11	Incarcă DE
5	AO	XX	XX	Număr în E
6	A1	AX	XX	Număr în D
7	A2	DCR E	1D	(E) - 1
8	A3	JNZ	C2	Salt la ≠ 0
9	A4	A2	A2	00A2
10	A5	00	00	
11	A6	DCR D	15	(D) - 1
12	A7	JNZ	C2	Salt la ≠ 0
13	A8	A2	A2	00A2
14	A9	00	00	
15	AA	JNZ	C2	Salt la ≠ 0
16	AB	9F	9F	009F
17	AC	00	00	
18	AD	POP DE	D1	Salvează (M) _{SP} în DE
19	AE	RET	C9	Revenire

(C) = 99 întârzierea de 2^o 25" dacă (DE) = 99

(C) = 5 " " " "

(C) = 1 " " " "

(C) = 0 întârzierea sub o secundă dictată de (DE)

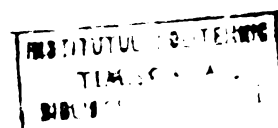
Program pentru achiziția datelor cu reluarea baleiajului

Porțiunea din program pînă la adresa hexagesimală 1E este aceeași ca și la programul fără reluarea baleiajului.

1	1E	MVI B	06	Incarcă registrul B
2	1F	00	00	
3	20	LDA	3A	(M) - A
4	21	10	10	0010
5	22	00	00	
6	23	OUT	D3	Ieșire
7	24	F3	F3	
8	25	LXID	11	Incarcă DE
9	26	33	33	Nivelul tensiunii
10	27	33	33	
11	28	MOV A,B	7B	(E) - A
12	29	CMA	2F	Inversează (A)
13	2A	OUT	D3	Ieșire
14	2B	FO	FO	
15	2C	MOV A,D	7A	(D) - A

16	2D	CMA	2F	Inversează (A)
17	2E	OUT	D3	Ieșire
18	2F	FI	F1	
19	30	OUT	D3	
20	31	OF	OF	
21	32	MOV A,E	7B	(E) - A
22	33	ADI	C6	Adună la A
23	34	AX	XX	Pasul tensiunii de baleiaj
24	35	DAA	27	Ajustează zecimal
25	36	MOV E,A	5F	(A) - E
26	37	JNC	D2	Salt dacă nu DCR
27	38	42	42	0042
28	39	00	00	
29	3A	SUB A	97	0 - A
30	3B	MOV A,D	7A	(D) - A
31	3C	INR A	3C	(A) + 1
32	3D	DCRA	27	(A) - 1
33	3E	JC	DA	Salt dacă DCR
34	3F	A8	A8	00A8
35	40	00	00	
36	41	MOV D,A	57	(A) - D
37	42	CALL	CD	Cheamă întârzierea
38	43	AA	AA	00AA
39	44	00	00	
40	45	LDA	3A	Incarcă A cu (M)
41	46	14	14	0014
42	47	00	00	
43	48	OUT	D3	Ieșire
44	49	63	63	
45	4A	NOP	00	
46	4B	NOP	00	
47	4C	LXI H	21	Incarcă HL
48	4D	50	50	0150
49	4E	01	01	
50	4F	LDA	3A	Incarcă A cu (M)
51	50	10	10	0010
52	51	00	00	
53	52	OUT	D3	Ieșire
54	53	62	62	
55	54	CALL	CD	
56	55	AA	AA	

57	56	00	00	
58	57	SUB A	97	0 - A
59	58	OUT	D3	Ieșire
60	59	62	62	
61	5A	CALL	CD	
62	5B	AA	AA	00AA
63	5C	00	00	
64	5D	SUB A	97	0 - A
65	5E	ADD B	80	(A) + (B)
66	5F	JNZ	C2	Salt dacă ≠ 0
67	60	95	95	0095
68	61	00	00	
69	62	IN	DB	Intrare
70	63	61	61	
71	64	MOV M,A	77	(A) - memorie
72	65	INX H	23	(HL) + 1
73	66	OUT	DB	Ieșire
74	67	60	60	
75	68	MOV M,A	77	(A) - M
76	69	NOP	00	
		"	"	
84	71	INX H	23	(HL) +1
85	72	NOP	00	
86	73	SHLD	22	(HL) trece în
87	74	4D	4D	
88	75	00	00	
89	76	LDA	3A	Incarcă A cu conținutul
90	77	17	17	0017
91	78	00	00	
92	79	SUB L	95	(A) -(L)
93	7A	JNZ	C2	Salt dacă nu e zero
94	7B	28	28	0028
95	7C	00	00	
96	7D	LDA	3A	Incarcă A cu conținutul
97	7E	18	18	0018
98	7F	00	00	
99	80	SUB H	94	(A) - (H)
100	81	JNZ	C2	Salt dacă nu e zero
101	82	28	28	0028
102	83	00	00	
103	84	INR B	04	(B) + 1



104	85	LVI A	3E	Incarcă A cu numărul
105	86	XX	XX	XX Numărul de reluări
106	87	CMPB	B8	Compară (A) cu (B)
107	88	JZ	CA	Salt dacă zero
108	89	94	94	0094
109	9A	00	00	
110	9B	LXI H	21	Incarcă HL cu
111	9C	50	50	0150 Adresa de început
112	9D	01	01	
113	9E	SHLD	22	Incarcă (HL) în
114	9F	4D	4D	004D
115	90	00	00	
116	91	JMP	C3	Salt
117	92	25	25	0025
118	93	00	00	
119	94	HLT	76	Oprire
120	95	IN	DB	Intrare
121	96	61	61	
122	97	ADD M	86	(A) + (E)
123	98	DAA	27	Ajustează zecimal
124	99	MOV M,A	77	(A) trece în memorie
125	9A	IN	DB	
126	9B	60	60	
127	9C	INX H	23	(HL) + 1
128	9D	ADC M	8E	(A) + (DCR) + (M) - A
129	9E	DAAA	27	Ajustează zecimal
130	9F	JNC	D2	Salt dacă nu DCR
131	A0	A4	A4	00A4
132	A1	00	00	
133	A2	LVI A	3E	Incarcă A cu
134	A3	99	99	
135	A4	MOV M,A	77	(A) - memorie
136	A5	JMP	C3	Salt
137	A6	28	28	0028
138	A7	00	00	
139	A8	HLT	76	Oprire

Programul de întârziere începe în acest caz (cu reluarea baleiajului) de la adresa hexagesimală 00AA și are aceeași structură ca și în cazul anterior.

A N E X A 4

Program pentru redarea spectrelor din memorie.

În acest program adresa de început a depunerii spectrelor este considerată în cod hexagesimal 0150 iar adresa de sfârșit este 0250. De asemenea trebuie specificat faptul că adresa de sfârșit se găsește depusă în memorie la adresa hexagesimală 0017 pentru partea cea mai puțin semnificativă a adresei și la adresa 0018 partea cea mai semnificativă.

Cuvântul de control al interfeței 80 în cod hexagesimal este citit de la adresa hexagesimală 0010. Prin transferul acestui cuvânt în registrul de control al interfeței, aceasta va accepta date numai pentru ieșire prin prin 16 linii de comunicare cu exteriorul /74/ (convertorul N/A).

Nr.	Adresa		Codul		Comentarii
	hexa	Mnemonic	Hexa	Hexa	
1	B0	LDA	3A		Incarcă A cu (0010)
2	BE	10	10		0010
3	BF	00	00		
4	C0	OUT	D3		Ieșire
5	C1	F3	F3		Codul
6	C2	LXI H	21		Incarcă HL
7	C3	50	50		0150
8	C4	01	01		
9	C5	MOV A, M	7E		(M) - A
10	C6	CMA	2F		Inversează(A)
11	C7	OUT	D3		
12	C8	FO	FO		
13	C9	INX H	23		(HL) + 1
14	CA	MOV A, M	7E		(M) - A
15	CB	CMA	2F		Inversează (A)
16	CC	OUT	D3		Ieșire
17	CD	F1	F1		
18	CE	OUT	D3		
19	CF	OF	OF		
20	D0	INX H	23		(HL) + 1
21	D1	CALL	CD		Cheamă întârzierea
22	D2	9C	9C		009C
23	D3	00	00		
24	D4	LDA	3A		Incarcă A cu (0017)

25	D5	17	17	0017
26	D6	00	00	
27	D7	SUB L	95	(A) - (L)
28	D8	JNZ	C2	Salt dacă nu e zero
29	D9	C5	C5	00C5
30	DA	00	00	
31	DB	LDA	3A	Incarcă A cu (0018)
32	DC	18	18	
33	DD	00	00	
34	DE	SUB H	94	(A) - (H)
35	DF	JNZ	C2	Salt dacă ≠ 0
36	EO	C5	C5	00C5
37	E1	00	00	
38	E2	HLT	76	Oprire

A N E X A 5

Program pentru determinarea formulei chimice brute pornind de la o soluție particulară.

n - numărul de elemente care se iau în considerare. Valoarea lui n se depune la adresa hexagesimală 001B,
 N_2 - adresa de început a coeficientului a_2 (02EC),
 a_1, a_2, \dots, a_n - A se depun începând de la adresa 02E9

Nr	Adresa		codul		Comentarii
	hexa	Mnemonic	Hexagesimal		
1	1F8	LXIHL	21		Incarcă HL cu
2	1F9	1B	1B		001B
3	1FA	00	00		
4	1FB	MOV A,M	7E		(001B) - A
5	1FC	RAL	07		Rotește (A) stînga
6	1FD	ADD M	86		(001B) + (A) - A
7	1FE	INX H	23		(HL) + 1
8	1FF	MOV M,A	77		(A) - memorie
9	200	SUB	D6		Scade din (A)
10	201	03	03		
11	202	MOV CA	4F		3n - 3 trece în reg C
12	203	MVI A	3E		Incarcă A cu
13	204	03	03		
14	205	INX HL	23		(HL) + 1 - HL
15	206	MOV M,A	77		(A) - memorie
16	207	DCRA	3D		(A) - 1
17	208	DCRA	3D		(A) - 1
18	209	INX HL	23		(HL) + 1
19	20A	MOV M,A	77		(A) - memorie
20	20B	PUSH PSW	F5		Salvează (A) și flagurile
21	20C	XRA	97		0 - A
22	20D	MOV B,A	47		(A) - B
23	20E	INX HL	23		(HL) + 1
24	20F	MOV M,A	77		(A) - memorie
25	210	INX HL	23		(HL) + L
26	211	MOV M,A	77		(A) - memorie
27	21	LXJ HL	21		Incarcă HL
28	213	EC	EC		02EC - adresa lui a_2
29	214	02	02		

50	215	DAD BC	09	$N_2 + 2n - 3$
51	216	MOV DH	54	(H) - D
52	217	MOVE,L	5D	(L) - E
53	218	INX HL	23	(HL) + 1
54	219	INX HL	23	(HL) + 1
55	21A	"	23	"
56	21B	MOV M,A	77	(A) - M
57	21C	INX HL	23	(HL) + 1
58	21D	DCRC	0D	$3n - 3 - 1 - C$
59	21E	JNZ	C2	Salt la $\neq 0$
60	21F	1B	1B	
61	220	02	02	021B
62	221	LDAX DE	1A	Incarcă A cu (M) _{DE}
63	222	MOV M,A	77	(A) - memorie
64	223	INX HL	23	(HL) + 1
65	224	INX DE	13	(DE) + 1
66	225	LDAX DE	1A	Incarcă A cu (M) _{DE}
67	226	MOV M,A	77	(A) - memorie
68	227	INX HL	23	(HL) + 1
69	228	INX DE	13	(DE) + 1
70	229	LDAX DE	1A	Incarcă A (M) _{DE}
71	22A	MOV M,A	77	(A) - memorie
72	22B	PUSH HL	E5	(HL) - stivă
73	22C	CALL	CD	
74	22D		7C	subrutina
75	22E		02	
76	22F	JC	DA	Salt dacă DCR
77	230	78	78	
78	231	02	02	0278
79	232	XTHL	E3	(M) _{SP} (HL)
80	233	XCHG	EB	(HL) - EB (DE) - HL
81	234	POP BC	C1	(M) _{SP} - BC
82	235	POP PSW	F1	(M) _{SP} - A și flag
83	236	INRA	3C	(A) + 1
84	237	PUSEPSW	F5	(A) și (flag) - (M) _{SP}
85	238	JNZ	C2	Salt la $\neq 0$
86	239	41	41	
87	23A	02	02	0241
88	23B	PUSH HL	E5	(HL) - M _{SP}
89	23C	LXI HL	21	Incarcă HL

70	23D	PO	20	
71	23E	OO	00	
72	23F	INR M	34	Mărește (M) cu 1
73	240	POP HL	E1	(M) _{SP} ← HL
74	241	PUSHBC	C5	(M) _{SP} ← BC
75	242	CALL	CD	
76	243		7C	Subrutina
77	244		02	
78	245	JNC	D2	Salt dacă nu DCR
79	246	33	33	0233
80	247	02	02	
81	248	XCHG	EB	HL DE
82	249	LXJHL	21	Incarcă HL
83	24A	1E	1E	001E
84	24B	00	00	
85	24C	MOV A,M	7E	(001E) - A
86	24D	DCRA	3D	(A) - 1
87	24E	MOV M,A	77	(A) - memorie
88	24F	JNZ	C2	Salt dacă ≠ 0
89	250	73	73	0273
90	251	02	02	
91	252	INX HL	23	(HL) + 1
92	253	ORAM	B6	Sau logic (A) și (L)
93	254	JNZ	C2	Salt dacă ≠ 0
94	255	71	71	0271
95	256	02	02	
96	257	NOZ	00	
97	258	"	00	
98	259	"	00	
99	25A	DCX H	2B	(HL) - 1
100	25B	POP PSW	F1	(M) _{SP} → A și bistabili
101	25C	"	F1	"
102	25D	MOV M,A	77	(A) - M
103	25E	PUSH PSW	F5	(A) și (bistabili) - M _{SP}
104	25F	DCXH	2B	(HL) - 1
105	260	MOV A,M	7E	(A) - M
106	261	ADI	C6	Adună la (A)
107	262	03	03	
108	263	MOV M,A	77	(A) - M
109	264	INX HL	2B	(HL) - 1
110	265	MOV C,M	4E	" - C

111	266	SUB C	91	(A) - (C) - A
112	267	POP HL	E1	(M) _{SP} - HL
113	268	RZ	C8	revenire dacă zero
114	269	PUSHL	E5	(HL) - M _{SP} (SP)-1
115	26A	LXIH	21	Incarcă în HL
116	26B	EB	EB	02EB
117	26C	O2	O2	
118	26D	DAD B	O9	(BC) + (HL) - HL
119	26E	JMP	C3	Salt
120	26F	74	74	0274
121	270	O2	O2	
122	271	DCRA	3D	(A) - 1
123	272	MOV MA	77	(A) - memorie
124	273	POP HL	E1	(M) _{SP} - HL
125	274	XCHG	EB	HL DE
126	275	JMP	C3	Salt
127	276	2B	2B	022B
128	277	O2	O2	
129	278	XTHL	E3	HL M _{SP}
130	279	JMP	C3	Salt
131	27A	48	48	0248
132	27B	O2	O2	
133	27C	INX D	13	(DE) + 1
134	27D	INX H	23	(HL) + 1 subrutina
135	27E	LDA	3A	(001D) - A
136	27F	1D	1D	001D
137	280	00	00	
138	281	MOV C,A	4F	(A) - C
139	282	LDA	3A	(001C) - A
140	283	1C	1C	001C
141	284	00	00	
142	285	SUI	D6	Scade din A
143	286	O5	O5	
144	287	MOV B,A	47	(A) - B
145	288	INR A	3C	(A) + 1
146	289	"	3C	"
147	28A	SUB C	91	(A) - (C)
148	28B	MOV C,A	4F	(A) - C
149	28C	JZ	CA	Salt dacă zero
150	28D	9B	9B	
151	28E	O2	O2	

152	28F	DCR B	05	(B) - 1
153	290	JMPZ	CA	Salt dacă zero
154	291	CB	CB	02CB
155	292	02	02	
156	293	LDAX DE	1A	(M) _{DE} - A
157	294	MOV M,A	77	(A) - M
158	295	INX HL	23	(HL) + 1
159	296	INX D	13	(DE) + 1
160	297	DCX B	0D	(C) - 1
161	298	JNZ	C2	Salt dacă ≠ 0
162	299	8F	8F	028F
163	29A	02	02	
164	29B	SHLD	22	(HL) - M și M + 1
165	29C	11	11	0011
166	29D	00	00	
167	29E	JMP	C3	Salt
168	29F	B0	B0	02B0
169	2A0	02	02	

De la adresa 2A1 și pînă la adresa 2AF programul este același cu cel din anexa 2 corespunzător acestei zone de memorie (operația de adunare).

185	2B0	XCHG	EB	HL DE
186	2B1	SHLD	22	(HL) M și M + 1 unde
187	2B2	13	13	0013 = M
188	2B3	00	00	
189	2B4	PUSH D	D5	(DE) - M _{SP}
190	2B5	XCHG	EB	HL DE
191	2B6	LXI HL	21	Incarcă HL cu
192	2B7	E9	E9	02E9
193	2B8	02	02	
194	2B9	SHLD	22	(HL) - M și M + 1
195	2BA	15	15	0015
196	2BB	00	00	
197	2BC	POP HL	E1	(M) _{SP} - HL
198	2BD	CALL	CD	
199	2BE	6C	6C	016C Adunarea
200	2BF	01	01	
201	2C0	INXHL	23	(HL) + 1
202	2C1	"	23	"
203	2C2	INX D	13	(DE) + 1
204	2C3	"	13	"

205	2C4	JMP	C3	Salt
206	2C5	95	95	0295
207	2C6	02	02	
208	2C7	DCR B	05	(B) - 1
209	2C8	JMP	C3	Salt
210	2C9	9B	9B	029B
211	2CA	02	02	
212	2CB	SHLD	22	(HL) - M și M + 1
213	2CC	11	11	0011
214	2CD	00	00	
215	2CE	XCHG	EB	HL DE
216	2CF	SHLD	22	(HL) - M și M + 1
217	2D0	13	13	0013 = M
218	2D1	00	00	
219	2D2	PUSH HL	E5	(HL) - M _{SP}
220	2D3	LXI HL	21	Incarcă HL cu
221	2D4	E9	E9	02E9
222	2D5	02	02	
223	2D6	LDA	3A	Incarcă A cu (001D)
224	2D7	1D	1D	001D
225	2D8	00	00	
226	2D9	MOV C,A	4F	(A) - C
227	2DA	DAD BC	09	(BC) + (HL)-HL
228	2DB	SHLD	22	(HL) - M și M + 1
229	2DC	15	15	0015
230	2DD	00	00	
231	2DE	POP HL	E1	(M) _{SP} - HL
232	2DF	CALL	CD	
233	2E0	E0	E0	01E0 Scăderea
234	2E1	01	01	
235	2E2	INX DE	13	(DE) + 1
236	2E3	"	13	"
237	2E4	INX HL	23	(HL) + 1
238	2E5	"	23	"
239	2E6	LDAX DE	1A	(M) _{DE} - A
240	2E7	RAL	17	Rotește A
241	2E8	RET	C9	Revenire

A N E X A 6

Tabel cu masele atomice ale celor zece elemente cu frecvență mai mare de apariție într-o formulă chimică.

1. Hidrogenul	H	1,007852	
2. Carbonul 12	C	12,000000	standard
3. Carbonul 13	C	13,003354	
4. Azotul	N	14,003074	
5. Oxigenul	O	15,994915	
6. Fluorul	F	18,998405	
7. Sulfur	S	31,972074	
8. Clorul	Cl	35,453240	
9. Bromul	Br	79,909535	
10. Iodul	I	126,904400	

Determinarea parametrilor unei curbe gaussiene.

```

* NUMERARUL PUNCTELOR DE DATE
* DATA: 3 JUL. 1980
* *****
  DIMENSION T (100), G (100), S (4)
  ACCEPT: "K1=", K1, "KE=", KE, "TZ=", TZ, "ALF=", ALF, "BET=", BET,
  "DEL1=", DEL1, "PAS=", PAS
  T1=TZ-DEL1
  T2=TZ+DEL1
  NPOINT=FIX((T2-T1)/PAS)+1
  DO 1 1=1, NPOINT
  T(1)=T1+PAS*FLOAT(1-1)
  W=-BET*(T(1)-TZ)**2
  G(1)=ALF*EXP(W)
  1  S(1)=FLOAT(FIX(G(1)*10.+0.5))/10.
  WRITE (KE, 10) TZ, DEL1, PAS, ALF, BET
10  FORMAT (10X, "DATE INTRODUSE: "/10X, "TZ=", F15.7/10X, "DEL1=", F15.7/
  "10X, "PAS=", F15.7/10X, "ALF=", F15.7/10X, "BET=", F15.7//)
  WRITE (KL, 2)
  2  FORMAT (10X, "DATELE GENERATE: "/10X, 16(" ")//)
  DO 3 1=1, NPOINT
  3  WRITE (KE, 4) 1, T(1), S(1)
  4  FORMAT (10X, 13, 2(2X, F15.7))
  DO 5 1=1, NPOINT
  5  G(1)=ALOG(G(1))
  DO 6 1=1, 4
  6  S(1)=0.
  DO 7 1=1, NPOINT
  S(1)=S(1)+(T(1)-TZ)**2
  S(2)=S(2)+G(1)
  S(3)=S(3)+(T(1)-TZ)**4
  7  S(4)=S(4)+G(1)*(T(1)-TZ)**2
  Y=S(3)*FLOAT(NPOINT)-S(1)**2
  X=S(2)*S(3)-S(1)*S(4)
  Z=S(2)*S(1)-S(4)*FLOAT(NPOINT)
  W=X/Y
  ALFA=EXP(W)
  BETA=Z/Y
  B=2.*BETA
  A=1./SQRT(B)
  W=2.35482KA
  WRITE (KE, 15)
15  FORMAT (10X, "VALORILE CALCULATE DE *IC14*:"/10X, 29(" ")//)
  WRITE (KE, 8) ALFA, BETA, A, B
  8  FORMAT (/10X, "ALFA=", F15.7/10X, "BETA=", F15.7/10X, "A=", F15.7/10X,
  "B=", F15.7)
  STOP
  END

```

Determinarea parametrilor Gaussiani:

```

TITLE= INTRARE5600000
PAZ= 0.000000
* - ALF= 1000.000000
  - BET= 0.0500000

```

DATELE GENERATE:

1	17.8000100	0.7000000
2	18.3000100	1.3000010
3	18.8000100	2.0000000
4	19.3000100	3.0000000
5	19.8000100	4.7000000
6	20.3000100	11.0000000
7	20.8000100	17.4000000
8	21.3000100	27.0000000
9	21.8000100	40.8000100
10	22.3000100	60.1000100
11	22.8000100	86.3000100
12	23.3000100	120.9000000
13	23.8000100	165.3000000
14	24.3000100	220.4000000
15	24.8000100	286.5000000
16	25.3000100	363.3001000
17	25.8000100	449.3001000
18	26.3000100	542.0000000
19	26.8000100	637.6001000
20	27.3000100	731.4001000
21	27.8000100	818.7000000
22	28.3000100	893.6001000
23	28.8000100	951.2000000
24	29.3000100	987.6001000
25	29.8000100	1000.0000000
27	30.8000100	951.2000000
28	31.3000100	893.6001000
29	31.8000100	818.7000000
30	32.3000100	731.4001000
31	32.8000100	637.6001000
32	33.3000100	542.0000000
33	33.8000100	449.3001000
34	34.3000100	363.3001000
35	34.8000100	286.5000000
36	35.3000100	220.4000000
37	35.8000100	165.3000000
38	36.3000100	120.9000000
39	36.8000100	86.3000100
40	37.3000100	60.1000100
41	37.8000100	40.8000100
42	38.3000100	27.0000000
43	38.8000100	17.4000000
44	39.3000100	11.0000000
45	39.8000100	6.7000000
46	40.3000100	3.0000000

UNIVERSITY OF CALicut
UNIVERSITY OF CALicut
UNIVERSITY OF CALicut

$A = \alpha L / A = 1000.703000$
 $\beta = \Delta L / A = 0.0501680$
 $a = \alpha = 3.1569800$
 $d = \alpha = 7.4341200$

NUMELE PROGRAMULUI : 1078
 PROGRAMATOR : I. COVACI.
 BENEFICIAR : G. TODERAN
 DATA : 14 OCT. 1980

INPUT *****

NI.....CANALUL DE INTRARE

KE.....CANALUL DE IESIRE

NPOINT..NUMARUL PUNCTELOR DATE

I.....ABSCISE DATE

F.....ORDONATE DATE

EPSMASURA PT. EVALUAREA INTERV. DE INTEGRARE

EP...CEA MAI MICA VALUARE NUMERICA LUATA IN CONSIDERARE LA GENERAREA SPECTR.

OUTPUT *****

ALFA ...COEF. DE AMPLIUDINE

BETA ...COEF. DE LOCATIE

ARIA ...VAL. NUMERICA A ARIEI DE SUB GAUSS-IANA DE PARAM. A, BETA, ALFA

TABLOU AUXILIAR : C(4,300)...CONTINE COEF. FUNCTIEI SPLINE DE
 APROXIMARE, UTILIZATA LA EVALUAREA SPECTRULUI IN PUNCTELE GAUSS-ENE

DATA *****

DETERMINAREA CU PRECIZIE A CANTITATII TAU (SI IMPLICIT A

.....CANTITATII ALFA) NECESITA UN PROCEDEU ITERATIV

DIMENSION T(500), F(500), X(300), IO(20), C(20), U(20), V(20),

W(10), Y(10), CF(4,300)

COMMON /CANAL/ KE

INTRAREA FUNCTIEI GAUSS-ENE SI A DERIVATELOR SALE DE ORD. DOI SI TREI

PHI(A,X)=0.39894228*EXP(-0.5*(X/A)**2)

PHI2(A,X)=0.39894228*EXP(-0.5*(X/A)**2)*(X-A)*X(A)/(A**4)

PHI3(A,X)=0.39894228*EXP(-0.5*(X/A)**2)*X*(3.X**2-X**2)/(A**6)

INTRODUCEREA UNOR PARAMETRI NECESARI

ACCEPT 'KI=',KI,'KE=',KE,'NPOINT=',NPOINT,'NP1ES=',NP1ES,'I1=',I1,

'PAS=',PAS,'EP=',EP,'EPS=',EPS,'A=',A

GENERAREA SERIULUI (T,F) PENTRU TESTAREA PROGRAMULUI

DO 1 J=1,NP1ES

1 READ(KI) IO(J),C(J)

DO 2 I=1,NPOINT

T(I)=I*PAS*FLOAT(I-1)

F(I)=0.

DO 3 J=1,NP1ES

UA=ALOG(.4*C(J)/EP)

VA=SQRT(UA)

W=1.414*A*VA

IF (ABS(T(I)-IO(J)).GE.W) GO TO 3

F(I)=F(I)+C(J)*PHI(A,T(I)-IO(J))

3 CONTINUE

2 CONTINUE

WRITE(KE,4)

4 FORMAT(10X,'DATELE INTRODUSE:'/10X,17('*')//)

DO 5 J=1,NP1ES

5 WRITE(KE,6) J,IO(J),J,C(J)

6 FORMAT(10X,'IO(',12,')=' ,F15.7,2X,'C(',12,')=' ,F15.7)

WRITE(KE,7)

7 FORMAT(//10X,'SPECTRUL INTRODUS:'/10X,18('*')//)

DO 8 I=1,NPOINT

8 WRITE(KE,9) I,T(I),F(I)

9 FORMAT(10X,13,2(2X,F15.7))

ELABORAREA SPECTRULUI

DE PENTRU FORMULA DE CUADRATURA UTILIZATA (GAUSS,4 NODURI)

NP1ES=4

TG(1) = -0,8443634

```

15(1)=0.000000104
16(1)=1.0(2)
17(1)=1.0(1)
18(1)=0.0000000000000000
19(1)=0.0000000000000000
20(1)=0.0(2)
21(1)=0.0(1)

```

BUCLA DE PRINCIPALA

```

NS=10
NPOINT=10
DO 10 I=NS,ND
T=1.0(1)
EVALUAREA PERENCHII DE INDICI (IS, ID) CARE DEFINESTE INTERVALUL DE
INTEGRARE, IN EVALUAREA CANTITATILOR ALFA(TAU), BETA(TAU)

```

```

J=1
13 IS=1-J
US2=F(IS)*PHI2(A,1(IS)-TAU)
US2=ABS(US2)
US3=F(IS)*PHI3(A,1(IS)-TAU)
US3=ABS(US3)
US=AMAX1(US2,US3)
IF(US-EPS) 11,11,12
12 IF(15-1) 11,11,14
14 J=J+1
GO TO 13
11 J=1
19 ID=1+J
VD2=F(ID)*PHI2(A,T(ID)-TAU)
VD2=ABS(VD2)
VD3=F(ID)*PHI3(A,1(ID)-TAU)
VD3=ABS(VD3)
VD=AMAX1(VD2,VD3)
IF(VD-EPS) 15,15,16
16 IF(NPOINT-ID) 15,15,17
17 J=J+1
GO TO 19

```

EVALUAREA PARAMETRILOR ALFA(TAU) SI BETA(TAU)

```

18 NPI=10-15+1
NSD=10-15
DO 20 K=1,NPI
X(K)=1.0(15+K-1)
20 CF(1,K)=F(15+K-1)
ART2=CUBSPL(X,CF,NPI,0,0)
ART3=0.
DO 31 J=1,NSD
ART2=0.
ART3=0.
AG=X(J)
BG=X(J+1)
DO 12 IG=1,NGAUS
U(IG)=0.5*(AG+BG+(BG-AG)*IG(16))
V(IG)=0.
FK=4.
H=U(IG)-X(J)
DO 51 I=1,4
M=5-I
V(IG)=V(IG)+H**M*CF(N,J)
51 FK=FK-1.
V(IG)=VAL
ART2=ART2+V(IG)*XU(IG)*PHI2(A,U(IG)-TAU)
ART3=ART3+V(IG)*XU(IG)*PHI3(A,U(IG)-TAU)
21 ART2=ART2*0.5*(BG-AG)*KARP2
ART3=ART3*0.5*(BG-AG)*KARP3
ALFA=-7.0898154**A*ART2
BETA=-ART3

```

→ CALL CUBSPL(X,CF,NPI,0,0)
ART2=0

ARIA=A*ALFA
NSP=NS+1
IF(1-NSP) 40,41,42

C(3,M)=TAU(M)-TAU(M-1)

.10 C(4,M)=(C(1,M)-C(1,M-1))/C(3,M)

C CONSTRUIESTE PRIMA ECUATIE DIN CONDITIA LA LIMITA, DE FORMA:

C C(4,1)*S(1)+C(3,1)*S(2)=C(2,1)
IF(1BCBEG-1) 11,15,16

11 IF(N.GT.2) GO TO 12

C CONDITIE NELPRECIZATA LA EXTREMITATEA STINGA, SI N=2

C(4,1)=1.
C(3,1)=1.
C(2,1)=2.*C(4,2)
GO TO 25

C CONDITIA *FARA UN NOUX LA EXTREMITATEA STINGA, SI N.GT.2

12 C(4,1)=C(3,3)
C(3,1)=C(3,2)+C(3,3)
C(2,1)=(C(3,2)+2.*C(3,1))*C(4,2)+C(3,3)+C(3,2)*2*C(4,3))/C(3,1)
GO TO 19

C ESTE PRESCRISA PANTA IN EXTREMITATEA STINGA

15 C(4,1)=1.
C(3,1)=0.
GO TO 19

C ESTE PRESCRISA DERIVATA SECUNDA LA EXTREMITATEA STINGA

16 C(4,1)=2.
C(3,1)=1.
C(2,1)=3.*C(4,2)-C(3,2)/2.*C(2,1)

18 IF(N.E6,2) GO TO 25

C DACA EXISTA NOUURI INTERIOARE, GENEREAZA ECUATIILE CORESPUNZATOARE SI
C EXECUTA PASUL INAINTE AL ELIMINARII GAUSS, DUFA CARE CITESTE CEA DE A

C C(4,N)*S(N)+C(3,N)*S(N+1)=C(2,N)

19 GO TO N-2,L

G=-C(3,N+1)/C(4,N-1)
C(2,N)=G*C(2,N-1)+3.*C(3,N)*C(4,N+1)+C(3,N+1)*C(4,N)
20 C(4,N)=G*C(3,N-1)+2.*C(3,N)+C(3,N+1)

C CONSTRUIESTE ULTIMA ECUATIE DIN CEA DE A DOUA CONDITIE LA LIMITA, DE FA
C (-G*C(4,N-1))*S(N-1)+C(4,N)*S(N)=C(2,N)

C DACA ESTE PRESCRISA PANTA IN EXTREMITATEA DREAPTA, SE POATE TRECE DIRECT
C LA SUBSTITUTIA INAPOL

IF(1BCFND-1) 21,30,24

21 IF(N.EU.3.AND.1BCBEG.EU.0) GO TO 22

C *FARA UN NOUX SI N.GE.3, SI FIE N.GT.3, SAU DEASEMENEA *FARA UN NOUX

C LA EXTREMITATEA STINGA

G=C(3,N-1)+C(3,N)
C(2,N)=((C(3,N)+2.*G)*C(4,N)+C(3,N-1)+C(3,N))*2*(C(1,N-1)-C(1,N-2))
)/C(3,N-1)/G
G=-G/C(4,N-1)
C(4,N)=C(3,N-1)
GO TO 24

C FIE CA (N=3 SI *FARA UN NOUX DEASEMENEA LA STG.) SAU (N=2 SI NU
C *FARA UN NOUX LA STG.)

22 C(2,N)=2.*C(4,N)
C(4,N)=1.
GO TO 28

C DERIVATA SECUNDA PRESCRISA LA EXTREMITATEA DR.

24 C(2,N)=3.*C(4,N)+C(3,N)/2.*C(2,N)
C(4,N)=2.
GO TO 28

25 IF(1BCFND-1) 26,30,24

26 IF(1BCBEG.EU.0) GO TO 22

C *FARA UN NOUX LA DR. SI LA STG. SI N=2

C(2,N)=C(4,N)
GO TO 30
28 G=-1./C(4,N-1)

C COMPLETEAZA PASUL INAINTE AL ELIMINARII GAUSS

29 C(4,N)=G*C(3,N-1)+C(4,N)
C(2,N)=(G*C(2,N-1)+C(2,N))/C(4,N)

C EXECUTA SUBSTITUTIA INAPOL

30 GO TO J+1,L

40 $C(2,N-J) = (C(2,N-J) - C(3,N-J) * C(2,N-J+1)) / C(4,N-J)$
 GENERAREA COEFICIENTII CURII IN FIECARE INTERVAL , ADECA DERIVATELE
 LA EXTREMITATEA SA STINGA , DIN VALURILE SI PANTELE IN PUNCTELE SALE EXISTE:
 DO 50 I=2,N
 DTAU=C(3,1)
 DIVDF1=(C(1,I)-C(1,I-1))/DTAU
 DIVDF3=C(2,I-1)+C(2,I)-2.*DIVDF1
 C(3,I-1)=2.*(DIVDF1-C(2,I-1)-DIVDF3)/DTAU
 SO C(4,I-1)=(DIVDF3/DTAU)*(6./DTAU)
 RETURN
 END

Anexa 7 122

$Q=1,5$

Tabelul 1

DATELE INTRODUCSE:
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

100 (1)=	10.0000100	C(1)=	500.0001000
100 (2)=	15.4000100	C(2)=	1000.0010000
100 (3)=	20.0000100	C(3)=	700.0001000
100 (4)=	24.9500000	C(4)=	300.0001000

Tabelul 2

SPECTRUL INTRODUS:
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

1	0.0000000	0.0000000
2	0.2500001	0.0000000
3	0.5000001	0.0000001
4	0.7500001	0.0000003
5	1.0000010	0.0000009
6	1.2500010	0.0000025
7	1.5000010	0.0000067
8	1.7500010	0.0000176
9	2.0000010	0.0000448
10	2.2500010	0.0001111
11	2.5000010	0.0002681
12	2.7500010	0.0006289
13	3.0000010	0.0014351
14	3.2500010	0.0031849
15	3.5000010	0.0068748
16	3.7500010	0.0144333
17	4.0000010	0.0294716
18	4.2500010	0.0585297
19	4.5000010	0.1130545
20	4.7500010	0.2123904
21	5.0000010	0.3880760
22	5.2500010	0.6896625
23	5.5000010	1.1920460
24	5.7500010	2.0039350
25	6.0000010	3.2765180
26	6.2500010	5.2104740
27	6.5000010	8.0589300
28	6.7500010	12.1231400
29	7.0000010	17.7373700
30	7.2500010	25.2405800
31	7.5000010	34.9339200
32	7.7500010	47.0254600
33	8.0000010	61.5683200
34	8.2500010	78.4012700
35	8.5000010	97.1032300
36	8.7500010	116.9756000
37	9.0000010	137.0628000
38	9.2500010	156.2163000
39	9.5000010	173.2013000
40	9.7500010	186.8343000
41	10.0000100	196.1333000
42	10.2500100	200.4600000
43	10.5000100	199.6278000
44	10.7500100	193.9608000
45	11.0000100	184.2929000
46	11.2500100	171.9076000
47	11.5000100	158.4289000
48	11.7500100	145.6781000
49	12.0000100	135.5136000

53	13.0000100	150.4013000
54	13.2500100	171.6731000
55	13.5000100	199.3755000
56	13.7500100	232.0634000
57	14.0000100	267.6922000
58	14.2500100	303.7596000
59	14.5000100	337.5186000
60	14.7500100	366.2491000
61	15.0000100	387.5589000
62	15.2500100	399.6697000
63	15.5000100	401.6490000
64	15.7500100	393.5443000
65	16.0000100	375.3934000
66	16.2500100	352.1136000
67	16.5000100	323.7772000
68	16.7500100	292.8114000
69	17.0000100	263.6658000
70	17.2500100	238.4907000
71	17.5000100	219.3639000
72	17.7500100	207.5967000
73	18.0000100	203.6286000
74	18.2500100	207.0206000
75	18.5000100	216.5378000
76	18.7500100	230.3096000
77	19.0000100	246.0541000
78	19.2500100	261.3380000
79	19.5000100	273.8499000
80	19.7500100	281.6544000
81	20.0000100	283.3970000
82	20.2500100	278.4329000
83	20.5000100	266.8690000
84	20.7500100	249.5100000
85	21.0000100	227.7235000
86	21.2500100	203.2494000
87	21.5000100	177.9800000
88	21.7500100	153.7465000
89	22.0000100	132.1365000
90	22.2500100	114.3593000
91	22.5000100	101.1701000
92	22.7500100	92.8451800
93	23.0000100	89.2054400
94	23.2500100	89.6751300
95	23.5000100	93.3657000
96	23.7500100	99.1774800
97	24.0000100	105.9109000
98	24.2500100	112.3795000
99	24.5000100	117.5188000
100	24.7500100	120.4793000
101	25.0000100	120.6959000
102	25.2500100	117.9237000
103	25.5000100	112.2380000
104	25.7500100	103.9961000
105	26.0000100	93.7697500
106	26.2500100	82.2582300
107	26.5000100	70.1956100
108	26.7500100	58.2669000
109	27.0000100	47.0430700
110	27.2500100	36.9420100
111	27.5000100	28.2156900
112	27.7500100	20.9605000
113	28.0000100	15.1443800
114	28.2500100	10.6424200
115	28.5000100	7.2738660
116	28.7500100	4.8353410

121	30.0000100	- 194 -	0.8137947
122	30.2500100		0.2378441
123	30.5000100		0.1274334
124	30.7500100		0.0678321
125	31.0000100		0.0351176

126	31.2500100		0.0176828
127	31.5000100		0.0086577
128	31.7500100		0.0041249
129	32.0000100		0.0019107
130	32.2500100		0.0008610
131	32.5000100		0.0003773
132	32.7500100		0.0001608
133	33.0000100		0.0000667
134	33.2500100		0.0000269
135	33.5000100		0.0000105
136	33.7500100		0.0000040
137	34.0000100		0.0000015
138	34.2500100		0.0000005
139	34.5000100		0.0000002
140	34.7500100		0.0000000
141	35.0000100		0.0000000

Tabelul 3.

REZULTATE OBTINUTE:

1AU - β		ALFA - ∞		ARIA	
0.9617578E	1	0.2750496E	3	0.6140745E	3
0.1535446E	2	0.6206896E	3	0.9310347E	3
0.2027317E	2	-0.2749620E	3	0.4124429E	3
0.2553395E	2	0.1314868E	3	0.1972302E	3

16. A

40.50000

-12.74644

40.75000
45

-11.92120

Anexa 9

```
C NUMELE PROGRAMULUI : IC12
C NUMELE PROGRAMATORULUI :
C DATA : 15 AUG. 1980
C GENEREAZA PARAMETRULI YP AI FUNCTIEI SPLINE SUB TENSIUNE
C EVALUEAZA APROXIMANTIUL IN TREI PUNCTE INTERMEDIARE ALLE FIECARUI SII
C APELEAZA SUBROUTINA CURV1 SI FUNCTIA CURV2
C DATELE INITIALE NU SINT ALTERATE
  DIMENSION X(100),Y(100),YP(100),IN(4)
  ACCEPT 'KI=" ,KI,"KE=" ,KE,"N=" ,N,"SIGMA=" ,SIGMA,"IT=" ,IT
  DO 1 I=1,N
1  READ(KI) X(I),Y(I)
  WRITE(KE,3)
3  FORMAT(5X,"DATELE DE NETEZITI:"/5X,16("X")/)
  DO 4 I=1,N
4  WRITE(KE,5) X(I),Y(I)
5  FORMAT(5X,2(2X,F15.5))
  CALL CURV1(N,X,Y,SLP1,SLP2,YP,TEMP,SIGMA)
  WRITE(KE,6)
6  FORMAT(5X,"DATELE NETEZITE:"/5X,16("X")/)
  WRITE(KE,10)
10 FORMAT(/5X,50("X")/7X,"I",2X,"J",12X,"X",17X,"Y"/5X,50("X"))
  NM1=N-1
  DO 7 I=1,NM1
  H=.25*(X(I+1)-X(I))
  DO 8 J=1,4
  XI=X(I)+H*FLOAT(J-1)
  YI=CURV2(XI,N,X,Y,YP,SIGMA,IT)
  WRITE(KE,9) I,J,XI,YI
9  FORMAT(5X,13,2X,11,5X,F15.5,2X,F15.5)
8  CONTINUE
7  CONTINUE
  STOP
  END
```

```

FUNCTION CURV2(I,N,X,Y,YP,SIGMA,IT)
DIMENSION X(N),Y(N),YP(N)
S=X(N)-X(1)
C DENORMALIZEAZA SIGMA
  SIGMAF=ABS(SIGMA)*FLOAT(N-1)/S
C IF IT.NE.1 INCEPE CAUTAREA DE UNDE A FOST TERMINAT PROCESUL ANTERIOR
C ALTALU, START DELA CAPAT.
  IF(IT.EQ.1) 11=2
C CAUTA INTERVALUL
  10 DO 20 1=11,N
    IF(X(1)-1) 20,20,30
  20 CONTINUE
  1=N
C CAUTA ASIGURAREA INTERVALULUI CORECT
  30 IF(X(1-1).LE.7 .OR. 7.LE.X(I)) GO TO 40
C REINCEPE CAUTAREA SI REPUNE 11
C (INPUT "IT" A FOST INCORECT)
  11=2
  GO TO 10
C FORMULEAZA SI REALIZEAZA INTERPOLAREA
  40 DEL1=1-X(1-1)
  DEL2=X(1)-1
  DELS=X(1)-X(1-1)
  EXPS1=EXP(SIGMAF*DEL1)
  SINHD1=.5*(EXPS1-1./EXPS1)
  EXPS=EXP(SIGMAF*DEL2)
  SINHD2=.5*(EXPS-1./EXPS)
  EXPS=EXPS1*EXPS
  SINHS=.5*(EXPS-1./EXPS)
  CURV2=(YP(1)*SINHD1+YP(1-1)*SINHD2)/SINHS+((Y(I)-YP(I))*DEL1+
  ((Y(1-1)-YP(1-1))*DEL2)/DELS
  11=1
  RETURN
END

```

```

SUBROUTINE CURV1 (R, X, Y, SLP1, SLP2, YP, TEMP, SIGMA)
DIMENSION X(N), Y(N), YP(N), TEMP(N)
NM1= N-1
NP1= N+1
DELX1= X(2)-X(1)
DX1= (Y(2)-Y(1))/DELX1
C DETERMINA DERIV. IN EXTREMITATI DACA E NECESAR
IF (SIGMA.LI.0.) GO TO 50
SLP1= SLP1
SLPN= SLPN
C DENORMALIZEAZA FACTORUL DE TENSIUNE
10 SIGMAF= ABS(SIGMA)*FLOAT(N-1)/(X(N)-X(1))
C CONSTRUESTE MEMBRUL DREPT SI SISTEMUL TRIDIAGONAL PENTRU YP
C SI EXECUTA ELIMINAREA INAINTE
DELS= SIGMAF*DELX1
EXPS= EXP(DELS)
SINHS= .5*(EXPS-1./EXPS)
SINHIN= 1./ (DELX1*SINHS)
DIAG1= SINHIN*(DELS*.5*(EXPS+1./EXPS)--SINHS)
DIAGIN= 1./DIAG1
YP(1)= DIAGIN*(DX1-SLP1)
SPDIAG= SINHIN*(SINHS-DELS)
TEMP(1)= DIAGIN*SPDIAG
IF (N.EQ.2) GO TO 30
DO 20 I= 2, NM1
DELX2= X(I+1)-X(I)
DX2= (Y(I+1)-Y(I))/DELX2
DELS= SIGMAF*DELX2
EXPS= EXP(DELS)
SINHS= .5*(EXPS-1./EXPS)
SINHIN= 1./ (DELX2*SINHS)
DIAG2= SINHIN*(DELS*(.5*(EXPS+1./EXPS))--SINHS)
DIAGIN= 1./ (DIAG1+DIAG2-SPDIAG*TEMP(I-1))
YP(I)= DIAGIN*(DX2-DX1-SPDIAG*YP(I-1))
SPDIAG= SINHIN*(SINHS-DELS)
TEMP(I)= DIAGIN*SPDIAG
DX1= DX2
DIAG1= DIAG2
20 CONTINUE
30 DIAGIN= 1./ (DIAG1-SPDIAG*TEMP(NM1))
YP(N)= DIAGIN*(SLPN-DX2-SPDIAG*YP(NM1))
C EXECUTA SUBSTITUTIA INAPOI
DO 40 I= 2, N
IBAK= NP1-I
YP(IBAK)= YP(IBAK)-TEMP(IBAK)*YP(IBAK+1)
40 CONTINUE
RETURN
50 IF (N.EQ.2) GO TO 60
C DACA NU SINT DATE DERIVATELE IN PUNCTELE EXTREME, UTILIZEAZA INTERPOL
CPOLINOMIALA DE ORDINUL DOI ASUPRA DATELOR, PT. VALORI IN PCT. EXTREME.
DELX2= X(3)-X(2)
DELX12= X(3)-X(1)
C1= -(DELX12+DELX1)/DELX12/DELX1
C2= DELX12/DELX1/DELX2
C3= -DELX1/DELX12/DELX2
SLP1= C1*Y(1)+C2*Y(2)+C3*Y(3)
DELN= X(N)-X(NM1)
DELNM1= X(NM1)-X(N-2)
DELNN= X(N)-X(N-2)
C1= (DELNN+DELN)/DELNN/DELN
C2= -DELNN/DELN/DELNM1
C3= DELN/DELNN/DELNM1
SLPN= C3*Y(N-2)+C2*Y(NM1)+C1*Y(N)
GO TO 10
C DACA SINT DOUA DATE PUNCTE SI FARA DERIVATE UTILIZEAZA LINEA DE

```

* C PENTRU CURBA
 60 YP(1) = 0
 YP(2) = 0
 RETURN
 END