

Oponentský posudek disertační práce:

The spectroscopic study of cold ions in plasma and ion trap

doktoranda

Mgr. Petra Hlavenky.

Předkládaná práce se zabývá studiem iontů H_3^+ , H_2D^+ a D_2H^+ ve výbojovém plazmatu i v iontové pasti pomocí spektroskopické metody "cavity ringdown spectroscopy (CRDS)". **Aktuálnost** předkládané práce lze shrnout v několika základních bodech: výše zmíněné ionty jsou důležité jak z praktického hlediska tak i z hlediska základního poznání.

1) Lze je považovat za nejčtenější polyatomické molekuly v meziplanetárním prostoru a vzhledem ke svému většinovému zastoupení a k relativně nižší protonové afinitě H_2 ve srovnání s jinými molekulami hrají tyto ionty klíčovou úlohu v chemii vesmíru.

2) Navíc otázka disociativní rekombinace iontu H_3^+ s elektronem je rovněž jedním z fundamentálních procesů ve vesmíru i jinde v plazmatu, která přes dlouhodobou snahu nebyla stále ještě s konečnou platností zodpovězena.

3) Z hlediska bazálního výzkumu představují ionty H_3^+ a odpovídající deuterované specie ideální testovací systémy pro vývoj sofistikovaných teoretickým metod pro výpočty polyatomických molekul. Malý počet elektronů spolu s malou hmotností atomových jader umožňuje vyvíjet *ab initio* metody, které zahrnují efekty nad rámec obecně užívané Born-Oppenheimerovy aproximace apod. Výsledky takových kvantově chemických výpočtů hyperploch potenciální energie lze nejlépe srovnávat s měřeními frekvencemi vibračních a rotačních přechodů v molekule.

Tedy měření rekombinačního koeficientu iontu H_3^+ , měření nových spektrálních čar iontů H_2D^+ a D_2H^+ i měření stavově selektovaných ion-molekulových reakcí iontu D_2H^+ presentovaná v této práci jsou vysoce aktuální témata ve fyzice plazmatu a mezihvězdných ionizovaných prostředí.

Rovněž v práci **použitá experimentální metoda** si zaslouží pozornost a respekt. Běžně užívaná spektroskopická metoda CRDS je zde aplikována jako diagnostický nástroj pro studium procesů v plazmatu. Za tímto účelem byla rozšířena o měření časových závislostí příslušných absorpčních čar, které přinášejí informaci o časovém vývoji dohasínajícího plazmatu. Autor nápaditě vyřešil problém synchronizace principiálně kontinuálního laserového měření s pulzním spínáním plazmatu. Autorovou ideou je zřejmě rovněž "general iterative algorithm" jehož zavedení bylo zřejmě nezbytné ke spolehlivému vyhodnocování naměřených dat. Obecně je zřejmě třeba autorovi připsat kredit za vybudování systému sběru dat a jejich vyhodnocování, které jsou hlavní novelizací předkládané metody oproti ostatním obecně užívaným variantám CRDS. Použití laseru ve spojení s iontovou pastí presentované v kapitole 2.2 je přímější aplikace, nicméně i tato metoda (LIR) podstatnou měrou rozšiřuje použitelnost pasti ke sledování reakcí iontů selektivně vzbuzených fotony do vyšších stavů.

Výsledkem předkládané práce byl nejen vývoj a zavedení nových metod ale i měření výše uvedených iontů. Jedním z výsledků bylo měření rychlostní konstanty disociativní rekombinace iontu H_3^+ s elektronem v mikrovlnném plazmatu. Přes velkou důležitost tohoto parametru v modelech plazmatu a přes více než 30 let úsilí o jeho změření zůstává jeho přesná hodnota neznámá. Autor naměřil hodnotu ve velice dobré shodě s jinými měřeními v dohasínajícím plazmatu. Navíc díky selekci kvantových stavů v CRDS ukázal, že tato hodnota rekombinačního koeficientu odpovídá iontům v základním vibračním stavu. Neúplná shoda těchto výsledků s měřeními ze "storage ring" je předmětem pokračující diskuse, která nijak nesnižuje jejich důležitost. Jedním z nejdůležitějších výsledků spektroskopie iontů H_2D^+ a D_2H^+ bylo změření 6 nových absorpčních linií ve velmi dobré shodě s nejnovějšími teoretickými výpočty. Poslední experiment v práci presentovaný demonstroval možnost studovat laserem indukované reakce v iontové pasti při velmi nízkých teplotách < 10 K. O významu výše uvedených výsledků i o jejich přijetí mezinárodní vědeckou komunitou svědčí publikace autorových článků v časopisech jako *Philosophical Transactions of the Royal Society A* nebo *International Journal of Mass Spectrometry* atd. Úctyhodných 6 autorových publikací celkem je k práci

připojeno.

Experimenty navržené a vyvinuté v rámci této práce mají rozhodně potenciál dále rozvíjet jak obor studium plazmatu (např. další měření rekombinační konstanty v jiných oborech pracovních tlaků) tak optickou spektroskopií (např. požití vyvinuté CRDS aparatury ve spektroskopii iontů H_3O^+ , autorem zmiňované, či H_3O_2^+ a dalších). Co se aplikace výsledků týká, v nejrůznějších modelech plazmatu a mezihvězdného prostoru má samozřejmě velký význam měřená rekombinační konstanta. Dále naměřené vlnočty H_2D^+ a D_2H^+ iontů rozšíří databázi absorpčních čar těchto důležitých species. V neposlední řadě nově vyvinuté metody mohou sloužit jako diagnostický nástroj v různém plazmatu.

Co se formálního stránky práce týká, je třeba vyzdvihnout autorovu snahu napsat práci v anglickém jazyce, což by dle mého názoru měl být standard dobrých disertačních a diplomových prací. Jazykově je práce na relativně slušné úrovni. Autor se dopustil některých drobných a formálních chyb, které však nejsou na úkor srozumitelnosti textu (např. používání zkrácených forem: aren't, weren't, couldn't, etc., které není vhodné ve formálním a odborném textu; záměny "hop" a "hoop" ve výrazech "mode hop" na str. 22 či "proton hop", str. 76; a další drobné chyby -seznam mohu případně vypracovat). Některé kapitoly, jako např. "Chapter 3" jsou napsány velice přehledně a srozumitelně a dokumentují autorovu schopnost pochopit a dále stručně sumarizovat esenciální prvky komplikovanější kvantové teorie. V jiných případech -pravděpodobně triviálních- však bližší vysvětlení poněkud postrádám. A tím se dostávám k první otázce, kterou bych autorovi rád položil.

1) Kapitola 2.1.1.2 velice přehledně vysvětluje princip CRDS v pulsním režimu -co a jak se měří a jaká informace z toho plyne. V následující kapitole 2.1.1.3, která pojednává o cw-CRDS, autor ukáže na principu Fabry-Perotova rezonátoru jakým způsobem vstupuje laserové záření do rezonátoru. Mohl by autor při obhajobě stručně shrnout i standardní způsob měření v cw-CRDS.

2) Obrázek 4.8 na str. 57 ukazuje data vyhodnocená autorovou metodou GIA s různým počtem iterací, která potom odpovídají různým hodnotám rekombinačního koeficientu α . Po průběhu 2 iterací se α změní o 10% a po dalších 3 iteracích o 23%. Jak by to vypadalo po dalších iteracích a lze výslednou hodnotu α považovat za konvergovanou? Také zřejmě iterační metoda vkládá do dat "zákmit" na začátku klesání, viz. obr. 2.8 na str. 19. Obdobný velmi silný "zákmit" je patrný i na obr. 4.8. Nemůže mít vliv na hodnotu α ?

3) Iontové signály ArH^+ a ArD^+ v obr. 5.10 zřejmě pocházejí z reakcí iontů vzbuzených v iontovém zdroji a jsou řádově větší než signály z reakcí D_2H^+ iontu vzbuzeného laserem. Na tyto reakce lze tedy usuzovat pouze z úbytku signálu iontu D_2H^+ presentovaného na obr. 5.11 b). Bylo by možné zvýšit počet excitovaných a tudíž reagujících iontů použitím mnohonásobného průchodu laseru ("white cell, Herriott cell")?

Závěrem bych rád shrnul, že předkládaná práce je podle mého názoru na velmi dobré úrovni a rozhodně prokazuje předpoklady autora k samostatné tvořivé práci a doporučuji ji k obhajobě.

V Praze, dne 25. 4. 2007

Míchal Fárník

