

# Oponentský posudek disertační práce

Studijní program: P4f-1 Teoretická fyzika, astronomie a astrofyzika

Student: RNDr. Dávid Hvizdoš

Název: Modeling the dissociative recombination of light ions

Oponent: Mgr. Petra Ruth Kaprálová, Ph. D.

Pracoviště: Fyzikální ústav AV ČR, Oddělení radiální a chemické fyziky.

Autor se v disertační práci zabývá srážkami elektronu s lehkým dvouatomárním kationtem ( $H_2^+$ ,  $HeH^+$ ) při nízkých energiích, což jsou procesy, které se vyskytují v chemii vesmíru. Výsledkem srážky jsou buď dva neutrální fragmenty, atomy (disociační rekombinace), případně dochází k vibrační excitaci kationtu (neelastický rozptyl). Cílem práce bylo zdokonalit existující teoretické postupy pro výpočet srážkových průřezů těchto procesů pro obecně různé molekulární kationty  $XY^+$  a tohoto cíle bylo dosaženo.

Autor vychází z metody „energy-independent frame transformation“ (FT) a „multichannel quantum defect theory“, čímž navazuje na teoretické práce Greena, Hamiltona a Kokoouline (2002-2003). Tato metoda se v posledních letech stala známá a využívaná díky své výpočetní efektivnosti, avšak zahrnovala několik aproximací a teoretických nejasností.

## Nepřímý mechanismus

Základním fyzikálním předpokladem výpočtů je uplatnění tzv. nepřímého mechanismu při nízkých kolizních energiích. Jde o rámcovou představu, že kinetická energie přichozícího elektronu přechází do excitace vzájemného pohybu jader, nikoliv do elektronické excitace elektronového obalu kationtu (do výpočtu vstupují Rydbergovy stavy neutrální dvouatomové molekuly odpovídající ionizačnímu prahu jednoho elektronového stavu kationtu).

Autor se ve větší části disertační práce zabývá procesy, v nichž se jiný (tj. přímý) mechanismus neuplatňuje. Nejprve je studován proces  $H_2^+ + e^-$  pro symetrii  $^1\Sigma_u^+$  v rámci semikvantitativního dvoudimenzionálního modelu. Tento model byl vyřešen pomocí původní metody FT (kapitola 2) a dvěma dalšími nezávislými výpočetními metodami, tj. výpočtem na dvoudimenzionální mřížce (kapitola 1) a pomocí teorie R-matice (kapitola 3), které slouží jako srovnávací výpočty pro vyhodnocení a odstranění aproximací u původní metody FT. Autor docílil zdokonalené metody, tzv. energeticky závislé FT (kapitola 4), která dosahuje relativní chyby účinných průřezů v rozmezí 0,1% – 1% ve srovnání s přesnými výpočty.

Zdokonalenou, energeticky závislou metodu FT autor uplatnil pro přesný teoretický výpočet účinných průřezů a rychlostních konstant disociační rekombinace  $HeH^+ + e^- \rightarrow H + He$  (kapitola 5), čímž přispěl k řešení aktuální otázky týkající se relativního nadbytku kationtu  $HeH^+$ , jak byl nedávno naměřen v nebulě NGC 7027. Výsledky získané autorem jsou ve shodě se současným měřením v zařízení „cryogenic storage ring“ modelující prostředí kryogenní teploty.

V rámci poslední kapitoly (kapitola 6) autor provedl přípravné výpočty pro budoucí implementaci energeticky závislé metody FT na přímý mechanismus disociační rekombinace, kdy při srážce dochází k energetické excitaci stavů elektronového obalu kationtu. Jako modelový systém vybral opět

nízkoenergetickou srážku vodíkového kationtu s elektronem, avšak v symetrii  $^1\Sigma_g^+$ , kdy se přímý i nepřímý mechanismus vzájemně kombinují. Přípravný výpočet zahrnoval vytvoření kvalitativního dvoudimenzionálního modelu pro zpřažené elektronické stavy kationtu v interakci s elektronem. Pomocí tohoto modelu autor uskutečnil výpočty reakčních průřezů pomocí teorie R-matice, které budou sloužit jako srovnávací výsledky pro plánovaný vývoj energeticky závislé metody FT.

### **Energeticky závislá metoda FT se zpětnou propagací**

Klíčovou veličinou pro výpočty metodou FT je kvantový defekt pro přichozí elektron zachycený do Rydbergových stavů neutrální molekuly. Získává se pomocí výpočtů elektronické struktury při dané vzdálenosti jader, přičemž v původní verzi metody FT je tato veličina aproximativně považována za energeticky nezávislou. Autor názorně ilustroval, jak tato veličina mírně závisí na energii a prokázal citlivost disociačních účinných průřezů na malé změny její hodnoty.

Úprava původní metody FT pro správné započítání energetické závislosti všech veličin včetně kvantového defektu vyžadovala několik nových teoretických kroků, které teprve umožnily obnovit její numerickou stabilitu. Autor dále odhalil, že předpoklad energetické nezávislosti veličin u původní verze metody FT snižoval negativní dopad její další aproximace, totiž Born-Oppenheimerovy (BOA) uvnitř reakční oblasti, a vysvětlil princip vyrušení obou chyb.

Autor testoval platnost BOA pomocí srovnávacího výpočtu a výsledkem bylo zjištění, že BOA platí pouze pro poměrně úzké reakční oblasti o poloměru několika bohrů. Na základě tohoto zjištění navrhl originální postup tzv. „backpropagation“ (výše překládám jako „zpětná propagace“), který umožnil použití BOA pouze v úzké reakční oblasti, kde je skutečně platná. Tímto posledním krokem teprve získal metodu se započtenými energetickými závislostmi, která svou přesností předčí původní energeticky nezávislou metodu FT.

### **Nehermitovská báze pro disociační kontinuum**

Původní metoda FT využívá k výpočtu reakčních průřezů Siegertovy stavy systému, které obsahují vázané stavy a nehermitovské póly S-matice (rezonance, anti-rezonance a anti-vázané stavy). Siegertovy stavy tvoří úplnou bázi, proto se nabízí jejich využití pro diskretizaci kontinua, která je zpravidla mnohonásobně výpočetně úspornější nežli odpovídající numerická diskretizace hermitovského kontinua.

Autor poprvé podal rigorózní důkaz pro vyjádření transformované S-matice v bázi Siegertových stavů při použití speciálního funkcionálu, který pro tuto bázi nahrazuje skalární součin a definuje relace úplnosti. Dále provedl numerický test nehermitovské formulace reakčních průřezů pomocí „multichannel quantum defect theory“, kde použil část Siegertovy báze (vázané stavy a rezonance, zatímco anti-vázané stavy a anti-rezonance nebyly použity). Tato implementace nehermitovské teorie, používaná u původní metody FT, je však zjednodušená, přičemž autor numericky ukázal, že skutečně vede k systematické chybě poblíž otevření kanálů pro disociační rekombinaci. Proto jako jinou variantu nehermitovské báze použil řešení pomocí externího komplexního škálování Hamiltoniánu, které zahrnuje navíc také stavy, které se obvykle nazývají jako „rotované kontinuum“, a je známo, že jsou zodpovědné za nerezonanční rozptyl. Tímto krokem byly eliminovány systematické chyby poblíž otevření kanálů pro disociační rekombinaci, čímž autor zároveň podal numerickou evidenci negativního vlivu zanedbání nerezonančního rozptylu u původní metody FT.

### **Celkové zhodnocení**

Disertační práce je přínosem k teorii a numerickým metodám pro modelování srážkových procesů lehkých kationtů a elektronů při nízkých energiích. Jejím výsledkem je rychlá výpočetní metoda, která poskytuje

přesné účinné průřezy disociační rekombinace a vibrační excitace v rámci nepřímého mechanismu a nabízí možnost dalšího rozšíření pro zahrnutí přímého mechanismu.

Vypracování disertační práce zjevně obnášelo vlastní výpočetní implementaci několika náročných teorií kvantové mechaniky a vyžádalo si vlastní nová řešení, které použité kvantové teorie rozšiřují. O vědecké úrovni a významu této práce svědčí skutečnost, že autor její výsledky publikoval v rámci čtyř článků v prestižních vědeckých časopisech. Obzvláště zmíním příspěvek autora k probíhající vědecké debatě ohledně vysvětlení nadbytku kationtu  $\text{HeH}^+$  v nebulě NGC 7027, který vyšel v časopise Physical Review Letters.

Formální zpracování disertační práce je uspokojivé. Použité teoretické metody jsou důsledně doloženy matematickými vzorci, logický postup je správný a srozumitelný, výsledky jsou detailně komentovány a doloženy ilustracemi. Zájmu širšího publika nejen z řad studentů by podle mého názoru posloužilo, kdyby disertační práce obsahovala navíc také stručný pedagogický úvod do méně běžných teorií, což se týká zejména teorie kvantového defektu, nehermitovské teorie a teorie R-matice. Některé veličiny jako modelový dvoudimenzionální potenciál  $\text{H}_2$  či vlnové funkce rezonancí by bylo možné ilustrovat prostorovými obrázky, což by mohlo čtenáři napomoci ke konkrétnější fyzikální představě. Některé části, zejména týkající se vlastních nových metod jako „backpropagation“, by mohly být vysvětleny podrobněji, např. s větším ohledem na konkrétní implementační kroky, případně s použitím schematických grafických ilustrací.

#### **Otázka k obhajobě**

Otázka k obhajobě se týká využití nehermitovských spekter k výpočtu účinných průřezů. Bylo by případně možné v rámci dané metody („multichannel quantum defect theory“) využít všechny póly S-matice včetně anti-vazebných stavů a anti-rezonancí?

#### **Závěr**

Disertační práce splňuje předpoklady autora k samostatné tvořivé vědecké práci.

19. března 2021, Petra Ruth Kaprálová