

Posudek na dizertační práci Mgr. Petra Kubelíka: „Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací: aplikace ve studiu nestabilních částic ve výbojovém a ablačním plazmatu“.

Předložená práce p. Kubelíka se věnuje zpracování a interpretaci spektrálních měření metodou Fourierovy emisní spektroskopie v dalekém infračerveném oboru. Tato metoda se hodí buď ke studiu molekulárních spekter nebo ke zkoumání přechodů mezi vysokými energetickými stavy atomů, kde energetické hladiny leží dostatečně blízko, aby přechody mezi nimi spadaly právě do IR oboru. V práci se lze setkat s oběma těmito případy, molekulární přechody jsou reprezentovány molekulárními spektry HCN a přidružených sloučenin, atomové spektra kovů skupiny Ia (Na, K, Cs) a Ib (Cu, Ag, Au), které jsou důležité pro astrofyziku v IR oblasti dnes realizovanou pomocí družic. Fourierova spektroskopie vyžaduje v principu určitý konečný časový interval, během kterého je snímán interferogram, nicméně, opakovaným snímáním spekter časově proměnného zdroje po vhodně zvolenou dobu lze bez podstatné ztráty spektrálního rozlišení naměřit nikoliv pouze integrální, ale i časově rozlišená spektra. Těžištěm práce je celkem 9 vevázaných prací uveřejněných bez výjimky ve velmi dobrých časopisech se zavedeným přísným recenzním řízením (The Journal of Molecular Chemistry, The Journal of Physical Chemistry, Journal of Physics B, Physical Review A, Astronomy and Astrophysics), takže tím by recenzentova úloha mohla skončit s odkazem na to, že větší část předkládané práce již jednou recenzním řízením úspěšně prošla a to dokonce prostřednictvím specialistů na mezinárodní úrovni. V úvodní části (34 stran) autor však objasňuje svůj příspěvek k těmto pracím publikovaným ve spoluautorství a k němu si dovoluji se podrobněji vyjádřit, i vzhledem k tomu, že vlastní IR spektroskopie, jejíž výsledky a získaná data tvoří větší část obsahu vevázaných prací, není můj obor. Tímto zúžením nechci naznačit, že tyto originální práce na mě neudělaly velmi dobrý dojem jednak díky pouhému objemu získaných spektroskopických dat a hlavně jejich důsledným srovnáním s kvantově mechanickými výpočty vysokých energetických hladin atomů I. skupiny. Troufám si odhadnout, že tyto práce se stanou vyhledávaným zdrojem pro každého, kdo se zajímá o spektroskopii v IR oboru, tedy především pro astrofyziky, což už jen samo o sobě jim zajišťuje dlouhodobý dobrý citační ohlas. Emisní spektroskopie však dále vyžaduje intenzivní zářící zdroj, jehož světlo obsahuje příslušné emisní čáry, což je nejlépe realizováno impulsním zdrojem buď prostřednictvím periodického výboje v plynném prostředí nebo, v případě pevných materiálů (kovů či jejich solí), může být potřebný zdroj tvořen zářícím plazmatem generovaným laserovou ablací. Impulsní provoz zdroje dovolující zejména v případě výbojky dosáhnout vysokého špičkového zářivého výkonu, je pak možno vhodným trikem synchronizovat s časovým režimem Fourierova spektrometru a získat tak časově proměnná spektra. Kromě toho ovšem časově proměnný režim vnáší do celé úlohy aspekt doby života excitovaných stavů a relaxačních dob, z nichž je možno vytáhnout i další fyzikální informace kromě čistě spektroskopických. To platí zejména pro molekulární spektra HCN měřená pomocí

impulsní výbojky. Aby bylo příslušné relaxační děje při zapnutí a vypnutí výbojky popsat, musel být vytvořen poměrně komplikovaný model výbojového prostředí ve výbojce, které je složitou směsí reagujících molekul plynných prekursorů skupin –CN, dalších přítomných radikálů a ostatních reakčních produktů skládajících dohromady komplikovaný plazmochemický proces ve výbojce probíhající. Je k tomu potřeba též uvážit, že ačkoliv výbojka z hlediska těžkých částic zůstává studená, vnitřní stupně volnosti přítomných radikálů a molekul jsou energeticky buzeny elektronovým plynem, jenž je termodynamicky oddělen od těžkých složek směsi a je charakterizován vlastní elektronovou teplotou, která může být podstatně vyšší než je teplota zbytku náplně. To se projevuje zvýšenou reaktivitou těchto složek a vznikem sloučenin, které by v termodynamicky rovnovážném prostředí vůbec nevznikaly. Tyto sloučeniny a jejich relaxační doby mohou být pak sledovány pomocí IR spekter v podobě rotačně-vibračních pásů a jejich časových závislostí. Poměrně jednodušší je situace v laserovém ablačním plazmatu, které je většinou v termodynamické rovnováze a dá se tudíž popsat metodami rovnovážné chemické kinetiky. V případě výbojového plazmatu, kde rozhoduje výběr podstatných procesů určujících v termodynamicky nerovnovážném prostředí evoluci koncentrací jednotlivých složek, stupeň excitace jejich zejména vibračních spekter atd., je třeba mít k sestavení úspěšného modelu značnou dávku fyzikální intuice a zkušenosti, na jejichž základě lze pak formulovat takový úspěšný model. Z předložených grafů měřeného průběhu časové závislosti intenzity spektrálních čar, které velmi dobře odpovídají předpověděným závislostem, je zřejmé, že autor měl při formulaci příslušného modelu šťastnou ruku a že se mu podařilo vystihnout při interpretaci časové závislosti spekter to nejpodstatnější. Výstupem práce je tudíž i počítačový program usnadňující tuto interpretaci časové závislosti molekulárních spekter. Samozřejmě, je velice obtížné najít po literatuře příslušné reakční konstanty a někdy to, zejména v případě těch, co jsou závislé na elektronové teplotě, není ani možné a je nutno je pracně odvozovat ze silně nejistých účinných průřezů a za zjednodušujících předpokladů o elektronové rozdělovací funkci. Část nejistoty lze sice odstranit pomocným měřením např. elektronové teploty, jak v práci zmíněno, ale bez určitého stupně fitování volných parametrů modelu se obejít nelze. Zajímalo by mě tedy, do jaké míry musel autor využít fitování, aby docílili tak pěknou shodu s experimentem, jaká je patrna z grafů 6 a 7 týkajících se hlavně spekter –CN na str. 23-24?

Práci jejím pojetím a řadou již zveřejněných výsledků lze rozhodně považovat za velmi solidní závěr doktorandského studia p. Kubelíka. Vzhledem k tomu a též vzhledem k výše uvedené úspěšné metodě interpretace časové závislosti molekulárních spekter bych si dovolil doporučit, aby byla přijata jako práce dizertační.

V Praze, 25/6 2012

RNDr. Karel Rohlena, CSc.

FZÚ AV ČR