

Posudek dizertační práce

Kandidát: Martin Váňa

Název: A model of resonant collisions of electrons with molecules and molecular ions

Tématem dizertační práce je teoretické studium srážky elektronu s lehkými dvouatomovými molekulami, konkrétně procesy vibrační excitace, disociativního záchytu a disociativní rekombinace. V případě vibrační excitace a disociativního záchytu se práce omezuje na studium rezonanční srážky, která tvoří hlavní příspěvek k těmto účinným průřezům. Studované reakce hrají důležitou úlohu v celé řadě procesů od fyziky plazmatu, ranného vesmíru, až po biologické aplikace při studiu radiačního poškození DNA. O důležitosti vybraného tématu tedy není pochyb.

Předkládaná práce si klade za cíl nikoliv přesnou kvantitativní předpověď účinných průřezů pro konkrétní molekuly, ale místo toho se zaměřuje na identifikaci fyzikálních mechanismů, které jsou zodpovědné za experimentálně pozorované struktury v těchto účinných průřezích jako je např. nepravidelný tvar peaků v účinných průřezích pro vibrační excitaci. V tomto částečně navazuje na předchozí publikace školitele, ve které byly některé z těchto otázek již řešeny, ale celý problém srážky elektronu s molekulou byl formulován nečasově. Novým přínosem této práce je použití časové formulace teorie rozptylu, která umožňuje jasnou a intuitivní interpretaci obdržených účinných průřezů. Zcela nová je pak aplikace této metody pro studium disociativní rekombinace a navíc s tou výhodou oproti jiným metodám, že umožňuje výpočet účinných průřezů s rozlišením finálních stavů molekuly.

Úvod do problematiky, formulace použitého modelu a jeho numerické řešení jsou popsány v první části. Systém elektron-molekula je popsán jednoduchým modelem sestávajícím z jednoho elektronického a jednoho jaderného stupně volnosti, které spolu interagují pomocí modelového sféricky symetrického potenciálu krátkého dosahu. Řešení je obdrženo pro tu parciální vlnu nalétávajícího elektronu, která tvoří dominantní příspěvek ke studovaným účinným průřezům. K numerickému řešení tohoto modelu je použita kombinace ověřených sofistikovaných metod pro diskretizaci prostoru (FEM-DVR a ECS) a pro integraci v čase (Crank-Nicholson). Vzhledem k tomu, že popisu numerických metod je věnována celá samostatná kapitola tak je škoda, že práce obsahuje pouze velmi krátkou zmínku o vyvinutých počítačových programech a jejich struktuře.

V kapitole 3 je studován mechanismus vibrační excitace a disociativního záchytu v molekulách N_2 , NO a F_2 . Dále jsou v kapitole srovnány tři různé metody výpočtu elementů S -matice z časové vlnové funkce a v části 3.1 je přesvědčivě ukázáno, že kontroverzní výsledky pro molekulu N_2 publikované v článku od Shandilya et al jsou skutečně chybné. Klíčovým zjištěním této kapitoly je, že v případě molekuly F_2 nelze použít Bornovu-Oppenheimerovu aproximaci při studiu rezonanční dynamiky jader a v případě molekuly NO je nutné vzít při interpretaci účinných průřezů v úvahu i příspěvky amplitud pro vícenásobné oscilace jader a jejich interferenci. V některých dvouatomových molekulách tedy nelze použít tradiční, tzv. Bumerangový model, který vícenásobné oscilace jader nezahrnuje. Animace přiložené k práci důležitost mechanismu vícenásobné oscilace názorně ilustrují. Závěr této zajímavé kapitoly ovšem přímo vybízí k hlubší diskuzi o možnosti zobecnění obdržených výsledků. Jaké vlastnosti musí mít molekula, aby při studiu rezonanční dynamiky jader bylo použití Bornovy-Oppenheimerovy aproximace neadekvátní a u jakých molekul nelze zanedbat příspěvky vícenásobných oscilací jader? Na druhou stranu velmi oceňuji preciznost, se kterou byly provedeny všechny numerické simulace a srovnání s nečasovou formulací problému, která přesvědčuje o správnosti dosažených výsledků a numerické stabilitě implementovaných metod. Dále hodnotím pozitivně práci věnovanou názorné vizualizaci časového vývoje vlnové funkce, která je obsažena v příloze.

Závěrečná a bezpochyby nejlepší kapitola je věnována studiu disociativní rekombinace elektronu s H_2^+ . Tento systém se podstatně liší od předchozích tím, že interakce elektron-molekula obsahuje dlouhodobou Coulombickou složku a chybí rezonanční stav potenciálového typu (*shape resonance*) což výrazně mění dynamiku srážky. Časový vývoj vlnové funkce je popsán velice srozumitelně v části 4.1 a v závěru kapitoly je interpretován s pomocí výpočtů populačních funkcí jako přenos excitace mezi vibračními a elektronickými (Rydbergovskými) stavy v molekule. Ostré peaky a minima v účinných průřezích jsou interpretovány jako dlouho žijící Rydbergovské stavy a Ramsauer-Townsendova minima. V kapitole jsem nenašel žádné srovnání s experimentem nebo s výpočty jiných autorů, které ale existují. Jakým způsobem se tedy dokážeme přesvědčit o tom, že použitý model je pro tuto reakci a molekulu realistický?

Závěrem musím poznamenat, že v případě dizertační práce bych očekával daleko hlubší rešerši publikované literatury. Například postrádám odkazy na mnohé práce I. I. Fabrikanta, B. Nestmanna, W. Domckeho, L. S. Cederbauma a dalších. Zejména překvapuje absence citace přehledového článku školitele z roku 2012, kde je tato rešerše provedena a také absence již zmíněných odkazů na experimenty a teorii pro disociativní rekombinaci elektronu s H_2^+ .

Nedostatky formálnějšího charakteru jsou ale vyváženy obsahovou stránkou práce, která je velice zajímavá, přináší originální výsledky a autor si dal práci s přípravou kvalitních ilustrací. Výsledky pro molekuly N_2 , NO a F_2 byly publikovány ve *Physical Review A* a publikace výsledků pro H_2^+ se připravuje. Tímto tedy práce přispívá k dalšímu rozvoji oboru. Velké množství provedených výpočtů, jejich kvalita a detailní analýza přesvědčuje o tom, že autor je schopen samostatné tvořivé práce a že bravurně ovládá použité sofistikované numerické metody a jejich implementaci. Dle mého názoru tedy předkládaná práce splňuje nároky kladené na dizertační práci a mohu ji doporučit k obhajobě.

Doplňující otázky pro kandidáta:

1. V části 1.2 je popsána konstrukce modelu pro rezonanční srážku elektronu s molekulou. Je tento model vhodný pro všechny typy elektronických rezonancí? Bylo by možné Váš model použít např. pro Feshbachovské rezonance?
2. V kapitole 3 studujete procesy vibrační excitace a disociativního záchytu. Zvažoval jste tyto výpočty doplnit také o výpočty impaktní disociace? Zajímalo by mě zda-li předpokládáte, že i v tomto případě budou výsledné účinné průřezy stejně citlivé na splnění Bornovy-Oppenheimerovy aproximace a na délce časového vývoje systému braného v úvahu. Také by bylo zajímavé srovnat velikost tohoto účinného průřezu s ostatními, které jste spočítal.
3. Molekula NO má permanentní dipólový moment v čemž se liší od ostatních Vámi studovaných molekul. Výsledná dipólová interakce elektronu s molekulou není sféricky symetrická a je středního dosahu. Jak tedy zdůvodníte adekvátnost vámi použitého sféricky symetrického potenciálu krátkého dosahu pro výpočty pro NO ? Bylo by obtížné modifikovat Váš model a počítačové programy, aby umožňovaly použití nesférického potenciálu? Byl efekt dipólového momentu na rezonanční dynamiku již dříve studován?
4. Ve čtvrté kapitole se Vaše výpočty omezují na jedinou parciální vlnu ($l = 1$). Díky absenci rezonančního stavu se ale domnívám, že v tomto případě se nejedná o proces, který je dominován příspěvkem jediné parciální vlny. Stačí omezení se na $l = 1$ k pochopení všech mechanismů, které zde probíhají nebo se bude dynamika podstatně lišit pro přicházející s-vlnu či d-vlnu?

Berlín, 6. září 2017

.....
Mgr. Zdeněk Mašín, Ph.D.
Max-Born-Institut
Berlín