



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Tomáš Taut

**Jaderná dynamika při rezonančních
srážkách elektronů s molekulami v
časově závislém formalismu**

Ústav teoretické fyziky

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Karel Houfek, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Praha 2024

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Děkuji svému vedoucímu Karlu Houfkovi za podporu a trpělivost a své rodině, které vděčím za všechno.

Název práce: Jaderná dynamika při rezonančních srážkách elektronů s molekulami v časově závislém formalismu

Autor: Tomáš Taut

Ústav: Ústav teoretické fyziky

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Karel Houfek, Ph.D., Ústav teoretické fyziky

Abstrakt: V této práci se věnujeme srážkám elektronů s dvouatomovými molekulami, zejména pak molekule kyslíku O_2 , v aproximaci lokálním komplexním potenciálem. Numericky řešíme jadernou dynamiku v časově závislém formalismu, pomocí kterého se snažíme objasnit tvar účinných průřezů vibrační excitace molekuly dopadem elektronu a především původ oscilací v účinném průřezu disociačního záchytu elektronu na molekule kyslíku.

Klíčová slova: kvantová mechanika, rezonance, časový vývoj, srážky elektronů s molekulami

Title: Nuclear dynamics of resonant electron-molecule collisions in the time-dependent formalism

Author: Tomáš Taut

Institute: Institute of Theoretical Physics

Supervisor: doc. RNDr. Karel Houfek, Ph.D., Institute of Theoretical Physics

Abstract: In this work, we focus on collisions of electrons with diatomic molecules, especially oxygen molecules O_2 , in the local complex potential approximation. We numerically solve nuclear dynamics in a time-dependent formalism, with the help of which we want to clarify the shape of the cross-sections of the vibrational excitation of molecules by the impact of an electron and, above all, the origin of oscillations in the cross-section of the dissociative electron attachment to an oxygen molecule.

Keywords: quantum mechanics, resonance, time evolution, electron-molecule collisions

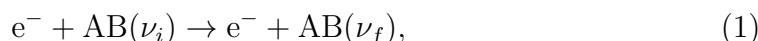
Obsah

Úvod	6
1 Jaderná dynamika	7
1.1 Neutrální molekula	7
1.2 Molekulový aniont	7
2 Numerické řešení	9
2.1 Výpočet vlastních stavů	9
2.2 Časový vývoj	10
2.2.1 Externí komplexní škálování	11
2.3 Konstrukce FEM-DVR báze	12
2.3.1 Báze na jednom elementu	12
2.3.2 Báze na celém intervalu	12
2.4 Maticové elementy operátorů v FEM-DVR bázi	13
3 Aplikace	15
3.1 Molekula N_2	15
3.1.1 Potenciály	15
3.1.2 Jaderná dynamika	16
3.2 Molekula O_2	19
3.2.1 Potenciály	19
3.2.2 Jaderná dynamika	20
4 Účinné průřezy disociačního záchyty pro různé parametry modelu	28
Závěr	32
Literatura	33
Seznam obrázků	35

Úvod

Srážky elektronů s molekulami představují zajímavou část molekulové fyziky, která byla již extenzivně zkoumána jak experimentálně, tak teoreticky [1, 2, 3], ale přesto stále skýtá mnoho zajímavých jevů a experimentálních výsledků, které doposud nebyly zcela vysvětleny.

K významným jevům odehrávajících se při rezonančních srážkách elektronu s dvouatomovými molekulami patří vibrační excitace (VE) spočívající ve změně vibračního stavu molekuly z počátečního stavu ν_i do koncového stavu ν_f



nebo disociační záchyt elektronu na molekule (DA)



V naší práci věnujeme velkou pozornost především rezonančním srážkám elektronů s molekulou kyslíku O_2 , které byly experimentálně zkoumány např. M. Allanem [4]. Poměrně nedávno V. Laporta, R. Celiberto a J. Tennyson [5] studovali disociační záchyt elektronu na této molekule a v příspěvku do účinného průřezu od nejnižší elektronické ${}^2\Pi_u$ rezonance pozorovali oscilace, které však blíže nediskutovali. V práci V. Alta a K. Houfka [6], ve které byly podrobně zkoumány procesy vibrační excitace a disociačního záchytu pro molekulu O_2 pomocí časově nezávislého formalismu v rámci nelokálního rezonančního modelu [2], byla představena domněnka, že toto oscilační chování při energiích elektronu těsně nad prahem disociačního záchytu je způsobeno interferencí dvou procesů, při kterých se jádra atomů buď hned vzdalují od sebe, nebo se nejprve přiblíží a teprve následně od sebe vzdalují. Hlavním cílem této práce je tuto domněnku ověřit pomocí numerického řešení jaderné dynamiky v časově závislém formalismu, při kterém ovšem pro jednoduchost budeme pracovat v rámci aproximace pohybu jader v lokálním komplexním potenciálu.

V celé práci jsou veškeré výsledky a relace uvedeny v atomových jednotkách, pro něž platí, že hodnota redukované Planckovy konstanty je $\hbar = 1$ a klidová hmotnost elektronu je $m_e = 1$. Meziatomové vzdálenosti jsou v jednotkách Bohrova poloměru $a_0 = 5.291772 \times 10^{-11}$ m a účinné průřezy v jednotkách $a_0^2 = 2.800285 \times 10^{-21}$ m². V atomových jednotkách je jednotkou energie 1 hartree = 4.359748×10^{-18} J a jednotkou času 1 a.u. = 2.418884×10^{-17} s.

1 Jaderná dynamika

Teorie jaderné dynamiky záporných molekulových iontů, které dočasně vznikají během rezonančních srážek elektronů s molekulami, byla shrnuta v přehledovém článku W. Domckeho [2]. V tomto článku je podrobně popsána nelokální teorie těchto procesů, která přesahuje rámec této práce, a dále aproximace tzv. lokálním komplexním potenciálem, též známá jako boomerangový model [7], kterou v této práci použijeme v časově závislém formalismu.

1.1 Neutrální molekula

Mějme systém neutrální molekuly, kterým může být například molekula kyslíku O_2 nebo molekula dusíku N_2 , který se nachází v základním elektronickém stavu. Potenciál pro pohyb jader v Bornově-Oppenheimerově aproximaci budeme modelovat Morseovým potenciálem ve tvaru

$$V_0(r) = D_0(e^{-2\alpha_0(r-r_0)} - 2e^{-\alpha_0(r-r_0)}) + E_{ea}, \quad (1.1)$$

kde r označuje vzdálenost jader molekuly a E_{ea} elektronovou afinitu, kterou přidáváme, aby byla nulová energie dána asymptotikou potenciálu záporného iontu pro $r \rightarrow \infty$. Parametr D_0 odpovídá hloubce potenciálu v rovnovážné poloze r_0 a α_0 šířce potenciálu.

Hamiltonián H_0 , který popisuje vibrační pohyb neutrální molekuly, má tvar

$$H_0 = -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_0(r), \quad (1.2)$$

kde m je redukovaná hmotnost pro pohyb jader.

Pro popis srážek elektronů s molekulami je nutné najít vázané vibrační stavy neutrální molekuly, které určíme jako vlastní stavy hamiltoniánu H_0 , tzn. budeme řešit úlohu

$$H_0 \chi_\nu(r) = E_\nu \chi_\nu(r). \quad (1.3)$$

1.2 Molekulový aniont

Zabývejme se nyní záporným molekulovým iontem, kterým může být například aniont molekuly kyslíku O_2^- . I v tomto případě budeme uvažovat nejnižší elektronický stav, který již ale nemusí být vázaný, ale rezonanční, do kterého se elektron při srážce s molekulou může dočasně zachytit. Potenciál tohoto stavu budeme v rámci tzv. aproximace lokálním komplexním potenciálem (LCP) modelovat jako

$$V_{LCP}(r) = V_a(r) - \frac{i}{2} \Gamma(r), \quad (1.4)$$

$$V_a(r) = D_a \left(e^{-2\alpha_a(r-r_a)} - 2e^{-\alpha_a(r-r_a)} \right), \quad (1.5)$$

kde imaginární část je nenulová pouze pro vzdálenosti r , pro které platí

$$V_a(r) > V_0(r) \quad (1.6)$$

a určuje tzv. šířku rezonance, jež závisí na konkrétní molekule.

Hamiltonián pro popis jaderné dynamiky po záchytu elektronu na neutrální molekule je

$$H_{\text{LCP}} = -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{LCP}}(r). \quad (1.7)$$

Časový vývoj je dán odpovídajícím evolučním operátorem

$$\psi_{\text{LCP}}(r,t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_{\text{LCP}} t} \psi_0(r), \quad (1.8)$$

kde počáteční stav je v LCP aproximaci dán vibračním stavem neutrální molekuly $\chi_\nu(r)$ přenásobeným pravděpodobností, že se elektron v závislosti na vzdálenosti r zachytí na molekule. Tato pravděpodobnost je určena funkcí $\Gamma(r)$ odpovídající šířce rezonance a počáteční stav je pak dán jako

$$\psi_0(r) = \sqrt{\frac{\Gamma(r)}{2\pi}} \chi_\nu(r). \quad (1.9)$$

Při známé vlnové funkci $\psi_{\text{LCP}}(r,t)$ lze vypočítat účinný průřez procesů vibrační excitace molekuly při dopadu elektronu (zkráceně VE) a disociačního záchytu (zkráceně DA) elektronu na molekule. T-matice pro vibrační excitaci ze stavu ν_i do stavu ν_f je

$$T_{\nu_i \rightarrow \nu_f}^{\text{LCP}}(E) = -i \int_0^\infty dt \int_0^\infty dr e^{iEt} \chi_{\nu_f}^*(r) \sqrt{\frac{\Gamma(r)}{2\pi}} \psi_{\text{LCP}}(r,t), \quad (1.10)$$

kde celková energie E je součet energie počátečního vibračního stavu a energie přicházejícího elektronu, tedy $E = E_{\nu_i} + E_{\text{el}}$. Pro disociační záchyt je T-matice

$$T_{\nu_i \rightarrow \text{DA}}^{\text{LCP}}(E) = \sqrt{\frac{K}{2\pi m}} \lim_{r \rightarrow \infty} e^{-iKr} \int_0^\infty dt e^{iEt} \psi_{\text{LCP}}(r,t), \quad (1.11)$$

kde platí $K = \sqrt{2mE}$.

Účinný průřez vypočteme podle vztahu, ve kterém β označuje buď VE, nebo DA,

$$\sigma_{\nu_i \rightarrow \beta}^{\text{LCP}}(E_{\text{el}}) = \frac{2\pi^3}{E_{\text{el}}} |T_{\nu_i \rightarrow \beta}^{\text{LCP}}(E)|^2, \quad (1.12)$$

2 Numerické řešení

Z předchozí kapitoly plyne, že chceme-li určit účinné průřezy vibrační excitace a disociačního záchytu elektronu na molekule, je nutné vyřešit problém vlastních stavů (1.3) a evoluční rovnici (1.8). Tyto rovnice nelze vyřešit analyticky, a proto se uchýlíme k numerickému řešení.

Vhodným nástrojem pro numerický výpočet jaderné dynamiky pro nás bude metoda konečných prvků (překloženo z angl. *finite element method*, zkráceně FEM), jejíž aplikace na kvantově-mechanické problémy rozptylu byla rozebrána v článku T. Rescigna a W. McCurdyho [8]. Mezi její výhody patří vysoká přesnost a typicky platí, že vede na řídký systém lineárních rovnic. Zároveň bylo prokázáno, že je velmi efektivní pro jednorozměrné problémy v kvantové mechanice [9].

Tato metoda se skládá ze tří kroků:

1. slabá formulace úlohy, která spočívá v hledání řešení pouze ve vztahu k tzv. testovacím funkcím,
2. diskretizace prostoru a konstrukce konečného prostoru funkcí V_n volbou vhodné báze, při čemž za testovací funkce budeme volit právě prvky této báze,
3. řešení diskretizovaného problému, který vede na velký, řídký systém lineárních rovnic.

Metoda konečných prvků používá jako bázi funkce, které jsou po částech polynomy. V naší práci jsme k sestavení báze použili Gaussovu-Lobattovu (zkráceně G-L) kvadraturu obdobně jako v práci [8], která byla inspirována metodou reprezentace diskrétní proměnnou známé v anglickém jazyce jako *discrete variable representation*, zkráceně DVR. Ukazuje se, že v této bázi mají maticové elementy hamiltoniánu jednoduchý tvar a potenciál je efektivně dokonce diagonální.

Dále bude nutné numericky aproximovat časový vývoj, který je dán rovnicí (1.8). I když existuje řada metod, které by bylo možné použít, kvůli stabilitě a přesnosti nalezeného řešení pro nás bude vhodná implicitní metoda Crankova-Nicolsonové a její zobecněná verze [9, 10].

Nejen pro vyřešení získaných soustav lineárních rovnic, ale i pro jejich sestavení je nutné zvolit vhodný výpočetní software. Možnými kandidáty mohou být programovací jazyky Fortran nebo Python. Jednou z těchto možností a naše volba především díky snadnému používání a intuitivnímu zacházení s maticemi je programovací jazyk a prostřední pro numerické výpočty MATLAB.

2.1 Výpočet vlastních stavů

Pro vývoj vlnové funkce v čase podle vztahu (1.8) s počátečním stavem musíme nejprve najít vázané vibrační stavy neutrální molekuly. Hledáme tedy řešení rovnice (1.3), které má po dosazení za H_0 tvar

$$\left(-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_0(r)\right) \chi(r) = E\chi(r), \quad (2.1)$$

kterou budeme řešit s okrajovými podmínkami pro vázané vibrační stavy $\chi(0) = 0$ a $\chi(r \rightarrow \infty) = 0$. Ve slabé formulaci přejde rovnice do tvaru

$$\frac{1}{2m} \int_0^\infty \left(\frac{d\varphi}{dr} \right)^* \left(\frac{d\chi}{dr} \right) dr + \int_0^\infty \varphi^*(r) V(r) \chi(r) dr = E \int_0^\infty \varphi^*(r) \chi(r) dr, \quad (2.2)$$

kde $\varphi(r)$ jsou obecně tzv. testovací funkce z prostoru kvadraticky integrabilních funkcí se stejnými okrajovými podmínkami jako klademe na $\chi(r)$. Při numerickém řešení rovnice (2.2) se omezíme na podprostor definovaný vhodnou konečnou ortonormální bází $\{\varphi_i(r)\}_{i=1}^{N_b}$ a vlnovou funkci rozvineme do vhodné báze $\chi(r) = \sum_{i=1}^{N_b} c_i \varphi_i(r)$ a jako testovací funkce $\varphi(r)$ vezmeme postupně všechny bázové funkce, čímž obdržíme systém lineárních rovnic

$$\sum_{j=1}^{N_b} H_{ij} c_j = E c_i, \quad i = 1, \dots, N_b, \quad (2.3)$$

kde

$$H_{ij} = \frac{1}{2m} \int_0^\infty \left(\frac{d\varphi_i}{dr} \right)^* \left(\frac{d\varphi_j}{dr} \right) dr + \int_0^\infty \varphi_i^*(r) V(r) \varphi_j(r) dr. \quad (2.4)$$

Tento systém je možné vyjádřit v maticové podobě

$$\mathbb{H} \mathbf{c} = E \mathbf{c}, \quad \mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_{N_b} \end{pmatrix}, \quad (2.5)$$

kde matice \mathbb{H} má složky H_{ij} .

2.2 Časový vývoj

Pro numerické řešení je nutné aproximovat evoluční operátor v rovnici (1.8). Jednou z vhodných aproximací je zobecněná Crankova-Nicolsonové metoda [10], jejíž aplikace na časově závislé problémy v kvantové mechanice byla popsána například v článku K. Houfka [9]. Máme tedy

$$\psi(r, t + \Delta t) = e^{-iH_{\text{LCP}} \Delta t / \hbar} \psi(r, t), \quad (2.6)$$

kde Δt označuje krátký časový úsek. Využitím Padého aproximantu můžeme exponenciálu přepsat na

$$e^{-\frac{i}{\hbar} H_{\text{LCP}} \Delta t} \approx \prod_{k=1}^M \frac{1 - \frac{-iH_{\text{LCP}} \Delta t / \hbar}{z_k}}{1 + \frac{-iH_{\text{LCP}} \Delta t / \hbar}{z_k^*}}, \quad (2.7)$$

kde M značí řád metody a z_k jsou kořeny polynomu v čitateli z $[M/M]$ Padého aproximace funkce $\exp(z)$. V prvním řádu pro vlnovou funkci v čase $t + \Delta t$ platí

$$\left(1 + \frac{i}{\hbar} H_{\text{LCP}} \frac{\Delta t}{2} \right) \psi(r, t + \Delta t) = \left(1 - \frac{i}{\hbar} H_{\text{LCP}} \frac{\Delta t}{2} \right) \psi(r, t), \quad (2.8)$$

což je běžná Crankova-Nicolsonové metoda.

Pokud se báze $\{\varphi_i(r)\}_{i=1}^{N_b}$, kterou používáme v metodě konečných prvků, nemění v čase, můžeme určit vývoj vlnové funkce jako vývoj koeficientů rozvoje do této báze

$$\psi(r,t) = \sum_{i=1}^{N_b} c_i(t) \varphi_i(r). \quad (2.9)$$

Ve slabé formulaci, kde stejně jako v případě problému vlastních stavů za testovací funkce postupně dosadíme všechny báze funkce, vztah (2.8) přejde do tvaru

$$\sum_{i=1}^{N_b} \left(\delta_{ij} + \frac{i}{\hbar} \frac{\Delta t}{2} H_{ji} \right) c_i(t + \Delta t) = \sum_{i=1}^{N_b} \left(\delta_{ij} - \frac{i}{\hbar} \frac{\Delta t}{2} H_{ji} \right) c_i(t), \quad (2.10)$$

kde složky H_{ij} jsou definovány výše (2.4), což odpovídá maticovému problému ve tvaru

$$\mathbb{A} \mathbf{c}(t + \Delta t) = \mathbf{b}(t) = \mathbb{B} \mathbf{c}(t), \quad (2.11)$$

kde \mathbb{A} a \mathbb{B} jsou odpovídající matice a $\mathbf{c}(t)$ je vektor koeficientů v čase t . Postupným řešením tohoto maticového problému se zpětným dosazováním za vektor $\mathbf{c}(t)$ můžeme najít koeficienty rozvoje v libovolném čase a tedy i vlnovou funkci v libovolném čase.

Pro metodu vyššího stupně lze postupovat podobně. Kvůli řídkosti matice reprezentující hamiltonián ve zvolené bázi je vhodné aplikovat jednotlivé členy součinu v rovnici (2.7) postupně. Poté již lze stejným přechodem do slabé formulace a rozvojem do báze jako v případě standardní Crankovy-Nicolsonové metody obdržet řídkou soustavu lineárních rovnic.

2.2.1 Externí komplexní škálování

Při jaderné dynamice může dojít k rozpadu molekuly, čemuž odpovídá, že část vlnové funkce odejde do nekonečna a již se nevrátí. Pokud bychom numerické řešení hledali pouze na reálné konečné úsečce, došlo by k odrazu vlnové funkce na její hranici. Správné chování zaručíme hledáním řešení na křivce, jejíž konec je otočen do komplexní roviny. Tento postup je označován jako externí komplexní škálování a vychází z článku W. McCurdyho, M. Baertschyho a T. Rescigna [11]. Zpravidla to vypadá tak, že do určité vzdálenosti, označme ji r_θ , je křivka reálnou úsečkou, dále navazuje úsečka v komplexní rovině, která s reálnou úsečkou svírá úhel θ . Dostaneme tak transformaci souřadnic

$$r \rightarrow \tilde{r} = \begin{cases} r & \text{pro } r \in \langle r_{\min}, r_\theta \rangle, \\ r_\theta + (r - r_\theta) e^{i\theta} & \text{pro } r \in \langle r_\theta, r_{\max} \rangle. \end{cases} \quad (2.12)$$

Na takto definované křivce v komplexní rovině jsou odcházející vlnové funkce, které se asymptoticky chovají jako $\exp(ikr)$, exponenciálně ubývající, protože pro $r \in \langle r_\theta, r_{\max} \rangle$ platí

$$\exp(ik\tilde{r}) = \exp(ikr_\theta + ik(r - r_\theta) e^{i\theta}) \approx C \exp(ikr \cos \theta) \exp(-kr \sin \theta), \quad (2.13)$$

kde v poslední rovnosti první člen osciluje, druhý klesá exponenciálně k nule a C je konstanta závislá na volbě r_θ . Z tohoto chování již plyne, že dochází k rychlému poklesu kvadrátu vlnové funkce na komplexní části křivky, na jejímž konci tedy můžeme použít okrajovou podmínku, že vlnová funkce klesá k nule.

2.3 Konstrukce FEM-DVR báze

K tvorbě vhodné báze využijeme Gaussovu-Lobattovu kvadraturu s fixními krajními body. Bázi zkonstruujeme tak, že ve všech bodech až na jeden bude bázevá funkce nulová a v jednom bodě bude rovna jedné. Z této volby báze zároveň vyplývá, že člen s potenciálem v rovnici (2.4) nabude diagonální tvar.

2.3.1 Báze na jednom elementu

Na každém elementu nalezneme n bodů G-L kvadratury $\{r_i\}_{i=1}^n$ a k nim příslušné váhy $\{w_i\}_{i=1}^n$. Nejprve se omezíme na interval $\langle -1, 1 \rangle$. Bod r_i je na tomto intervalu dán jako i -tý kořen derivace Legendrova polynomu $(1 - r^2)P'_{n-1}(r)$. Pro váhy platí vztah převzatý z článku na webové stránce wikipedia.org [12]

$$w_i = \begin{cases} \frac{2}{n(n-1)(P_{n-1}(r_i))^2} & \text{pro } r_i \neq \pm 1, \\ \frac{2}{n(n-1)} & \text{pro } r_i = \pm 1. \end{cases} \quad (2.14)$$

Na k -tém elementu tak získáme body $\{r_i^{(k)}\}_{i=1}^n$ a váhy $\{w_i^{(k)}\}_{i=1}^n$, z nichž sestrojíme bázi, jakožto normalizované Lagrangeovy interpolační polynomy

$$\phi_i^{(k)}(r) = \frac{1}{\sqrt{w_i^{(k)}}} \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{r - r_j^{(k)}}{r_i^{(k)} - r_j^{(k)}}. \quad (2.15)$$

Funkce tedy splňují

$$\phi_i^{(k)}(r_j^{(k)}) = \frac{\delta_{ij}}{\sqrt{w_i^{(k)}}}. \quad (2.16)$$

a jsou efektivně ortonormální v G-L kvadratuře, neboť platí

$$\int \phi_i(r) \phi_j(r) dr \cong \sum_{k=1}^{N_b} w_k \phi_i(r_k) \phi_j(r_k) = \delta_{ij}, \quad (2.17)$$

kde integrujeme přes celý element.

2.3.2 Báze na celém intervalu

V našich výpočtech budeme volit interval $\langle r_{\min}, r_{\max} \rangle$ složený z elementů stejné délky, jejichž počet označíme K , a na každém elementu budeme mít stejný počet bázevých funkcí, jejichž počet označíme jako n . Ještě označíme dělicí body intervalu $\{a_i\}_{i=0}^K$. Bázi na celém intervalu sestrojíme následujícím způsobem. Poslední bázevou funkci předcházejícího elementu a první bázevou funkci následujícího elementu na dvou sousedních elementech, tedy $(\phi_n^{(k-1)}(r)$ a $\phi_1^{(k)}(r)$), spojíme do jedné tzv. mostící funkce, která je dána bodem $r_1^{(k)} = r_n^{(k-1)}$. Pro zachování ortonormality báze je nutné použít pro mostící funkce normalizaci faktorem $\frac{1}{\sqrt{w_n^{k-1} + w_1^k}}$ namísto $\frac{1}{\sqrt{w_n^{k-1}}}$ a $\frac{1}{\sqrt{w_1^k}}$. Dále dodefinujeme bázevé funkce tak, aby byly nulové na elementech, na kterých nebyly sestrojeny. Získáme tak $(n-1)K + 1$ globálních bázevých funkcí definovaných na celém intervalu. Protože použijeme okrajové podmínky $\psi(r_{\min}) = \psi(r_{\max}) = 0$, můžeme odstranit první a poslední

globální bázovou funkci, čímž se jejich celkový počet sníží na $(n-1)K-1$. Báze tak bude ve tvaru

$$\begin{aligned}
\varphi_1(r) &= \begin{cases} \phi_2^{(1)}(r) & \text{pro } r \in \langle a_0, a_1 \rangle \\ 0 & \text{pro } r > a_1 \end{cases} \\
\varphi_2(r) &= \begin{cases} \phi_3^{(1)}(r) & \text{pro } r \in \langle a_0, a_1 \rangle \\ 0 & \text{pro } r > a_1 \end{cases} \\
&\vdots \\
\varphi_{n-1}(r) &= \begin{cases} \frac{\sqrt{w_n^{(1)}}}{\sqrt{w_n^{(1)}+w_1^{(2)}}} \phi_n^{(1)}(r) & \text{pro } r \in \langle a_0, a_1 \rangle \\ \frac{\sqrt{w_1^{(2)}}}{\sqrt{w_n^{(1)}+w_1^{(2)}}} \phi_1^{(2)}(r) & \text{pro } r \in \langle a_1, a_2 \rangle \\ 0 & \text{pro } r > a_2 \end{cases} \\
\varphi_n(r) &= \begin{cases} \phi_2^{(2)}(r) & \text{pro } r \in \langle a_1, a_2 \rangle \\ 0 & \text{pro } a_1 > r \wedge r > a_2 \end{cases} \\
&\vdots \\
\varphi_{(n-1)K-1}(r) &= \begin{cases} \phi_{n-1}^{(K)}(r) & \text{pro } r \in \langle a_{K-1}, a_K \rangle \\ 0 & \text{pro } r < a_{K-1} \end{cases}
\end{aligned}$$

Pro snazší notaci si ještě přeznačíme všechny váhy $w_1 = w_2^{(1)}, \dots, w_{n-2} = w_{n-2}^{(1)}, w_{n-1} = w_n^1 + w_1^2, \dots$ a body $r_1 = r_2^{(1)}, \dots, r_{n-2} = r_{n-2}^{(1)}, r_{n-1} = r_n^1 = r_1^2, \dots$. Díky kvadratuře je možné aproximovat integrály na celém intervalu

$$\int_{r_{min}}^{r_{max}} f(r) dr \cong \sum_{i=1}^{N_b} w_i f(r_i), \quad (2.18)$$

kde $N_b = (n-1)K-1$ je celkový počet bázových funkcí.

2.4 Maticové elementy operátorů v FEM-DVR bázi

Použijeme-li právě vytvořenou bázi v našem problému vlastních stavů dojde ke zjednodušení složek matice hamiltoniánu H_{ij} daných vztahem (2.4). Jelikož pro členy s potenciálem, které označíme jako složky matice potenciálu V_{ij} , při aproximaci integrace pomocí G-L kvadratury platí

$$\begin{aligned}
V_{ij} &\equiv \int_0^\infty \varphi_i^*(r) V(r) \varphi_j(r) dr \cong \sum_{k=1}^{N_b} w_k \varphi_i(r_k) V(r_k) \varphi_j(r_k) = \\
&= \sum_{k=1}^{N_b} w_k \frac{\delta_{ik}}{\sqrt{w_k}} V(r_k) \frac{\delta_{jk}}{\sqrt{w_k}} = V(r_i) \delta_{ij}, \quad (2.19)
\end{aligned}$$

bude matice potenciálu diagonální. Složky matice kinetické energie T_{ij} přejdou do tvaru

$$T_{ij} = \frac{1}{2m} \int_0^\infty \left(\frac{d\varphi_i}{dr} \right)^* \left(\frac{d\varphi_j}{dr} \right) dr \cong \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^n w_s^{(k)} \frac{d\varphi_i}{dr} \Big|_{r_s^{(k)}} \frac{d\varphi_j}{dr} \Big|_{r_s^{(k)}}. \quad (2.20)$$

Numerickým vyřešením problému (2.3) získáme vlastní energie E_ν a vlastní vektory $\{\mathbf{c}^{(\nu)}\}_{\nu=1}^{N_b}$, kde $\mathbf{c}^{(\nu)}$ jsou vektory koeficientů z rozvoje vibračních stavů χ_ν do báze. Z tvaru potenciálu (1.1) plyne, že pro energie vázaných stavů platí $E_\nu < E_{ea}$.

Z koeficientů rozvoje do báze $\mathbf{c}^{(\nu)}$ je možné určit zpětně funkce vlastních stavů v r -reprezentaci. Jelikož platí $\chi(r) = \sum_{i=1}^{N_b} c_i \varphi_i(r)$ můžeme vyjádřit

$$c_j = \int_0^\infty \chi(r) \varphi_j(r) dr \cong \sum_{k=1}^{N_b} w_k \chi(r_k) \frac{\delta_{jk}}{\sqrt{w_k}} = \chi(r_j) \sqrt{w_j}, \quad (2.21)$$

z čehož plyne

$$\chi(r_j) = \frac{c_j}{\sqrt{w_j}}, \quad (2.22)$$

a tak získáme funkční hodnoty vlastních stavů χ_ν v bodech gridu.

3 Aplikace

V našem zkoumání se zaměříme na dva systémy. První bude molekula dusíku N_2 a druhý molekula kyslíku O_2 . Zatímco chování prvního systému je poměrně jednoduché a již dříve studované v rámci časově závislého přístupu [13], druhý systém představuje složitější problém, jehož chování dosud nebylo zcela popsáno.

V obou případech budeme zkoumat účinné průřezy procesů vibrační excitace molekuly při dopadu elektronu. Pro systém molekuly O_2 budeme navíc zkoumat i disociační záchyt elektronu na molekule. Časově závislý formalismus nám dovoluje sledovat vývoj vlnové funkce popisující rezonanční stav v závislosti na čase. Proto je možné dosažené výsledky pro účinné průřezy uvést do souvislosti s vývojem vlnové funkce, její normy a střední vzdálenosti jader v čase. Zároveň je možné sledovat i časový vývoj samotných účinných průřezů. To lze provést tak, že se ve vztahu (1.10) pro vibrační excitaci nebo ve vztahu (1.11) pro disociační záchyt omezíme na integraci pouze do času, ve kterém nás účinný průřez zajímá.

Výsledky byly dosaženy pomocí skriptu napsaném v programovacím jazyce MATLAB na základě teorie z předchozích kapitol. Ve shrnutí funguje skript následovně. Nejprve byla zkonstruována FEM-DVR báze, pomocí které byla vypočtena matice hamiltoniánu. Ta byla použita pro nalezení vibračních stavů neutrální molekuly, které byly následně použity k určení počátečních stavů časové evoluce. Poté byly stavy vyvinuty opět pomocí matice hamiltoniánu do dostatečné doby buď pomocí Crankovy-Nicolsonové metody, nebo její zobecněné verze. Z časového vývoje byly vypočteny účinné průřezy.

Dále připomínáme, že výsledky jsou uvedeny v atomových jednotkách, a proto jednotky nebudou explicitně uváděny. Výjimkou budou obrázky s výsledky, kde tyto jednotky uvádíme kvůli názornosti.

3.1 Molekula N_2

3.1.1 Potenciály

Nejprve se budeme věnovat molekule dusíku N_2 , která často slouží jako testovací systém pro různé přístupy k jaderné dynamice. Parametry systému jsme převzali z článku K. Houfka, T. N. Rescigna a W. C. McCurdyho [14]. Relativní hmotnost této molekuly je $m = 12766.36$. Elektronová afinita je $E_{ea} = 0.243216$. V případě tohoto systému se ale jedná pouze o nefyzikální parametr, jelikož aniont N^- nebyl dosud přímo pozorován. Používaný model správně popisuje chování mezi elektronem a molekulou N_2 pro energie elektronu do $E_{el} \cong 0.2$. Parametry potenciálu neutrální molekuly v (1.1) jsou

$$\begin{aligned}D_0 &= 0.751015, \\ \alpha_0 &= 1.1535, \\ r_0 &= 2.01943.\end{aligned}$$

Parametry potenciálu molekulového aniontu v (1.4) jsou

$$\begin{aligned} D_a &= 0.435587, \\ \alpha_a &= 1.21091, \\ r_a &= 2.17996. \end{aligned}$$

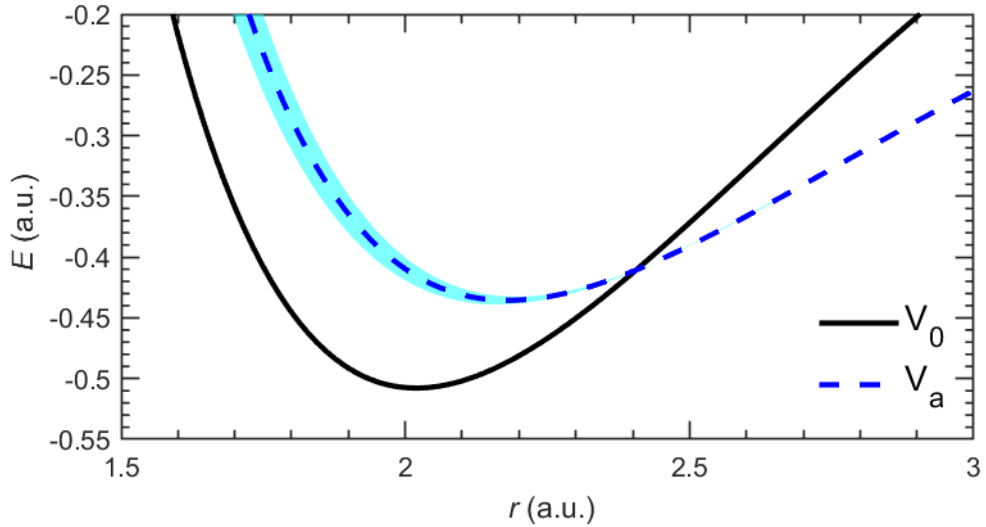
Funkce $\Gamma(r)$ odpovídající šířce rezonance je pro molekulu N_2 uvažovaná ve tvaru

$$\Gamma(r) = \begin{cases} (A_\Gamma - B_\Gamma r) \exp(-\alpha_\Gamma r), & r \leq r_c, \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (3.1)$$

s hodnotou parametrů

$$\begin{aligned} A_\Gamma &= 53.654, \\ B_\Gamma &= 21.886, \\ \alpha_\Gamma &= 3.1334, \\ r_c &= 2.406. \end{aligned}$$

Na obrázku 3.1 je možné vidět potenciály $V_0(r)$ a $V_a(r)$. Černou nepřerušovanou čarou je zobrazen potenciál neutrální molekuly $V_0(r)$ a modrou přerušovanou čarou je zobrazen potenciál molekulového aniontu $V_a(r)$. Světle modrá oblast zobrazuje funkci $\Gamma(r)$ odpovídající šířce rezonance.



Obrázek 3.1 Potenciální křivky neutrální molekuly $V_0(r)$ (černá plná čára) a molekulového aniontu $V_a(r)$ (přerušovaná modrá čára) pro N_2 spolu s funkcí $\Gamma(r)$ (světle modrá oblast).

3.1.2 Jaderná dynamika

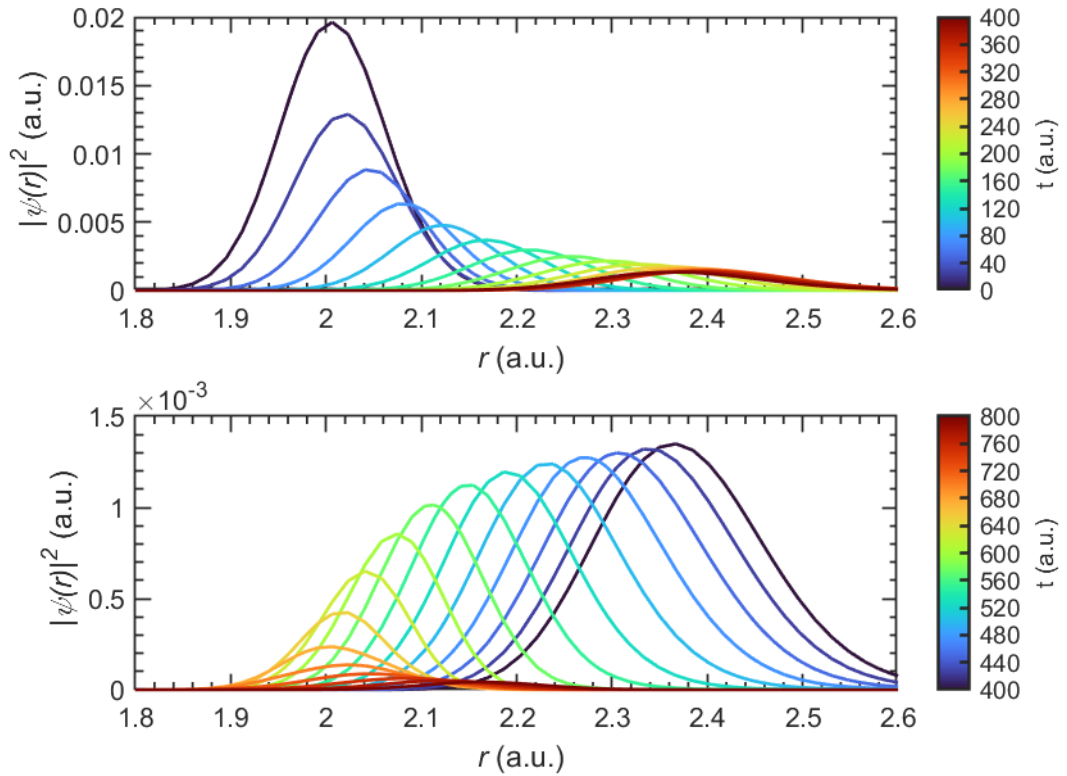
Model molekuly N_2 představuje jednoduchý systém, který je vhodný pro ověření správnosti výpočtu účinných průřezů. Za počáteční stav, který byl dále vyvíjen, byl zvolen základní vibrační stav $\nu_i = 0$, který byl vyvíjen z času $t = 0$.

Výpočty byly provedeny na gridu začínající na $r_{\min} = 0$, konec reálné části byl $r_\theta = 8$ a dále pokračoval komplexní grid pootočený do komplexní roviny

o úhel $\theta = 30^\circ$, jehož délka byla $r_c = 5$. Reálná část gridu byla rozdělena na $N_{\text{el}} = 50$ elementů, komplexní na $N_{\text{elc}} = 20$. Stupeň G-L kvadratury byl $N_{\text{GL}} = 15$. Krok časové evoluce byl $\Delta t = 1$ a byla použita standardní Crankova-Nicolsonové metoda.

Nejprve se budeme věnovat vývoji vlnové funkce rezonančního stavu. Na obrázku 3.2 je zobrazen časový vývoj vlnové funkce v několika vybraných časech. Barva čáry odpovídá času, ve kterém se nachází vlnová funkce. Vlnový balík koná oscilační pohyb a zároveň se rozplývá. Pro hodnoty $r \leq r_c$ je funkce $\Gamma(r)$ nenulová, a proto dochází k ubývání vlnové funkce kvůli tomu, že potenciál $V_{\text{LCP}}(r)$ má nenulovou imaginární část, což fyzikálně odpovídá rozpadu rezonančního stavu záporného iontu odletem elektronu.

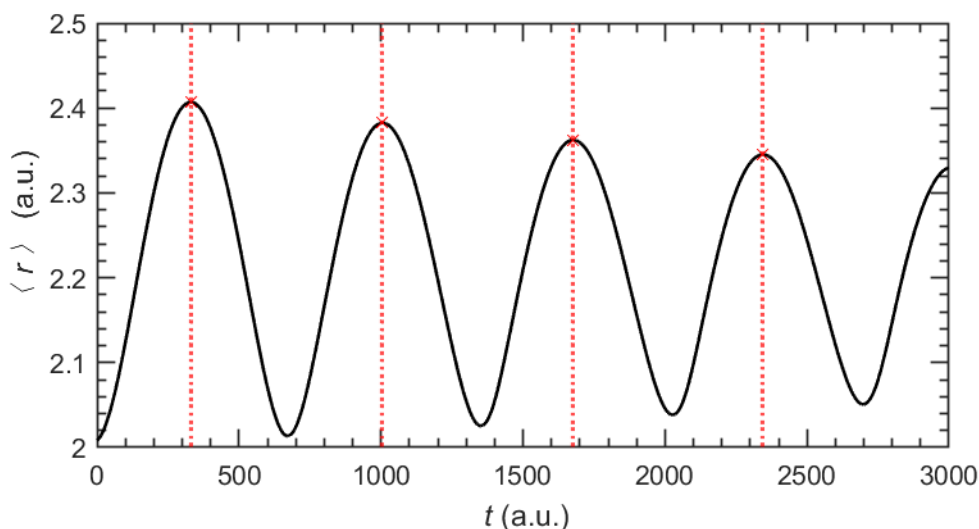
V horním panelu se vlnový balík pohybuje směrem k vyšším hodnotám r . V oblasti okolo $r = 2.5$ se odrazí kvůli zvětšující se potenciálové energii, a jak je zobrazeno na dolním panelu, putuje zpět k nižším hodnotám r , kde, jak již bylo zmíněno, dochází k rychlému ubývání vlnové funkce.



Obrázek 3.2 Časový vývoj rezonančního stavu molekulového aniontu N_2^- . Časy vlnových funkcí jsou rozlišeny pomocí barevné škály zobrazené na pravé straně panelů. Horní panel zobrazuje vývoj z času $t = 0$ do času $t = 400$. Dolní panel zobrazuje vývoj z času $t = 400$ do času $t = 800$.

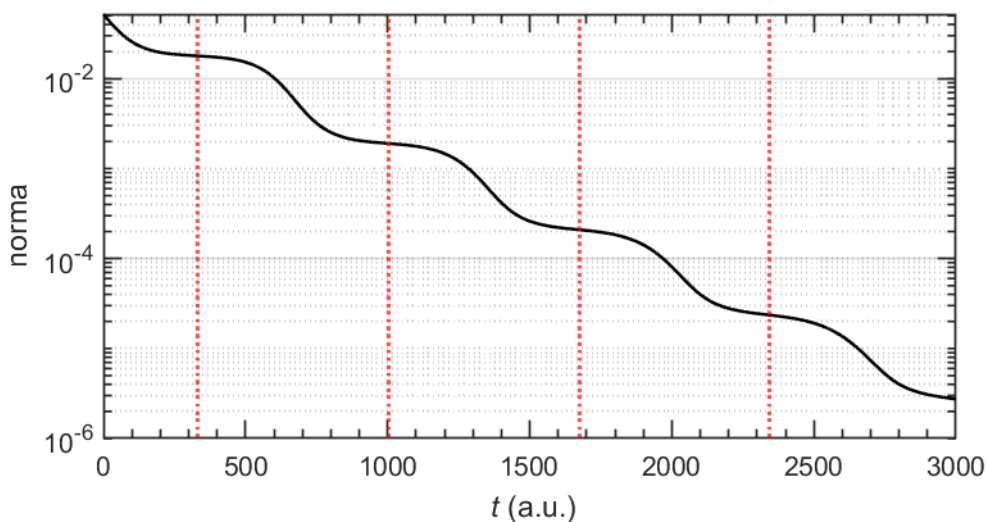
Na obrázku 3.3 je zobrazena střední vzdálenost jader v závislosti na čase. Červenou čarou jsou označeny maxima střední vzdálenosti, které odpovídají místům, ve kterých se vlnový balík otáčí a putuje zpět. Vývoj střední vzdálenosti odpovídá tomu, že se balík oscilacemi pohybuje kolem střední polohy, která zhruba odpovídá minimu potenciálu $V_a(r)$.

Úbytek vlnové funkce v minimech střední vzdálenosti je dobře vidět, pokud se zaměříme na normu vlnové funkce. Na obrázku 3.4 je zobrazena norma vlnové



Obrázek 3.3 Závislost střední vzdálenosti mezi jádry molekulového aniontu N_2^- na čase (černá plná čára). Svislé červené přerušované čáry protínají její lokální maxima.

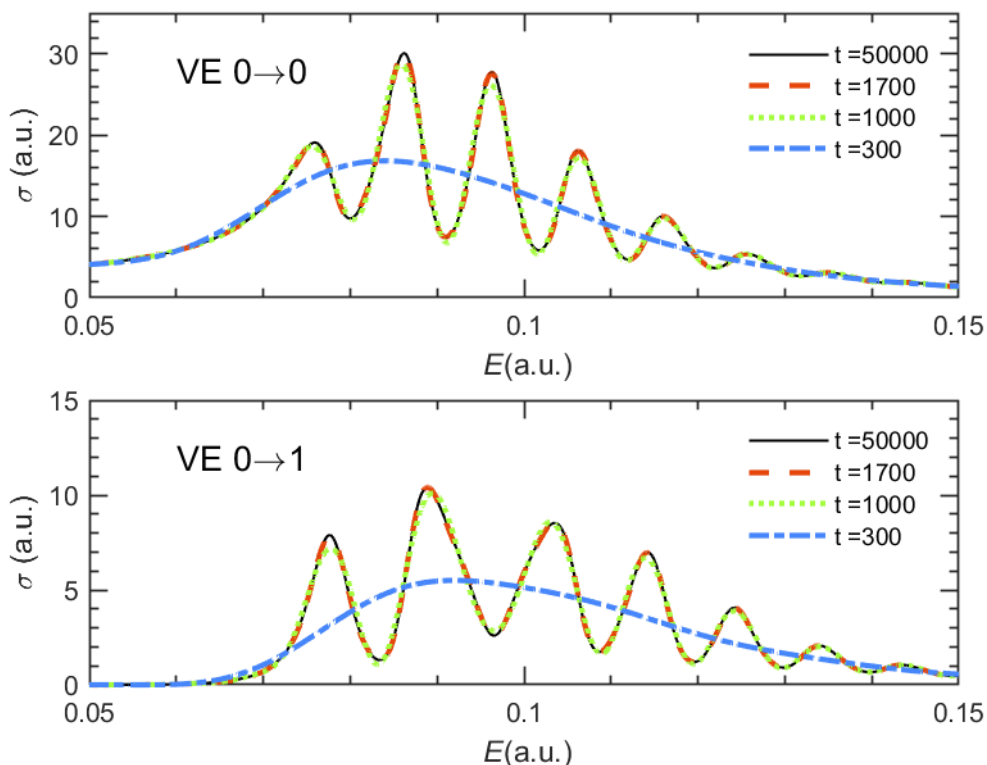
funkce v závislosti na čase. Červenou čarou jsou opět vyznačeny maxima střední vzdálenosti jader stejně jako na obrázku 3.3. V těchto bodech časového vývoje téměř nedochází k úbytku normy, jelikož se vlnový balík nachází v oblasti, na které je funkce $\Gamma(r)$ nulová nebo velmi malá. Naopak při průchodu oblastí, na které je funkce $\Gamma(r)$ nenulová, dochází k rychlému poklesu normy funkce vždy téměř o jeden řád.



Obrázek 3.4 Závislost normy vlnové funkce rezonančního stavu molekulového aniontu N_2^- na čase (černá plná čára). Svislé červené přerušované čáry odpovídají časům, ve kterých střední vzdálenost jader nabývá svého lokálního maxima, viz obr. 3.3.

Dále se budeme věnovat účinným průřezům jevů spojených s rozpadem rezonančního stavu. Na obrázku 3.5 je v horním panelu zobrazen elastický účinný průřez, když se neutrální molekula nachází v základním stavu $\nu_i = 0$, a na dolním panelu účinný průřez vibrační excitace do prvního excitovaného stavu $\nu_f = 1$. Černá čára odpovídá zkonvergováním účinným průřezům. Dále jsou na obrázku zobrazeny účinné průřezy v určitých časech, které byly zvoleny v maximech střed-

ních vzdáleností jader, protože v této oblasti nedochází k úbytku vlnové funkce spojenému s rozpadem rezonančního stavu, a tudíž ani ke změně účinného průřezu. Modrá čerchovaná čára odpovídá účinnému průřezu v čase $t = 300$. V tento čas se vlnový balík rezonančního stavu přesunul z počáteční polohy do maxima střední vzdálenosti. Zelená tečkovaná čára odpovídá účinnému průřezu v čase $t = 1000$, ve kterém se vlnový balík opět nachází v maximu střední vzdálenosti. Jelikož vlnový balík prošel znovu oblastí, ve které může dojít k rozpadu rezonančního stavu, dochází k interferenci, která se projevuje jako oscilace v účinném průřezu. Pro delší časy účinný průřez rychle konverguje k ustálené hodnotě.



Obrázek 3.5 Elastický účinný průřez pro srážku elektronu s molekulou N_2 (horní panel) a účinný průřez vibrační excitace ze základního vibračního stavu do prvního excitovaného stavu (dolní panel). Barva a styl čáry se liší podle času, ve kterém byl účinný průřez určen.

3.2 Molekula O_2

3.2.1 Potenciály

Druhý systém, kterému se budeme věnovat, bude srážka elektronu s molekulou kyslíku O_2 . Jedná se o složitější systém, který nevykazuje tak jednoduché chování, které bylo pozorováno u molekuly N_2 . Parametry systému jsme určili podle potenciálů z článku V. Alta a K. Houfka [6]. Jeho relativní hmotnost je $m = 14682.6$. Elektronová afinita je $E_{ea} = 0.053696$. Elektronová afinita pro tento systém má na rozdíl od N_2 díky existenci vázaného stavu aniontu O^- již svůj klasický fyzikální

význam. Parametry potenciálu neutrální molekuly podle vztahu (1.1) jsou

$$\begin{aligned} D_0 &= 0.193232, \\ \alpha_0 &= 1.542099, \\ r_0 &= 2.229568. \end{aligned}$$

Parametry potenciálu molekulového aniontu podle vztahu (1.4) jsou

$$\begin{aligned} D_a &= 0.156305, \\ \alpha_a &= 1.135258, \\ r_a &= 2.545200. \end{aligned}$$

Funkce $\Gamma(r)$ je v tomto případě uvažována ve tvaru

$$\Gamma(r) = \begin{cases} A_\Gamma (V_a(r) - V_0(r))^{\frac{5}{2}}, & \text{pro } V_a(r) \geq V_0(r), \\ 0, & \text{pro } V_a(r) < V_0(r). \end{cases} \quad (3.2)$$

kde hodnota parametru A_Γ je

$$A_\Gamma = 5.897828.$$

Exponent $5/2$ byl zvolen proto, aby odpovídal chování funkce $\Gamma(r)$ v reálném systému molekulového aniontu O_2^- .

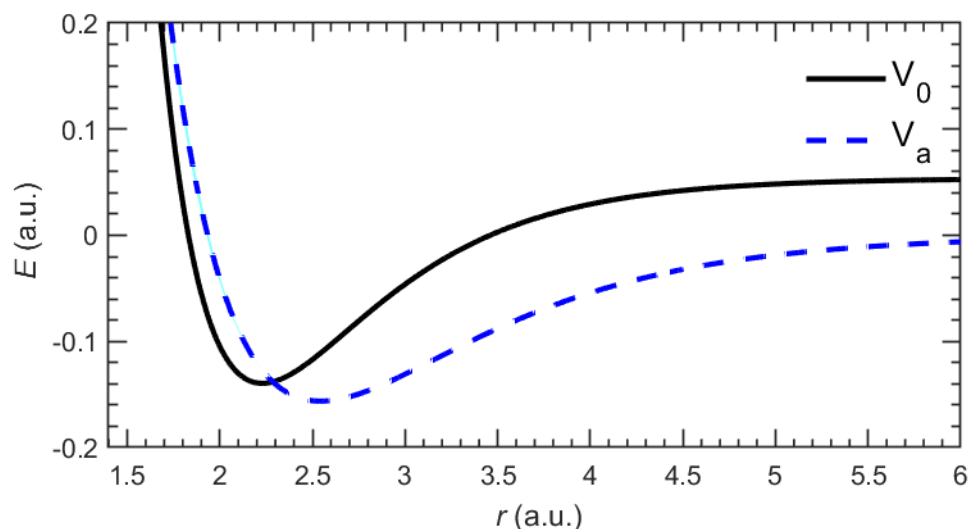
Na obrázku 3.6 jsou zobrazeny potenciály $V_0(r)$ a $V_a(r)$. Potenciál neutrální molekuly $V_0(r)$ popisuje černá plná čára a potenciál molekulového aniontu $V_a(r)$ modrá přerušovaná čára. Světle modrá oblast odpovídá velikosti funkce $\Gamma(r)$ odpovídající šířce rezonance. Jednou z odlišností od potenciálů modelu N_2 je skutečnost, že minimum potenciálu molekulového aniontu je položeno níže než minimum potenciálu neutrální molekuly, což je v souladu s existencí vázaného stavu záporného iontu O_2^- .

3.2.2 Jaderná dynamika

Za počáteční stav, který byl dále vyvíjen, byl zvolen základní stav $\nu_i = 0$, který byl vyvíjen z času $t = 0$. Kvůli větší numerické náročnosti výpočtů pro tento systém bylo nutné použít jiné nastavení parametrů. Tato náročnost spočívá mimo jiné v menší velikosti funkce $\Gamma(r)$, kvůli čemuž dochází k poklesu normy vlnové funkce mnohem pomaleji, než jak tomu bylo v systému molekulového aniontu N_2^- , kvůli čemuž se v časovém vývoji vlnové funkce objevují dlouhožijící stavy. Pro konvergenci účinného průřezu je proto nutné použít mnohem delší časy.

Výpočty vibrační excitace a disociačního záchytu byly provedeny na gridu začínající na $r_{\min} = 0$, konec reálné části byl $r_\theta = 10$ a dále pokračoval komplexní grid pootočený do komplexní roviny o úhel $\theta = 30^\circ$, jehož délka byla $r_c = 5$. Reálná část gridu byla rozdělena na $N_{\text{el}} = 80$ elementů, komplexní na $N_{\text{elc}} = 10$. Stupeň G-L kvadratury byl $N_{\text{GL}} = 15$. Krok časové evoluce byl $\Delta t = 1$ a byla použita standární Crankova-Nicolsonové metoda.

Opět se začneme nejprve věnovat vývoji vlnové funkce rezonančního stavu. Na obrázku 3.7 je zobrazen časový vývoj vlnové funkce v několika vybraných

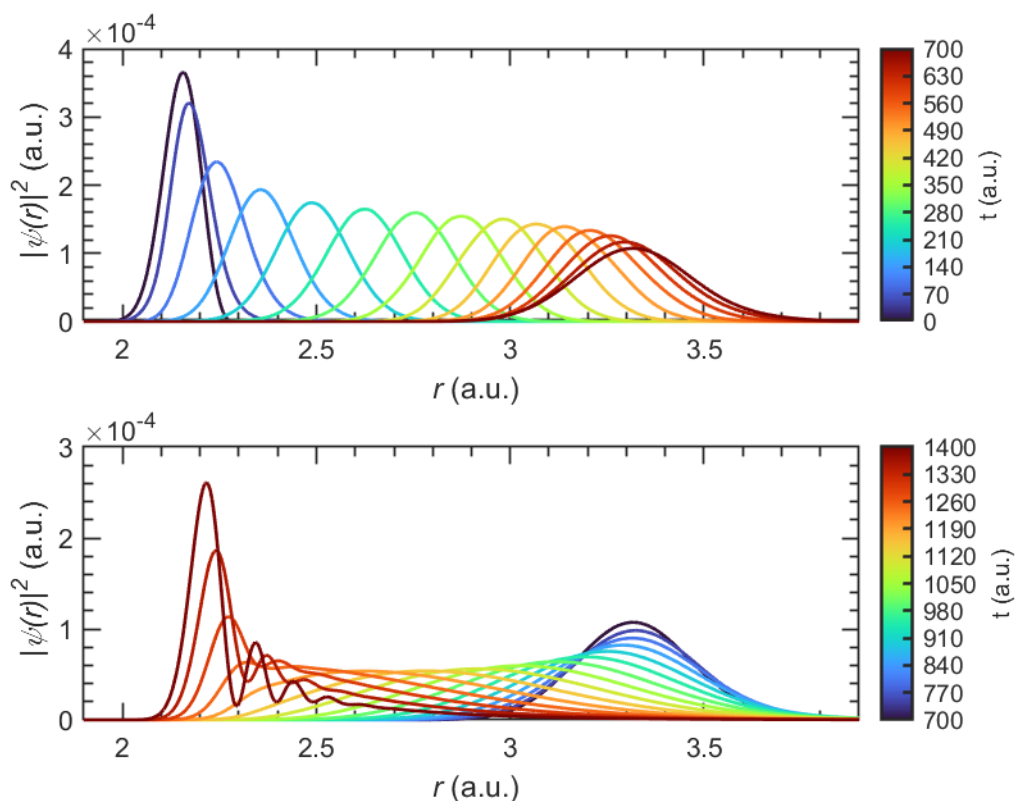


Obrázek 3.6 Potenciální křivky neutrální molekuly $V_0(r)$ (černá plná čára) a molekulového aniontu $V_a(r)$ (přerušovaná modrá čára) pro O_2 spolu s funkcí $\Gamma(r)$ odpovídající šířce rezonance (světle modrá oblast).

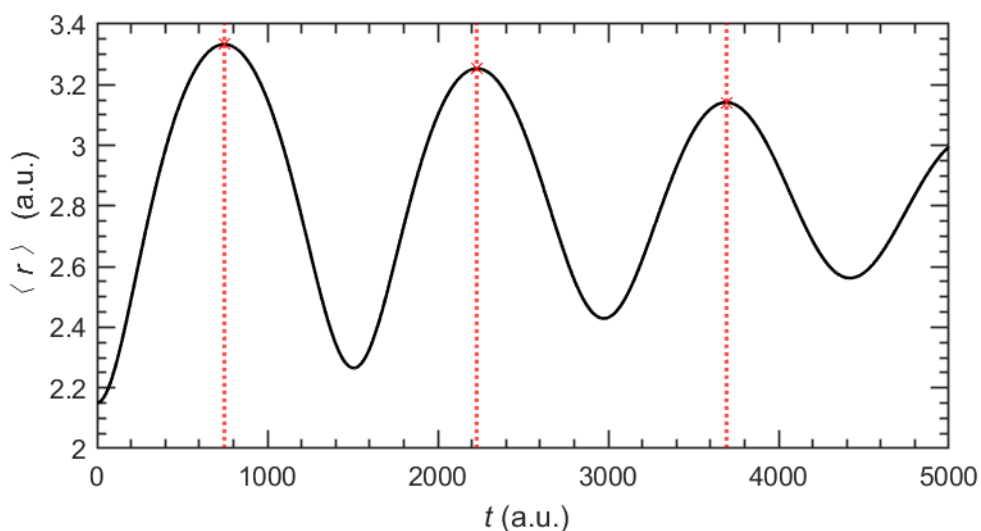
časech. Postupný vývoj vlnové funkce lze sledovat pomocí barevné škály označující jednotlivé časy. V horním panelu je vlnová funkce ve tvaru vlnového balíku, který se rozplývá a zároveň pohybuje směrem k vyšším hodnotám r podobně jako tomu bylo u molekulového aniontu N_2^- . V okolí hodnoty $r = 3.3$ se pohyb vlnového balíku obrací kvůli zvyšující se potenciálové energii. Na dolním panelu je zobrazen pohyb zpět k nižším hodnotám r . Vlnový balík se opět rozplývá, ale v okolí hodnoty $r = 2.3$ dochází k deformaci vlnového balíku, kde se objevuje několik lokálních maxim a minim vlnové funkce. V oblastech nižších poloh opět dochází k úbytku vlnové funkce v důsledku nenulové imaginární části potenciálu $V_{LCP}(r)$, což odpovídá, jak již bylo zmíněno, rozpadu rezonančního stavu záporného iontu odletem elektronu.

Na obrázku 3.8 je zobrazena střední vzdálenost jader v závislosti na čase. Červenou čarou jsou označena maxima střední vzdálenosti, které odpovídají místům, ve kterých se vlnový balík otáčí a putuje zpět. Je zřejmé, že vlnová funkce rezonančního stavu osciluje kolem rovnovážné polohy, ale perioda jejího pohybu je větší než pro molekulový aniont N_2^- .

Pokles normy vlnové funkce je významně pozvolnější, než jak tomu bylo u systému N_2^- . Na obrázku 3.9 je zobrazena norma vlnové funkce rezonančního stavu v závislosti na čase. Červenou svislou čarou jsou vyznačena maxima střední vzdálenosti jader stejně jako na obrázku 3.8. V těchto časech se vlnový balík nachází daleko od oblasti s nenulovou funkcí $\Gamma(r)$, a proto téměř nedochází k poklesu normy vlnové funkce. Toto chování nejlépe vystihuje pohyb během první periody vlnového balíku, tedy doba do okolí hodnoty času $t = 1400$, což je pohyb, který je zobrazen na obrázku 3.7, protože doposud nedošlo k významnému rozplynutí vlnového balíku. Naproti tomu okolo času $t = 4500$ již dochází k poklesu normy i v oblasti maxima střední vzdálenosti jader, což lze vysvětlit tak, že došlo k tak velkému rozplynutí vlnového balíku, že značná část vlnové funkce se i v tomto čase nachází v oblasti nízkých hodnot r , kde dochází k pohlcování vlnové funkce rezonančního stavu.

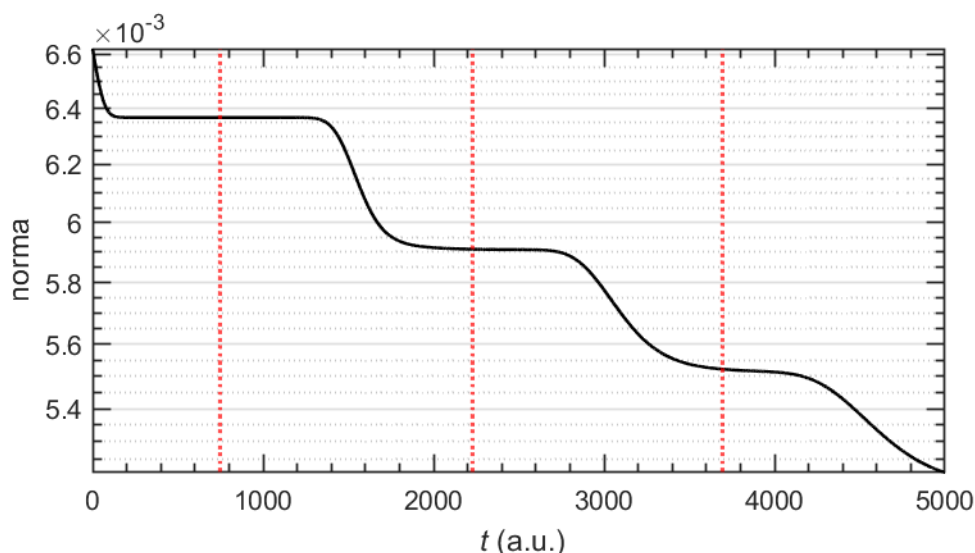


Obrázek 3.7 Časový vývoj rezonančního stavu molekulového aniontu O_2^- . Časy vlnových funkcí jsou rozlišeny pomocí barevné škály zobrazené na pravé straně panelů. Horní panel zobrazuje vývoj z času $t = 0$ do času $t = 700$. Dolní panel zobrazuje vývoj z času $t = 400$ do času $t = 1400$.



Obrázek 3.8 Závislost střední vzdálenosti mezi jádry molekulového aniontu O_2^- na čase (černá plná čára). Svislé červené přerušované čáry protínají její lokální maxima.

Dále se budeme podobně jako u molekuly N_2 věnovat účinným průřezům jevů spojených s rozpadem rezonančního stavu. Konkrétně se zaměříme na elastický účinný průřez, když se neutrální molekula nachází v základním stavu, a na vibrační excitaci ze základního vibračního stavu do prvního excitovaného vibračního stavu. Ke konvergenci účinných průřezů dochází mnohem pomaleji než u předchozího



Obrázek 3.9 Závislost normy vlnové funkce rezonančního stavu na čase molekulového aniontu O_2^- (černá plná čára). Svislé červené přerušované čáry odpovídají časům, ve kterých střední vzdálenost vlnové funkce rezonančního stavu nabývá svého lokálního maxima.

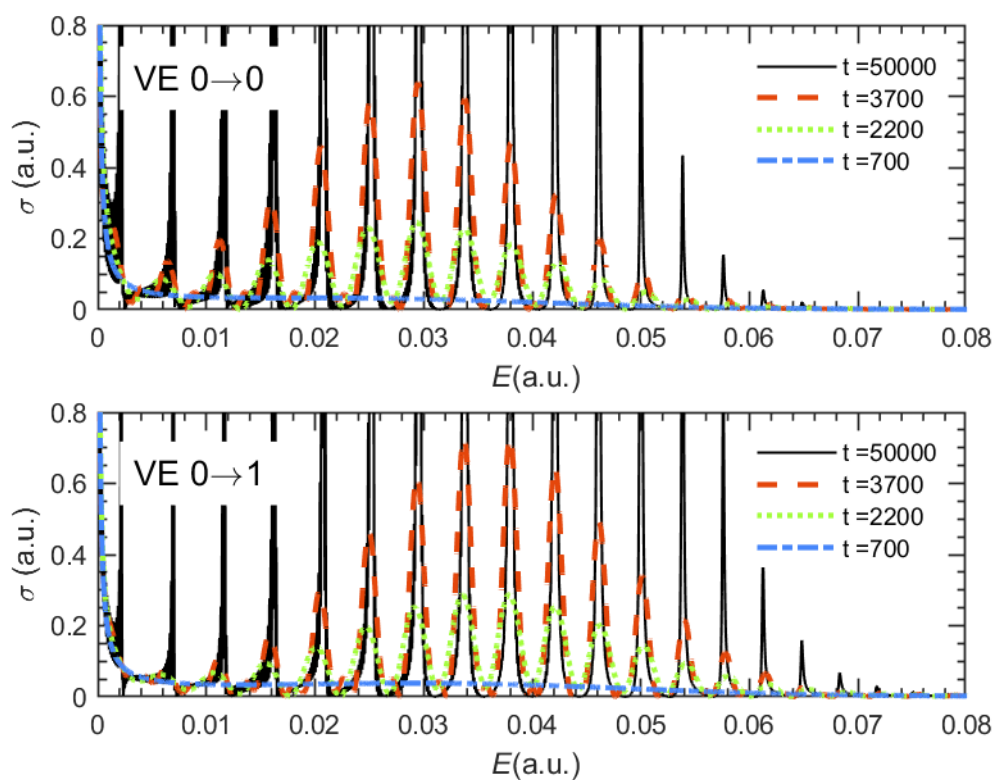
systému, proto bylo zobrazení vývoju účinných průřezů vibrační excitace rozděleno do dvou obrázků.

Na prvním obrázku (3.10) jsou zobrazeny účinné průřezy vibrační excitace přibližně pro časy, ve kterých se vlnová funkce rezonančního stavu nachází v prvních třech maximech své střední vzdálenosti. Tyto účinné průřezy jsou porovnány s účinným průřezem pro dlouhý čas, kterému odpovídá plná černá čára. Na druhém obrázku 3.11 jsou zobrazeny účinné průřezy v časech, ve kterých je již zřejmá postupná konvergence k výslednému účinnému průřezu.

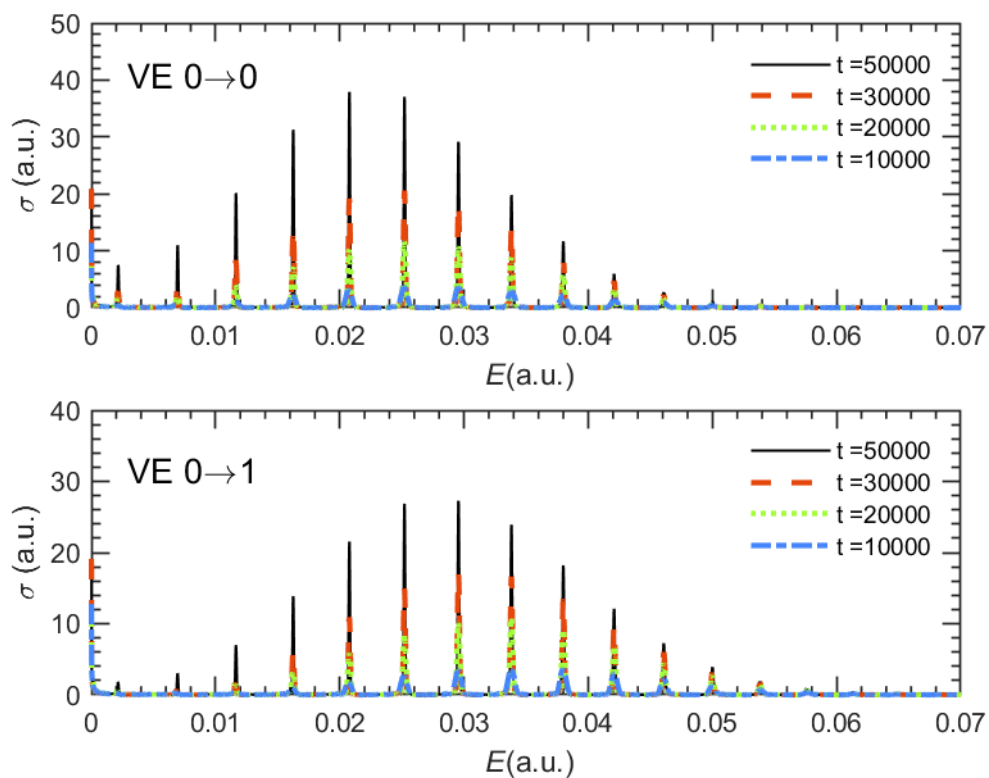
Výsledná podoba účinných průřezů vibrační excitace je způsobena přítomností dlouhožijících stavů ve vývoji vlnové funkce, díky čemuž vznikají výrazná maxima v místech odpovídajících svou energií těmto stavům. Dodejme, že účinný průřez vibrační excitace není pro nízké energie zcela zkonvergovaný a velikost prvních několika maxim by mohla ještě významně narůst. Zároveň však pro interpretaci těchto účinných průřezů není plná konvergence nutná.

Ještě se zaměříme na účinný průřez disociačního záchytu elektronu na molekule O_2 , který je zobrazen na obrázku 3.12. Černá plná čára odpovídá téměř zkonvergovanému účinnému průřezu. Pro energie těsně nad prahem disociačního záchytu není účinný průřez plně zkonvergovaný, ale stejně jako v minulém případě není pro interpretaci účinných průřezů potřeba plné konvergence dosáhnout. Různé čáry lišící se barvou a stylem jsou účinné průřezy ve vhodně zvolených časech. Jak je vidět, účinný průřez poměrně rychle obdrží tvar zkonvergovaného oscilujícího účinného průřezu, ale pro účinný průřez v čase $t = 5000$ (modrá tečkovaná čára) je patrné, že se objevují další drobné nefyzikální oscilace, které vymizí až ve větších časech.

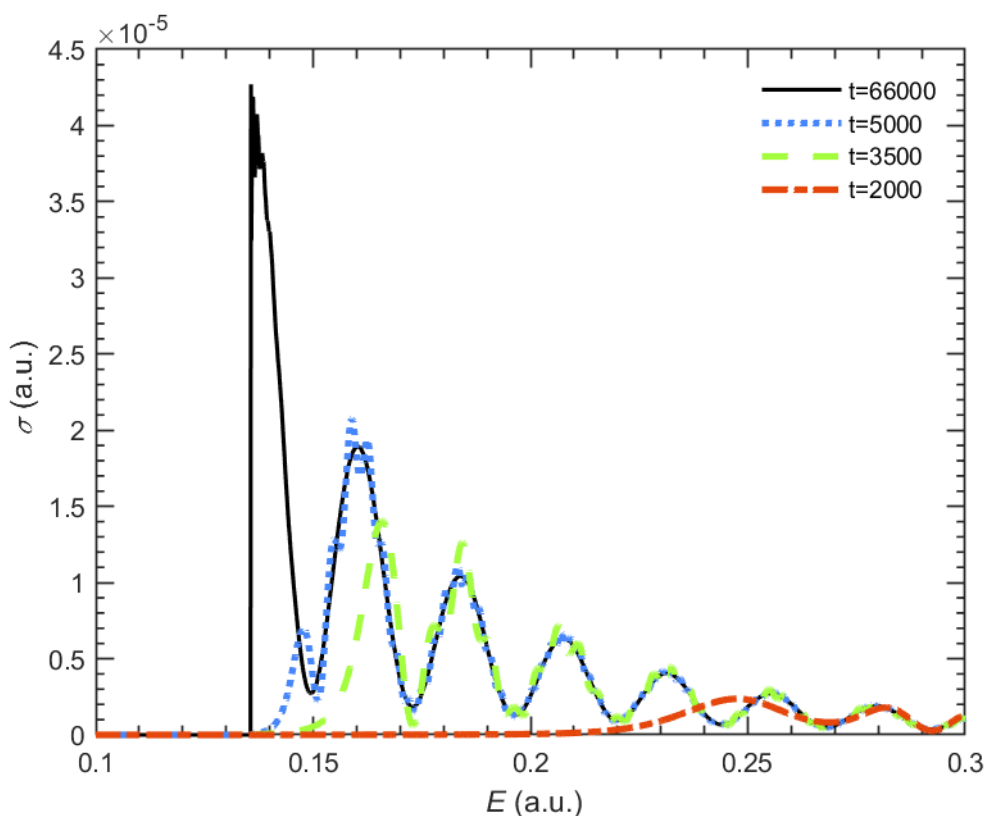
Lze si všimnout, že jako první se utvoří oscilace pro vysoké energie, zatímco oscilace při nízkých energiích se tvoří jako poslední. To je pravděpodobně způsobeno tím, že vysoké energie doputují dříve než nižší energie do bodu $r_\theta = 10$, který je ztotožněn s bodem $r = \infty$, čili s rozpadem molekuly.



Obrázek 3.10 Elastický účinný průřez po srážce elektronu s molekulou O_2 (horní panel) a účinný průřez vibrační excitace ze základního stavu do prvního excitovaného stavu (dolní panel). Barva a styl čáry se liší podle času, ve kterém byl účinný průřez určen. Zaměření na časy odpovídajících prvním třem oscilacím.



Obrázek 3.11 Stejný graf jako na obrázku 3.10 ovšem pro pozdější časy.

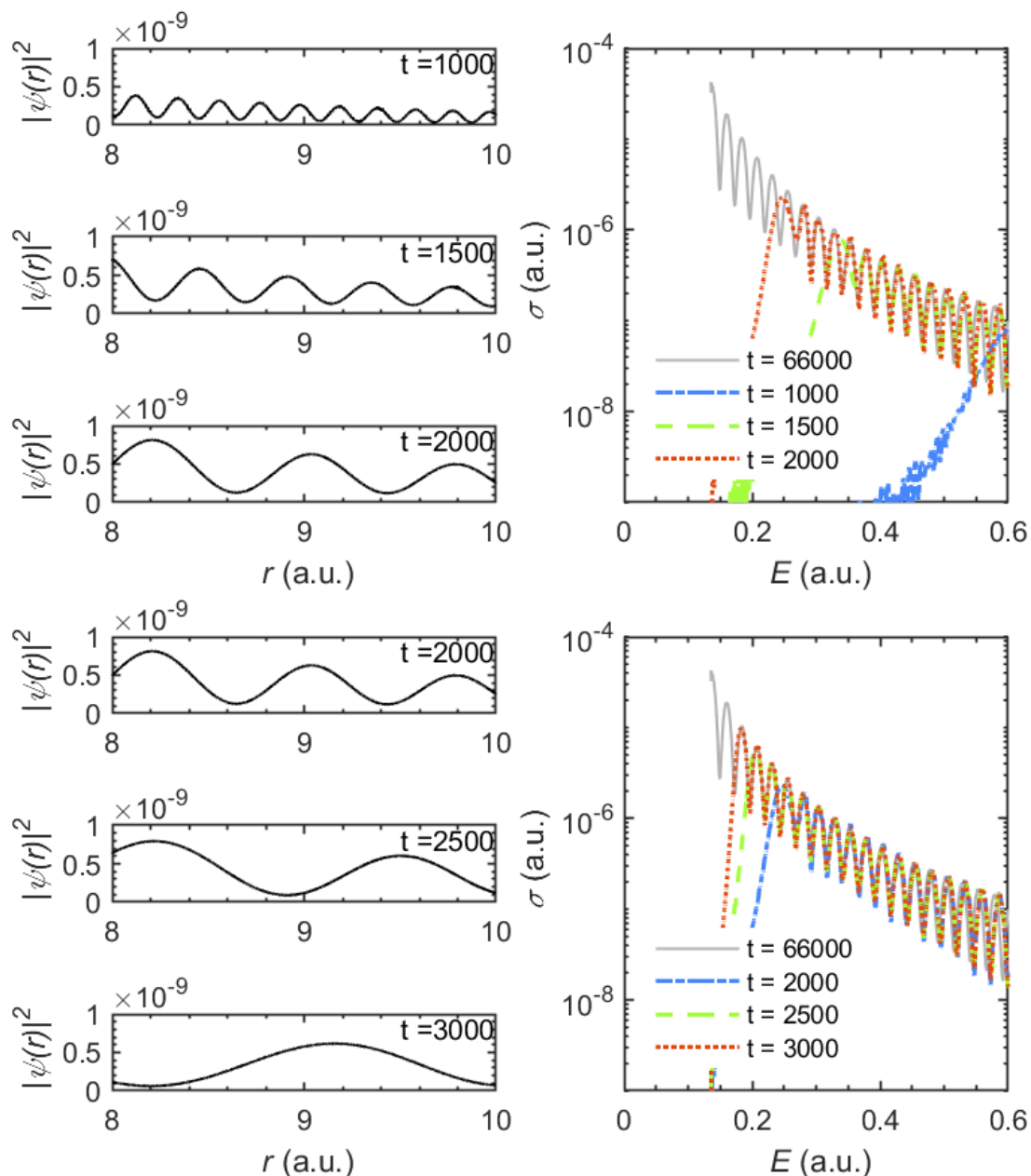


Obrázek 3.12 Účinný průřez disociačního záchytu elektronu na molekule O_2 . Černá plná čára odpovídá zkonvergovanému účinnému průřezu. Další účinné průřezů ve zvolených časech jsou znázorněny čarami odlišující se barvou a stylem.

Na další sérii obrázků 3.13 je zobrazen vývoj účinného průřezu disociačního záchytu pro časy mezi $t = 1000$ až $t = 3000$. Na levé straně jsou zobrazeny vlnové funkce v postupných časech v blízkosti $r_\theta = 10$. Na pravé straně jsou zobrazeny vypočtené účinné průřezů disociačního záchytu na logaritmické škále v odpovídajících časech až do hodnoty $E = 0.6$. Na obou obrázcích odpovídá šedá čára zkonvergovanému výsledku.

S rostoucím časem dochází k růstu amplitudy vlnové funkce a zároveň klesá frekvence jejich kmitů, což odpovídá snižování jejich energie.

Důvodem oscilací na obrázku 3.12 je opožděný odraz vlnového balíku od potenciálu vlevo. Vlnový balík se jako celek pohybuje směrem k vyšším hodnotám r , ale kvůli jeho rozplývání také putuje část vlnové funkce k nižším hodnotám r , tedy do míst s vyšším potenciálem, kde se ale rychle odrazí a putuje zpět. Skládáním odražené vlny a vlny, která mířila k vyšším hodnotám r bez odrazu, dochází k interferenci, která způsobí oscilace na účinném průřezu disociačního záchytu.

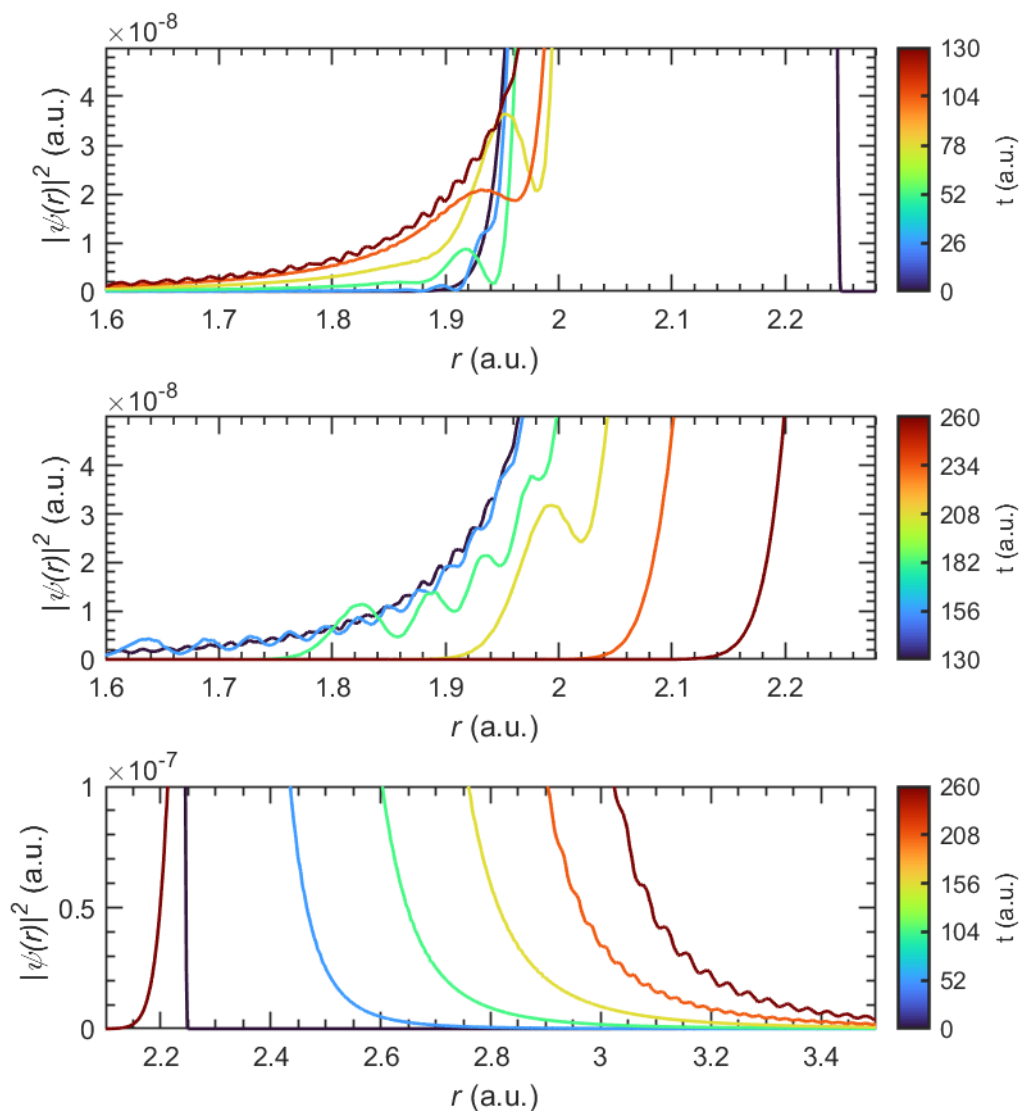


Obrázek 3.13 Vývoj účinného průřezu disociačního záchytu elektronu na molekule O_2 v porovnání s odcházejícími vlnovými funkcemi. Po levé straně jsou odcházející vlnové funkce v několika časech. Na pravé straně jsou účinné průřezy ve shodných časech, které jsou odlišeny barvou a stylem čáry. Šedá plná čára znázorňuje zkonvergovaný účinný průřez.

Na obrázku 3.14 je právě popsáný odraz vlnové funkce zobrazen. Kvůli přiblížení na malou část vlnové funkce, byla pro zkonvergované výsledky zvýšena náročnost výpočtu. Délka gridu zůstala stejná, ale byl zvětšen počet elementů reálné části na $N_{el} = 240$ a komplexní části na $N_{elc} = 40$. Zároveň byla použita zobecněná verze Crankovy-Nicolsonové metody stupně $M = 5$.

Na prvních dvou panelech lze vidět, jak se vlna odráží. Na prvním panelu postupuje vlnová funkce k nižším hodnotám r . Na druhém panelu se vlna odráží od rostoucího potenciálu a postupuje zpět k vyšším hodnotám r . Na posledním panelu je zobrazeno, jak postupně dochází k rozvlnění odchozí vlny, které je způ-

sobeno interferencí s vlnou odraženou, kvůli čemuž dochází k oscilacím v účinném průřezu disociačního záchyty.

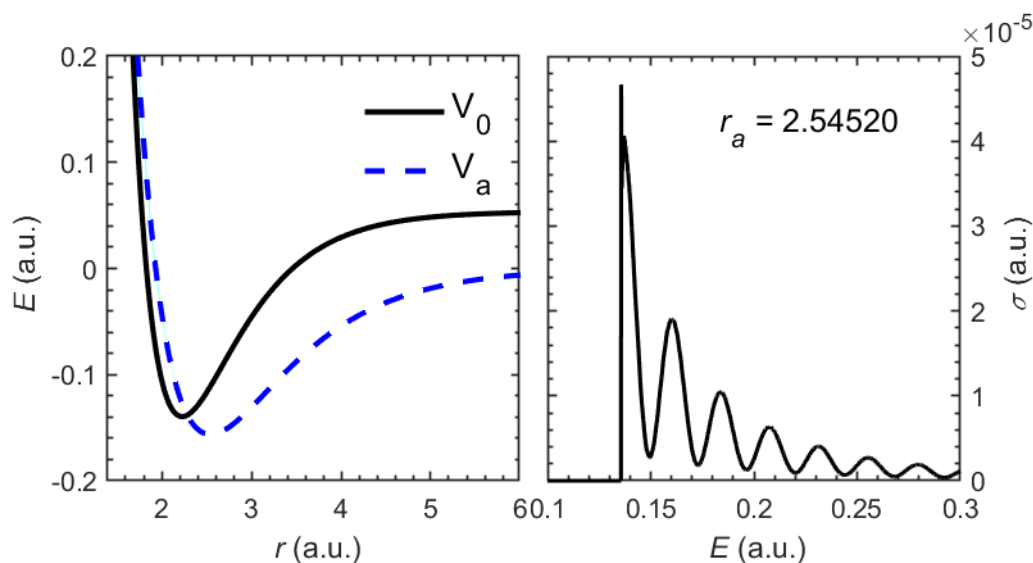


Obrázek 3.14 Přiblížení na vývoj části vlnové funkce rezonančního stavu molekulo-
vého aniontu O_2^- . První dva panely zobrazují odraz vlnové funkce od potenciálu. Na
posledním panelu je zobrazena interference odcházejících vln.

4 Účinné průřezy disociačního záchytu pro různé parametry modelu

V předchozí kapitole jsme zmínili, že oscilační povaha účinného průřezu disociačního záchytu pro molekulu O_2 je způsobena interferencí mezi odraženou a neodraženou vlnou. Jak se vlna odrazí, je silně ovlivněno potenciálem $V_a(r)$. Můžeme proto zkoumat, jak se výsledný účinný průřez změní v závislosti na parametrech potenciálu. Vhodným parametrem pro nás bude r_a , jehož změnou dojde k posunutí potenciálu $V_a(r)$ podél osy r a tudíž se změní jeho relativní poloha vůči potenciálu $V_0(r)$ a také počátečnímu stavu. Je důležité si uvědomit, že změnou parametru r_a dojde i ke změně funkce $\Gamma(r)$, protože v jejím definičním vztahu (3.2) potenciál $V_a(r)$ explicitně vystupuje. Původní hodnota tohoto parametru v našem modelu je $r_a = 2.5452$. K této hodnotě si zvolíme další dvě: $r_a = 2.50$ a $r_a = 2.60$.

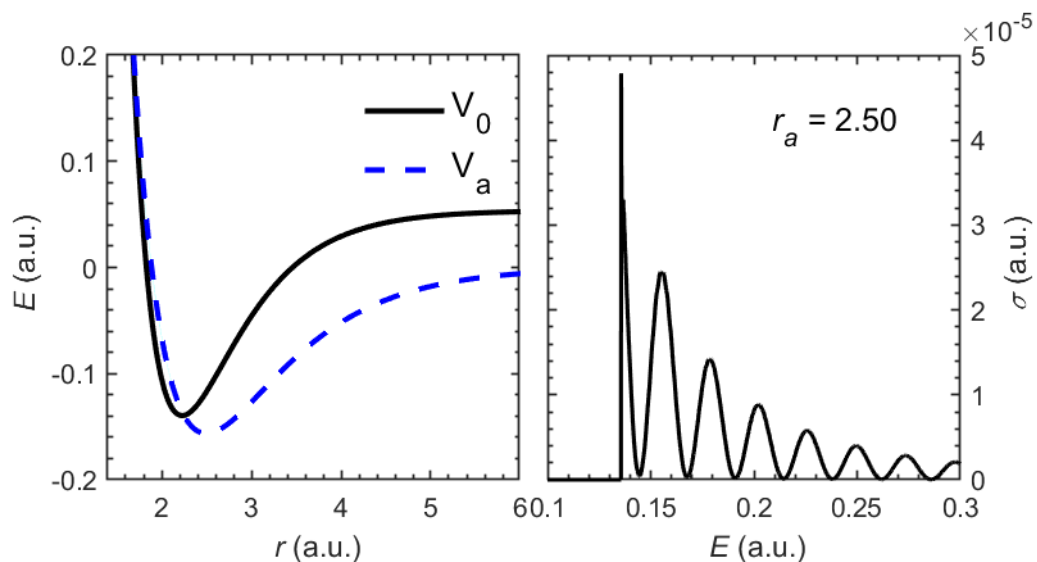
Obdržené výsledky budeme porovnávat s výsledky pro původní parametry modelu. Na obrázku 4.1 jsou zobrazeny potenciální křivky a účinný průřez disociačního záchytu pro hodnotu parametru $r_a = 2.5452$.



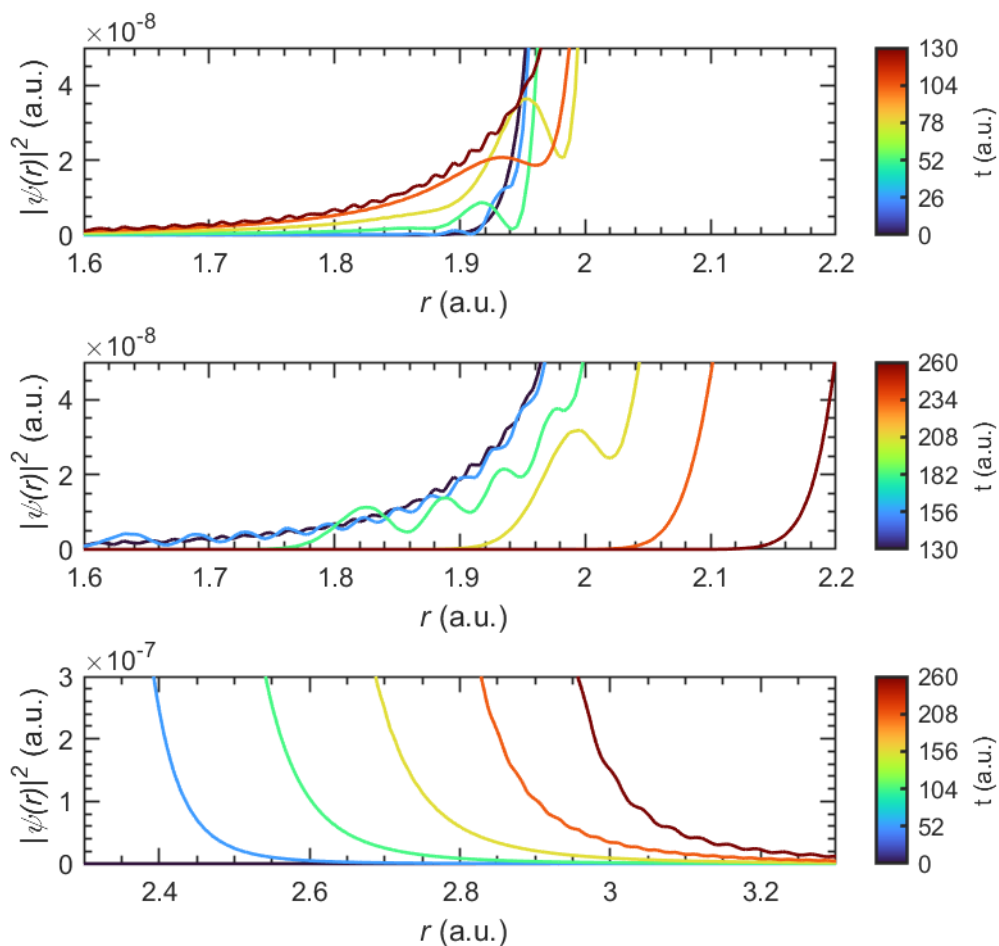
Obrázek 4.1 Potenciální křivky a účinný průřez disociačního záchytu elektronu pro molekulu O_2 s nastavením parametru $r_a = 2.5452$.

Na obrázku 4.2 jsou zobrazeny potenciály a účinný průřez disociačního záchytu pro hodnotu parametru $r_a = 2.50$. Potenciál $V_a(r)$ je v tomto případě posunutý více doleva do nižších hodnot r . Frekvence oscilací účinného průřezu zůstaly stejné, ale došlo k jejich posunutí k nižším hodnotám energie, což je způsobeno tím, že posunutím potenciálu jsme změnili polohu bodu obratu vlnové funkce.

Na obrázku 4.3 je zobrazen odraz vlnového balíku podobně, jako tomu je na obrázku 3.14. Na prvních dvou panelech je zobrazen odraz vlnové funkce a na posledním interference odcházející vln. Jak je vidět, k odrazu dochází v podobných časech a stejně tak i k interferenci odražené a neodražené vlny.



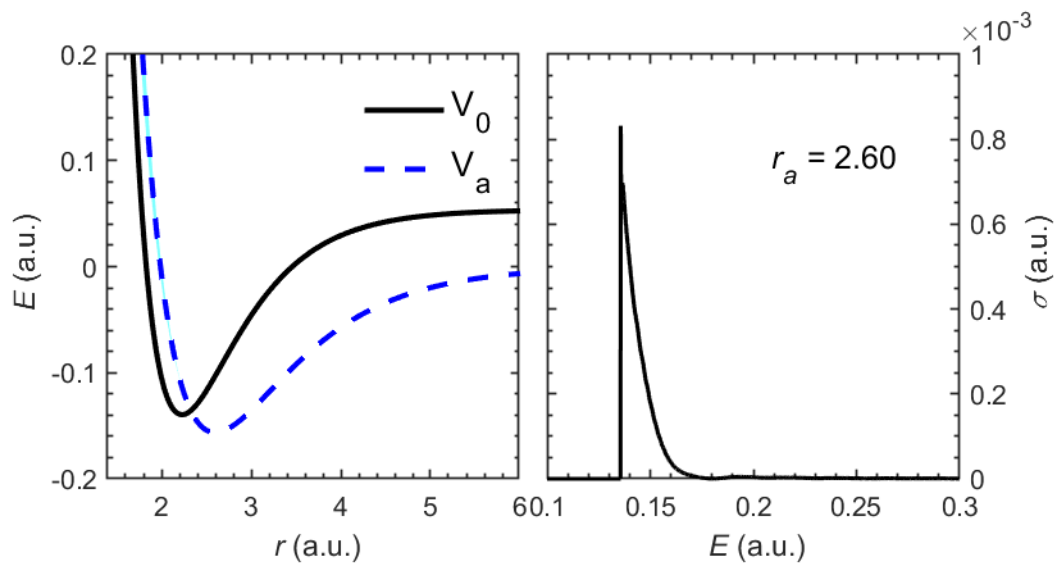
Obrázek 4.2 Potenciální křivky a účinný průřez disociačního záchyty pro systém O_2 s nastavením parametru $r_a = 2.50$.



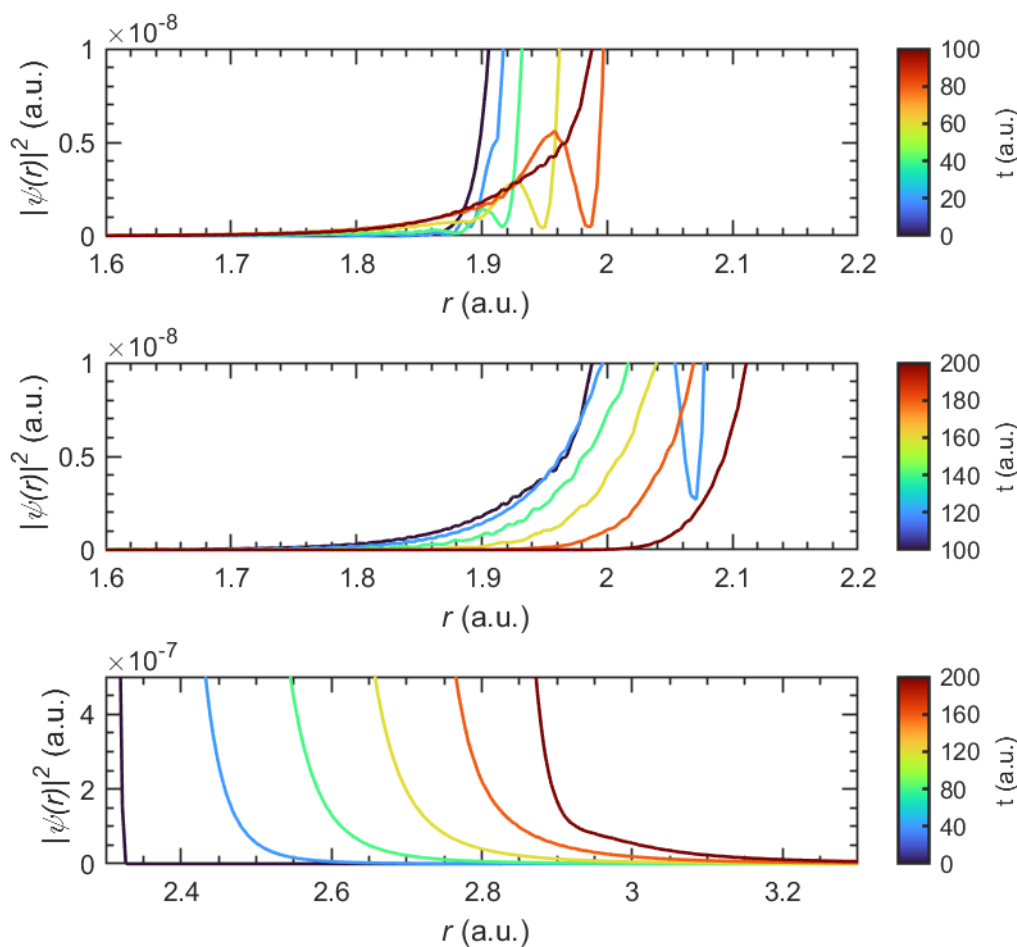
Obrázek 4.3 Přiblížení na vývoj části vlnové funkce rezonančního stavu molekulového aniontu O_2^- pro nastavení parametru $r_a = 2.50$. První dva panely zobrazují odraz vlnové funkce od potenciálu. Na posledním panelu je zobrazena interference odcházejících vln.

Na obrázku 4.4 jsou zobrazeny potenciály a účinný průřez disociačního záchytu pro hodnotu parametru $r_a = 2.60$. Potenciál $V_a(r)$ je v tomto případě posunutý více doprava do vyšších hodnot r . Oscilace účinného průřezu v tomto případě nejsou přítomny, což je způsobeno tím, že se nyní vlnová funkce nemůže pohybovat k nižším hodnotám r (počáteční vlnová funkce je mnohem blíže k potenciálu $V_a(r)$) a nedochází téměř vůbec k interferenci.

Z obrázku (4.5 je patrné, že stále dochází k částečnému rozplývání vlnové funkce směrem k nižším hodnotám r , a tudíž může dojít i k odrazu, ale odražená část vlnové funkce je tak malá, že oscilační tvar účinného průřezu způsobený interferencí není patrný. To je také částečně způsobeno zvýšenou hodnotou funkce $\Gamma(r)$, která vede k rychlejšímu rozpadu rezonančního stavu pro kratší mezijaderné vzdálenosti. Na posledním panelu je vidět, že k interferenci mezi odraženou vlnou a vlnou putující přímo prakticky nedochází, protože vlnová funkce zůstává hladká.



Obrázek 4.4 Potenciální křivky a účinný průřez disociačního záchytu pro systém O_2 s nastavením parametru $r_a = 2.60$.



Obrázek 4.5 Přiblížení na vývoj části vlnové funkce rezonančního stavu molekulového aniontu O_2^- pro nastavení parametru $r_a = 2.60$. První dva panely zobrazují odraz vlnové funkce od potenciálu. Na posledním panelu je zobrazena odcházející vlna.

Závěr

V této práci jsme se zabývali rezonančními srážkami elektronů s dvouatomovými molekulami. V časově závislém formalismu jsme pomocí numerických metod vyřešili jadernou dynamiku molekulových aniontů N_2^- a O_2^- v aproximaci lokálním komplexním potenciálem.

První ze systémů sloužil především k ověření správnosti našich výpočtů. Podařilo se nám provést vývoj vlnové funkce rezonančního stavu, z čehož jsme dále získali účinné průřezy elastického rozptylu elektronu a vibrační excitace molekuly.

Ve druhém systému, tedy molekulovém aniontu O_2^- , jsme nejprve také vypočetli účinné průřezy elastického rozptylu elektronu a vibrační excitace molekuly, ve kterých se projevuje existence dlouhožijících stavů, které odpovídají kvazivázaným stavům v lokálním komplexním potenciálu záporného iontu. Poté jsme se zaměřili na interpretaci oscilací v účinném průřezu disociačního záchytu elektronu molekulou. Z časového vývoje účinného průřezu jsme potvrdili domněnku, že jsou oscilace způsobeny interferencí mezi vlnou, která se odrazí od potenciálu na malých mezijaderných vzdálenostech, a vlnou neodraženou, která odchází přímo.

Na závěr jsme zkoumali změnu účinného průřezu disociačního záchytu elektronu molekulou O_2 v závislosti na poloze lokálního komplexního potenciálu. Získané výsledky se shodovaly s výše zmíněnou interpretací oscilací v účinném průřezu, kdy se oscilace neobjevily pro potenciál aniontu posunutý k větším mezijaderným vzdálenostem.

Příležitostí pro další výzkum by mohla být aplikace našich postupů na další dvouatomové molekuly jako například NO.

Literatura

1. SCHULZ, George J. Resonances in electron impact on diatomic molecules. *Rev. Mod. Phys.* 1973, roč. 45, č. 3, s. 423–486. Dostupné z DOI: 10.1103/RevModPhys.45.423.
2. DOMCKE, W. Theory of resonance and threshold effects in electron-molecule collisions: The projection-operator approach. *Phys. Rep.* 1991, roč. 208, č. 2, s. 97–188. Dostupné z DOI: 10.1016/0370-1573(91)90125-6.
3. ČÁRSKY, Petr; ČURÍK, Roman (ed.). *Low-Energy Electron Scattering from Molecules, Biomolecules and Surfaces*. Boca Raton: CRC Press, Taylor a Francis Group, 2012.
4. ALLAN, M. Measurement of absolute differential cross sections for vibrational excitation of O₂ by electron impact. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1995, roč. 28, č. 23, s. 5163. Dostupné z DOI: 10.1088/0953-4075/28/23/021.
5. LAPORTA, V.; CELIBERTO, R.; TENNYSON, J. Dissociative electron attachment and electron-impact resonant dissociation of vibrationally excited O₂ molecules. *Phys. Rev. A.* 2015, roč. 91, č. 1, s. 012701. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevA.91.012701.
6. ALT, Václav; HOUFEK, Karel. Resonant collisions of electrons with O₂ via the lowest-lying ²Π_g state of O₂⁻. *Phys. Rev. A.* 2021, roč. 103, s. 032829. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevA.103.032829.
7. BIRTWISTLE, D. T.; HERZENBERG, A. Vibrational excitation of N₂ by resonance scattering of electrons. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 1971, roč. 4, č. 1, s. 53–70. Dostupné z DOI: 10.1088/0022-3700/4/1/009.
8. RESCIGNO, Thomas N.; MCCURDY, C. William. Numerical grid methods for quantum-mechanical scattering problems. *Phys. Rev. A.* 2000, roč. 62, s. 032706. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevA.62.032706.
9. HOUFEK, Karel. Efficient numerical solution of time-dependent multichannel one-dimensional or radial problems in quantum mechanics. *AIP Conf. Proc.* 2009, roč. 1168, č. 1, s. 293–297. Dostupné z DOI: 10.1063/1.3241452.
10. VAN DIJK, W.; TOYAMA, F. M. Accurate numerical solutions of the time-dependent Schrödinger equation. *Phys. Rev. E.* 2007, roč. 75, č. 3, s. 036707. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevE.75.036707.
11. MCCURDY, C. William; BAERTSCHY, Mark; RESCIGNO, Thomas N. Solving the three-body Coulomb breakup problem using exterior complex scaling. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2004, roč. 37, č. 17, R137–R187. Dostupné z DOI: 10.1088/0953-4075/37/17/R01.
12. WIKIPEDIE. *Gaussova kvadratura* — *Wikipedie: Otevřená encyklopedie*. 2024. Dostupné také z: https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Gaussova_kvadratura&oldid=23970590. [Online; navštíveno 14. 07. 2024].
13. VÁŇA, Martin; HOUFEK, Karel. Time-dependent formulation of the two-dimensional model of resonant electron collisions with diatomic molecules and interpretation of the vibrational excitation cross sections. *Phys. Rev. A.* 2017, roč. 95, č. 2, s. 022714. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevA.95.022714.

14. HOUFEK, K; RESCIGNO, T N; MCCURDY, C W. Numerically solvable model for resonant collisions of electrons with diatomic molecules. *Phys. Rev. A*. 2006, roč. 73, č. 3, s. 032721. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevA.73.032721.

Seznam obrázků

3.1	Potenciální křivky neutrální molekuly $V_0(r)$ (černá plná čára) a molekulového aniontu $V_a(r)$ (přerušovaná modrá čára) pro N_2 spolu s funkcí $\Gamma(r)$ (světle modrá oblast).	16
3.2	Časový vývoj rezonančního stavu molekulového aniontu N_2^- . Časy vlnových funkcí jsou rozlišeny pomocí barevné škály zobrazené na pravé straně panelů. Horní panel zobrazuje vývoj z času $t = 0$ do času $t = 400$. Dolní panel zobrazuje vývoj z času $t = 400$ do času $t = 800$	17
3.3	Závislost střední vzdálenosti mezi jádry molekulového aniontu N_2^- na čase (černá plná čára). Svislé červené přerušované čáry protínají její lokální maxima.	18
3.4	Závislost normy vlnové funkce rezonančního stavu molekulového aniontu N_2^- na čase (černá plná čára). Svislé červené přerušované čáry odpovídají časům, ve kterých střední vzdálenost jader nabývá svého lokálního maxima, viz obr. 3.3.	18
3.5	Elastický účinný průřez pro srážku elektronu s molekulou N_2 (horní panel) a účinný průřez vibrační excitace ze základního vibračního stavu do prvního excitovaného stavu (dolní panel). Barva a styl čáry se liší podle času, ve kterém byl účinný průřez určen.	19
3.6	Potenciální křivky neutrální molekuly $V_0(r)$ (černá plná čára) a molekulového aniontu $V_a(r)$ (přerušovaná modrá čára) pro O_2 spolu s funkcí $\Gamma(r)$ odpovídající šířce rezonance (světle modrá oblast).	21
3.7	Časový vývoj rezonančního stavu molekulového aniontu O_2^- . Časy vlnových funkcí jsou rozlišeny pomocí barevné škály zobrazené na pravé straně panelů. Horní panel zobrazuje vývoj z času $t = 0$ do času $t = 700$. Dolní panel zobrazuje vývoj z času $t = 400$ do času $t = 1400$	22
3.8	Závislost střední vzdálenosti mezi jádry molekulového aniontu O_2^- na čase (černá plná čára). Svislé červené přerušované čáry protínají její lokální maxima.	22
3.9	Závislost normy vlnové funkce rezonančního stavu na čase molekulového aniontu O_2^- (černá plná čára). Svislé červené přerušované čáry odpovídají časům, ve kterých střední vzdálenost vlnové funkce rezonančního stavu nabývá svého lokálního maxima.	23
3.10	Elastický účinný průřez po srážce elektronu s molekulou O_2 (horní panel) a účinný průřez vibrační excitace ze základního stavu do prvního excitovaného stavu (dolní panel). Barva a styl čáry se liší podle času, ve kterém byl účinný průřez určen. Zaměření na časy odpovídajících prvním třem oscilacím.	24
3.11	Stejný graf jako na obrázku 3.10 ovšem pro pozdější časy.	24
3.12	Účinný průřez disociačního záchytu elektronu na molekule O_2 . Černá plná čára odpovídá zkonvergovanému účinnému průřezu. Další účinné průřezů ve zvolených časech jsou znázorněny čarami odlišující se barvou a stylem.	25

3.13	Vývoj účinného průřezu disociačního záchytu elektronu na molekule O_2 v porovnání s odcházejícími vlnovými funkcemi. Po levé straně jsou odcházející vlnové funkce v několika časech. Na pravé straně jsou účinné průřezy ve shodných časech, které jsou odlišeny barvou a stylem čáry. Šedá plná čára znázorňuje zkonvergovaný účinný průřez.	26
3.14	Přiblížení na vývoj části vlnové funkce rezonančního stavu molekulového aniontu O_2^- . První dva panely zobrazují odraz vlnové funkce od potenciálu. Na posledním panelu je zobrazena interference odcházejících vln.	27
4.1	Potenciální křivky a účinný průřez disociačního záchytu elektronu pro molekulu O_2 s nastavením parametru $r_a = 2.5452$	28
4.2	Potenciální křivky a účinný průřez disociačního záchytu pro systém O_2 s nastavením parametru $r_a = 2.50$	29
4.3	Přiblížení na vývoj části vlnové funkce rezonančního stavu molekulového aniontu O_2^- pro nastavení parametru $r_a = 2.50$. První dva panely zobrazují odraz vlnové funkce od potenciálu. Na posledním panelu je zobrazena interference odcházejících vln.	29
4.4	Potenciální křivky a účinný průřez disociačního záchytu pro systém O_2 s nastavením parametru $r_a = 2.60$	31
4.5	Přiblížení na vývoj části vlnové funkce rezonančního stavu molekulového aniontu O_2^- pro nastavení parametru $r_a = 2.60$. První dva panely zobrazují odraz vlnové funkce od potenciálu. Na posledním panelu je zobrazena odcházející vlna.	31