

Relatywistyczne poprawki nieadiabatyczne w stanie podstawowym cząsteczki wodoru

Paweł Czachorowski

Streszczenie

Cząsteczka wodoru (H_2) to sztandarowy przykład obiektu badań interdyscyplinarnej dziedziny na pograniczu fizyki i chemii. Jest już na tyle złożonym układem, by uznać ją za indywiduum chemiczne. Jednocześnie – ze względu na prostotę jej budowy – możliwe jest obliczanie jej własności, takich jak energie przejść oscylacyjno-rotacyjnych lub energia dysocjacji, za pomocą typowych dla fizyki, fundamentalnych metod o dużej dokładności (np. rzędu 10^{-5} cm^{-1} dla energii dysocjacji H_2). Dostępność wyników pomiarów spektroskopowych tych wielkości o zbliżonej dokładności pozwala nie tylko na testowanie spójności naszego rozumienia przyrody, ale również potencjalnie na wyznaczanie pewnych wielkości i stałych fizycznych – promienia ładunkowego protonu, stosunku masy elektronu do protonu czy stałej Rydberga R_∞ . Aby osiągnąć wymagany do tego poziom dokładności, nie tylko efekty skończonej masy jąder (adiabatyczne i nieadiabatyczne) muszą być uwzględnione, ale również relatywistyczne i kwantowo-elektrodynamiczne (QED). Systematyczny opis wszystkich tych efektów może być dokonany za pomocą nierelatywistycznej elektrodynamiki kwantowej (NRQED) i nieadiabatycznej teorii zaburzeń (NAPT).

Rozprawa zawiera przegląd tych metod i pokazuje jak zastosować je do opisu tytułowych relatywistycznych poprawek nieadiabatycznych dla cząsteczki H_2 i jej izotopomerów. Nieuwzględnienie tych poprawek było przyczyną niezgodności teorii i eksperymentu, która wystąpiła w 2017 roku dla bardzo wielu energii przejść oscylacyjno-rotacyjnych i energii dysocjacji. Praca zawiera opis metody regularyzacji pojawiających się w toku obliczeń operatorów, jak również sposobów postępowania z operatorem jądrowego gradientu, a także obszernie porównanie otrzymanych wyników z danymi eksperymentalnymi dla H_2 , HD, D_2 , DT oraz T_2 .

Obliczenia relatywistycznej poprawki nieadiabatycznej ostatecznie przeprowadzono w bazie funkcji Gaussa (jawnie skorelowanych: ECG). Niemniej jednak zbadane zostało również potencjalne zastosowanie bazy wykładniczej, jawnie skorelowanej (ECE). Rozprawa zawiera wyrażenia umożliwiające korzystanie z takiej bazy, metody rozwiązywania problemów numerycznych, z którymi można się wówczas zetknąć, a także orientacyjne porównanie z wynikami w bazie ECG.

Dzięki skorzystaniu z formalizmu NAPT, obliczenie energii dowolnego poziomu lub przejścia oscylacyjno-rotacyjnego dla dowolnego izotopomeru H_2 w danym stanie elektronowym jest stosunkowo proste – jeśli tylko dostępne są informacje o poszczególnych wkładach do energii (nierelatywistycznym, relatywistycznym, QED) w formie potencjałów zależnych od odległości międzyjądrowej. Takie potencjały powstały w ramach zarówno poprzednich prac naszej grupy badawczej, jak i projektu będącego tematem tej rozprawy. Dlatego też powstał program komputerowy **H2spectr** – by zebrać dotychczasową wiedzę i umożliwić użytkownikowi błyskawiczne uzyskanie interesującej go energii poziomu oscylacyjno-rotacyjnego lub przejścia. Jest on szczegółowo opisany w niniejszej rozprawie.

Wyniki pracy pomogły z powrotem uzgodnić eksperyment i teorię, stając się kolejnym krokiem na drodze wiodącej do wyznaczenia promienia ładunkowego protonu ze spektroskopii cząsteczkowej i wkładem do dalszego rozwoju teorii.