

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Pawła Czachorowskiego, pt. "Relativistic nonadiabatic corrections to the ground state of molecular hydrogen"

dr hab. inż. Krzysztof Strasburger

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii Fizycznej i Kwantowej
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

25 kwietnia 2019

1 Tematyka pracy

Praca doktorska p. mgra Pawła Czachorowskiego została wykonana na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, w Instytucie Fizyki Teoretycznej. Promotorem jest profesor Krzysztof Pachucki – wybitny specjalista w zakresie zastosowań elektrodynamiki kwantowej w badaniach atomów i cząsteczek. Ze względu na interdyscyplinarny charakter tematu, na pograniczu fizyki i chemii, drugim promotorem jest dr hab. Mariusz Puchalski, z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Praca ma charakter teoretyczno-obliczeniowy i wpisuje się w projekt naukowy, prowadzony od lat, we współpracy z prof. Jackiem Komasa, mający na celu opisanie widma cząsteczki wodoru, z dokładnością konkurencyjną wobec możliwości współczesnego eksperymentu spektroskopowego. Konfrontacja teorii z wynikami pomiarów stymuluje doskonalenie metod, po obu stronach, a docelowo ma umożliwić wyznaczenie, metodami spektroskopowymi, wartości stałych fizycznych.

Przedmiotem badań są izotopomery cząsteczki wodoru, w podstawowym stanie elektronowym. Obliczenie energii stanów rotacyjno-oscylacyjnych, w ramach przybliżenia adiabatycznego, z dokładnością sięgającą dziesięciotysięcznych części cm^{-1} , nie jest możliwe. Z samej postaci funkcji falowej (iloczynowej) wynika, że wpływ elektronów na ruch jąder atomowych jest uśredniony, poprzez całkowanie po współrzędnych elektronowych, dla danej konfiguracji jąder. Odpowiada to pominięciu korelacji jądro-elektron, choć tylko "w jedną stronę". Przybliżenie adiabatyczne jest jednak niezwykle użyteczne, ponieważ wprowadza pojęcie krzywej, lub powierzchni energii potencjalnej dla ruchu jąder, w danym stanie elektronowym. Elektronowe równanie Schrödingera rozwiązuje się tylko raz, dla pewnego zbioru odległości między jądrami atomowymi, wystarczającego do zachowania odpowiedniej dokładności funkcji falowych i energii stanów rotacyjno-oscylacyjnych. W ujęciu w pełni nieadiabatycznym, każdy stan wymaga rozwiązania zagadnienia, obejmującego wszystkie współrzędne – i jąder, i elektronów – co jest znacznie kosztowniejsze obliczeniowo. Dlatego doktorant posługuje się formalizmem perturbacyjnym – nieadiabatycznym rachunkiem zaburzeń (NAPT), w którym efekty nieadiabatyczne otrzymuje się jako kolejne poprawki, w szeregu potęgowym odwrotności masy zredukowanej jąder, w cząsteczce dwuatomowej. Podejście takie pozwala na posługiwanie się krzywymi energii potencjalnej, pomimo wyjścia poza przybliżenie adiabatyczne.

Nierelatywistyczna mechanika kwantowa nie jest teorią wystarczającą, w konfrontacji z eksperymentem spektroskopowym. By wyjść poza jej ramy, mgr Czachorowski zastosował metodę, opracowywaną m.in. przez prof. Pachuckiego – nierelatywistyczną elektrodynamikę kwantową (NRQED). Ma ona także

charakter rachunku zaburzeń, z energią nierelatywistyczną jako niezaburzoną i kolejnymi poprawkami, w szeregu potęgowym stałej struktury subtelnej α . Różne środowiska naukowe posługują się tu różnymi konwencjami (różnice są zresztą omówione w rozprawie). Doktorant stosuje zapis, w którym rząd zerowy zawiera energię masy spoczynkowej, rząd drugi – energię nierelatywistyczną, rząd czwarty – poprawki Breita-Pauliego (czyli relatywistyczne), zaś rzędy piąty i wyższe – poprawki promieniste.

Przedmiot rozprawy stanowią poprawki mieszane – rzędu 1 w NAPT i jednocześnie 4 w NRQED. Ich brak we wcześniejszych obliczeniach był, jak podejrzewano, przyczyną rozbieżności, rzędu tysięcznych części cm^{-1} , między teoretycznymi a zmierzonymi energiami dysocjacji, a także energiami przejść rotacyjno-oscylacyjnych cząsteczki H_2 .

2 Struktura rozprawy

Rozprawa, napisana w języku angielskim, jest podzielona na 7 rozdziałów, z których trzy pierwsze wprowadzają czytelnika w tematykę pracy. Rozpoczyna się od przedstawienia, w możliwie zwięzły sposób, stanu badań w zakresie spektroskopii cząsteczki wodoru, obliczeń dotyczących tej cząsteczki oraz historii konfrontacji eksperymentu i teorii. Została tu także opisana niezgodność wyników, będąca motywacją do podjęcia pracy nad wymienionymi w tytule poprawkami. W dwóch kolejnych rozdziałach omówiony został formalizm stosowanych metod, czyli NRQED i NAPT, a także ich połączenie w podwójny rachunek zaburzeń, potrzebny do obliczenia poprawek mieszanych.

Oś rozprawy stanowią rozdziały 4 i 5, opisujące szczegółowo wkład własny doktoranta do rozwoju metod obliczeniowych. Mgr Czachorowski rozwikłał, od strony teoretycznej, zagadnienie relatywistycznych poprawek nieadiabatycznych, niezależnie od analitycznej postaci funkcji elektronowej. Następnie przedyskutował algorytmy obliczania elementów macierzowych, niezbędnych do rozwiązania zagadnienia elektronowego, w bazach jawnie skorelowanych funkcji wykładniczych i jawnie skorelowanych funkcji Gaussa. Zakończył tę część obliczeniami tytułowej poprawki, w bazie funkcji gaussowskich, dla odległości międzyjądrowych w zakresie od 0 do 8 bohrów. Zamieszczony na końcu tego rozdziału wykres stanowi jedną z dwóch ilustracji w całej pracy.

Rozdział 6 został poświęcony metodzie rozwiązywania jądrowego równania Schrödingera i służącemu do tego programowi komputerowemu – H2spectr. Kończy się prezentacją, w formie tabel, wyników obliczeń, zestawionych z aktualnymi pomiarami. Rozdział 7 zawiera podsumowanie i wnioski. Następują po nim 3 dodatki, w których opisano szczegóły procedury regularyzacji operatorów, informacje o dołączonym programie H2spectr i wyrażenia pomocnicze, w całkowaniu jawnie skorelowanych funkcji wykładniczych. Rozprawę zamyka bibliografia, złożona z 84 pozycji. Oddzielnie dołączone jest streszczenie, po polsku i po angielsku.

Rozprawa jest skonstruowana w sposób spójny, z wyraźnie zarysowanym celem naukowym i drogą, wiodącą do jego osiągnięcia, a problem, postawiony we wstępie, został rozwiązany. Nie czuję się wystarczająco kompetentny, by oceniać poprawność gramatyczną tekstu. Prawdopodobnie nie znam języka angielskiego lepiej od mgra Czachorowskiego. Treść pracy jest dla mnie w pełni zrozumiała. Chciałbym tylko zauważyć, że w literaturze, z której dotąd korzystałem, przypadłość hamiltonianu Diraca-Coulomba jest zwykle nazywana “Brown-Ravenhall disease”, a nie “sickness”. Oba słowa budzą wprowadzić podobne skojarzenia medyczne, gdyż oznaczają chorobę, ale tego drugiego użyto chyba tylko w anglojęzycznym wydaniu książki “Ideas of Quantum Chemistry”, autorstwa prof. Lucjana Pieli. Proponuję, by nie mnożyć bytów (nawet tylko językowych) ponad potrzebę. Z recenzenckiego obowiązku, zwracam uwagę na kilka niedostatków tekstu, o charakterze technicznym, lub po prostu niejasności:

- nieporządek w odnośnikach literaturowych – w tekście po 9 następuje 72, potem 35, 32 i wreszcie 10

- w równaniu (3.26), użyto (moim zdaniem niefortunnie) tego samego symbolu χ do oznaczenia pełnej funkcji rotacyjno-oscylacyjnej i funkcji radialnej
- niekonsekwentne zapisywanie operatora nabra – raz ze strzałką, symbolizującą charakter wektorowy, raz bez niej, za to z nie objaśnionymi nigdzie indeksami i, j , zapewne oznaczającymi kolejne współrzędne (w operatorach oddziaływania dipoli magnetycznych, orbita-orbita); skoro posłużono się tam jakąś konwencją sumowania, to powinna ona zostać jawnie zasygnalizowana w poprzedzającym tekście
- w równaniach, w których występują te same wielkości fizyczne, używane są albo operatory pędu (np. równania 2.16, 3.50), albo nabra (np. 3.61, 4.7); należało zdecydować się na jednolity zapis
- operator ∇^2 nie ma charakteru wektora (np. równanie 4.3)
- na objaśnienie, podczas publicznej obrony, zasługuje równanie (4.9), w którym pojawia się tajemniczy współczynnik c , podczas gdy zamiast niego, w tekście jest zdefiniowany wektor $\vec{n}$ o jednostkowej długości, nie występujący w wymienionym równaniu, lecz dopiero później.

3 Ocena pracy

Rozprawy doktorskie z reguły zaczynają się od możliwie wyczerpującego przedstawienia aktualnego stanu wiedzy w przedmiocie badań. Pan mgr Czachorowski podszedł do tego zadania w sposób wręcz minimalistyczny, wybierając z literatury naukowej, dotyczącej dokładnych obliczeń i pomiarów widm cząsteczki wodoru, tylko pozycje absolutnie niezbędne. Przegląd rozpoczął od pionierskiej pracy Heitlera i Londona, a poprowadził go, na dwóch stronach, przez pierwsze zastosowanie funkcji jawnie skorelowanych (James i Coolidge), rywalizację obliczeń Kołosa i Wolniewicza z eksperymentami Herzberga, prosto do osiągnięć ostatniego dziesięciolecia. Wreszcie przedstawił rozbieżności między teorią a doświadczeniem, rzędu tysięcznych części cm^{-1} , w energiach dysocjacji H_2 i D_2 , jako motywację do podjęcia pracy nad dalszym doskonaleniem obliczeń energii stanów tych cząsteczek, poprzez uwzględnienie nierelatywistycznych poprawek adiabatycznych w rachunku zaburzeń. Zarysował także perspektywy wyznaczenia promienia ładunkowego protonu, stałej Rydberga i stosunku mas elektronu do protonu, które są długofalowymi celami naukowymi projektu.

Obszerny przegląd literatury nie jest wymogiem ustawowym, stawianym pracom doktorskim, choć można powiedzieć, że jest uświęcony zwyczajem. Na przykład, wypadało wspomnieć o pracach Komasy, Cencka i Rychlewskiego, którzy, stosując *ansatz* jawnie skorelowanych funkcji Gaussa, pierwsi uzyskali wariacyjne energie elektronowe lepsze, niż Kołos i Wolniewicz. Pominięta została publikacja Simsa i Hagstroma z roku 2006 (J. Chem. Phys. 124, 094101) prezentująca najdokładniejszą wówczas krzywą energii potencjalnej cząsteczki wodoru, w przybliżeniu Borna-Oppenheimera, otrzymaną w bazie funkcji Jamesa-Coolidge’a. Nie ma ani słowa na temat obliczeń nieadiabatycznych, wykonanych w zespole prof. Adamowicza. Dlatego uznaję rozdział pierwszy za jedynie wystarczająco dobry.

Wprowadzenie teoretyczne zajmuje dwa kolejne rozdziały. Doktorant opisał w nich formalizmy, które zastosował w swojej pracy. W rozdziale drugim, poświęconym nierelatywistycznej elektrodynamice kwantowej (NRQED), przedstawił transformację Foldy-Wouthuysena, hamiltonianu Diraca, rozprzegającą rozwiązanie, którym odpowiadają energie dodatnie od tych z energiami ujemnymi i wprowadził rozwinięcie, o charakterze perturbacyjnym, energii w szereg potęgowej stałej struktury subtelnej, zawierający energie masy spoczynkowej, energie nierelatywistyczną oraz poprawki relatywistyczne i promieniste, obliczane jako wartości średnie odpowiednich operatorów, z nierelatywistycznymi funkcjami falowymi. Szczegółowo zapisał postać hamiltonianu relatywistycznego (czwarty rząd rozwinięcia), jako że jest on kluczowy

w rozprawie. Hamiltonian ten zawiera poprawki Breit-Pauliego, opisujące oddziaływania orbita-orbita, zależność masy od prędkości oraz *zitterbewegung* (tzw. wyraz darwinowski), obejmujące elektrony i jądra atomowe.

W rozdziale 3 mgr Czachorowski przedyskutował nieadiabatyczny rachunek zaburzeń (NAPT), w którym, pomimo wyjścia poza przybliżenie adiabatyczne, pozostają w mocy pojęcia dobrze ugruntowane w chemii i fizyce molekularnej – krzywych energii potencjalnej i stanów rotacyjno-oscylacyjnych, stowarzyszonych z konkretnym stanem elektronowym. Rozważania zostały rozpoczęte od oddzielenia ruchu środka masy i zapisania hamiltonianu we współrzędnych wewnętrznych cząsteczki dwuatomowej. Niezaburzoną funkcją falową jest iloczyn funkcji elektronowej i jądrowej, które można otrzymać w ramach przybliżenia Borna-Oppenheimera, czyli rozwiązując elektronowe równanie Schrödingera dla szeregu ustalonych odległości między jądrami atomowymi, a następnie zagadnienie jądrowe, z energią elektronową jako energią potencjalną. Następnie konstruowane jest, w sposób iteracyjny, rozwinięcie hamiltonianu, w równaniu na funkcję falową jąder, w postaci szeregu kolejnych poprawek. Nie wychodzi ono poza rząd trzeci, który już jest skomplikowany. Szczęśliwie, rozwinięcie to jest szybko zbieżne, ponieważ w mianownikach otrzymywanych wyrażeń pojawiają się coraz wyższe potęgi masy zredukowanej jąder atomowych (μ). Na obecnym etapie badań, nie istnieje potrzeba odwoływania się do wyższych rzędów NAPT. Poprawki do hamiltonianu jądrowego obliczane są jako funkcje odległości między jądrami atomowymi. Są one wartościami średnimi odpowiednich operatorów, przy czym całkowanie, na tym etapie, ogranicza się do współrzędnych elektronowych. Niektóre wchodzi do równania jądrowego w charakterze poprawek do energii potencjalnej, inne zaś mają taką postać matematyczną, która każe traktować je jako poprawki do operatora energii kinetycznej, z “masą” zależącą od odległości.

Poprawki, pojawiające się w kolejnych rzędach NAPT, mogą być sumami wyrażeń proporcjonalnych do różnych potęg $\frac{1}{\mu}$. Doktorant połączył rozwinięcia NRQED i NAPT, po czym pogrupował wyrazy w taki sposób, by dany rząd, teraz opisywany dwoma indeksami, zawierał wyłącznie wyrażenia proporcjonalne do danych potęg α i $\frac{m_e}{\mu}$. Wyodrębnił wkład do energii $E^{(4,1)}$, składający się z trzech udziałów, o którym będzie mowa później, ponieważ to właśnie jego obliczenie było celem pracy. Wymienił także operatory poprawek promienistych oraz metodę uwzględniania rozmiaru jądra atomowego. Nie są one wprawdzie przedmiotem rozprawy, ale zostały obliczone gdzie indziej i włączone do energii stanów cząsteczki wodoru.

Rozdziały 2 i 3 bardzo dobrze wprowadzają czytelnika do zagadnienia tytułowego. Nie znalazłem tu błędów merytorycznych. W punkcie 3.3 pojawia się jednak niejasność, o której przedyskutowanie, podczas publicznej obrony, proszę doktoranta. Poprawki do hamiltonianu jądrowego, w formalizmie NAPT, mogą być wykorzystywane albo *a priori*, jako część jądrowego równania Schrödingera, albo *a posteriori*, do obliczania wartości średnich. Autor deklaruje, na stronie 23, że za wyjątkiem udziału $E^{(2,2)}$, czyli wiodącego wkładu nieadiabatycznego, konsekwentnie stosowane jest podejście perturbacyjne. Rozumiabym przez to używanie funkcji falowych rotacyjno-oscylacyjnych, otrzymanych w przybliżeniu Borna-Oppenheimera. Tymczasem z treści rozdziału 3, a także 6, wynika, że energie nierelatywistyczne były obliczane z równania (3.34), zawierającym hamiltonian złożony z części niezaburzonej oraz poprawek. Oznacza to, że oba udziały nierelatywistyczne, $E^{(2,1)}$ i $E^{(2,2)}$, są – jak pisze doktorant – zanieczyszczone (*contaminated*) wkładami od wyższych rzędów rachunku zaburzeń. Jakie funkcje falowe jąder atomowych, z przybliżenia Borna-Oppenheimera, czy z równania (3.34), zostały użyte w obliczeniach poprawek relatywistycznych? Czym był podyktowany taki, a nie inny wybór?

Zapisanie równań stanowi dopiero początek drogi do rozwiązania problemu. Od rozdziału 4 rozpoczyna się najważniejsza część rozprawy, w której mgr Czachorowski opisał swój oryginalny wkład, który jest nowością naukową, do rozwoju metod obliczeniowych. Rozpoczyna się ona od szczegółowej analizy operatorów, pojawiających się w poprawce $E^{(4,1)}$. Dwa wyrażenia, spośród trzech, zawierają funkcję falową pierwszego rzędu ψ_{rel} , gdzie odpowiednim zaburzeniem jest elektroniczny hamiltonian Breit-Pauliego $H^{(4,0)}$. Trzecie jest wartością średnią energii oddziaływania magnetycznego orbita-orbita, jąder atomowych

z elektronami. Obliczenie poprawek napotyka dwie zasadnicze trudności. Po pierwsze, w wyrażeniu na $\mathcal{E}_1^{(4,1)}(R)$ występują operatory gradientu jądrowego, działające na funkcje falowe, zależące parametrycznie od odległości między jądrami. Zależność ta nie przyjmuje postaci analitycznej, nie jest zatem możliwe analityczne różniczkowanie. Po drugie, w hamiltonianie $H^{(4,0)}$ występują operatory ∇^4 i δ Diraca, których wartości średnie wykazują powolną zbieżność numeryczną w bazie funkcji Gaussa.

Pierwszy problem został rozwiązany poprzez transformację $\mathcal{E}_1^{(4,1)}(R)$ do postaci, w której różniczkuje się numerycznie całki nakładania pomiędzy funkcją ψ_{rel} a funkcjami pomocniczymi ψ_a i ψ_{na} . Funkcja ψ_a pojawia się także w udziale $\mathcal{E}_3^{(4,1)}(R)$. W celu przyspieszenia numerycznej zbieżności wartości średnich, operatorów występujących w hamiltonianie Breita-Pauliego, a także w równaniu (4.22) na funkcję ψ_{na} , zastosowane zostały techniki regularyzacji. Polegają one tutaj na zastąpieniu “kłopotliwych” operatorów innymi, równoważnymi, które nie eksponują tych obszarów funkcji falowej, w których zachowanie funkcji Gaussa jest inne, niż dokładnego rozwiązania równania Schrödingera. To ostatnie ma bowiem tzw. ostrze (ang. *cusp*) w punkcie koalescencji ($r_{12} = 0$).

Rozdział ten kończy się zapisaniem wszystkich wyrażeń, potrzebnych do obliczenia poprawki $E^{(4,1)}$, nadających się do implementacji w programie komputerowym, oraz obliczeniem ich wartości asymptotycznych, dla nieskończonej separacji atomów wodoru. Doktorant, wyprowadzając je, wykazał się znakomitymi umiejętnościami w posługiwaniu się rachunkiem operatorowym. Chciałbym tylko zapytać, czy wyrażenia, zawierające operatory gradientu jądrowego, nie byłoby łatwiej obliczać tak, jak poprawek adiabatycznych, przybliżając pochodną po współrzędnej jądrowej odpowiednim ilorazem różnicowym, co prowadzi do całek nakładania funkcji elektronowych, dla trochę różniących się konfiguracji jąder (np. W. Cencek, W. Kutzelnigg, Chem. Phys. Lett. 266, 383; J. Rychlewski, W. Cencek, rozdział 5 książki “Explicitly Correlated Wave Functions in Chemistry and Physics”)?

Poprawki, występujące w rachunku zaburzeń, wymagają znajomości elektronowych funkcji falowych, dla pewnego zbioru odległości międzyjądrowych. Rozwiązaniu równania elektronowego poświęcony jest kolejny, 5 rozdział rozprawy. Funkcje falowe są tu wyrażane jako kombinacje liniowe funkcji bazy, co w praktycznej implementacji komputerowej prowadzi do zastosowania dobrze znanych algorytmów algebry liniowej wektorów i macierzy. Zasadniczą trudność stanowi obliczenie elementów macierzowych różnych operatorów.

Mgr Czachorowski wyszedł od omówienia wspomnianego wyżej warunku ostrza (*cusp condition*), po czym przedyskutował techniki całkowania, dla dwóch rodzajów funkcji bazowych - jawnie skorelowanych wykładniczych (ECE) i gaussowskich (ECG). Funkcje ECE są “lepsze”, ze względu na prawidłowe cechy analityczne (spełniają warunek ostrza), natomiast funkcje ECG dają bez porównania prostsze wyrażenia na całki. Ponad połowę rozdziału zajmuje opis metod pokonywania trudności, pojawiających się podczas całkowania funkcji ECE. Doktorant bez wątpliwości wykazał się wytrwałością, szeroką wiedzą z analizy matematycznej oraz umiejętnościami w zakresie programowania, gdyż wyprowadził formuły nadające się do implementacji i – jak sam pisze – podczas realizacji doktoratu udoskonalił kod, który zaczął pisać w czasach studenckich. Moim zdaniem jednak, fragment ten nie musiał znaleźć się w rozprawie. Funkcje ECE nie znalazły bowiem dotąd zastosowania w obliczeniach nieadiabatycznych poprawek relatywistycznych i wciąż jeszcze ustępują funkcjom ECG, gdy porównać dokładność nierelatywistycznych energii elektronowych, otrzymywanych w dużych, optymalizowanych bazach. Rozumiem, że mgr Czachorowski chciał – być może – zasygnalizować, że nie porzucił tego trudnego i czasochłonnego tematu, którym zajmował się już jako student i który uważa za perspektywiczny, ale chyba lepsza byłaby publikacja w specjalistycznym czasopiśmie naukowym.

Całki z funkcjami ECG zostały krótko omówione na dwóch stronach. Oprócz bazy zwyczajnej, doktorant użył także bazy zmodyfikowanej (rECG), złożonej z funkcji ECG, mnożonych przez czynnik $(1 + \frac{r_{12}}{2})$. Dzięki temu spełniony jest warunek ostrza elektron-elektron, możliwe jest więc wykorzystanie tożsamości,

wyprowadzonej wcześniej, podczas regularyzacji operatorów, a pozwalającej usunąć wyraz zawierający dwuelektronową deltę Diraca z operatora Breita-Pauliego. Dla operatorów, w których pojawiają się różne potęgi odległości międzycząstkowych, zastosowana została technika obliczania elementów macierzowych, oparta na różniczkowaniu pewnych całek podstawowych (*master integrals*) oraz kwadratury numeryczne tam, gdzie formuły analityczne dla całek podstawowych nie są znane. Czytelnik zostaje poinformowany, że na potrzeby różnych wyrażeń, składających się na nieadiabatyczną poprawkę relatywistyczną, optymalizowano osobne bazy. Informacja ta jest, moim zdaniem, nazbyt lakoniczna, w związku z czym proszę o wyjaśnienie szczegółów. Odpowiednie równania na funkcje Ψ_a , Ψ_{na} i Ψ_{rel} są oczywiście zapisane w rozprawie (4.12, 4.13, 4.18, 4.34 i 4.35), ale występują w nich operatory zredukowanej rezolwenty, implikujące rozwinięcia na stany pośrednie, o symetriach Σ^+ i Π . Jak zbudowano te funkcje? Czy rzeczywiście stosowano rozwinięcia, a jeśli tak, to jaka była ich zbieżność i ile stanów pośrednich uwzględniono, czy też minimalizowano odpowiednie funkcjonały Hylleraasa?

Zwieńczeniem rozdziału 5 jest tabela z wartościami, które należy podzielić przez podwojoną masę zredukowaną jąder danego izotopomeru cząsteczki wodoru, aby otrzymać nieadiabatyczne poprawki relatywistyczne w funkcji odległości międzyjądrowej. Ponadto te same liczby zostały zilustrowane wykresem. W tym punkcie mgr Czachorowski w zasadzie pokonał największe trudności, na drodze do realizacji celu pracy, mógłby więc przedyskutować wyniki bardziej szczegółowo. Oczekiwałam przedstawienia zbieżności i końcowej dokładności poszczególnych udziałów: $\mathcal{E}_1^{(4,1)}(R)$, $\mathcal{E}_2^{(4,1)}(R)$ i $\mathcal{E}_3^{(4,1)}(R)$. Liczę na to, że doktorant podzieli się tą wiedzą podczas obrony.

Gdy dysponujemy już krzywymi energii potencjalnej i poprawkami, przychodzi czas na rozwiązanie jądrowego równania Schrödingera, o czym traktuje rozdział 6. Problem, z którym badacz mierzy się na tym etapie, jest jednowymiarowy (wyznaczenie funkcji radialnej) i bez porównania łatwiejszy od omawianych wcześniej. Można go rozwiązać na różne sposoby. Zdecydowano się na metodę pseudospektralną, z bazą funkcji Fouriera i napisano program H2spectr, któremu poświęcony został jeden z punktów. Pan mgr Czachorowski powinien tu sprecyzować, czy (a jeśli tak, to w jakim stopniu) brał udział w tworzeniu tego programu, czy jest tylko jego użytkownikiem.

Opisywany program może łączyć krzywe energii z różnych źródeł, a nawet nieadiabatyczne, nierelatywistyczne energie stanów (do nich powinno dążyć rozwinięcie NAPT) z poprawkami relatywistycznymi i promienistymi, obliczanymi w formalizmie NAPT/NRQED. Dzięki temu, że masa zredukowana jąder atomowych jest ukryta w parametrze formalnym rozwinięcia, te same krzywe energii można stosować do wszystkich izotopomerów cząsteczki wodoru. Wytworzone zostało w ten sposób znakomite narzędzie do przewidywania jej widm, którego zastosowanie nie powinno skończyć się na rozprawie doktorskiej mgra Czachorowskiego (autor pisze zresztą, że planowane jest jego opublikowanie). Może ono bowiem być w przyszłości uzupełniane, o kolejne wyrazy rozwinięcia, które w formalizmie perturbacyjnym są obliczane do pewnego stopnia niezależnie od siebie. Podejście, w którym nierelatywistyczna energia potencjalna dla ruchu jąder jest otrzymywana w bazie innej, niż poprawki, może być zaskakujące dla badacza, pracującego w dziedzinie chemii obliczeniowej. Używanie różnych baz może bowiem prowadzić do nieskompensowanych błędów w wynikach. Zagrożenie to nie pojawia się w pracy mgra Czachorowskiego, ponieważ nie liczy on na szczęśliwe kasowanie błędów, a oszacowane niepewności oznaczają odstępstwa od rozwiązań ścisłych.

Z wynikami numerycznymi sąsiaduje tablica wartości stałych fizycznych (6.1), używanych w obliczeniach. Pojawia się tu pytanie o promień ładunkowy protonu. Według CODATA 2014, jest on równy 0.8751(61) fm. Co skłoniło doktoranta, by użyć wartość mniejszą, pochodzącą najwyraźniej z doświadczeń z wodorem mionowym?

Prezentacja wyników zaczyna się od weryfikacji poprawek relatywistycznych, w tablicy (6.2). Porównanie ich udziału w energii dysocjacji cząsteczki wodoru, uzyskanego przez doktoranta (suma $E^{(4,0)}$ i $E^{(4,1)}$), z poprawkami otrzymanymi niedawno, niezależnie, w obliczeniach w pełni nieadiabatycznych,

potwierdza prawidłowość wyprowadzonych formuł i ich implementacji w kodzie komputerowym. Różnice, przy wartości około połowy cm^{-1} , nie przekraczają kilku milionowych części cm^{-1} . Uwzględnienie poprawek $E^{(4,1)}$ usunęło niezgodność przewidywań teoretycznych z eksperymentem, w przypadku energii dysocjacji H_2 i D_2 , ale nie udało się to dla cząsteczki HD (tablica 6.3). Tablice, zamykające rozdział 6 (6.4 do 6.8), zawierają wyniki obliczeń i pomiarów energii wybranych przejść rotacyjno-oscylacyjnych izotopomerów cząsteczki wodoru, za wyjątkiem HT. Dlaczego tego izotopomeru w ogóle nie uwzględniono i według jakiego klucza wybrano akurat te, a nie inne przejścia?

W podsumowaniu, mgr Czachorowski wyciągnął wniosek, że przyczyna wielu wciąż istniejących niezgodności między teorią a eksperymentem, może leżeć po stronie doświadczalnej. Pomimo znaczącej poprawy opisu energii dysocjacji i energii przejść, nie uznał tematu za zamknięty i nakreślił perspektywę włączenia kolejnych poprawek nieadiabatycznych, tym razem promienistych, do obliczeń. Długofalowy cel projektu, którego częścią jest recenzowana praca doktorska – wyznaczenie promienia ładunkowego protonu, wydaje się być szczególnie ważny, wobec istniejących rozbieżności eksperymentalnych.

4 Ocena dorobku naukowego

Doktorant jest autorem trzech publikacji (według bazy Scopus, w dniu 28 marca 2019), których współautorami są jego promotorzy – prof. Krzysztof Pachucki i dr hab. Mariusz Puchalski, a także prof. Jacek Komasa. W jednej z tych publikacji, mgr Czachorowski występuje jako pierwszy autor. Dorobek ten wydaje się być ilościowo skromny, na tle wielu innych rozpraw doktorskich, w których obronach uczestniczyłem. Ocena na podstawie samej liczby prac byłaby jednak bałamutna, bowiem wszystkie ukazały się w czasopiśmie o bardzo wysokiej randze – jedna w *Physical Review A* ($\text{IF}=2.925$) i dwie w *Physical Review Letters* ($\text{IF}=8.839$). Były cytowane 30 razy. Nawet po odliczeniu cytowań własnych (3), pozostałe 27 to wiele, jak na ten etap kariery naukowej. Należy też zwrócić uwagę, że publikacje, które ukazały się w druku odpowiednio w listopadzie 2018 i marcu 2019, po prostu nie mogły, do chwili pisania niniejszej recenzji, być wielokrotnie zacytowane, gdyż jeszcze zbyt krótko funkcjonują w obiegu naukowym. Oceniam, że osiągnięcia doktoranta w tym zakresie są bardzo dobre, nie ze względu na liczbę prac, tylko ich wysoką jakość.

5 Podsumowanie

Rozprawę doktorską pana mgra Pawła Czachorowskiego oceniam jako bardzo dobrą, spełniającą wysokie standardy naukowe. Oceny tej nie zmienia kilka uwag krytycznych, zawartych w recenzji, ponieważ dotyczą one szczegółów technicznych, a na zadane pytania chciałbym po prostu dostać odpowiedzi, podczas publicznej obrony. Rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, jakim jest włączenie nieadiabatycznych poprawek relatywistycznych do opisu energii stanów dwuelektronowych cząsteczek dwuatomowych, w ramach formalizmu nieadiabatycznego rachunku zaburzeń, połączonego z formalizmem nierelatywistycznej elektrodynamiki kwantowej. W mojej ocenie spełnia ona, pod względem merytorycznym i formalnym, wymagania określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z tym rekomenduję przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego mgra Pawła Czachorowskiego. Ponadto wnioskuję do Rady Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego o wyróżnienie rozprawy.

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie: Otrzymane przez mgra Czachorowskiego wyniki, opisane w rozprawie, są ważne dla teorii widm cząsteczek dwuatomowych. Przyczyniły się do znaczącej poprawy zgodności teoretycznych i doświadczalnych wartości energii dysocjacji oraz energii wzbudzeń w izotopomerach cząsteczki wodoru. Wytworzone narzędzia obliczeniowe nie wyczerpały swego potencjału i

zapewne będą jeszcze służyć w realizacji długofalowych celów projektu, którego częścią jest recenzowana rozprawa. W mojej ocenie, doktorant ma szeroką wiedzę i umiejętności, a ponadto cechuje go wytrwałość i gotowość do podejmowania tematów, które dopiero po kilku latach pracy przynoszą owoce w postaci publikacji, za to w najlepszych czasopismach. Czuję się zobowiązany wspomnieć, że równolegle z ostatnią publikacją, w tym samym zeszycie Physical Review Letters, ukazała się praca na temat precyzyjnego pomiaru energii dysocjacji cząsteczki wodoru, najwyraźniej wykonywanego w porozumieniu z autorami obliczeń teoretycznych, w tym mgra Czachorowskiego. Nie potrafiłbym wskazać lepszej rekomendacji dla wyróżnienia.

Włodzisław Straszburger