

Precyzyjne obliczenia energii wiązania stanu podstawowego i wzbudzonych molekuly wodoru

Cząsteczka wodoru jest fascynującym układem, znajdującym się na przecięciu prostoty atomu wodoru, ściśle rozwiązywalnego problemu mechaniki kwantowej, na którym dogłębnie zbadano wiele subtelnych efektów wynikających ze skończonej masy jądra atomowego, relatywistyki oraz elektrodynamiki kwantowej, a bogatą strukturą cząsteczek spowodowaną rotacyjnymi i wibracyjnymi stopniami swobody.

Rozprawa ta koncentruje na tym jednym układzie, ale jej główne wyniki dotyczą zasadniczo trzech różnych aspektów. Po pierwsze, przy pomocy niedawno opracowanej efektywnej metody obliczania dwucentrowych dwuelektronowych całek molekularnych w bazie wykładowej, rozwiązany zostaje trwający od dziesięcioleci spór dotyczący wykładowo małego efektu wynikającego z zasady wykluczenia Pauliego, dotyczący asymptotycznej postaci dalekozasięgowej energii wymiany pomiędzy dwoma najniższymi stanami cząsteczki wodoru.

Po drugie, pomiary spektroskopowe przejść rotacyjno-wibracyjnych w cząsteczce HD w ostatnich latach osiągają bezprecedensową dokładność, lepszą niż jedna część na miliard. Pomiary te są co najmniej o rząd wielkości dokładniejsze od najdokładniejszych przewidywań teoretycznych, a mimo to wartości teoretyczne są systematycznie za małe o $1.4 - 1.9\sigma$. Obecnie nie jest jasne, co jest źródłem tej rozbieżności i czy braki modelu teoretycznego można powiązać z nieuwzględnionymi, czysto heterojądrowymi efektami. W ramach rozprawy dokonano obliczeń poprawek wynikających z elektrodynamiki kwantowej do widm rotacyjno-wibracyjnych izotopologów cząsteczek wodoru w elektronowym stanie podstawowym. Okazało się jednak, że nowe wyniki nie rozwiązują rozbieżności, usuwają jednak one niepewność wynikającą z efektów QED z budżetu niepewności przewidywań teoretycznych i wskazują na istotność efektów QED związanych ze skończoną masą jądra atomowego na poziomie kilku MHz.

Po trzecie, rozprawa ta uzupełnia niedostatek dokładnych przewidywań teoretycznych dla stanów wzbudzonych. Poza kilkoma wyjątkami, wiedza na temat stanów wzbudzonych jest ograniczona do około kilkunastu potencjałów Borna-Oppenheimera dla symetrii Σ^+ i nieco mniej dla symetrii Π . Co istotne, dokładność poprzednich obliczeń nie jest znana, a te uzyskane innymi metodami w ostatnich latach są o zdecydowanie zbyt niskiej dokładności, aby mogły być konstruktywnie porównane ze współczesnymi danymi eksperymentalnymi. Dla symetrii odpowiadających jeszcze większym rzutom momentu pędu (Λ) wiedza jest praktycznie ograniczona do dwóch najniższych stanów o symetrii $^{1,3}\Delta_g$.

Przy pomocy metody obliczeniowej zaprezentowanej w rozprawie pokazano, że funkcje próbne Kołosa-Wolniewicza nadal znajdują niszę w obliczeniach wariacyjnych stanów wzbudzonych dwuatomowych cząsteczek dwuelektronowych. W rezultacie otrzymano ponad sto wysoce dokładnych potencjałów Borna-Oppenheimera dla symetrii Σ , Π , Δ oraz Φ , osiągając zazwyczaj dokładność względną lepszą niż jedna część na bilion. Skuteczność zaprezentowanej metody bazuje na serii prac prowadzonych przez prof. K. Pachuckiego (promotora niniejszej rozprawy), w których rozwinięto metodę wydajnego obliczania całek molekularnych w bazie wykładowej. Uzyskane wyniki natychmiastowo znalazły zastosowanie w spektroskopii stanów rydbergowskich, a także będą stanowić cenny punkt odniesienia dla każdej innej metody obliczeniowej. W wyniku przedstawionych obliczeń, niepewność numeryczna potencjałów Borna-Oppenheimera została zmniejszona z poziomu kilku, do milionowych części cm^{-1} . W rezultacie utorowana została droga do obliczeń poprawek wyższego rzędu do poziomów energetycznych, ponieważ ich brak uniemożliwia obecnie konfrontację z najnowocześniejszymi wynikami spektroskopowymi.

Michał SiTkowski