



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

Prof. dr hab. Józef Eugeniusz Sienkiewicz
Zakład Fizyki Teoretycznej i Informatyki Kwantowej
Tel. +58 347 22 25
E-mail: jozef.sienkiewicz@pg.edu.pl

Gdańsk, dn. 17 sierpnia 2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Michała Kamila Siłkowskiego
pt. "Accurate calculations of the ground and excited state energies
of the hydrogen molecule"
napisanej w Instytucie Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego
pod kierunkiem promotora prof. dr. hab. Krzysztofa Pachuckiego

W swojej rozprawie doktorskiej Michał Kamil Siłkowski, zgodnie z jej tytułem, przedstawił tezę dotyczącą możliwości wykorzystania odpowiednio dobranej bazy funkcyjnej uwzględniającej w jawny sposób korelacje elektronów do obecnie najdokładniejszych obliczeń energii stanu podstawowego i stanów wzbudzonych cząsteczki wodoru. Autor zaprezentował wyniki swoich obliczeń krzywych energii potencjalnej z uwzględnieniem efektów relatywistycznych i kwantowo-elektrodynamicznych.

Wybór tematu jest bardzo trafny, jego realizacja pokazuje, że częstotliwości przejść w izotopologach cząsteczki wodoru można obliczać z bardzo dużą dokładnością przy użyciu teorii *ab initio*. Jednocześnie w ostatnich latach opublikowano wiele bardzo dokładnych pomiarów częstotliwości przejść w cząsteczce wodoru, przy czym niektóre z ostatnich prac podają ułamkowe niepewności mniejsze niż jedna część na miliard dla przejść wibracyjnych harmonicznych i przejść pomiędzy stanami elektronowymi. Dzięki tej sytuacji porównania pomiędzy wynikami teoretycznymi i danymi doświadczalnymi mogą stanowić narzędzie do testowania elektrodynamiki kwantowej, poszukiwania ograniczeń modelu standardowego lub dokładniejszego niż dotychczas określenia stosunków mas elektronu do protonu i analogiczne elektronu do deuteronu lub trytu.

W pierwszym rozdziale swojej rozprawy doktorant podkreślił ważność badań tej najprostszej cząsteczki i ich znaczenia dla zrozumienia podstaw fizyki, gdzie wyniki obliczeń teoretycznych

i dane doświadczalne mają szansę na bardzo dużą zgodność, a samo usuwanie dalszych coraz mniejszych różnic między nimi prowadzi do coraz głębszego zrozumienia podstaw fizyki. Bardzo szczęśliwie ta sytuacja ma miejsce z powodu niezwyklej dokładności metod spektroskopowych i coraz dokładniejszych obliczeń teoretycznych, które stały się również udziałem doktoranta. W tym rozdziale została podana postać hamiltonianu cząsteczki wodoru oraz omówienie przybliżenia Borna-Oppenheimera.

W drugim rozdziale zawarty jest opis wierzchołka (kolca) Kato czyli warunku matematycznego związanego z zachowaniem funkcji falowej oddziaływania naładowanych cząstek na krótkich odległościach. Dokładne obliczenia powinny więc brać pod uwagę opis bezpośredniej korelacji pomiędzy elektronami. W dalszej części tego rozdziału znajduje się opis jawnie skorelowanych funkcji bazowych. Podane zostały dwie reprezentacje próbnych funkcji bazowych dla symetrii Σ^+ , znanych w literaturze jako baza Kołosa-Wolniewicza. Został omówiony problem analitycznego obliczania całek trzeielektronowych, których postać i sposób obliczania, oryginalnie zaproponowane przez Fromma i Hilla, zostały później z sukcesem rozwinięte przez Krzysztofa Pachuckiego. Następnie dokonano omówienia sposobu obliczania różnych odmian tego typu całek od tzw. zwykłych poprzez kulombowskie do tzw. rozszerzonych stosowanych w obliczeniach problemów dwucentrowych. W zakończeniu tego rozdziału znajduje się porównanie zbieżności obliczeń energii cząsteczki wodoru w odległości równowagowej wraz ze wzrostem liczby funkcji bazowych. Okazuje się, że baza funkcji gaussowskich z bardzo starannie zoptymalizowanymi parametrami radzi sobie niewiele gorzej niż baza Kołosa-Wolniewicza.

Trzeci rozdział opisuje stosowane metody obliczeniowe i otrzymane przez doktoranta wyniki obliczeń numerycznych różnicy energii pomiędzy stanami o różnej symetrii jak również ponad stu krzywych energii potencjalnej cząsteczki wodoru. Zastosowanie zaawansowanych metod numerycznych wykorzystujących skorelowane funkcje wykładnicze pozwoliło na uzyskanie bardzo wartościowych wyników dotyczących asymptotycznej różnicy energetycznej pomiędzy stanami o symetriach gerade i ungerade czyli energii wymiany. Jej analityczna postać była przedmiotem długotrwałych badań, których wspólną cechą stało się jej wykładnicze zanikanie ze wzrostem R . Dopasowanie wzoru analitycznego z odpowiednimi parametrami do uzyskanych wyników numerycznych wskazuje na asymptotyczne zachowanie energii wymiany w postaci $\gamma R^{5/2} e^{-2R}$ z jednocześnie określonym błędem dopasowania do danych doświadczalnych na poziomie 2σ . To osiągnięcie, dzięki uzyskanej dokładności, stanowi bardzo ważny punkt do dalszych badań dotyczących asymptotycznego zachowania oddziaływań międzyatomowych.

W dalszej części tego rozdziału doktorant opisuje sposób wykonania obliczeń i wyniki dla potencjałów Borna-Oppenheimera. Wyniki dla stanu podstawowego oraz stanów wzbudzonych singletów i trypletów $n\Sigma^+$ do $n = 7$ włącznie, zostały policzone ze względną dokładnością osiagającą 10^{-10} cm^{-1} , o wiele lepszą niż dotychczas podawane w literaturze. Dodatkowo przedstawiono wyniki energetycznej różnicy pomiędzy singletami i trypletami stanów $n\Sigma^+$. W obliczeniach wykorzystano 18 tys. funkcji bazowych Kołosa-Wolniewicza. Doktorant podkreśla, że zastosowane w tym podejściu całki dwucentrowe z funkcjami wykładniczymi mogą być użyte do dowolnych systemów dwucentrowych.

W końcowej części trzeciego rozdziału autor rozprawy przedstawia wyniki potencjałów B-O dla stanów wzbudzonych o symetriach Π , Δ i Φ . Większość krzywych potencjalnych została policzona po raz pierwszy, a w porównaniu z już znanymi wynikami, dokładność obliczeń została zwiększona o co najmniej sześć rzędów. Autor zwraca uwagę, że w celu dokonania

porównań ze zmierzonymi przejściami należy jeszcze uwzględnić poprawki relatywistyczne, kwantowo-elektrodynamiczne oraz adiabatyczne i nieadiabatyczne. To ma duże znaczenie w analizie widm doświadczalnych, ze względu na niewielkie różnice energetyczne pomiędzy krzywymi potencjalnymi stanów wzbudzonych.

W czwartym rozdziale znajdujemy opis perturbacyjnego podejścia z artykułów Pachuckiego i Komasy, który może być stosowany do obliczania adiabatycznych i nieadiabatycznych poprawek do potencjałów Borna-Oppenheimera. Metoda ta została zastosowana przez doktoranta do obliczenia diagonalnych adiabatycznych poprawek do policzonych wcześniej potencjałów $n\Sigma^+$. Wyniki zostały podane w postaci wykresów i tabeli.

Piąty rozdział jest poświęcony obliczeniom efektów relatywistycznych i kwantowo-elektrodynamicznym. Mocno zostały pokreślone niedostatki wyników obliczeń przy użyciu wielocząstkowego hamiltonianu Diraca-Coulomba, które mogą być usunięte przy konsekwentnym podejściu zaczynającym się od odpowiednio dobranego lokalnego potencjału jednoelektronowego, a w następnym kroku uwzględnieniu korelacji elektronowych za pomocą rachunku zaburzeń. Ta metoda zapewnia spójne traktowanie efektów relatywistycznych i kwantowo-elektrodynamicznych. Punktem jej wyjścia jest transformacja Foldy-Wouthuysena służąca do przekształcenia równania Diraca w taki sposób, aby oddzielić składowe o dodatniej i ujemnej energii w spinorze Diraca. Po wskazaniu wiodącej relatywistycznej poprawki $E^{(4)}$ została przedstawiona tabelka porównująca wyniki otrzymane przez innych autorów. Z kolei w tabeli V.2 autor zaprezentował swoje wyniki numeryczne dla poprawki QED wyższego rzędu oznaczonej jako $E^{(4,1)}$ oraz nieopublikowane wyniki relatywistycznego odrzutu dla rowibracyjnych poziomów energetycznych w HD w postaci poprawki $E^{(4,2)}$ oraz już opublikowane $E^{(5,0)}$ z rozbiem na poszczególne składowe. Dzięki dokładnemu uwzględnieniu efektów QED w stanie podstawowym cząsteczki wodoru została wyeliminowana zasadnicza numeryczna niepewność ich wpływu na poziomy energetyczne. Podana też jest informacja o zaktualizowanej wersji publicznie dostępnego kodu komputerowego H2Spectre służącego do tych obliczeń.

W szóstym rozdziale autor rozprawy opisuje sposób numerycznego rozwiązania jądrowego równania Schrödingera przy pomocy metody dyskretnej reprezentacji zmiennych. Znalazła ona zastosowanie we wspomnianym wyżej programie H2Spectre.

W ostatnim krótkim siódmym rozdziale doktorant podkreśla znaczenie efektów kwantowo-elektrodynamicznych związanych ze skończoną masą jader. Obliczenia odpowiednich poprawek mogą być punktem do obliczeń bardzo dokładnych sprzężeń nieadiabatycznych. Tu również znajduje się podkreślenie przydatności bazy Kołosa-Wolniewicza do obliczania nie tylko potencjałów Borna-Oppenheimera, ale także do sprzężeń nieadiabatycznych

W dalszej części pracy znajduje się spis 269 pozycji literaturowych cytowanych w rozprawie oraz 184-stronicowy dodatek, gdzie znajdują się wyniki numerycznych obliczeń wariacyjnych w bazie Kołosa-Wolniewicza. Dane prezentowane są w postaci 105 tabel i zawierają potencjały Borna-Oppenheimera, wartości oczekiwane tych potencjałów, przeskalowane polaryzacje masowe oraz pochodne potencjałów BO dla stanów Σ^+ , Π , Δ i Φ . Podane niepewności wynikają z ekstrapolacji do granicy pełnego zestawu bazowego.

Uważam, że rozprawa doktorska Michała Kamila Siłkowskiego zawiera cenne wyniki obliczeń strukturalnych cząsteczki wodoru. Przedstawiono w niej metody obliczeniowe i uzyskane po raz pierwszy wyniki obejmujące krzywe energii potencjalnych wyżej wzbudzonych stanów elektronowych. Otrzymane wyniki zostały zinterpretowane w kompetentny sposób i można

mieć nadzieję, że przyczynią się one do lepszego zrozumienia podstaw fizyki lekkich cząsteczek dwuatomowych. Z pewnością można również liczyć na to, że przynajmniej część otrzymanych wyników zostanie wykorzystana przez doświadczalników do dokonania odpowiednich porównań.

Przed ewentualnym opublikowaniem rozprawy w sieci, należałoby wprowadzić cały szereg poprawek redakcyjnych. Z ważniejszych zauważonych usterek: we wzorze II.7 limes jest zbędny lub może być zastosowany do obu stron bez $r = 0$, natomiast we wzorze II.61 drugi minus jest niepotrzebny.

W zakończeniu recenzji stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska spełnia wszystkie zwyczajowe i określone prawem wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora nauk fizycznych i wnoszę o dopuszczenie mgr. Michała Kamila Siłkowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie ze względu na doniosłość otrzymanych wyników wnioskuję o przyznanie wyróżnienia jego rozprawie doktorskiej.

