

Dr Monika Stanke  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika,  
Instytut Fizyki, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej  
ul. Grudziądzka 5, 87-100 Toruń

## AUTOREFERAT

### I Imię i nazwisko

Monika Stanke

### II Posiadane dyplomy, stopnie naukowe \ artystyczne - z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania:

- 1998 — magister fizyki, specjalność fizyka teoretyczna;  
praca magisterska: *Zasada wariacyjna dla relatywistycznego równania Diraca-Coulomba*  
promotor: prof. dr hab. Jacek Karwowski
- 2004.09.29 — doktor fizyki, specjalność fizyka teoretyczna;  
praca doktorska: *Zasada wariacyjna w teorii Diraca*  
promotor: prof. dr hab. Jacek Karwowski

### III Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych \ artystycznych:

- 2004 – asystent na Wydziale Fizyki i Astronomii UMK.
- 2005 – obecnie, adiunkt na Wydziale Fizyki i Astronomii UMK
- 2006 – 2008 staż podoktorski na Uniwersytecie Arizona w Tucson, USA

### IV Otrzymane nagrody i wyróżnienia

- 1997 - 1998 – Stypendium Naukowe Ministra Edukacji Narodowej
- Zespołowa nagroda Rektora UMK III stopnia za osiągnięcia w dziedzinie naukowo-badawczej w 2007 roku
- Zespołowe wyróżnienie Rektora UMK za osiągnięcia w dziedzinie naukowo-badawczej w 2008 roku

### V Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

Rozprawa habilitacyjna zatytułowana jako:

EFEKTY RELATYWISTYCZNE DLA ATOMÓW I MOLEKUŁ W MODELU BEZ PRZYBLIŻENIA BORNA-OPPENHEIMERA.

Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego, poddanego do oceny:

1. Praca nr 5 zgodnie z załącznikiem nr 3  
M. Stanke, D. Kędziera, M. Molski, S. Bubin, M. Barysz, and L. Adamowicz,  
*Convergence of experiment and theory on the pure vibrational spectrum of  $HeH^+$* ,  
Physical Review Letters **96**, 233002 (2006).  
IMPACT FACTOR 7.072, LICZBA CYTOWAŃ 28, MÓJ UDZIAŁ W PRACY 70%  
Mój udział w pracy:  
Analityczne wyprowadzenie i zaprogramowanie algorytmu na relatywistyczną poprawkę masową oraz Darwina.  
Do moich obowiązków należało również przeprowadzenie i opracowanie obliczeń oraz przygotowanie części tekstu publikacji.
2. Praca nr 11 zgodnie z załącznikiem nr 3  
S. Bubin, M. Stanke, D. Kędziera, and L. Adamowicz,  
*Improved calculations of the lowest vibrational transitions in  $HeH^+$* ,  
Physical Review A **76**, 022512 (2007).

IMPACT FACTOR 2.893, LICZBA CYTOWAŃ 11, MÓJ UDZIAŁ W PRACY 60%

Mój udział w pracy:

Analityczne wyprowadzenie i zaprogramowanie algorytmu na poprawki relatywistyczne, za wyjątkiem poprawki orbita-orbita obliczonej w bazie zespolonych funkcji Gaussa przez S. Bubina. Wykonałam i opracowałam obliczenia oraz uczestniczyłam w ich interpretacji jak również przygotowałam część tekstu publikacji.

3. Praca nr 15 zgodnie z załącznikiem nr 3

M. Stanke, D. Kędziera, S. Bubin, and L. Adamowicz,

*Complete  $\alpha^2$  relativistic corrections to the pure vibrational non-Born-Oppenheimer energies of  $HeH^+$* ,  
Physical Review A **77**, 022506 (2008).

IMPACT FACTOR 2.908, LICZBA CYTOWAŃ 9, MÓJ UDZIAŁ W PRACY 70%

Mój udział w pracach:

Analityczne wyprowadzenie i zaprogramowanie algorytmu na wszystkie poprawki relatywistyczne, tj. poprawkę masową, Darwina, orbita-orbita oraz spin-spin. Wykonałam obliczenia testowe, a następnie przeprowadziłam właściwe obliczenia numeryczne. Do moich obowiązków należało również zebranie wyników i przygotowanie części tekstu publikacji.

4. Praca nr 20 z załącznika nr 3

M. Stanke, S. Bubin i L. Adamowicz,

*Fundamental vibrational transitions of the  $^3He^4He^+$  and  $^7LiH^+$  ions calculated without assuming the Born-Oppenheimer approximation and with including leading relativistic corrections*

Physical Review A **79**, 060501 (2009)

IMPACT FACTOR 2.866, LICZBA CYTOWAŃ 9, MÓJ UDZIAŁ W PRACY 70%

Mój udział w pracy:

W pracy zostały wykorzystane wyprowadzone i zaprogramowane przeze mnie algorytmy na wartości oczekiwane używanych operatorów relatywistycznych (poprawkę masową, Darwina, orbita-orbita oraz spin-spin). Wykonałam konieczne obliczenia numeryczne, zebrałam wyniki i uczestniczyłam w ich interpretacji. Przygotowałam znaczną część tekstu publikacji.

5. Praca nr 10 zgodnie z załącznikiem nr 3

M. Stanke, D. Kędziera, S. Bubin, and L. Adamowicz,

*Lowest excitation energy of  $^9Be$ ,*

Physical Review Letters **99**, 043001 (2007).

IMPACT FACTOR 6.944, LICZBA CYTOWAŃ 22, MÓJ UDZIAŁ W PRACY 70%

Mój udział w pracy:

W pracy zostały wykorzystane wyprowadzone i zaprogramowane przeze mnie algorytmy na wartości oczekiwane używanych operatorów relatywistycznych. Wykonałam konieczne obliczenia numeryczne, zebrałam wyniki i uczestniczyłam w ich interpretacji. Przygotowałam znaczną część tekstu publikacji.

6. Praca nr 9 zgodnie z załącznikiem nr 3

M. Stanke, D. Kędziera, S. Bubin, and L. Adamowicz,

*Ionization potential of  $^9Be$  calculated with including nuclear motion and relativistic corrections,*

Physical Review A **75**, 052510 (2007).

IMPACT FACTOR 2.893, LICZBA CYTOWAŃ 10, MÓJ UDZIAŁ W PRACY 70%

Mój udział w pracy:

W publikacji zostały wykorzystane wyprowadzone i zaprogramowane przeze mnie algorytmy na wartości oczekiwane używanych operatorów relatywistycznych. Wykonałam konieczne obliczenia numeryczne i uczestniczyłam w ich interpretacji. Przygotowałam znaczną część tekstu publikacji.

7. Praca nr 16 zgodnie z załącznikiem nr 3

M. Stanke, J. Komasa, D. Kędziera, S. Bubin, and L. Adamowicz,

*Three lowest S-states of  $^9Be^+$  calculated with including nuclear motion and relativistic and QED corrections,*

Physical Review A **77**, 062509 (2008).

IMPACT FACTOR 2.908, LICZBA CYTOWAŃ 10, MÓJ UDZIAŁ W PRACY 70%

Mój udział w pracach:

W pracach wykorzystane zostały wyprowadzone i zaprogramowane przeze mnie algorytmy na wartości oczekiwane operatorów relatywistycznych. W związku z tym odpowiedzialna byłam za wykonanie i opracowanie obliczeń numerycznych reprezentujących wartości oczekiwane operatorów w rzędzie  $\alpha^2$ . Poprawki QED obliczone zostały przy użyciu algorytmów profesora Komasy. Przygotowałam również dużą część tekstu publikacji.

8. Praca nr 23 zgodnie z załącznikiem nr 3

M. Stanke, J. Komasa, S. Bubin, and L. Adamowicz,

*Five lowest 1S states of the Be atom calculated with a finite-nuclear-mass approach and with relativistic and QED corrections,*

Physical Review A **80**, 022514 (2009)

Mój udział w pracach:

W pracach wykorzystane zostały wyprowadzone i zaprogramowane przeze mnie algorytmy na wartości oczekiwane operatorów relatywistycznych. W związku z tym odpowiedzialna byłam za wykonanie i opracowanie obliczeń numerycznych reprezentujących wartości oczekiwane operatorów w rzędzie  $\alpha^2$ . Poprawki QED obliczone zostały przy użyciu algorytmów profesora Komasy. Przygotowałam również dużą część tekstu publikacji.

## 9. Praca nr 33 zgodnie z załącznikiem nr 3

M.Stanke i L.Adamowicz,

*Molecular relativistic corrections determined in the framework where the Born-Oppenheimer approximation is not assumed.*

The Journal Physical Chemistry A (maj 2013)

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp4020492>

IMPACT FACTOR 2.946 (DANE Z ROKU 20011), MÓJ UDZIAŁ W PRACY 90%

Mój udział w pracy:

Publikację przygotowałam w większości samodzielnie. Zebrałam wyniki z naszych wcześniejszych prac i przeprowadziłam ich interpretację. Odpowiedzialna byłam za zredagowanie treści manuskryptu.

Cykl prac, które wskazują jako główne osiągnięcie naukowe podlegające ocenie, dotyczy obliczeń elektronowych i jądrowych poprawek relatywistycznych. Wybrane publikacje są wg mojej wiedzy pierwszymi pracami, w których obliczenia efektów relatywistycznych dokonano bez użycia przybliżenia Borna-Oppenheimera (BO). Brak zastosowania przybliżenia BO oznacza, że w ramach teoretycznego modelu nie został zaniedbany ruch cząstek najcięższych - jąder, a tym samym żadna grupa cząstek nie została wyróżniona. Dzięki temu powstała możliwość w pełni dokładnego opisu na poziomie nierelatywistycznej mechaniki kwantowej.

Sposób implementacji efektów relatywistycznych - bez przybliżenia BO był konsekwencją rozbudowy istniejącego już modelu nierelatywistycznego rozwijanego przez lata przez grupę prof. Ludwika Adamowicza. Nierelatywistyczny (nr) opis bez przybliżenia BO z  $N$ -cząstkowego hamiltonianu molekularnego lub atomowego<sup>1</sup>:

$$H^{\text{nr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{Q_i Q_j}{\|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j\|}, \quad (1)$$

pozwoilił wydzielić translacyjny ruch środka masy ( $H_{\text{cm}}^{\text{nr}}$ ), separując w 1) odpowiadający mu operator energii kinetycznej od pozostałej części hamiltonianu wewnętrznego ( $H_{\text{int}}^{\text{nr}}$ ). Separacja ta stała się możliwa dzięki zastosowaniu do  $n$ -cząstkowego hamiltonianu nierelatywistycznego (1) specjalnie dobranej transformacji współrzędnych kartezjańskich. Transformacja ta w działaniu na  $3N$ -elementowy zbiór współrzędnych kartezjańskich opisujących wektory położenia  $\mathbf{R}_i$  i wektory pędu  $\mathbf{P}_i$  cząstek z masami  $M_i$  i ładunkami  $Q_i$  przekształciła je do nowego zbioru  $3n$ -elementowego, w którym trzy pierwsze zmienne kartezjańskie stały się współrzędnymi środka masy ( $r_{\text{cm}}$ ), a pozostałe  $3N - 3 \equiv 3n$  zmienne stanowiły współrzędne nowych wektorów położenia  $\mathbf{r}_i$  i pędu  $\mathbf{p}_i$  pseudocząstek z masami zredukowanymi  $\mu_i$  oraz ładunkami  $Q_i$ . Wskazaną transformację współrzędnych można symbolicznie zapisać jako:

$$\begin{aligned} O : \mathbf{R} &\longrightarrow \mathbf{r} & \mathbf{r} &= O\mathbf{R} \\ O : \mathbf{P} &\longrightarrow \mathbf{p} & \mathbf{p} &= (O)^{-1}\mathbf{P} \end{aligned}$$

gdzie  $O$  oznacza transformację współrzędnych cząstek, która równorzędnie traktuje wszystkie 3 współrzędne kartezjańskie:

$$O = \begin{bmatrix} \frac{M_1}{M_T} & \frac{M_2}{M_T} & \frac{M_3}{M_T} & \dots & \frac{M_N}{M_T} \\ -1 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -1 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{bmatrix} \otimes I_3, \quad (2)$$

$$\mathbf{R} \longrightarrow [\mathbf{r}_{\text{cm}}^T, \mathbf{r}^T]^T$$

gdzie

$$M_T = \sum_{i=1}^N m_i$$

Rodzaj zmiennych używanych do opisu układu wewnętrznego jak i miejsce zaczepienia tego układu w przestrzeni jest dowolne. W podejściu, którego używamy do opisu układu wewnętrznego, układ laboratoryjny zaczepiamy w centrum

<sup>1</sup>w pracy używam jednostek atomowych

cząstki najcięższej. Cząstkę położoną w początku układu wewnętrznego nazywamy **cząstką referencyjną**. W efekcie nowy hamiltonian ( $H_{\text{tot}}^{\text{nr}}$ ) przetransformowany do nowych zmiennych przyjmuje postać:

$$H_{\text{tot}}^{\text{nr}}(\mathbf{r}_{cm}, \mathbf{p}_{cm}, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = \left( -\frac{1}{2} \frac{1}{M_T} \nabla_{\mathbf{r}_{cm}}^T \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{cm}} \right) + \left( -\frac{1}{2} \sum_i^n \frac{1}{\mu_i} \nabla_{\mathbf{r}_i}^T \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{M_1} \nabla_{\mathbf{r}_i}^T \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \frac{q_0 q_i}{r_i} \right)$$

gdzie  $M_1$  jest masą cząstki referencyjnej, a  $M_T$  całkowitą masą układu.  $\nabla_{\mathbf{r}_i}$  oznacza wektor gradientu zapisany w składowych wektora położenia  $\mathbf{r}_i$ ,  $r_{ij}$  to odległość pomiędzy  $i$ -tą i  $j$ -tą pseudocząstką, zdefiniowana jako  $r_{ij} = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\| = \|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_{j+1}\|$ . W przypadku gdy  $i$ -tą pseudocząstką jest cząstka referencyjna ( $i = 1$ ), odległość względną oznaczamy jako  $r_j = \|\mathbf{r}_j\| = \|\mathbf{R}_{j+1} - \mathbf{R}_1\|$ . Jak widać przeprowadzona transformacja nierelatywistycznego hamiltonianu  $H_{\text{tot}}^{\text{nr}}$ , wydzieliła operator energii kinetycznej środka masy  $H_{\text{cm}}^{\text{nr}}(\mathbf{r}_{cm}, \mathbf{p}_{cm})$  od hamiltonianu wewnętrznego  $H_{\text{int}}^{\text{nr}}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ :

$$H_{\text{tot}}^{\text{nr}}(\mathbf{r}_{cm}, \mathbf{p}_{cm}, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = H_{\text{cm}}^{\text{nr}}(\mathbf{r}_{cm}, \mathbf{p}_{cm}) + H_{\text{int}}^{\text{nr}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad (3)$$

i dała kompletny opis ze względu na położenie wszystkich cząstek. Do dalszych obliczeń wykorzystany został hamiltonian wewnętrzny, reprezentujący energię oddziałujących fikcyjnych cząstek nierelatywistycznych o masach zredukowanych  $\mu_i$ . Operator ten w przybliżeniu nierelatywistycznym zawiera energię kinetyczną pseudocząstek

$$-\frac{1}{2} \sum_i^n \frac{1}{\mu_i} \nabla_{\mathbf{r}_i}^T \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i},$$

polaryzację masy

$$-\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{M_1} \nabla_{\mathbf{r}_i}^T \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i}$$

oraz potencjał Coulomba

$$\sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \frac{q_0 q_i}{r_i},$$

opisujący oddziaływania pseudocząstek. Wyeliminowawszy z  $H_{\text{tot}}^{\text{nr}}$  widmo ciągłe, można zapisać funkcję falową hamiltonianu  $H_{\text{tot}}^{\text{nr}}$  jako iloczyn postaci:

$$\Phi(\mathbf{r}_{cm}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \Psi(\mathbf{r}_{cm}) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n).$$

Ruch wprowadzonych pseudocząstek odbywać się odtąd będzie w potencjale centralnym, którego źródłem jest ładunek cząstki referencyjnej umieszczonej w początku układu wewnętrznego. Ładunki pseudocząstek są takie jak ładunki cząstek oryginalnych. Oznacza to, że ładunek pierwszej pseudocząstki jest równy ładunkowi cząstki numer dwa, itd. Można by powiedzieć, że  $H_{\text{int}}^{\text{nr}}$  opisuje uogólniony problem atomowy w tym sensie, że w centralnym potencjale poruszają się nie elektrony ale pseudocząstki, które są albo pseudoelektronami, albo pseudojądrami jeżeli badamy układ molekularny. Wewnętrzny hamiltonian jest więc niezmienniczy ze względu na obroty, a jego funkcja falowa jest w pełni symetryczna.

Ogromny postęp technologiczny obserwowany przez ostatnie lata, który przekłada się znacząco na zwiększenie precyzji pomiarowej widm atomowych i molekularnych, wymusza na teoretykach coraz większą dokładność obliczeniową. W oparciu o wyniki nowoczesnej spektroskopii laserowej, można mierzyć częstości przejść w widmach układów kwantowych z nieosiągalną do niedawna dokładnością dochodzącą do  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ .

Możliwość porównania wyników doświadczalnych z teoretycznymi nabiera jednak znaczenia nie tylko testu poprawności modelu kwantowo mechanicznego, lecz także m.in. pozwala zrozumieć naturę wiązań chemicznych, dokonać pomiaru stałych fundamentalnych, czy zbadać skład chemiczny odległych gwiazd. Dokładne pomiary spektroskopowe stanowią niezaprzeczalną motywację dla teoretyków aby pracować nad rozwijaniem przybliżonych metod obliczeniowych jak i do pracy nad algorytmami, które pozwolą podnieść dokładność numeryczną wykonywanych rachunków.

Do pełnego opisu atomów i molekuł bez użycia przybliżenia BO potrzebny jest więc algorytm, który pozwoliłby wyjść poza opis schrödingerowski i obliczyć wartości poprawek relatywistycznych oraz kwantowo elektrodynamicznych. Dla układów, których jądra atomów są lekkie, zadowalającą dokładność obliczeń można otrzymać ograniczając się do najniższych wyrazów szeregu perturbacyjnego rozwijanego względem stałej struktury subtelnej  $\alpha = 1/c$ . Oznacza to uwzględnienie wyrazów proporcjonalnych do  $\alpha^2$  w przypadku efektów relatywistycznych ( $\alpha^2 \Delta E^{\text{rel}}$ ) oraz  $\alpha^3$  ( $\alpha^3 \Delta E_{\text{QED}}$ ) i  $\alpha^4$  ( $\alpha^4 \Delta E_{\text{QED}}$ ) w przypadku efektów wynikających z elektrodynamiki kwantowej (QED). W moim przypadku oznaczało to uzupełnienie opisu schrödingerowskiego o efekty relatywistyczne. Bazą moich obliczeń stał się wobec tego nierelatywistyczny hamiltonian Schrödingera zapisany bez użycia przybliżenia BO, który potraktowałam jako operator niezaburzony. Następnie przy użyciu zaburzeniowej teorii Rayleigha-Schrödingera włączyłam do niego operatory w rzędach  $\alpha^2$ , które potraktowałam jako zaburzenie, licząc ich wkład do widma energii stanów związanych w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń <sup>2</sup>:

$$E_{\text{tot}} = E^{\text{nr}} + \alpha^2 \Delta E^{\text{rel}} \quad (4)$$

<sup>2</sup>od tej pory symbolu "tot" używać będę do oznaczenia sumy energii nierelatywistycznej i poprawek przedstawionych jako rozwinięcie perturbacyjne względem stałej struktury subtelnej

Z uwagi na rozwijane w tym czasie przez grupę Adamowicza obliczenia nierelatywistyczne wyłącznie dla stanów o symetrii  $S$ , do zbioru używanych przeze mnie poprawek relatywistycznych należała poprawka masowa (mass-velocity  $mv$ ), jedno- i dwu- cząstkowa poprawka Darwina (d1, d2) oraz poprawka Fermiego spin-spin (ss) i orbita-orbita (oo). Przyczynki pochodzące od operatorów spin-orbita oraz pozostała część operatora spin-spin w przypadku stanów  $S$  są równe zero. Wszystkie wyrażenia na operatory relatywistyczne zanim zostały użyte w obliczeniach, najpierw przetransformowałam do układu wewnętrznego, a następnie ich wartości oczekiwane obliczyłam używając nierelatywistycznej funkcji w postaci jawnie skorelowanych funkcji typu Gaussa (explicitly correlated Gaussian ECG), czyli funkcji postaci:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \exp[-\mathbf{r}^T \bar{\mathbf{A}}_k \mathbf{r}] \quad (5)$$

do obliczeń atomowych oraz funkcji

$$\phi_k = r_1^{m_k} \exp[-\mathbf{r}^T (\mathbf{A}_k \otimes \mathbf{I}_3) \mathbf{r}] = r_1^{m_k} \exp[-\mathbf{r}^T \bar{\mathbf{A}}_k \mathbf{r}] \quad (6)$$

gdzie

$$r_1 = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|,$$

dla molekuł dwucentrowych. Występująca w obu wzorach (5,6) macierz  $\bar{\mathbf{A}}$ , to symetryczna macierz parametrów wariacyjnych<sup>3</sup>, dodatnio określona, opisana na przestrzeni  $3n$  wymiarowej, (po trzy wymiary przewidziane dla każdej pseudocząstki), zdefiniowana jako iloczyn kartezjański  $n \times n$  macierzy  $\mathbf{A}$  i  $3 \times 3$  jednostkowej macierzy  $\mathbf{I}_3$ :

$$\bar{\mathbf{A}} = \mathbf{A} \otimes \mathbf{I}_3.$$

Jak widać obie funkcje (5,6) zawierają w sobie efekty korelacji związane ze sprzężonym ruchem pseudocząstek. W przypadku (5) baza funkcji próbnych opisuje tylko korelację pseudoelektronową i dodatkowo ma sferycznie symetryczny rozkład pseudoelektronów dookoła centralnego dodatniego ładunku. Z kolei w przypadku (6) obok eksponencjalnej korelacji pseudoelektronów uwzględnione zostały efekty korelacji cięższych pseudojąder w postaci dodatkowego czynnika  $r_1^{m_k}$ , tj. odległości pomiędzy dwoma najcięższymi centrami podniesionej do nieujemnej potęgi  $m_k$ . Użyta baza gaussowska charakteryzuje się oczywiście mniejszą skutecznością obliczeniową w porównaniu z bazą typu Slatera czy Hylleraasa, gdyż np. nie oddaje właściwych zachowań na małych odległościach. Jednak w przypadku obliczeń z większą niż trzy liczbą elektronów, jak pokazałam w pracach dotyczących m.in atomu berylu, staje się ona niezastąpiona ze względu na dużo większą łatwość rachunkową i odpowiednio zoptymalizowana prowadzi do obliczeń, w których wartości teoretyczne osiągają dokładność dorównującą danym doświadczalnym.

Połączenie ze sobą opisu nie uwzględniającego przybliżenia Borna-Oppenheimera oraz efektów relatywistycznych, dało pierwszy w literaturze opis nie tylko elektronowych ale i jądrowych poprawek relatywistycznych. Do oceny poddaje prace wybrane ze względu na różnorodność badanych układów.

---

<sup>3</sup>optymalne wartości liniowych i nieliniowych parametrów wariacyjnych funkcji próbnej (5,6) wyznaczone zostały przy użyciu metody gradientowej

- Praca nr 5 zgodnie z załącznikiem nr 3  
M. Stanke, D. Kędziera, M. Molski, S. Bubin, M. Barysz, and L. Adamowicz,  
*Convergence of experiment and theory on the pure vibrational spectrum of HeH<sup>+</sup>*,  
Physical Review Letters **96**, 233002 (2006).  
IMPACT FACTOR 7.072, LICZBA CYTOWAŃ 28, MÓJ UDZIAŁ W PRACY 70%
- Praca nr 11 zgodnie z załącznikiem nr 3  
S. Bubin, M. Stanke, D. Kędziera, and L. Adamowicz,  
*Improved calculations of the lowest vibrational transitions in HeH<sup>+</sup>*,  
Physical Review A **76**, 022512 (2007).  
IMPACT FACTOR 2.893, LICZBA CYTOWAŃ 11, MÓJ UDZIAŁ W PRACY 60%
- Praca nr 15 zgodnie z załącznikiem nr 3  
M. Stanke, D. Kędziera, S. Bubin, and L. Adamowicz,  
*Complete  $\alpha^2$  relativistic corrections to the pure vibrational non-Born-Oppenheimer energies of HeH<sup>+</sup>*,  
Physical Review A **77**, 022506 (2008).  
IMPACT FACTOR 2.908, LICZBA CYTOWAŃ 9, MÓJ UDZIAŁ W PRACY 70%

Do tej pory obliczenia relatywistycznych poprawek w układach molekularnych z dwoma lub więcej elektronami dokonywano tylko w ramach przybliżenia Borna-Oppenheimera. Praca nr 5 jest pierwszą publikacją, w której po raz pierwszy dla molekuly z więcej niż jednym elektronem zostały wykonane obliczenia nie tylko elektronowych ale i jądrowych poprawek relatywistycznych (poprawki masowej i poprawki Darwina).

Obliczenia efektów relatywistycznych wykonałam dla czystych stanów wibracyjnych molekuly HeH<sup>+</sup> (czystych, tj. z  $J = 0$ ), ograniczając się w pracy nr 5 tylko do wiodących poprawek relatywistycznych: poprawki masowej i Darwina. Pozostałe wyrazy związane z oddziaływaniem spin-spin i orbita-orbita zostały uwzględnione w pracach nr 11 i 15.

Pierwsza publikacja o HeH<sup>+</sup> pokazała, że skorygowanie nierelatywistycznej energii przejścia o efekty relatywistyczne znacznie poprawiło zgodność danych teoretycznych z istniejącymi danymi eksperymentalnymi. Dodatkowo nasze obliczenia pozwoliły oszacować energie przejścia pomiędzy wyższymi stanami wibracyjnymi<sup>4</sup>, które dotychczas nie zostały jeszcze zaobserwowane w eksperymencie. Uzyskany wynik był ciekawy sam w sobie, ale również ze względu na fakt, że molekula HeH<sup>+</sup> jest bardzo ważnym składnikiem obłoków międzygwiazdnych, a z uwagi na brak symetrii inwersji jest łatwa do obserwacji przez wysokiej rozdzielczości spektroskopię w podczerwieni IR (z ang. infrared spectroscopy).

W publikacjach nr 11 i 15 podjęliśmy próbę poprawy dokładności wyników teoretycznych. Pierwszym krokiem było rozbudowanie i zoptymalizowanie bazy funkcji próbnych dla pierwszych trzech stanów wibracyjnych. Powodem dla którego skupiliśmy się tylko na tych stanach, była przede wszystkim chęć przetestowania algorytmu związanego z poprawkami relatywistycznymi. Punktem odniesienia stały się dla nas istniejące bardzo dokładne pomiary eksperymentalne obejmujące przejścia wibracyjne w obrębie trzech najniższych energii wibracyjnych. Wzrost kwantowej liczby wibracyjnej  $v$  powodował, że eksperymentalne częstości przejść stawały się mniej dokładne, a to uniemożliwiłoby rzetelną konfrontację naszych wyników z eksperymentem. Z drugiej strony teoretycznie właściwe opisanie wyższych stanów wibracyjnych również nie jest sprawą trywialną, gdyż struktura węzłowa funkcji falowych staje się wówczas coraz bardziej skomplikowana. Wzrost liczby węzłów w funkcji powoduje, że chęć utrzymania tej samej dokładności dla wszystkich stanów wibracyjnych generuje konieczność rozbudowy bazy funkcji próbnych. Oszacowania energii nierelatywistycznej i relatywistycznej, oraz dyskusję zbieżności obu wartości dla wyższych stanów wibracyjnych przeprowadziliśmy w pracy nr 15.<sup>5</sup> Dokładne wyniki dla atomu helu, molekuly HeH<sup>+</sup>, a w konsekwencji właściwe wartości poprawek relatywistycznych do energii dysocjacji molekuly HeH<sup>+</sup> zamieściłam w tabeli 1.

Wyniki zebrane z pracy nr 11 i 15 pozwalają również obliczyć relatywistyczną energię przejść molekuly HeH<sup>+</sup> ( $E_{\text{tot}} = \Delta E^{\text{nr}} + \alpha^2 \Delta E^{\text{rel}}$ ) dla przejść czysto wibracyjnych pomiędzy stanami wibracyjnymi  $1 \rightarrow 0$  i  $2 \rightarrow 1$ , odpowiednio jako wartość  $2\,910.978\text{ cm}^{-1}$  oraz  $2\,604.161\text{ cm}^{-1}$  (tabela 2). Porównanie z danymi doświadczalnymi, jak widać z tabeli 2, jest dość dobre, ale równocześnie akcentuje konieczność dodania poprawek rzędu  $\alpha^3$  i  $\alpha^4$ , których źródłem jest elektrodynamika kwantowa.

- Praca nr 20 z załącznika nr 3  
M. Stanke, S. Bubin i L. Adamowicz,  
*Fundamental vibrational transitions of the  $^3\text{He}^4\text{He}^+$  and  $^7\text{LiH}^+$  ions calculated without assuming the Born-Oppenheimer approximation and with including leading relativistic corrections*

<sup>4</sup>wibracyjna liczba kwantowa w opisie bez przybliżenia Borna-Oppenheimera nie jest dobrą liczbą kwantową; dyskusję tego problemu przeprowadzam przy omawianiu pracy nr 19

<sup>5</sup>Pragnę jednak podkreślić, że zbierając wyniki z dwóch ostatnich prac (nr 11 i nr 15 oraz [1]) nasze obliczenia pozwoliły z dokładnością do wyrazów  $\alpha^2$  wyznaczyć energię dysocjacji HeH<sup>+</sup> na poziomie  $14874.150\text{ cm}^{-1}$ , a nie jak podaje Pachucki i Komasa w pracy [2] na poziomie  $14873.836\text{ cm}^{-1}$ . Jest to istotna uwaga, gdyż autorzy [2] podając wkład naszych efektów relatywistycznych jako wielkość rzędu  $-0.820\text{ cm}^{-1}$ , podkreślają ogromną różnicę z wyznaczoną przez siebie poprawką  $-0.459\text{ cm}^{-1}$ . Dyskusja taka poddaje w wątpliwość poprawność naszej pracy, choć w rzeczywistości obliczona przez nas wartość poprawki relatywistycznej jest równa  $-0.503\text{ cm}^{-1}$ .

Tablica 1: Porównanie nierelatywistycznej energii dysocjacji molekuly  $\text{HeH}^+$  ( $D_0$ ) (obliczonej przez nas bez przybliżenia BO) z wynikami Pachuckiego i Komasy z pracy [2] przeprowadzonymi w ramach przybliżenia BO. W tabeli zamieszczone zostały również wartości energii nierelatywistycznych i poprawek relatywistycznych (poprawki masowej (mv), Darwina (d1+d2), spin-spin (ss), orbita-orbita (oo)) wyznaczone dla atomu helu i molekuly  $\text{HeH}^+$ , które posłużyły do wyznaczenia energii dysocjacji. Wszystkie wielkości podane zostały w  $\text{cm}^{-1}$ .

	He [1]	$\text{HeH}^+$		$D_0$	[2]
$E^{\text{nr}}$	-637 201.698	-652 076.351	[nr 11]	14 874.653	14 874.677
mv	-157.946	-156.442	[nr 11]	-1.504	
d1+d2	128.986	128.413	[nr 11]	0.573	
ss	7.807	7.390	[nr 11]	0.417	
oo	-1.660	-1.671	[nr 15]	0.011	
$\alpha^2 E^{\text{rel}}$	-22.814	-22.311		-0.503 <sup>5</sup>	-0.459 <sup>5</sup>
$E_{\text{tot}}$				14 874.150	14 874.218

Tablica 2: Porównanie nierelatywistycznej ( $\Delta E^{\text{nr}}$ ) i relatywistycznej ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ) energii przejścia liczonej pomiędzy kolejnymi trzema najniższymi stanami wibracyjnymi ( $1 \rightarrow 0$  oraz  $2 \rightarrow 1$ ) z wartościami eksperymentalnymi. Wszystkie wielkości zostały podane w  $\text{cm}^{-1}$ .

	$1 \rightarrow 0$	$2 \rightarrow 1$
$\Delta E^{\text{nr}}$	2911.0178	2604.2056
$\Delta E_{\text{tot}}$	2910.9775	2604.1606
$\Delta E_{\text{exp}}$ [nr 5]	2910.9590	2604.1472
$\Delta E_{\text{exp}}$ [nr 5]	2910.9572(7)	2604.1482(12)

Physical Review A **79**, 060501 (2009)

IMPACT FACTOR 2.866, LICZBA CYTOWAŃ 9, MÓJ UDZIAŁ W PRACY 70%

Celem pracy była ekspozycja pierwszych wyników relatywistycznych uzyskanych w podejściu bez przybliżenia BO dla molekuly z trzema elektronami. Wyniki przeanalizowaliśmy w funkcji liczebności bazy, upewniając się o prawidłowej zbieżności zarówno energii nierelatywistycznej jak i poprawek relatywistycznych w rzędzie  $\alpha^2$ . Najlepsze wartości teoretyczne wyznaczone jako energie przejść pomiędzy dwoma najniższymi stanami wibracyjnymi molekuly, które obliczyliśmy w bazie 10 000 funkcji Gaussa porównaliśmy z wartością doświadczalną [3] wyznaczoną dla  ${}^3\text{He}^4\text{He}^+$  oraz z istniejącymi w literaturze wynikami, uzyskanymi przy zastosowaniu przybliżenia BO [4, 5, 6]. Wyniki zebrałam w tabeli 3. Jak widać z tabeli 3, w celu uzyskania lepszej zgodności naszych wyników dla układu  ${}^3\text{He}^4\text{He}^+$  z doświad-

Tablica 3: Porównanie relatywistycznej energii przejścia pomiędzy dwoma najniższymi stanami wibracyjnymi molekuly  ${}^3\text{He}^4\text{He}^+$  i  ${}^7\text{LiH}^+$  ( $v = 1 \rightarrow v = 0$ ) w bazie 10 000 skorelowanych funkcji Gaussa z danymi eksperymentalnymi [3] oraz z wynikami teoretycznymi [4, 5, 6] otrzymanymi przy zastosowaniu przybliżenia BO. Wszystkie wielkości zostały podane w  $\text{cm}^{-1}$ .

${}^3\text{He}^4\text{He}^+$	${}^7\text{LiH}^+$
1750.615 9	355.035 9
1750.556 87(98) [3]	353.9 [4]
351.6 [5]	
357.4 [6]	

czaniem, potrzebna jest nam znajomość wkładów pochodzących z QED, które jak wynika z tabeli powinny być rzędu  $-0.06 \text{ cm}^{-1}$ . Niemniej jednak na podstawie zaprezentowanych obliczeń można postawić tezę, że wyniki obliczeń trzyelektronowych układów molekularnych osiągnęły zgodność z eksperymentem.

- Praca nr 10 zgodnie z załącznikiem nr 3  
M. Stanke, D. Kędziera, S. Bubin, and L. Adamowicz,  
*Lowest excitation energy of  $^9\text{Be}$ ,*  
Physical Review Letters **99**, 043001 (2007).  
IMPACT FACTOR 6.944, LICZBA CYTOWAŃ 22, MÓJ UDZIAŁ W PRACY 70%
- Praca nr 9 zgodnie z załącznikiem nr 3  
M. Stanke, D. Kędziera, S. Bubin, and L. Adamowicz,  
*Ionization potential of  $^9\text{Be}$  calculated with including nuclear motion and relativistic corrections,*  
Physical Review A **75**, 052510 (2007).  
IMPACT FACTOR 2.893, LICZBA CYTOWAŃ 10, MÓJ UDZIAŁ W PRACY 70%
- Praca nr 16 zgodnie z załącznikiem nr 3  
M. Stanke, J. Komasa, D. Kędziera, S. Bubin, and L. Adamowicz,  
*Three lowest S-states of  $^9\text{Be}^+$  calculated with including nuclear motion and relativistic and QED corrections,*  
Physical Review A **77**, 062509 (2008).  
IMPACT FACTOR 2.908, LICZBA CYTOWAŃ 10, MÓJ UDZIAŁ W PRACY 70%
- Praca nr 23 zgodnie z załącznikiem nr 3  
M. Stanke, J. Komasa, S. Bubin, and L. Adamowicz,  
*Five lowest 1S states of the Be atom calculated with a finite-nuclear-mass approach and with relativistic and QED corrections,*  
Physical Review A **80**, 022514 (2009)  
IMPACT FACTOR 2.866, LICZBA CYTOWAŃ 28, MÓJ UDZIAŁ W PRACY 70%

Obliczenia jedno-, dwu- i trzelektronowych atomów wykorzystujące bazę typu Slatera lub Hylleraasa, osiągnęły bardzo wysoki poziom precyzji i zgodności z danymi eksperymentalnymi, a w niektórych przypadkach nawet przekroczyły dokładność eksperymentu [7, 8]. Uzyskanie podobnego poziomu dokładności w obliczeniach atomowych z większą niż trzy liczbą elektronów stało się wyzwaniem dla wielu teoretyków. Niestety w przypadku układów z większą liczbą elektronów, baza Slatera czy Hylleraasa prowadzi do ogromnych trudności rachunkowych. Stąd konieczne stają się alternatywne metody obliczeń, które wiążą się m.in. z użyciem bazy typu Gaussa. Pomimo, że funkcje Gaussa źle opisują zachowanie na małych odległościach i obliczenia wykonywane przy ich udziale są wolno zbieżne, we wskazanych pracach pokazaliśmy, że odpowiednio zoptymalizowana baza skorelowanych funkcji Gaussa może być z powodzeniem użyta również do obliczeń atomowych. Tym samym udowodniliśmy, że granicę dokładności obliczeń teoretycznych dla atomów z ponad trzema elektronami można przesunąć w stronę bardzo dokładnych danych eksperymentalnych jeśli do modelu bez przybliżenia BO, w ramach którego uwzględni się wszystkie relatywistyczne poprawki do energii, zastosuje się bazę skorelowanych funkcji Gaussa.

Dyskusję nad tym zagadnieniem otworzyła praca nr 10, w której obliczenia przeprowadziliśmy dla stanów  $2^1S$  i  $3^1S$  atomu berylu. Chcąc zbadać wpływ skończonego jądra na końcowe wyniki, rozróżniliśmy dwa modele atomu berylu: z nieskończoną ( $^\infty\text{Be}$ ) i skończoną ( $^9\text{Be}$ ) masą jądra, używając do tego celu bazy w maksymalnej liczbie 6 000 skorelowanych funkcji Gaussa. W efekcie nierelatywistyczne i relatywistyczne obliczenia przeprowadziliśmy niezależnie dla każdego z dyskutowanych stanów uwzględniając ruch jądra (ang. FNM finite nuclear mass) oraz zakładając, że masa jądra jest nieskończona (ang. INM infinite nuclear mass), co równoważne było użyciu przez nas przybliżenia BO. Ponieważ funkcje falowe dla przypadku z FNM i INM różniły się bardzo mało, nie było konieczności reoptymalizacji nieliniowych parametrów wariacyjnych dla funkcji w przypadku INM. Doświadczenia w dziedzinie atomowych obliczeń nierelatywistycznych, pokazały również, że w takich sytuacjach wystarczająca jest tylko reoptymalizacja liniowych współczynników rozwinięcia funkcji próbnej, odbywająca się na drodze rozwiązania równania sekularnego z nieskończoną masą jądra. Uzyskane przez nas wyniki porównałam z wynikami Pachuckiego i Komasy [9] i zamieściłam je w tabeli 4. Z porównania przedstawionego w tabeli 4 widać niewielkie różnice między naszymi wynikami, a wynikami Pachuckiego i Komasy [9] już na poziomie energii nierelatywistycznej ( $E^{\text{nr}}$ ). Różnice te są rzędu  $0.156 \text{ cm}^{-1}$  dla stanu  $2^1S$  oraz  $0.814 \text{ cm}^{-1}$  dla stanu  $3^1S$ . Sumaryczna wartość poprawki relatywistycznej dla dwóch pierwszych stanów atomu berylu wyznaczona przez w bazie 6 000 skorelowanych funkcji Gaussa bez przybliżenia BO, różni się od wartości podanych przez Pachuckiego i Komasę w [9] o  $0.044 \text{ cm}^{-1}$  dla stanu  $2^1S$  oraz o  $0.261 \text{ cm}^{-1}$  dla stanu  $3^1S$ . Są to niewielkie różnice, których można było się spodziewać biorąc pod uwagę nieco różne wartości energii nierelatywistycznych.

Potwierdzeniem postawionej na początku dyskusji tezy dotyczącej bardzo dokładnych i stabilnych obliczeń atomowych w bazie skorelowanych funkcji Gaussa, jest uzyskana w pracy nr 10 bardzo dobra zbieżność energii przejścia  $3^1S \rightarrow 2^1S$ , przedstawiona w funkcji liczebności bazy oraz porównanie naszych wyników, otrzymanych bez przybliżenia BO z wynikami Pachuckiego i Komasy [9] i z eksperymentem [10, 11]. Wybrane wyniki zebrałam w tabeli 5. Ponieważ nie mamy jeszcze pełnego algorytmu na wartości oczekiwane w wyższych rzędach stałej struktury subtelnej, tj.  $\alpha^3$  ( $\alpha^3 \Delta E_{\text{QED}}$ ) i  $\alpha^4$  ( $\alpha^4 \Delta E_{\text{QED}}$ ), do uzyskania ostatecznego oszacowania energii przejścia użyłam naszej nierelatywistycznej energii, naszych poprawek w rzędzie  $\alpha^2$  oraz poprawek QED  $\alpha^3$  i  $\alpha^4$  z pracy Pachuckiego i Komasy [9]. W



Tablica 4: Wartości energii nierelatywistycznej ( $E^{\text{nr}}$ ) i poprawek relatywistycznych ( $\alpha^2 \Delta E^{\text{rel}}$ ) obliczone dla atomu berylu i jego stanów  $2^1S$  i  $3^1S$ , przy założeniu istnienia nieskończonej (INM) i skończonej (FNM) masy jądra. Wyniki pochodzące z pracy nr 10 obliczone zostały w bazie 6 000 skorelowanych funkcji Gaussa i porównane z wartościami Pachuckiego i Komasy [9]. Wszystkie wartości podane zostały w  $\text{cm}^{-1}$ .

	praca nr 10					[9]				
	$2^1S$		$3^1S$			$2^1S$		$3^1S$		
	$E^{\text{nr}}$	$\alpha^2 \Delta E^{\text{rel}}$	$E^{\text{nr}}$	$\alpha^2 \Delta E^{\text{rel}}$		$E^{\text{nr}}$	$\alpha^2 \Delta E^{\text{rel}}$	$E^{\text{nr}}$	$\alpha^2 \Delta E^{\text{rel}}$	
INM	-3 219 112.652	-517.966	-3 164 437.966	-511.323		-3 219 112.496	-518.029	-3 164 437.153	-511.603	
FNM	-3 218 910.520	-517.985	-3 164 239.293	-511.342		-3 218 910.360		-3 164 238.476		

Tablica 5: Energie przejść  $3^1S \rightarrow 2^1S$  dla atomu berylu. Energia nierelatywistyczna ( $\Delta E^{\text{nr}}$ ), poprawki relatywistyczne ( $\alpha^2 \Delta E^{\text{rel}}$ ) uzyskane bez przybliżenia BO (w bazie 6 000 skorelowanych funkcji Gaussa) w porównaniu z wartościami Pachuckiego i Komasy [9] oraz z eksperymentem [10, 11]. Wartości poprawek QED ( $\alpha^3 \Delta E_{\text{QED}}^{(3)}$  i  $\alpha^4 \Delta E_{\text{QED}}^{(4)}$ ) pochodzą z pracy [9]. Energia oznaczona jako  $\Delta E_{\text{total}}$  obliczona została po uwzględnieniu wartości poprawek QED z pracy [9]. Wszystkie wartości podane zostały w  $\text{cm}^{-1}$ .

	$\Delta E$	$\Delta E$ [9]
$\Delta E^{\text{nr}}$	54 671.227 (5)	54 675.34(22)
$\alpha^2 \Delta E^{\text{rel}}$	6.642 (20)	6.43(16)
$\alpha^3 \Delta E_{\text{QED}}$		-0.497(1)
$\alpha^4 \Delta E_{\text{QED}}$		-0.023(6)
$\Delta E_{\text{total}}$	54 677.349 (32)	54 677.78(45)
Eksperyment [10, 11]	54 677.26(10)	54 677.26(10)

efekcie różnica uzyskanej przez nas energii ( $\Delta E_{\text{total}}$ ) i wartości eksperymentalnej wyniosła  $0.0894 \text{ cm}^{-1}$ , podczas gdy wyniki Pachuckiego i Komasy [9] różnią się od wartości eksperymentalnej aż o  $0.52 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>6</sup>

W pracy nr 9 sprawdziliśmy na ile dobrze, uwzględniając ruch jądra, jesteśmy w stanie obliczyć energię jonizacji atomu berylu. Zbieżność wyników dla atomu i jonu berylu została sprawdzona w funkcji liczebności bazy, przy czym maksymalna baza liczyła 6 500 skorelowanych funkcji Gaussa. Podobnie jak w pracy nr 10 nierelatywistyczne i relatywistyczne obliczenia przeprowadzone zostały niezależnie dla atomu i jonu berylu, co oznaczało niezależną optymalizację nieliniowych parametrów wariacyjnych w funkcji próbnej. Wartości potencjału jonizacji wyznaczone przez nas bez użycia przybliżenia BO w bazie 6 500 skorelowanych funkcji Gaussa oraz wyniki Pachuckiego i Komasy [12] i eksperymentu [13, 14] zebrałam w tabeli. Analizując tabelę widać, że w przypadku danych podanych przez Norcrossa i Seatona [13] teoretyczne wartości wyznaczone przez Pachuckiego i Komasa różnią się zaledwie o  $0.014 \text{ cm}^{-1}$  podczas gdy nasze o  $0.167 \text{ cm}^{-1}$ . Odwrotnie jest jednak gdy porównamy wartości eksperymentu Beigang'a i pracowników [14], wykonanego 7 lat po eksperymencie Norcross'a i Seatona. Wtedy różnica naszych wyników i eksperymentalnych wynosi  $0.027 \text{ cm}^{-1}$ , a Pachuckiego i Komasy oraz eksperymentu [14]  $0.126 \text{ cm}^{-1}$ .

Praca nr 16 jest kontynuacją naszych zainteresowań w dziedzinie bardzo dokładnych obliczeń energii stanów atomowych berylu. W tym przypadku dodaliśmy do naszych wyników poprawki QED obliczone przez Komasa w modelu z nieskończoną masą jądra [15, 16]. Nierelatywistyczną funkcję zoptymalizowaną w ramach bez przybliżenia BO, wykorzystaliśmy do obliczenia wiodących poprawek w rzędzie  $\alpha^2$  jak i  $\alpha^3$  oraz  $\alpha^4$  wynikających z QED, przy czym obliczenia na wartości oczekiwane wiodących wyrazów QED przeprowadził Komasa. Suma nierelatywistycznej energii ( $E^{\text{nr}}$ ) oraz poprawki relatywistycznej ( $\alpha^2 \Delta E^{\text{rel}}$ ) i QED ( $\alpha^3 \Delta E_{\text{QED}}$ ,  $\alpha^4 \Delta E_{\text{QED}}$ ) stanowi ostateczną całkowitą energię ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ). Tak wyznaczone energie wykorzystaliśmy do obliczenia energii przejść pomiędzy stanami  $3^2S \rightarrow 2^2S$  oraz  $4^2S \rightarrow 3^2S$ . Wyniki zamieściłam w tabeli 7. Uzyskane tą drogą wartości numeryczne są obecne najdokładniejszymi danymi teoretycznymi jakie kiedykolwiek uzyskano dla jonu berylu  $^9\text{Be}^+$ . Porównanie ich z wynikami eksperymentalnymi [17] (tabela 7) pokazuje, że zgodność teorii i eksperymentu sięga różnicy mniejszej niż  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ .

Ostatnią pracą dotyczącą atomu berylu jest publikacja nr 23. Prezentowane w niej wyniki dotyczą pięciu najniższych stanów atomu berylu, które obliczone zostały przy użyciu 10 000 skorelowanych funkcji Gaussa, a główne

<sup>6</sup>Ponieważ w pracy [2] autorzy kwestionują poprawność naszych wartości oczekiwanych obliczonych dla operatorów relatywistycznych, dokonałam pewnej symulacji numerycznej. Mianowicie sprawdziłam różnicę między wartością eksperymentalną, a całkowitą energią  $\Delta E_{\text{total}}$  w przypadku gdy na całkowitą energię złoży się nasza energia nierelatywistyczna i poprawki relatywistyczne w rzędzie  $\alpha^2, \alpha^3, \alpha^4$  z pracy [9]. Porównanie tak zbudowanych wyników teoretycznych z eksperymentem dałoby wartość  $-0.1228 \text{ cm}^{-1}$ , podczas gdy uwzględnienie naszych poprawek relatywistycznych, przypomnę daje wartość  $0.0894 \text{ cm}^{-1}$ .

Tablica 6: Wartości potencjału jonizacji atomu berylu wyznaczone bez przybliżenia BO w bazie 6 500 skorelowanych funkcji Gaussa w porównaniu z wynikami Pachuckiego i Komasy [12] i danymi eksperymentalnymi [13, 14]. Wartości poprawek QED ( $\alpha^3\Delta E_{\text{QED}}$  i  $\alpha^4\Delta E_{\text{QED}}$ ) pochodzą z pracy [12]. Energia oznaczona jako  $\Delta E_{\text{total}}$  obliczona została po uwzględnieniu wartości poprawek QED z pracy [12]. Wszystkie wartości podane zostały w  $\text{cm}^{-1}$ .

	$\Delta E$	$\Delta E$ [12]
$E^{\text{nr}}$	75 185.861	75 185.681
$\alpha^2\Delta E^{\text{rel}}$	7.388	7.414
$\alpha^3\Delta E_{\text{QED}}$		-0.557
$\alpha^4\Delta E_{\text{QED}}$		-0.025
$\Delta E_{\text{total}}$	75 192.667(19)	75 192.514(80)
Eksperyment [13]	75 192.500(10)	75 192.500(10)
Eksperyment [14]	75 192.640(6)	75 192.640(6)

Tablica 7: Energie przejść między stanami  $3^2S \rightarrow 2^2S$  oraz  $4^2S \rightarrow 3^2S$  obliczone dla jonu berylu  ${}^9\text{Be}^+$  jako różnica energii nierelatywistycznej ( $\Delta E^{\text{nr}}$ ) i poprawek relatywistycznych ( $\alpha^2\Delta E^{\text{rel}}$ ) bez przybliżenia BO. Różnica wartości poprawek wynikających z teorii QED, tj. ( $\alpha^3\Delta E_{\text{QED}}$  i  $\alpha^4\Delta E_{\text{QED}}$ ) obliczona przez Komasę w oparciu o algorytm z nieskończoną masą jądra atomowego. Ostateczna wartość energii przejść ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ) porównana została z wartością eksperymentalną [17]. Wszystkie obliczenia wykonane zostały w bazie 8 000 skorelowanych funkcji Gaussa oraz podane w  $\text{cm}^{-1}$ .

	$3^2S \rightarrow 2^2S$	$4^2S \rightarrow 3^2S$
$\Delta E^{\text{nr}}$	88217.385	27229.074
$\alpha^2\Delta E^{\text{rel}}$	15.623	3.704
$\alpha^3\Delta E_{\text{QED}}$	-1.124	-0.168
$\alpha^4\Delta E_{\text{QED}}$	-0.050	-0.011
$\Delta E_{\text{tot}}$	88231.834	27232.599
Eksperyment [17]	88231.915	27232.525

poprawki QED ponownie zostały policzone przez Komasę. Nasze wyniki skonfrontowaliśmy z wynikami eksperymentalnymi zmierzonymi przez Johanssona [18], obliczając energie przejścia pomiędzy stanami  $3^1S \rightarrow 2^1S$ ,  $4^1S \rightarrow 3^1S$ ,  $5^1S \rightarrow 4^1S$  oraz  $6^1S \rightarrow 5^1S$ . Różnice między naszymi wynikami teoretycznymi, a danymi doświadczalnymi wyniosły

Tablica 8: Energie przejść między stanami  $^1S$  obliczone dla atomu berylu  $^9\text{Be}$ , jako różnica energii nierelatywistycznej ( $\Delta E^{\text{nr}}$ ) i poprawek relatywistycznych ( $\alpha^2\Delta E^{\text{rel}}$ ) bez przybliżenia BO. Różnica wartości poprawek wynikających z teorii QED, tj. ( $\alpha^3\Delta E_{\text{QED}}$  i  $\alpha^4\Delta E_{\text{QED}}$ ) obliczona przez Komasę w oparciu o algorytm z nieskończoną masą jądra atomowego. Ostateczna wartość energii przejść ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ) porównana została z wartością eksperymentalną [18]. Wszystkie obliczenia wykonane zostały w bazie 10 000 skorelowanych funkcji Gaussa oraz podane w  $\text{cm}^{-1}$ .

	$2^1S \leftarrow 3^1S$	$3^1S \leftarrow 4^1S$	$4^1S \leftarrow 5^1S$	$5^1S \leftarrow 6^1S$
$\Delta E^{\text{nr}}$	54671.2187	10567.6269	4076.7645	1998.8757
$\alpha^2\Delta E^{\text{rel}}$	6.6878	0.4635	0.1506	0.1183
$\alpha^3\Delta E_{\text{QED}}$	-0.5057	-0.0316	0.0031	0.0215
$\alpha^4\Delta E_{\text{QED}}$	-0.0230	-0.0015	-0.0004	-0.0002
$\Delta E_{\text{tot}}$	54677.378	10568.057	4076.918	1999.015
Eksperyment [18]	54677.26(10)	10568.07(10)	4076.87(10)	1998.95(10)

odpowiednio 0.12, 0.01, 0.05 i 0.06 ( $\text{cm}^{-1}$ ). Praca ta ostatecznie dowodzi, że z naszymi obliczeniami zbliżyliśmy się do wyników eksperymentu.

- Praca nr 33 zgodnie z załącznikiem nr 3

M.Stanke i L.Adamowicz,

*Molecular relativistic corrections determined in the framework where the Born-Oppenheimer approximation is not assumed.*

The Journal Physical Chemistry A (maj 2013)

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp4020492>

IMPACT FACTOR 2.946 (DANE Z ROKU 20011), MÓJ UDZIAŁ W PRACY 90%

Publikacja ta jest krótkim podsumowaniem molekularnych obliczeń relatywistycznych wykonanych bez użycia przybliżenia BO. Zawiera ona wyniki dla wybranych układów molekularnych i stanowi zwięzły przegląd poprawek relatywistycznych dla atomów i molekuł z dowolnym spinem jądrowym, w zastosowaniu do nierelatywistycznego hamiltonianu zapisanego bez przybliżenia BO. W pracy tej dokonałam porównania wartości oczekiwanych operatorów relatywistycznych otrzymanych na drodze obliczeń bez przybliżenia BO z wynikami otrzymanymi w ramach modelu z przybliżeniem BO. Celem przeprowadzonej analizy wyników numerycznych, było pokazanie generalnej zgodności pomiędzy naszymi wynikami (bez przybliżenia BO) i wynikami otrzymanymi przez inne grupy (z zastosowaniem przybliżenia BO), oraz wyjaśnienie niektórych subtelnych różnic. Aby dyskusja była rzetelna, w pracy zestawiliśmy wartości poprawek relatywistycznych z wyróżnieniem osobno wkładu pochodzącego od poprawki masowej, jedno- i dwucząstkowej poprawki Darwina oraz orbita-orbita. Ze względu na obecność w naszych obliczeniach mas wszystkich cząstek, kształt używanych przez nas operatorów relatywistycznych jest inny od operatorów stosowanych do obliczeń z nieskończoną masą jąder. Z tego powodu największe różnice w wartościach oczekiwanych operatorów relatywistycznych powinny się pojawić w przypadku układów lekkich. Różnic o których piszę, nie będzie z kolei widać w sytuacji, gdy zastawimy sumaryczną wartość poprawki relatywistycznej. Dzieje się tak, gdyż relatywistyczne wartości oczekiwane wchodzi do całkowitej poprawki z różnymi znakami i zauważalne różnice kasują się. Postawione tezy potwierdziliśmy w pracy.

Na wybór układów użytych w zastawieniu wpływ miała przede wszystkim dostępność szczegółowych danych numerycznych z rozróżnieniem ich na wkłady pochodzące od poszczególnych poprawek relatywistycznych. Przegląd ten stał się możliwy głównie dzięki uprzejmości profesora Wolniewicza, który dostarczył wyników dla symetrycznych układów molekularnych  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{T}_2$  oraz molekuly HD [19, 20]. Układy  $\text{H}_2$  i  $\text{D}_2$  porównane zostały również z wynikami Piszczatowskiego i współpracowników [21], a molekula HD z wynikami Pachuckego i Komasy [22]. Stąd też w pierwszej kolejności zestawione zostały ze sobą wartości oczekiwane poprawek relatywistycznych, obliczone jako poprawki do energii dysocjacji dla  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{T}_2$  oraz HD. Analizując wyniki zebrane w tabeli 3 w pracy nr 33 (zgodnie z załącznikiem nr 3), można zauważyć, że największe różnice które się pojawiają, dotyczą poprawki masowej (mv) wyznaczonej do energii dysocjacji molekuł. Dla  $\text{H}_2$  różnica poprawki masowej w porównaniu z wartością podaną przez Wolniewicza oraz Pachuckiego i Komasę wynosi odpowiednio  $0.0337 \text{ cm}^{-1}$  i  $0.0027 \text{ cm}^{-1}$ , a dla molekuly HD  $0.0374 \text{ cm}^{-1}$  w

porównaniu z wartością podaną przez Wolniewicza. W pozostałych przypadkach ( $D_2$ ,  $T_2$ ), wraz ze wzrostem masy molekuł różnice wartości poprawki masowej w porównaniu z wartością podaną przez Wolniewicza pozostają na poziomie  $0.00175 \text{ cm}^{-1}$  dla molekuly  $D_2$  i  $0.0119 \text{ cm}^{-1}$  dla  $T_2$ , oraz w porównaniu z wartością podaną przez Piszczatowskiego  $0.0023 \text{ cm}^{-1}$  dla molekuly  $D_2$ . Analogiczna sytuacja ma miejsce w przypadku sumy poprawek Darwina (jedno- i dwucząstkowej) i poprawki spin-spin. Największa różnica pojawia się dla układu  $H_2$ . W konfrontacji z wynikami podanymi przez Wolniewicza i Piszczatowskiego wynosi odpowiednio  $0.0279 \text{ cm}^{-1}$  i  $0.0474 \text{ cm}^{-1}$ , podczas gdy dla układu  $D_2$  różnice wynikające z porównania mają wartości  $0.0101 \text{ cm}^{-1}$  i  $0.0001 \text{ cm}^{-1}$ . Za wskazane niezgodności (które de facto są rzędu setnych części centymetrów odwrotnych), jak widać odpowiedzialna jest przede wszystkim masa jąder molekuly, dla której my w swoich obliczeniach uwzględniamy poprawki relatywistyczne, a użytkownicy przybliżenia BO - nie. W konsekwencji nasze operatory relatywistyczne mają inną postać analityczną, mają prawo różnić się na poziomie wartości oczekiwanych pojedynczych operatorów. Kolejnym powodem, który niewątpliwie wpływa na kształt ostatecznego wyniku jest różnica w funkcji bazowej i w metodzie jej optymalizacji. Warto jednak podkreślić, że o ile różnice w poszczególnych poprawkach są widoczne, to różnica sumarycznego wkładu do energii dysocjacji pochodząca od całej poprawki relatywistycznej będzie niewielka. I tak w porównaniu z wartościami otrzymanymi przez Wolniewicza i Piszczatowskiego wynosi ona odpowiednio dla układu  $D_2$   $0.0003 \text{ cm}^{-1}$  i  $0.0014 \text{ cm}^{-1}$ . Natomiast dla molekuly HD i  $T_2$  różnice w zestawieniu z wartościami Wolniewicza są na poziomie odpowiednio  $0.0001 \text{ cm}^{-1}$  i  $0.0003 \text{ cm}^{-1}$ . Wyniki potwierdziły więc nasze przypuszczenia, a dodatkowo stanowią dowód na poprawność naszych obliczeń.

W pracy nr 33 przeprowadziliśmy również szczegółową dyskusję poprawek relatywistycznych dla niesymetrycznego układu  $HD^+$ , na przykładzie którego dokonaliśmy analizy wartości poprawek relatywistycznych w zależności od numeru stanu wibracyjnego molekuly. Wiedząc, że w przypadku molekuly  $HD^+$  istnieją dwa różne kanały dysocjacji: deuter i proton ( $D + H^+$ ) oraz deuteron i wodór ( $D^+ + H$ ), gdzie pierwszy z nich jest energetycznie korzystniejszy, sprawdziliśmy asymptotykę poszczególnych poprawek relatywistycznych w granicy dysocjacji układu. Pokazaliśmy że wartości oczekiwane poprawki masowej (mv), Darwina (d1+d2) i orbita-orbita (oo) w najwyższych stanach widma wibracyjnego zbliżają się do wartości teoretycznych deuteru, a nie wodoru. Takie zachowanie poprawek relatywistycznych jest naturalną konsekwencją zastosowania modelu bez przybliżenia BO. Poprawki relatywistyczne obliczone zostały dla wszystkich składowych molekuly (deuteronu, protonu i elektronu) bez zaniedbania ciężkich jąder w bazie, w której wbudowana została informacja o wzajemnych odległościach deuteron-proton oraz deuteron-elektron i proton-elektron. Obok własnych obliczeń (w tabeli nr 3 z pracy nr 33) zamieściliśmy równolegle wyniki Wolniewicza [20, 23] oraz Howells'a i Kennedy'ego [24], liczone w ramach modelu BO.<sup>7</sup> Poniżej, w tabeli 9 podaję skróconą postać cytowanej tabeli. Pomimo braku danych dla stanu  $v = 22$  obserwując zachowanie się poszczególnych poprawek obliczonych przez Wolniewicza, można zauważyć pewną prawidłowość. Mianowicie wyniki Wolniewicza, w odróżnieniu od naszych (liczonych bez użycia przybliżenia BO), zbiegają się do wartości teoretycznych obliczonych dla układu: wodór z nieskończenie ciężkim jądrem i proton ( $^{\infty}H + H^+$ ), czyli dokładnie do granicznej wartości kanału dysocjacji ( $D + H^+$ ), liczonej przy zastosowaniu przybliżenia BO. Z kolei wartości oczekiwane wyznaczone bez przybliżenia BO, mają swoją granicę w rzeczywistym kanale dysocjacji deuter i proton.

Warto podkreślić, że sumaryczna wartość poprawek relatywistycznych, obliczona przez nas oraz z przybliżeniem BO pozostaje bliska sobie dla wszystkich stanów wibracyjnych molekuly  $HD^+$ .

Interesujące w przedstawionym porównaniu jest również to, że nie obserwuje się dużych różnic pomiędzy wartością całkowitej poprawki relatywistycznej dla różnych kanałów dysocjacji molekuly  $HD^+$ . W granicy przyjętej dokładności wartość ta wydaje się jednakowa dla wszystkich dróg dysocjacji molekuly i w przybliżeniu wynosi  $-1.4609 \text{ cm}^{-1}$ .

## VI Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).

Oprócz cyklu prac, które przedstawiłam jako podstawę rozprawy habilitacyjnej, pracowałam również nad innymi ciekawymi problemami. Oto niektóre tematy mojej pracy.

### Stosowalność zasady wariacyjnej w teorii Diraca.

- Praca nr 1 (przed doktoratem) zgodnie z załącznikiem nr 3  
J. Karwowski, M. Stanke,  
*A note on nonlinear parameters in variational methods*,  
Journal of Structural Chemistry **15**, 024501 (2004)

<sup>7</sup>Niestety w wynikach Wolniewicza brak jest danych dla stanu  $v = 22$ .

Tablica 9: Porównanie naszych wartości (bez przybliżenia BO) poprawek relatywistycznych (poprawki masowej (mv), jedno- i dwucząstkowej poprawki Darwina (d1+d2) i poprawki orbita-orbita (oo)) oraz sumarycznej wartości poprawki relatywistycznej (rel cor) dla poszczególnych stanów wibracyjnych molekuly  $\text{HD}^+$  z wartościami obliczonymi przez Wolniewicza [19, 23] oraz Howells'a i Kennedy'ego [24], w ramach przybliżenia BO. Stany wibracyjne z  $v = 0$  i  $v = 1$  policzone zostały w bazie 1 000 skorelowanych funkcji Gaussa, stany z  $v = 2, \dots, 21$  w bazie 2 000 skorelowanych funkcji Gaussa, natomiast stan  $v = 22$  w bazie 4000 skorelowanych funkcji Gaussa. Wszystkie wielkości podane zostały w  $\text{cm}^{-1}$ .

$v$	bez przybliżenia BO				[19, 23]			[24]
	mv	d1+d2	oo	rel cor	mv	d1+d2	rel cor	rel cor
0	-9.1988	7.6015	-0.56	-1.6029	-9.2190	7.6169	-1.6022	-1.6015
1	-8.9886	7.4244	-0.55	-1.5697	-9.0123	7.4422	-1.5702	-1.5696
2	-8.8012	7.2658	-0.53	-1.5407	-8.8199	7.2789	-1.5411	-1.5405
3	-8.6224	7.1131	-0.52	-1.5145	-8.6410	7.1264	-1.5147	-1.5141
...	...	...	...	...	...	...	...	...
18	-7.2556	5.8513	-0.0046	-1.4088	-7.2895	5.8804	-1.4092	-1.4091
19	-7.2484	5.8309	-0.0046	-1.4221	-7.2816	5.8595	-1.4222	-1.4221
20	-7.2589	5.8259	-0.0045	-1.4375	-7.2844	5.8467	-1.4378	-1.4377
21	-7.2773	5.8248	-0.0035	-1.4559	-7.2961	5.8424	-1.4537	-1.4564
22	-7.2947	5.8375	-0.0032	-1.4604				-1.4605
D + H <sup>+</sup>	-7.2966	5.8389	-0.0032	-1.4609				
D <sup>+</sup> + H	-7.2887	5.8341	-0.0064	-1.4609				
$\infty\text{H} + \text{H}^+$	-7.3046	5.8437	0	-1.4609				

- Praca nr 1 zgodnie z załącznikiem nr 3  
J. Karwowski, M. Stanke,  
*Unexpected properties of a density functional*,  
Physical Review A **71** (2005)
- Praca nr 2 zgodnie z załącznikiem nr 3  
J. Karwowski, G. Pestka, M. Stanke, F. E. Harris,  
*Representation of the Dirac equation and the variational principle*,  
International Journal of Quantum Chemistry **106**, 3129-3139, (2006)
- Praca nr 3 zgodnie z załącznikiem nr 3  
M. Stanke, J. Karwowski, H. Tatewaki,  
*Kinetically balanced Dirac equation: properties and applications*,  
Molecular Physics **104**, 2085-2092, (2006)

Tematem moich badań w dziedzinie relatywistycznej mechaniki kwantowej, było przede wszystkim zastosowanie zasady wariacyjnej do nieograniczonego z dołu, relatywistycznego hamiltonianu Diraca-Coulomba. Problemem tym zajmowałam się badając różne jego aspekty. Mianowicie w pracy nr 1 i nr 4 analizowaliśmy zależność wartości własnych macierzy reprezentujących kwantowy hamiltonian od nieliniowych parametrów bazy funkcji próbných. Podaliśmy równocześnie użyteczne schematy pomocne w określaniu zależności wartości własnych macierzy hamiltonianu od parametrów wariacyjnych, oraz przedstawiliśmy prosty sposób ich optymalizacji. Równocześnie podjęliśmy się próby wyjaśnienia natury obcych pierwiastków, które pojawiają się przy zastosowaniu zasad wariacyjnych do rozwiązania problemu własnego hamiltonianu Diraca-Coulomba i przedstawiliśmy skuteczną metodę ich eliminacji. Analizując jakość wariacyjnych rozwiązań relatywistycznego równania Diraca odkryliśmy również pewne, bardzo ciekawe, choć patologiczne zachowania funkcjonału gęstości zbudowanego z jego funkcji własnych. Obserwacje te i ich dyskusja stała się tematem pracy nr 2. W pracy tej pokazaliśmy, że w przypadku jednoatomowego problemu wariacyjnego, minimum funkcjonału gęstości jest dokładnie równe ścisłej wartości energii stanu podstawowego. Jednakże tą minimalną wartość osiąga również inny, nieskończony zbiór rozwiązań nie odpowiadający dokładnej funkcji falowej. Udowodniliśmy, że ta paradoksalna własność ma swoje źródło w wieloskładnikowej funkcji falowej. Pokazaliśmy, że nałożenie na funkcję próbną właściwych warunków brzegowych powoduje tylko częściowe usunięcie fałszywych rozwiązań. Nasze wyniki w ten sposób wykazały, że w teorii funkcjonałów gęstości dla modeli opartych na funkcji wieloskładnikowych nie należy się spodziewać żadnej prostej zależności między dokładną energią, a prawidłową postacią funkcji falowej.

W pracy nr 3 przeanalizowaliśmy zależność obliczeń wariacyjnych i związanych z nimi kłopotów w zależności od wybranej reprezentacji równania Diraca. Szczególnej dyskusji poddaliśmy reprezentację Pauliego, Weyla i Biedenharna, dowodząc, że wybór reprezentacji dla równania Diraca może być ważnym czynnikiem regulującym wydajność wariacyjnych metod używanych przy rozwiązywaniu tego równania. Bardzo ciekawą konsekwencją wynikającą z naszych rozważań było pokazanie że w reprezentacji Biedenharna wyniki dodatnich wartości własnych relatywistycznego

hamiltonianu są w znacznym stopniu niezależne od doboru parametrów opisujących małą składową bispinora Diraca. Z kolei w przypadku standardowej reprezentacji (Pauliego) ten rodzaj niezależności można osiągnąć poprzez spełnienie warunku równowagi kinetycznej lub poprzez odpowiednie nasycenie wariacyjnej przestrzeni małej składowej.

### Geometria molekuly dwuatomowej HD

- Praca nr 19 zgodnie z załącznikiem nr 3  
S. Bubin, F. Leonarski, M. Stanke, and L. Adamowicz,  
*Charge asymmetry in pure vibrational states of the HD molecule*,  
The Journal of Chemical Physics **130**, 124120 (2009);

W niniejszej pracy, używając opisu bez przybliżenia BO przedyskutowaliśmy widmo wibracyjne molekuly HD. Obliczenia wartości oczekiwanych operatorów wzajemnego położenia cząstek, przeprowadziliśmy w bazie skorelowanych funkcji Gaussa, w których wbudowana została informacja zarówno o wzajemnych odległościach elektron-elektron jak i o odległościach deuteron-proton oraz deuteron-elektron i proton-elektron. Kształt użytej funkcji zależny był więc od efektów korelacji związanych ze sprzężonym ruchem elektronów i jąder oraz od odległości jądro-elektron i jądro-jądro.

Zabierając głos w dyskusji symetrii molekuly HD (dla przypadku gdy jej całkowity moment pędu wynosi zero), przeanalizowaliśmy zbieżność jej energii wibracyjnej w funkcji wielkości bazy. Okazało się, że zbieżność ta jest lepsza dla niższych stanów wibracyjnych, gorsza dla stanów wyższych. Potwierdziło to nasze oczekiwania. Mianowicie, w przypadku wyższych stanów wibracyjnych liczba węzłów funkcji falowej staje się na tyle duża, że obliczenia stają się bardziej złożone. Radialne węzły funkcji falowej, które związane są w pierwszej kolejności ze współrzędną odległości między jądrami  $r_1$  (ponieważ wzbudzenia jąder są mniej kosztowne energetycznie) generowaliśmy przy pomocy potęgi tej odległości  $m_k$ , zmieniając wartość parametru wariacyjnego  $m_k$  w zakresie liczbowym od 0 do 250. Wartości  $m_k$  ustalaliśmy niezależnie dla każdego stanu wibracyjnego.

W tym miejscu jednak dochodzą do głosu istotne konsekwencje uwzględnienia sprzężonego ruchu elektronów i jąder. Wzrost wartości wibracyjnego wzbudzenia molekuly powoduje, że obok wibracji jądrowej w funkcji falowej pojawia się (dla dużych  $v$ ) również mały wkład od wzbudzeń elektronowych.

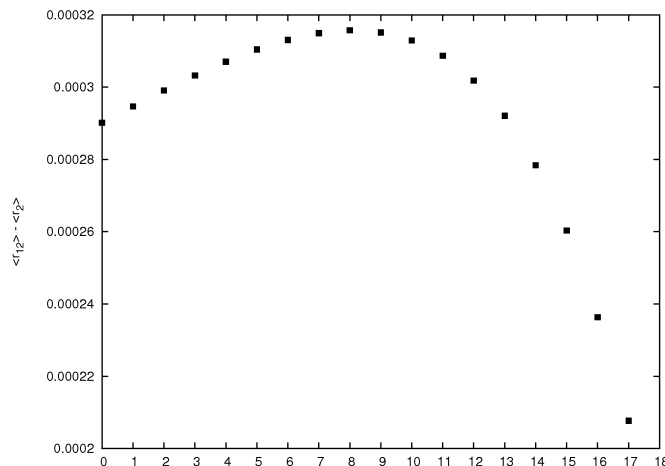
W wysokich stanach wibracyjnych widma, funkcja falowa w pewnym stopniu staje się superpozycją stanów: iloczynu elektronowego stanu podstawowego  $\Sigma_g$  i funkcji wibracyjnej odpowiadającej wysokiej liczbie wibracji plus iloczynu jednego lub więcej elektronowych stanów wzbudzonych i funkcji wibracyjnych odpowiadających niższemu liczbom wibracyjnym  $v$ . Z uwagi na fakt, że oba stany mieszają się, trudno jest jednoznacznie wskazać stan, w którym aktualnie znajduje się cząstka. W konsekwencji wibracyjna liczba kwantowa, która jest związana z liczbą węzłów w funkcji falowej, tu w opisie bez przybliżenia BO przestaje być dobrą liczbą kwantową. Formalnie bowiem nie jesteśmy w stanie rozdzielić czystych stanów wibracyjnych i elektronowych. Przypisywanie kolejnym stanom wibracyjnym liczby kwantowej  $v$  jest zatem przybliżone. Właściwym byłoby może wprowadzić nową nomenklaturę na określenie numeru dyskutowanego stanu energetycznego. Prawdopodobnie najwłaściwsze byłoby nazwanie tych stanów *rotacyjno-wolnymi* z uwagi na zerową wartość momentu pędu.

Superpozycja stanów elektronowych w wysokich stanach widma energii, wywołuje bardzo ciekawy efekt - obserwowalną asymetrię elektronową. Wykorzystując wartości oczekiwane odległości deuteron-elektron i proton-elektron określiliśmy odległość proton-deuteron w zależności od numeru stanu wibracyjnego. Pomiary tych wartości ujawniły asymetrię rozkładu ładunku elektronowego w molekule. Liczona odległość jest największa dla stanu  $v = 8$ , a najmniejsza dla  $v = 17$ . Asymetria ta powoduje, że dipolowy moment magnetyczny molekuly HD zmienia się aż o 50% przy przejściu z  $v = 17$  do  $v = 8$ . Fakt ten obrazuje wykres (1).

### Przesunięcie izotopowe

- Praca nr 24 zgodnie z załącznikiem nr 3  
S. Bubin, J. Komasa, M. Stanke, and L. Adamowicz,  
*Isotope shift in the electron affinity of lithium*,  
The Journal of Chemical Physics **131**, 234112 (2009).
- Praca nr 25 zgodnie z załącznikiem nr 3  
S. Bubin, J. Komasa, M. Stanke, and L. Adamowicz,  
*Isotope shifts of the  $1s^2 2s^2 (1S_0) \rightarrow 1s^2 2p^2 (1S_0)$  transition in the doubly ionized carbon ion  $C^{2+}$* ,  
Physical Review A **81**, 052504 (2010).
- Praca nr 26 zgodnie z załącznikiem nr 3  
S. Bubin, J. Komasa, M. Stanke, and L. Adamowicz,

Rysunek 1: Różnicę średnich odległości liczonych pomiędzy protonem i elektronem oraz deuteronem i elektronem ( $\langle r_{12} \rangle - \langle r_2 \rangle$ ) w funkcji numeru stanu wibracyjnego molekuly HD. Obliczenia dla każdego stanu wibracyjnego molekuly HD wykonano w bazie 6 000 skorelowanych funkcji Gaussa.



*Isotope shifts of the three lowest 1S states of the  $B^+$  ion calculated with a finite-nuclear-mass approach and with relativistic and quantum electrodynamics corrections,*  
The Journal of Chemical Physics **132**, 114109 (2010).

Rozwiązując równanie Schrödingera bez przybliżenia Borna-Oppenheimera jako równanie na wartości i funkcje własne dostajemy stany stacjonarne, które bezpośrednio zależą od masy jądra atomu. Dzięki temu, używając mas różnych izotopów tego samego atomu, możemy bez dodatkowych kosztów obliczeniowych mierzyć przesunięcia w widmie energii w zależności od wybranego podstawienia izotopowego. W obliczeniach ze skorelowanymi funkcjami Gaussa optymalizacji nieliniowych parametrów eksponencjalnych dokonujemy zwykle tylko dla głównego izotopu i takich baz funkcyjnych używamy do obliczeń widma energii innych izotopów. Dzieje się tak, gdyż jak pokazały przeprowadzone wcześniej przez grupę Adamowicza testy numeryczne, optymalizacja bazy zrobiona tylko dla głównego izotopu daje wystarczająco dokładne wyniki.

Policzone przeze mnie poprawki relatywistyczne, zależne operatorowo od mas wszystkich cząstek i równocześnie otrzymane jako wartości oczekiwane w bazie funkcji własnych hamiltonianu zależnego od masy, mogliśmy naturalnie wykorzystać również do obliczeń przesunięć izotopowych. Uwzględniając dodatkowo efekty wynikające z kwantowej teorii oddziaływań elektromagnetycznych obliczone przez profesora Komasę, otrzymaliśmy wartości przesunięć izotopowych dla atomu litu, berylu i węgla, wyznaczone z dokładnością do wyrazów w rzędzie  $\alpha^4$ .

W efekcie w pracy dotyczącej izotopów litu (numer 24), wyznaczyliśmy prawie wolną od błędów energię izotopów litu. Równocześnie z bardzo dużą dokładnością oszacowaliśmy powinowactwa elektronowe i przesunięcia izotopowe dla  ${}^6\text{Li}$  i  ${}^7\text{Li}$ . Uzyskana przez nas wartość przesunięcia była rzędu  $0.0827 \text{ cm}^{-1}$  i okazała się wystarczająco duża aby zmierzyć ją w eksperymencie.

Celem pracy nr 25 było bardzo precyzyjne wyznaczenie energii przejścia dla  ${}^{12}\text{C}^{2+}$  pomiędzy stanami  ${}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^3\text{S}_0$ . Do realizacji tego zadania wykorzystaliśmy jawnie skorelowane funkcje Gaussa, w bazie których obliczyliśmy energię nierelatywistyczną oraz wiodące poprawki do energii w rzędzie  $\alpha^2$ ,  $\alpha^3$  i  $\alpha^4$ . Przeprowadzone przez nas obliczenia, pozwoliły nam uzyskać wartość  $182\,519.031 (1000) \text{ cm}^{-1}$ . Wynik ten, w porównaniu z wartością eksperymentalną  $182\,519.88 \text{ cm}^{-1}$ , potwierdził poprawność rozwijanego przez nas modelu teoretycznego co jest szczególnie istotne ze względu na fakt, że w tym przypadku poprawki relatywistyczne odgrywają znacznie większą rolę niż w przypadku lżejszych atomów cztero-elektronowych takich jak beryl czy  $\text{Li}^-$ . Kolejnym naszym osiągnięciem było podanie jeszcze nie zmierzonych doświadczalnie energii przejścia  ${}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^3\text{S}_0$  dla izotopów węgla  ${}^{13}\text{C}^{2+}$  i  ${}^{14}\text{C}^{2+}$ . Ponieważ wyznaczone przez nas wartości są wystarczająco wysokie aby wykryć je doświadczalnie, mamy nadzieję że ich pomiar stanowić będzie doskonały sprawdzian dla teoretycznego modelu stosowanego w ramach podejścia bez przybliżenia Borna-Oppenheimera.

W pracy numer 26 wyznaczone zostały trzy najniższe stany energetyczne o symetrii S i odpowiadające im energie przejścia, niezależnie dla trzech anionów berylu  ${}^\infty\text{B}^+$ ,  ${}^{11}\text{B}^+$  oraz  ${}^{10}\text{B}^+$ . Wyznaczona przez nas energia przejścia  ${}^2\text{S}_0 \rightarrow {}^3\text{S}_0$  dla izotopu  ${}^{11}\text{B}^+$ , zgodziła się z eksperymentem z dokładnością do  $0.4 \text{ cm}^{-1}$ , a w przypadku przejścia  ${}^2\text{S}_0 \rightarrow {}^4\text{S}_0$  z dokładnością do  $0.05 \text{ cm}^{-1}$ . Ostatecznie wykonane przez nas rachunki są najdokładniejszymi w obrębie trzech pierwszych stanów S jonów boru.

- Praca nr 32 zgodnie z załącznikiem nr 3  
M.Stanke, L.Adamowicz and D. Kędziera  
*Selection a Gaussian basis set for calculating the Bethe logarithm for the hydrogen atom.*  
Molecular Physics **111**, 1-6 (2013)

Naturalną konsekwencją mojego zainteresowania relatywistyczną mechaniką kwantową, było skierowanie uwagi na elektrodynamikę kwantową (QED). Elektrodynamikę kwantową interesuję się w sensie czysto akademickim, ale również przez pryzmat jej zastosowań do bardzo dokładnych obliczeń numerycznych. Chcąc w przyszłości zająć się implementacją wiodących poprawek QED i mając świadomość istnienia dużych kłopotów pojawiających się z ich programowaniem, w pierwszej kolejności skierowałam swoją uwagę na logarytm Bethego ( $\ln k_0$ ). W odróżnieniu od popularnej w literaturze metody obliczeniowej zaproponowanej przez Schwartza [25], zaproponowaliśmy i opracowaliśmy inny skuteczny algorytm numerycznego obliczania wartości  $\ln k_0$ , jak również podaliśmy sposób konstrukcji funkcji próbnych w bazie funkcji Gaussa.

Przedstawiony przez nas pomysł obliczenia logarytmu, oparty jest na ogólnej metodzie obliczania elementów macierzowych funkcji operatora hermitowskiego  $\hat{A}$ , tj  $\langle \psi | f(\hat{A}) | \phi \rangle$  przy założeniu, że znane jest pełne widmo wartości własnych operatora  $\hat{A}$ . Wyprowadzony algorytm przetestowaliśmy w obliczaniu stanu podstawowego atomu wodoru, wybierając jako bazę atomowe, skorelowane funkcje Gaussa. Wyniki naszych obliczeń zestawiliśmy z wynikami Drake i Goldmana [26]. Na podstawie przeprowadzonych symulacji numerycznych pokazaliśmy, że podstawą uzyskania wyniku zgodnego z dokładnością do czterech-pięciu liczb znaczących jest możliwie dobre wysycenie bazy w stanach  $s$  i  $p$  oraz poczwórna precyzja obliczeń numerycznych. Pokazaliśmy również, że dobrą bazę  $p$  możemy skonstruować biorąc za podstawę funkcje  $s$  i mnożąc je przez współrzędną  $z$ .

Wnioski i testy numeryczne zawarte w tej pracy są dla nas ważne, ponieważ w przyszłości wykorzystamy je do obliczeń  $\ln k_0$  dla atomów z większą liczbą elektronów oraz do dwucentrowych molekuł. Implementacja wiodących poprawek QED, w których skład wchodzi logarytm Bethego pozwoli nam poprawić dokładność prowadzonych obliczeń.



## VII Kierowanie i udział w projektach badawczych

- Wykonawca Grantu KBN nr 2 PO3B 126 14  
pt., *Modelowanie Układów Wieloelektronowych*  
termin realizacji: 01.01.1998 - 31.12.2000
- Wykonawca Grantu KBN nr 5 PO3B 119 21  
pt., *Modelowanie Układów Wieloelektronowych II*  
termin realizacji: 01.08.2001 - 31.07.2004
- Wykonawca Grantu KBN N202 041 32\1045  
pt., *Modelowanie Układów Wieloelektronowych III*
- Wykonawca grantu NSF 0518610
  
- Wykonawca grantu DMR 1148936

## VIII Konferencje i referaty

### Organizacja konferencji

- 1998, styczeń 24-27 Toruń — Spin-Orbit Coupling in Chemical Reactions;  
członek Komitetu Organizacyjnego
- 1999, maj 18-21 Toruń — The 31<sup>st</sup> Symposium on Mathematical Physics;  
członek Komitetu Organizacyjnego
- 1999, wrzesień 1-3 Toruń — 6th International Workshop on Atomic Interactions in Laser Fields,;  
*poster*: Variational Principle in the Dirac Theory; członek Komitetu Organizacyjnego
- 2005, czerwiec 12-14 Toruń — Professor Brian G Wybourne Commemorative Meeting: Symmetry, Spectroscopy and Schur  
członek Komitetu Organizacyjnego

### Udział w szkołach:

- 2000, wrzesień 17-30 — the European Summer School in Quantum Chemistry 2000,  
Riolo Terme, Włochy
- 2001, wrzesień 9-14 — the Summer School in Molecular Physics and Quantum Chemistry,  
Jesus College, Oxford, Wielka Brytania

### Udział w konferencjach:

- 1999, kwiecień 22-27 — Quantum Systems in Chemistry and Physics, Marly-Le-Roi, Francja  
*poster*: Minimax principle and the Dirac theory
- 2000, lipiec 4-7 — 32<sup>nd</sup> EGAS, Wilno;  
*poster*: Dirac Equation in a Kinetically-Balanced Space
- 2002, marzec 16-17 — Sympozjum, Instytut Fizyki Teoretycznej, Uniwersytet Warszawski;  
“Od naiwności do granic poznania; Relatywistyczna mechanika kwantowa w chemii i fizyce”.  
*wykład*: ”Zasada minimumu: niespodzianki i pułapki”.
- 2002, wrzesień 9-12 Jurata — “FAMO: The 4th Workshop on Atomic, Molecular Physics and Optics”,  
*poster*: ”Strange features of Dirac-Coulomb Variational Problem”.
- 2003, czerwiec 16-19 — Conference Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics: REHE 2003,  
Technische Universität Berlin, Berlin, Germany.  
*Poster*: Variational principle and the Dirac eigenvalue problem
- 2004, wrzesień 25-30 Grenoble — 9th Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics,  
*wykład*: J.Karwowski i M. Stanke, ”Dirac-Coulomb equation in non-standard representations”  
(prezentowany przez J. Karwowskiego).
- 2004, maj 11-14 Pobierowo — 3rd Pomeranian Quantum Chemistry and Physics Workshop: Electronic Structure of Atoms and Molecules,  
*wykład*: Jacek Karwowski, Grzegorz Pestka and Monika Stanke, *Variational Methods in Dirac Theory*  
(prezentowany przez J. Karwowskiego).

- 2005, kwiecień 6-10 Duesseldorf— Conference Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics: REHE 2005,  
*poster*: " Exactly and quasi-exactly solvable Dirac equations"
- 2006, 26 luty - 3 marzec St Simons Island — 46th Sanibel Symposium,  
*wykład*: J. Karwowski, M. Stanke, G. Pestka, "The representation of the Dirac equation and the variational principle"  
(prezentowany przez J. Karwowskiego).
- 2009, lipiec 07 - 11 Gdańsk — 41st EGAS  
*poster*: M.Stanke, *Very accurate quantum calculations of vibrational transition energies in diatomic systems*

Pozostałe wygłoszone referaty:

- *Techniki operatorowe w zastosowaniu do spektroskopii atomowej*,  
Seminarium Fizyki Jonów Ziem Rzadkich, Instytut Fizyki UMK w Toruniu, 1998
- *Variational principle in the Dirac theory*,  
Seminarium Zakładu Metod Obliczeniowych Fizyki Molekularnej, Instytut Fizyki UMK w Toruniu, luty 2000
- *Zasada wariacyjna w teorii Diraca*,  
Seminarium Zakładu Mechaniki Kwantowej, Instytut Fizyki UMK w Toruniu, październik 2005
- *Poprawki relatywistyczne w nieadiabatywnych obliczeniach molekularnych*,  
Seminarium Zakładu Mechaniki Kwantowej, Instytut Fizyki UMK w Toruniu, maj 2006
- *Efekty relatywistyczne bez przybliżenia Borna-Oppenheimera dla atomów i molekuł*,  
Seminarium Zakładu Mechaniki Kwantowej, Instytut Fizyki UMK w Toruniu, 15 styczeń 2013

## Literatura

- [1] M. Stanke, D. Kędziera, S. Bubin, and L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **126**, 194312 (2007)
- [2] K.Pachucki and J.Komasa, *Journal of Chemical Physics*, **137**,204314 (2012)
- [3] M. Stanke, D. Kędziera, S. Bubin, M. Molski, and L. Adamowicz, *Physical Review A*, **76**, 052506 (2007)
- [4] F. X. Gadéa and T. Leininger, *Theor. Chem. Acc.* **116**, 566 (2006)
- [5] M. F. V. Lundsgaard and H. Rudolph, *J. Chem. Phys.* **111**, 6724 (1999)
- [6] H. Berriche and F. X. Gadéa, *Chem. Phys.* **203**, 373 (1996)
- [7] Z.C.Yan and G.W.F.Drake, *Phys. Rev. A* **52**, 3711 (1995)
- [8] D.C.Morton, Q. Wu and G.W.F Drake, *Can. J. Phys.* **84**, 83 (2006)
- [9] K. Pachucki and J. Komasa, *Phys. Rev. A* **73**, 052502 (2006)
- [10] L. Johansson, *Ark. Fyz.* **23**, 119 (1962)
- [11] A. Kramida and W. C. Martin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **26**, 1185 (1997).
- [12] K. Pachucki and J. Komasa, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 213001 (2004).
- [13] D. W. Norcross and M. J. Seaton, *J. Phys. B* **9**, 2983 (1976).
- [14] R. Beigang, D. Schmidt, and P. J. West, *J. Phys. (Paris), Colloq.* **44**, C7-229 (1983)
- [15] K.Pachucki, *J.Phys. B* **31**,3547 (1998)
- [16] K.Pachucki, *Phys. Rev. A* **71**, 012503 (2005).
- [17] Y. Ralchenko, F.-C. Jou, D. Kelleher, A. Kramida, A. Musgrove, J. Reader, W. Wiese, and K. Olsen, NIST Atomic Spectra Database, version 3.1.3 (January 17, 2008). Available on-line at <http://physics.nist.gov/asd3>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [18] L. Johansson, *Ark.Fys.* **23**, 119 (1962)
- [19] L. Wolniewicz, prywatne konsultacje
- [20] L.Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **103**, 1792 (1995)
- [21] K. Piszczatowski, G. Łach, M. Przybytek, J.Komasa, K. Pachucki, and B. Jeziorski, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 3039 (2009).
- [22] K. Pachucki and J. Komasa, *Phys. Chem. Phys.* **12**, 9188 (2010).
- [23] L. Wolniewicz and T. Orlikowski, *Mol. Phys.* **74**, 103-111 (1991)
- [24] M. H. Howells and R. A. Kennedy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 3495 (1990).
- [25] C. Schwartz, *Phys. Rev.* **123**, 1700 (1961).
- [26] G. W. F. Drake and S. P. Goldman, *Can. J. Phys.* **77**, 835 (1999).